

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ც. ღუღუშაშვილი

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

დამტკიცებულია სახელმძღვანელოდ
სტუ-ს სარედაქციო-საგამომცემლო
საბჭოს მიერ

თბილისი
2008

სახელმძღვანელო დაწერილია ანალიზური ქიმიის პროგრამის შესაბამისად. განხილულია ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების თეორიული საფუძვლები, გამოყენებული ძირითადი დანადგარების და ხელსაწყოების პრინციპიული სქემები, პრაქტიკული გამოყენების საკითხები. აღწერილია 50 ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების ლაბორატორიული სამუშაოები (ფოტომეტრია, სპექტრული ანალიზი, ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრია, ელექტრო-ქიმიური მეთოდები, კინეტიკური მეთოდები, ქრომატოგრაფია და სხვ.).

სახელმძღვანელო განკუთვნილია ქიმიური, ქიმიურ-ტექნოლოგიური, ბიოტექნოლოგიური, ფარმაცევტული, მეტალურგიული, სამთო-გეოლოგიური, სასოფლო-სამეურნეო, პედაგოგიური უნივერსიტეტების სტუდენტებისათვის.

რეცენზენტი: საქართველოს მეცნიერებათა
ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფ. **თ. ანდრონიკაშვილი**

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2008.
ISBN 978-9941-14-291-8

შინაარსი

| | |
|---|-----------|
| შინაარსი | 3 |
| შესავალი | 13 |
| თავი I. ანალიზის ფოტომეტრული მეთოდები | 15 |
| ვიზუალური კოლორიმეტრია | 15 |
| ხსნარის ფერი | 17 |
| შეფერილი ნაერთის წარმოქმნის პირობები | 19 |
| შეფერვის ინტენსიურობის გაზომვის მეთოდები..... | 23 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 26 |
| სამუშაო №1. რკინის განსაზღვრა ვიზუალური კოლორიმეტრული მეთოდით | 26 |
| სამუშაო №2. ვანადიუმის განსაზღვრა სტანდარტული სერიის ან ფერადი სკალის მეთოდით | 28 |
| სამუშაო №3. ვოლფრამის განსაზღვრა კოლორიმეტრული ტიტერის მეთოდით | 29 |
| თავი II. ანალიზის ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდი | 31 |
| ფოტოკოლორიმეტრზე მუშაობის მეთოდიკა | 36 |
| ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრა ხსნარში | 38 |
| ფოტომეტრული ტიტვრა | 39 |
| ანალიზის სპექტროფოტომეტრული მეთოდი | 41 |
| ანალიზის დიფერენციალურ- სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი | 43 |
| ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი | 44 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 45 |

| | |
|--|-----------|
| სამუშაო №1. კალციუმის და მაგნიუმის განსაზღვრა ფოტომეტრული ტიტვრის მეთოდით . | 45 |
| სამუშაო №2. თუთიის განსაზღვრა ფოტომეტრული ტიტვრის მეთოდით | 47 |
| სამუშაო №3. ნიკელის ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრა | 48 |
| სამუშაო №4. რენიუმის განსაზღვრა დიფერენციალურ-სპექტროფოტომეტრული მეთოდით | 50 |
| სამუშაო №5. სპილენძის განსაზღვრა დიფერენციალურ-სპექტროფოტომეტრული მეთოდით | 53 |
| თავი III. ტურბიდიმეტრია. ნეფელომეტრია | 55 |
| პირობები, რომელიც უნდა იქნეს დაცული ტურბიდიმეტრიული და ნეფელომეტრიული განსაზღვრების დროს | 57 |
| გამოყენებული აპარატურა | 59 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | |
| სამუშაო №1. ხსნარში ქლორიდების განსაზღვრა ტურბიდიმეტრული მეთოდით | 61 |
| სამუშაო №2. სულფატ-იონების ნეფელომეტრული განსაზღვრა | 62 |
| თავი IV. ლუმინესცენტური ანალიზი | 64 |
| ლუმინესცენციის ენერგეტიკული, ქვანტური მახასიათებლები და კავშირი მათ შორის | 48 |
| კონცენტრაციული ჩაქრობა | 66 |
| ტემპერატურული ჩაქრობა | 67 |
| ლუმინესცენციის ჩაქრობა გარეშე მინარევებით | 68 |

| | |
|--|-----------|
| თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი | 68 |
| გამოყენებული აპარატურა | 72 |
| ქემილუმინესცენტური ანალიზი | 72 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 75 |
| სამუშაო №1. ბორის შემცველობის განსაზღვრა ლუმინესცენტური მეთოდით | 75 |
| სამუშაო №2. ალუმინის განსაზღვრა 2-ოქსი-3-ნაფტიონის მჟავასთან კომპლექსის ნათების მიხედვით | 76 |
| თავი V. ანალიზის სპექტრული მეთოდი | 78 |
| რაოდენობრივი განსაზღვრის შიგა და გარე სტანდარტის მეთოდი | 82 |
| ფოტოელექტრული მეთოდები | 85 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 87 |
| სამუშაო №1. ფოლადში ქრომის რაოდენობის განსაზღვრა სტილოსკოპ CJI-10-ის საშუალებით .. | 87 |
| სამუშაო №2. ფოლადში სილიციუმის განსაზღვრა სტილოსკოპ „სპექტრის“ საშუალებით | 89 |
| სამუშაო №3. ფოლადში ნახშირბადის განსაზღვრა სტილოსკოპ „სპექტრის“ საშუალებით | 90 |
| სამუშაო №4. ფოლადში გოგირდის განსაზღვრა სტილოსკოპ „სპექტრის“ საშუალებით | 91 |
| თავი VI. ალის ფოტომეტრია | 93 |
| ალის შედგენილობის სქემა | 94 |
| ალის ფოტომეტრიის პრინციპული სქემა | 96 |
| ხსნარის შედგენილობის გავლენა გამოსხივების ინტენსივობაზე | 97 |

| | |
|---|------------|
| ლაბორატორიული სამუშაოები | |
| სამუშაო №1. კალიუმის განსაზღვრა ალის ფოტომეტრული მეთოდით | 99 |
| სამუშაო №2. ნატრიუმის განსაზღვრა ალის ფოტომეტრული მეთოდით | 101 |
| | |
| თავი VII. ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრია | 103 |
| უალო ატომიზაცია | 108 |
| რაოდენობრივი განსაზღვრა | 110 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 112 |
| სამუშაო №1. სპილენძის კონცენტრაციის განსაზღვრა ატომურ-აბსორბციული მეთოდით | 112 |
| სამუშაო №2. ტყვიის იონების განსაზღვრა ატომურ-აბსორბციული მეთოდით | 114 |
| | |
| თავი VIII. რადიოსიხშირის სპექტრული მეთოდები | 116 |
| | |
| თავი IX. ანალიზის რადიომეტრული მეთოდები | 122 |
| მასს-სპექტრომეტრია | 126 |
| თვისობრივი და რაოდენობრივი ანალიზი | 129 |
| | |
| თავი X. ანალიზის რეფრაქტომეტრული მეთოდი | 131 |
| გარდატეხის მაჩვენებლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ფაქტორებზე | 133 |
| კონცენტრაციის გამოსახვის მეთოდები | 135 |
| რეფრაქტომეტრები PJI და PIII | 137 |
| რეფრაქტომეტრ PJI –ის ოპტიკური სქემა | 138 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 140 |

| | |
|---|------------|
| სამუშაო №1. ხსნარში ეთილის სპირტის კონცენტრაციის განსაზღვრა რეფრაქტომეტრული მეთოდით | 140 |
| სამუშაო №2. შაქრის კონცენტრაციის განსაზღვრა რეფრაქტომეტრული მეთოდით | 141 |
| თავი XI. ელექტროქიმიური მეთოდები | 143 |
| ელექტროგრავიმეტრული მეთოდი | 143 |
| მეტალების დალექვის ფიზიკური პირობები | 145 |
| დენის ძალის და სიმკვრივის გავლენა | 145 |
| მეტალების დალექვის ქიმიური პირობები კონცენტრაციის გავლენა | 146 |
| მჟავიანობის გავლენა. დალექვა გოგირდმჟავა ხსნარებიდან | 148 |
| დალექვა აზოტმჟავა ხსნარებიდან | 148 |
| დალექვა მარილმჟავა ხსნარებიდან | 149 |
| დალექვა კომპლექსური ხსნარებიდან | 149 |
| შიგადენის ელექტროლიზის მეთოდი | 152 |
| შიგადენის ელექტროლიზი უდიაფრაგმოდ (ლურის მეთოდი) | 153 |
| შიგადენის ელექტროლიზი დიაფრაგმის გამოყენებით (ჩერნიხოვის მეთოდი) | 154 |
| ლითონების ელექტროლიზური დაცილება ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით | 155 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 157 |
| სამუშაო №1. ნიკელის ელექტროგრავიმეტრული განსაზღვრა | 157 |
| სამუშაო №2. სპილენძის განსაზღვრა შიგადენის ელექტროლიზის ეთოდით | 160 |

თავი XII. ანალიზის პოტენციომეტრული მეთოდი 163

ნორმალური პოტენციალები 164
რეალური პოტენციალი 165
ელექტროდები 166
იონსელექტიური მემბრანული ელექტროდები 168
პოტენციომეტრული ტიტვრა 172
ე.მ.ძ-ის გაზომვის კომპენსაციური მეთოდი 175
არაკომპენსაციური მეთოდი 178
ლაბორატორიული სამუშაოები 179
სამუშაო №1. ხსნარში მჟავას კონცენტრაციის
განსაზღვრა პოტენციომეტრული მეთოდით 179
სამუშაო №2. ალუმინის განსაზღვრა
არაკომპენსაციური პოტენციომეტრული ტიტვრით 180
სამუშაო №3. ხსნარში ქლორ-იონების
განსაზღვრა კომპენსაციური
პოტენციომეტრული მეთოდით 182

**თავი XIII. ვოლტამპერომეტრია. პოლაროგრაფია.
ამპერომეტრია 185**

პოლაროგრაფიული ტალღა 187
პოლაროგრაფიული ფონი 189
ვოლტამპერომეტრიის მეთოდები. დიფერენციული
პოლაროგრაფია 191
ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფია 193
ამალგამური პოლაროგრაფია დაგროვებით 194
ინვერსიული პოლაროგრაფია 195
ცვლადი დენის პოლაროგრაფია 196
რაოდენობრივი განსაზღვრა 198
ამპერომეტრული ტიტვრა 200
ლაბორატორიული სამუშაოები 201

| | |
|--|-----|
| სამუშაო №1. სპილენძის განსაზღვრა კლასიკური პოლაროგრაფიული მეთოდით | 201 |
| სამუშაო №2. ნიკელის განსაზღვრა კობალტის თანაობისას დიფერენციული პოლაროგრაფიული მეთოდით | 203 |
| სამუშაო №3. კადმიუმის და თუთიის განსაზღვრა ამალგამური პოლაროგრაფიული მეთოდით | 204 |
| სამუშაო №4. ვერცხლის იონების განსაზღვრა ინვერსიული პოლაროგრაფიული მეთოდით | 205 |
| სამუშაო №5. ტყვიის იონების განსაზღვრა ამპერომეტრული მეთოდით | 207 |
| სამუშაო №6. სპილენძის იონების განსაზღვრა ამპერომეტრული ტიტვრით | 209 |

თავი XIV. კონდუქტომეტრია. კონდუქტომეტრული ტიტვრა **211**

| | |
|---|-----|
| ხსნარის ელექტროგამტარობის გაზომვა | 212 |
| კონდუქტომეტრული ტიტვრა | 215 |
| მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრია | 218 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები 219 | |
| სამუშაო №1. ნარევი ქლორიდების და იოდიდების განსაზღვრა კონდუქტომეტრული მეთოდით | 219 |
| სამუშაო №2. რკინის იონების განსაზღვრა მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრული ტიტვრით | 221 |

თავი XV. კულონომეტრია. კულონომეტრიული ტიტვრა **223**

| | |
|---|-----|
| კულონომეტრია მუდმივი დენის დროს | 225 |
| კულონომეტრია მუდმივი პოტენციალის დროს | 225 |

| | |
|---|------------|
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 230 |
| სამუშაო №1. სპილენძის იონების კულონომეტრიული განსაზღვრა | 230 |
| სამუშაო №2. ალუმინის განსაზღვრა კულონომეტრიული მეთოდით | 231 |
| თავი XVI. ანალიზის კინეტიკური მეთოდები. მეთოდის თეორიული საფუძვლები | 233 |
| კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდები | 238 |
| კატალიზური ტიტვრის მეთოდი | 240 |
| გამოყენებული აპარატურა | 241 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | |
| სამუშაო №1. სპილენძის განსაზღვრა კინეტიკური მეთოდით | 242 |
| სამუშაო №2. ვოლფრამის განსაზღვრა კინეტიკური მეთოდით | 244 |
| თავი XVII. ნივთიერების დაცილების და კონცენტრირების მეთოდები | 246 |
| ექსტრაქცია | 248 |
| თანადაღეჭვა | 250 |
| შენიღბვა | 252 |
| ელექტროქიმიური მეთოდები | 253 |
| ცემენტაცია | 253 |
| სორბცია | 254 |
| ლაბორატორიული სამუშაოები | 256 |
| სამუშაო №1. მიკრო რაოდენობის სპილენძის განსაზღვრა ექსტრაქციის მეთოდით | 256 |
| სამუშაო №2. მიკრო რაოდენობის რკინის (III) იონების დაღეჭვა კადმიუმის ფოსფატით | 258 |

სამუშაო №3. მიკრო რაოდენობის ნიკელის
კონცენტრირება ცემენტაციის მეთოდით 259

თავი XVIII. ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი 261

ქრომატოგრაფიის თეორიული საფუძვლები 261

ქრომატოგრაფიის მეთოდების კლასიფიკაცია 262

ქრომატოგრაფიის ფიზიკურ-ქიმიური
მახასიათებლები 263

გაყოფის კრიტერიუმი 265

ქრომატოგრაფიული პროცესების თეორია 266

კინეტიკური თეორია 267

ნივთიერების თვისებითი ანალიზი 269

რაოდენობითი ქრომატოგრაფიული ანალიზი 270

იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია 272

კათიონიტის დამუშავება 284

ანიონიტის დამუშავება 284

თხევადი ქრომატოგრაფია 285

თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი 286

თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია 287

თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი 289

ქაღალდის ქრომატოგრაფია 291

თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი 293

აირის ქრომატოგრაფია 294

აღსორბციულ-კომპლექსწარმომქმნელი
ქრომატოგრაფია 299

დალექვითი ქრომატოგრაფია 302

ლაბორატორიული სამუშაოები 305

სამუშაო №1. ნიობიუმის ქრომატოგრაფიული
დაცილება რკინისაგან

იონგაცვლით-ქრომატოგრაფიული მეთოდით

ანიონიტ AB-16-ის გამოყენებით 305

| | |
|--|------------|
| სამუშაო №2. სპილენძის და ნიკელის ქრომატოგრაფიული დაცილება ცეოლითების გამოყენებით | 310 |
| სამუშაო №3. ჩამდინარე წყლებში დიმეთილფორმამიდის და ეთილაცეტატის განსაზღვრა გაზის ქრომატიული მეთოდით | 314 |
| სამუშაო №4. რკინის, კობალტის და ნიკელის დაცილება ქადალდის ქრომატოგრაფიული მეთოდით და რკინის რადენობრივი განსაზღვრა | 316 |
| სამუშაო №5. სკანდიუმის და იტრიუმის კათიონების დაცილება დალექებით ქრომატოგრაფიული მეთოდით | 319 |
| სამუშაო №6. ბერილიუმის და ქრომის (III) დაცილება ფტორ-ფორმა ანიონიტ AB-16 აბსორბციულ კომპლექსწარმომქმნელი ქრომატოგრაფიული მეთოდით | 323 |
| სამუშაო №7. ნიკელის და კობალტის ქრომატოგრაფიული დაცილება | 327 |
| სამუშაო №8. ხსნარში მარილის რადენობის განსაზღვრა იონგაცვლითი მეთოდით | 329 |
| სამუშაო 9. სპილენძის და ზოგიერთი გარდამავალი ლითონების შემცველი ნარევის ქრომატოგრაფიული გაყოფა კლინოპტილოლიტზე | 330 |
| ლიტერატურა | 336 |

შესავალი

ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც შეისწავლის და შეიმუშავებს ქიმიური ანალიზის მეთოდებს. მისი ძირითადი ამოცანაა ქიმიური ანალიზის თეორიის ზოგადი პრობლემების გადაჭრა და გამოსაკვლევ ნივთიერებაში შემავალი ცალკეული კომპონენტების დაცილების, იდენტიფიკაციის და რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება და არსებული მეთოდების სრულყოფა.

ქიმიური ანალიზის კლასიკური მეთოდები (გრავიმეტრული და ტიტრიმეტრული) საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ ნივთიერების ქიმიური შემადგენლობა. ამავდროს, უკანასკნელ ხანებში მეცნიერული ტექნიკური პროგრესის მზარდი პრაქტიკული მოთხოვნების დასაკმაყოფილებლად ეს მეთოდები საკმარისი აღარ არის.

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების მნიშვნელოვანი უპირატესობა არის მათი ექსპრესულობა და სიმარტივე. ნედლეულის შედგენილობის შესახებ დროული ინფორმაცია საშუალებას აძლევს ტექნოლოგს აქტიურად ჩაერთოს ტექნოლოგიური პროცესის მიმდინარეობაში და შეიტანოს სათანადო კორექტივები.

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების საერთო რიცხვი საკმაოდ დიდია. მათ შორის მნიშვნელოვანი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს

1. სპექტრული და ოპტიკური მეთოდები.
2. ელექტროქიმიური მეთოდები.
3. ქრომატოგრაფიული მეთოდები.

აღნიშნული მეთოდებს შორის ყველაზე მრავალრიცხოვანი და პრაქტიკული თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია სპექტრული და სხვა ოპტიკური მეთოდები. კერძოდ ემისურ ატომური სპექტროსკოპია, ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

და სხვ. რომლებიც დამყარებულია ნივთიერების ელექტრო-
მაგნიტურ გამოსხივებასთან ურთიერთქმედებისას წარმო-
ქმნილი სხვადასხვა ეფექტების განსაზღვრაზე.

ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდები ემყარება საკვ-
ლვეი ნივთიერების ელექტროგამტარობის, პოტენციალის და
სხვა თვისებების განსაზღვრაზე.

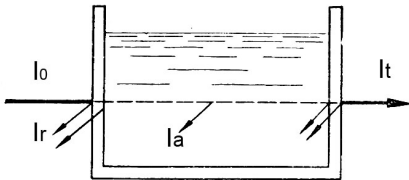
ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდები დამყარე-
ბულია ადსორბენტის მიერ ნარევეში შემავალი ცალკეული
კომპონენტების შერჩევითი ადსორბციის უნარზე. ფიზიკურ-
ქიმიური მეთოდების ნაკლი არის ის, რომ პრაქტიკული
გამოყენებისას საჭიროა ეტალონებით სტანდარტული
სსნარები და დამგრადიურებელი გრაფიკები.

თაზო I

ანალიზის ფოტომეტრული მეთოდები ვიზუალური კოლორიმეტრია

ანალიზის ფოტომეტრული მეთოდები დამყარებულია საანალიზო ნივთიერების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმაზე სპექტრის ულტრაიისფერ, ხილულ და ინფრაწითელ უბნებში.

ანალიზის ფოტომეტრული მეთოდის გამოყენებისას საჭიროა საკვლევი ნივთიერება ქიმიური რეაქციის გამოყენებით გადაყვანილ იქნეს შეფერილ კომპლექსნაერთში და შემდგომ გაიზომოს მიღებული ნაერთის შეფერვის ინტენსივობა.



ნახ. 1. სინათლის გავლა
შეფერილ ხსნარში

დეგანიარად მიიღება: შეფერილ ხსნარს ათავსებენ გამჭვირვალე კვარცის ჭურჭელში (კიუვეტში) და მასში ატარებენ სინათლის სხივს I_0 ინტენსივობით (ნახ. 1). გამოსული სხივის ინტენსივობას აღნიშნავენ I_t . გამოსული სხივის ინტენსივობა ნაკლებია დაცემული სხივის ინტენსივობაზე. ინტენსივობის შემცირება ხდება შთანთქმის (I_a), არეკვლის და განხნევის (I_r) ხარჯზე. ვინაიდან საქმე გვაქვს იდეალურ ხსნარებთან I_r მცირე სიდიდეა და შეიძლება უგულებელვყოთ. დაცემული და ხსნარიდან გამოსული სხივების ინტენსივობის დამოკიდებულება

შეფერილი ხსნარის მნიშვნელოვანი მახასიათებელია შეფერვის ინტენსიურობა და ხსნარის ფერი. შეფერვის ინტენსიურობა გამოიხატება ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდით, რომელიც შემ-

კონცენტრაციასთან გამოიხატება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონით რომელსაც კოლორიმეტრიის ძირითადი კანონი ეწოდება, შემდეგია:

$$I_o = I_t \cdot 10^{\epsilon hc} \text{ აქედან } \frac{I_o}{I_t} = \epsilon hc$$

თუ გავალოგარიტმებთ, მივიღებთ

$$D = \lg \frac{I_o}{I_t} = \epsilon hc$$

D-ს ოპტიკური სიმკვრივე ეწოდება. I_o – არის დაცემული სხივის ინტენსივობა, I_t – გასული სხივის ინტენსივობა; h – ფენის სისქე, ϵ – შთანთქმის კოეფიციენტი, რომელიც მოცემულია შეფერილი ხსნარისათვის, რომელშიც გადის გარკვეული ტალღის სიგრძის სხივი, მუდმივ სიდიდეს წარმოადგენს. თუ ხსნარის კონცენტრაცია უდრის 1 მოლ/ლ და ფენის სისქეა 1 სმ, მაშინ მას მოლური შთანთქმის კოეფიციენტი ეწოდება. იგი გამოსახავს 1 მოლ/ლ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს, რომელიც ჩასხმულია 1 სმ სისქის კიუვეტაში.

მოლური შთანთქმის კოეფიციენტი დამოკიდებულია სინათლის მშთანქმელი სხეულის ბუნებაზე და დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე. სხვადასხვა ნივთიერებისათვის იგი მერყეობს ფართო ზღვრებში, ერთიდან რამდენიმე ათასამდე. რაც მეტია ϵ -ის მნიშვნელობა, მით მეტია კოლორიმეტრიული რეაქციების მგრძობიარობა. ამიტომ მას კოლორიმეტრიული განსაზღვრის მგრძობიარობის საზომს უწოდებენ.

ოპტიკური სიმკვრივის შებრუნებულ სიდიდეს შუქგამტარობა ეწოდება და აღინიშნება T-თი. 1 სმ სისქის ფენის შემთხვევაში T-ს შუქგამტარობის კოეფიციენტი ეწოდება:

$$D = \frac{1}{T}$$

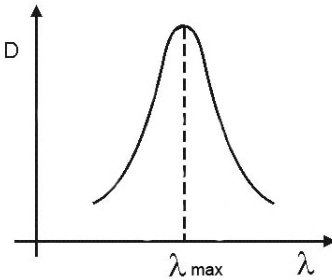
$$D = \ell g \frac{I_o}{I_t} = \ell g \frac{1}{T} = \epsilon h c$$

ამრიგად, ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი შეიძლება ასე გამოითქვას: ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე სინათლის შთანთქმელი შეფერილი ნივთიერების კონცენტრაციის და ხსნარის ფენის სისქის ნამრავლის პროპორციულია.

ხსნარის ფერი

ხსნარის შეფერვა განპირობებულია სპექტრის ხილული ნაწილის ცალკეული უბნის არათანაბარი შთანთქმით.

სხვადასხვა შენაერთების შეფერილი ხსნარების დახასიათებისათვის სარგებლობენ სინათლის შთანთქმის მრუდებით, ანუ ე.წ. შთანთქმის სპექტრებით (ნახ. 2).



ნახ. 2. შთანთქმის ელექტრონული სპექტრი

ფოტომეტრულ ანალიზში სპექტრის ცნებაში იგულისხმება გრაფიკული კავშირი ოპტიკურ სიმკვრივეებსა და ტალღის სიგრძეს შორის. ასეთი მრუდების მისაღე-

ბად აწარმოებენ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვათა სერიას სხვადასხვა სიგრძის ტალღის დროს, ე.ი. ხსნარის გაშუქებისას ყოველთვის სარგებლობენ სპექტრის ახალი უბნით. აბსცისაზე გადაზომავენ ტალღის სიგრძეს, ორდინატზე – ოპტიკურ სიმკვრივეს. ვღებულობთ მრუდს გარკვეული მაქსიმუმით. უმეტესი ნივთიერების შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს სპექტრის ხილულ უბანში.

სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმი სპექტრის გარკვეულ ნაწილში წარმოადგენს ნივთიერების მნიშვნელოვან ოპტიკურ მახასიათებელს. როდესაც ლაპარაკობენ რომელიმე შეფერილი ნივთიერების მოლური შთანთქმის კოეფიციენტის შესახებ, ჩვეულებრივ, მხედველობაში აქვთ ოპტიკური სიმკვრივე სპექტრის იმ ნაწილში, სადაც შთანთქმა მაქსიმალურია.

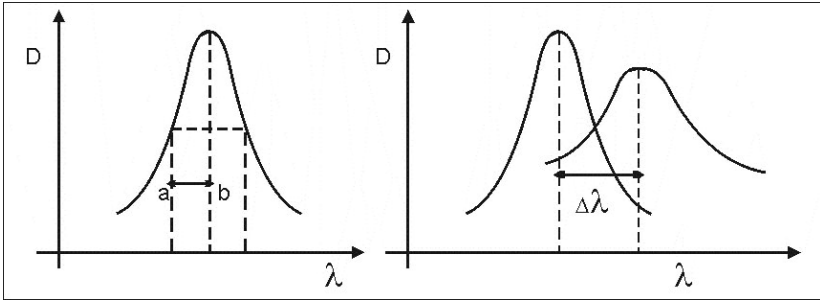
ფოტომეტრიული თვალსაზრისით, რომ შევადარო ნივთიერებები, საჭიროა შევადაროთ მათი სპექტრები.

I. კრიტერიუმი, რითაც ხასიათდება სპექტრი, ეს არის მისი სიმაღლე, რაც უფრო მეტია სიმაღლე, მით უფრო მეტია შთანთქმა.

II კრიტერიუმია სიგანე. რაც უფრო ვიწროა სპექტრი, მით უფრო ნაკლებია იმის ალბათობა, რომ სხვა ნივთიერებებმა შეუშალოს ხელი, ე.ი. რომ არ მოხდეს გადაფარვა. რაც უფრო ფართოა სპექტრი, მით უფრო მეტია შთანთქმის შესაძლებლობა. რომ დავახასიათოთ სიგანე, სიმაღლის ნახევარი უნდა გავყოთ შუაზე და ავიღოთ ნახევარი უბანი. ეს არის მაჩვენებელი ab (ნახ. 3).

III მახასიათებელია რეაქციის კონტრასტულობა, რომელიც გვიჩვენებს, თუ რამდენად განსხვავდება ფოტომეტრიული რეაქციის პროდუქტის შეფერვა რეაგენტისაგან. სხვანაირად, რეაქციის კონტრასტულობა იზომება რეაქციის პროდუქტის და რეაგენტის λ_{\max} -ის სხვაობით.

$\Delta\lambda$ არის კონტრასტულობა საზომი. ამ სიდიდეზეა დამოკიდებული რეაქციის პროდუქტიულობაც. რაც უფრო მეტია $\Delta\lambda$, მით უფრო სხვადასხვაა ფერები (ნახ. 4).



ნახ. 3

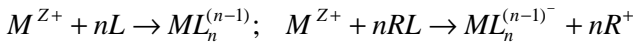
ნახ. 4

IV მახასიათებელია რეაგენტისა და რეაქციის პროდუქტის ოპტიკური სიმკვრივების თანაფარდობა.

ფოტომეტრიული განსაზღვრის სიზუსტისა და მგრძობიარობის გადიდებისათვის მიზანშეწონილია არა შერეული (თეთრი) სინათლის, არამედ სპექტრის რომელიმე ნაწილის გამოყენება, კერძოდ უნდა აირჩიონ სპექტრის ის ნაწილი, რომელიც უფრო ძლიერად შთაინთქმება მოცემული შეფერილი ნაერთით, რომელთანაც მოცემული ნივთიერება ოპტიკურად რეაგირებს. ამ მიზნით გამოყენებულია შუქფილტრები.

შეფერილი ნაერთების წარმოქმნის პირობები

ფოტომეტრიული განსაზღვრისას, რომელშიც შეფერილი კომპლექსის წარმოქმნა მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციით:



დიდი ყურადღება ექცევა წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობას, რომელიც შეიძლება გამოისახოს დისოციაციის და კომპლექსის მდგრადობის მუდმივებით. რაც უფრო დიდია ეს სიდიდე, მით უფრო მეტად არის დაკავშირებული

საკვლევი M იონი L⁻ რეაქტივთან და მით უფრო ადვილია იონის გადაყვანა შეფერილ მდგომარეობაში.

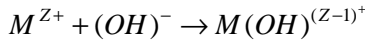
ამავე დროს, რაც უფრო მდგრადია კომპლექსი, მით უფრო ნაკლებია ხსნარში მყოფი გარეშე იონების გავლენა. მაგალითად, რკინის როდანიდული კომპლექსის წარმოქმნას საგრძნობლად ამცირებს ქლორიონების არსებობა ხსნარში, ფოსფატიონების არსებობა კი სრულიად აუფერულებს ხსნარს, მაშინ, როდესაც რკინის სალიცილმჟავასთან კომპლექსის წარმოქმნას ქლორ-იონები ხელს არ უშლიან, ე.ი. რკინის სალიცილმჟავასთან კომპლექსი უფრო მდგრადია, ვიდრე როდანიდთან.

არანაკლები მნიშვნელობა აქვს გამხსნელის შერჩევას, რომელსაც შეუძლია შეცვალოს რეაქციის მიმართულება და წონასწორობის გადახრა. მაგალითად, კობალტის როდანიდული კომპლექსი წყალში ძლიერ დისოცირდება და შეუძლებელია რაოდენობრივად მისი გადაყვანა შეფერილ კომპლექსში. ამისათვის აუცილებელია ორგანული გამხსნელის (აცეტონი, სპირტი და სხვ) გამოყენება. რეაქტივის სიჭარბე იწვევს კომპლექსის დისოციაციის მუდმივას შემცირებას. მდგრადი კომპლექსის შემთხვევაში რეაქტივის სიჭარბე არ არის საჭირო. ამრიგად, უნდა შევქმნათ ისეთი პირობები, რომლის დროსაც კომპლექსის დისოციაციის მუდმივა არ შეიცვლება. ამისათვის ხსნარი უნდა განვაზავოთ არა უბრალო გამხსნელით, არამედ იმავე კონცენტრაციის რეაქტივის ხსნარით.

ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ფაქტორი, რომელზეც დამყარებულია მისაღები კომპლექსის წარმოქმნის წონასწორობა და რეაქციის კინეტიკა, არის წყალბადიონების კონცენტრაცია (pH). ძლიერი მჟავების შემთხვევაში ამას მნიშვნელობა არა აქვს, რადგან ისინი ხსნარში მთლიანად დისოცირებულია, არ შეიცავენ მოლეკულებს. ამიტომ მჟავიანობის გაზრდა ხელს არ უშლის კომპლექსის

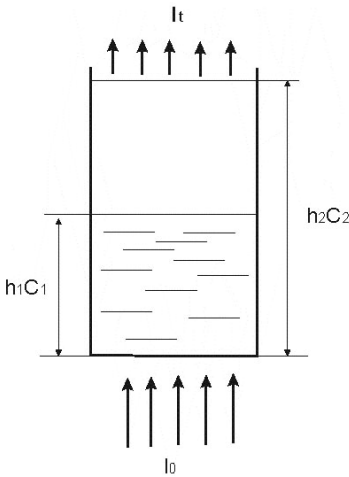
წარმოქმნას. ამავე დროს ამცირებს მეტალის იონების ჰიდროლიზს. მაგრამ მუავიანობის ძლიერ გაზრდა არ არის სასურველი, რადგან იგი ზრდის ელექტროლიტის კონცენტრაციას, რაც იწვევს იონური ძალის გაზრდას, რის შედეგადაც მცირდება ყველა იონის აქტიურობა. ეს კი იწვევს კომპლექსის დისოციაციის ხარისხის გაზრდას.

pH-ის გაზრდა იწვევს ნაკლებად მდგრადი კომპლექსების დაშლას, რის შედეგადაც საფეხურებად წარმოიქმნება ჰიდროქსომარილები და ჰიდროქსიდები:



pH-ის უფრო ზუსტად დაყენებისათვის სარგებლობენ ბუფერული ხსნარებით.

როგორც ცნობილია, ტემპერატურის შეცვლა იწვევს ოპტიკური სიმკვრივის ორმხრივ შეცვლას, აგრეთვე წონაწილის მდგომარეობის შეცვლას, რადგან მთელი



ნახ. 5. შეფერვის ინტენსივობის დამოკიდებულება კონცენტრაციასა და ფენის სისქესთან

რიგი კომპლექსების დისოციაციის მუდმივა დიდად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. მაგალითად, გაცხელებით ჰეტეროპოლიმეაგების კომპლექსის ყვითელი შეფერილობის ინტენსივობა საგრძნობლად იზრდება, ხოლო სახამებლის იოდთან შეფერილობა გაცხელებით მცირდება და სრულად ისპობა 40°C დროს.

დიდი მნიშვნელობა აქვს მიღებული ნაერთის მუდმივ შედგენი-

ლობას. ხშირ შემთხვევაში ადგილი აქვს კომპლექსის დაშლას დროის განმავლობაში, რაც იწვევს ოპტიკური სიმკვრივის შეცვლას. მაგალითად, რკინის როდანიდულ კომპლექსში თვითონ სამვალენტიანი რკინა წარმოადგენს მუანგავს, მოქმედებს როდანიდ-იონებზე და ჟანგავს მას სხვადასხვა ნაერთებამდე (დიროდანიდი და სულფატიც), რის გამოც გარკვეული დროის შემდეგ ხდება შეფერილობის შესუსტება. არის შემთხვევა, როდესაც ხდება კომპლექსის ფოტოქიმიური დაშლა ჰაერის ჟანგბადის მოქმედებით. ეს მოვლენები მულაუნდება ნაკლებად მდგრადი კომპლექსების შემთხვევაში, რასაც მიყვევართ შეცდომამდე ანალიზის დროს.

კოლორიმეტრის ძირითადი კანონიდან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი პრაქტიკული შედეგი: ბრტყელძირიან ვიწრო ცილინდრში ჩავასხათ შეფერილი ხსნარი და დავაკვირდეთ შეფერვის ინტენსივობას ზევიდან იმ პირობით, რომ სინათლის ნაკადი I_0 ინტენსივობით ეცემა ხსნარს ცილინდრის ძირიდან (ნახ. 5). ხსნარის ფენის სისქეა h_1 , კონცენტრაცია – C_1 , გამოსული სხივების ინტენსივობა I_t , მაშინ ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის თანახმად

$$D_1 = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon h_1 c_1$$

დავამატოთ გამხსნელი, რომ მოცულობა გაიზარდოს ორჯერ h_2 ფენის სისქემდე და დავაკვირდეთ ზევიდან შეფერვის ინტენსივობას. ამ განზავებული ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე

$$D_2 = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon h_2 c_2$$

განზავებისას კონცენტრაცია მცირდება ორჯერ $\left(C_2 = \frac{C_1}{2} \right)$, მაგრამ შეფერილი ნაწილაკების რიცხვი მთელ მოცულობაში რჩება იგივე (თუ განზავებისას ადგილი არ ექნება შეფერილი ნაერთის დაშლას). ამიტომ ორივე

შემთხვევაში შთანთქმული სხივების რაოდენობა იქნება ერთი და იგივე. მაშასადამე, სათანადოდ ტოლი იქნება მათი ოპტიკური სიმკვრივეებიც.

$$D_1 = D_2, \quad \epsilon h_1 C_1 = \epsilon h_2 C_2 \quad \text{აქედან} \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}$$

ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ ორი ხსნარის ერთნაირი შეფერილობისას მათი კონცენტრაციები შთანთქმული ფენის სისქის პროპორციულია.

ფოტომეტრულ მეთოდში გამოყენებული რეაქციები უნდა აკმაყოფილებდნენ გარკვეულ მოთხოვნებს:

1. მიღებული ნაერთის შეფერვის ინტენსიურობა უნდა იყოს მაღალი, შესაბამისად მაღალი იქნება მეთოდის მგრძობიარობა.

2. განსასაზღვრავი კომპონენტი რაც შეიძლება სრულად (რაოდენობრივად) იქნეს გადაყვანილი შეფერილ მდგომარეობაში.

3. შეფერილ ნაერთს ჰქონდეს განსაზღვრული შედგენილობა.

4. მიღებული ნაერთი იყოს დროში მდგრადი.

5. რეაქცია უნდა იყოს სპეციფიკური, ე.ი. რეაქციის მსვლელობას ხელს არ უშლიდეს გარეშე იონები.

შეფერილი კომპლექსნაერთების წარმოქმნის რეაქციების გარდა ზოგჯერ იყენებენ ჟანგვის რეაქციებს, მაგალითად, მანგანუმის განსაზღვრა, რაც ემყარება მის პერმანგანატ-იონად დაჟანგვის რეაქციას. ანალოგიურად საზღვრავენ ქრომს და სხვ.

შეფერვის ინტენსიურობის გაზომვის მეთოდები

გამოყენებული მეთოდების მიხედვით არჩევენ: კოლორიმეტრიას (ვიზუალური კოლორიმეტრია), ფოტომეტრიას და სპექტროფოტომეტრიას.

კოლორიმეტრიული განსაზღვრის არსი მდებარეობს შემდეგში: განსასაზღვრავი კომპონენტი ქიმიური რეაქციის შედეგად გადაჰყავთ შეფერილ მდგომარეობაში, ზომავენ მიღებული ხსნარის შეფერვის ინტენსიურობას, რის შემდეგ სარგებლობენ ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის მათემატიკური გამოსახულებით და ანგარიშობენ საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას.

ვიზუალური კოლორიმეტრიული განსაზღვრის დროს შეფერვის ინტენსიურობის შედარება ხდება დამკვირვებლის თვალის საშუალებით.

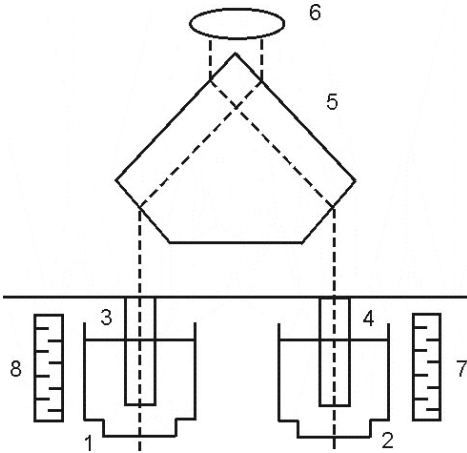
არსებობს ვიზუალური კოლორიმეტრიის შემდეგი მეთოდები:

1. სტანდარტული სერიის ან ფერადი სკალის მეთოდი. შეფერვის ინტენსიურობის შეფასებისათვის ამზადებენ სტანდარტულ სერიას. ამისათვის იღებენ ერთნაირი ფორმისა და ზომის ცილინდრებს, მასში შეჰყავთ სტანდარტული ხსნარი მზარდი კონცენტრაციით. ანალიზიურ ცილინდრში ათავსებენ საკვლევ ხსნარს, უმატებენ რეაგენტს შეფერილ მდგომარეობაში გადასაყვანად და აზავენ წყლით თანაბარ მოცულობამდე, რის შემდეგაც საკვლევი ხსნარის შეფერვის ინტენსიურობას ადარებენ სტანდარტულ სერიას და პოულობენ განსასაზღვრავი კომპონენტის კონცენტრაციას.

2. კოლორიმეტრიული ტიტრის მეთოდი. იღებენ ორ ერთნაირ ცილინდრს. ერთში ათავსებენ საკვლევ ხსნარს, მეორეში – ყველა რეაგენტს, გარდა სტანდარტული ხსნარისა, უმატებენ ორივე ცილინდრს რეაგენტს შეფერილ მდგომარეობაში გადასაყვანად, რის შედეგადაც საკვლევი ხსნარი გადავა შეფერილ მდგომარეობაში. მეორე ცილინდრის მოცულობას აზავენ წყლით დაახლოებით პირველი ცილინდრის მოცულობამდე და მიკრობიურეტიდან წვეთწვეთობით უმატებენ სტანდარტულ ხსნარს, სანამ

შეფერვის ინტენსიურობა არ გაუთანაბრდება საკვლევი ხსნარის ინტენსიურობას. ბიურეტზე აითვლიან გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობას, ცნობილია მისი ტიტრი და ანგარიშობენ საკვლევ ხსნარში ნივთიერების რაოდენობას ფორმულით:

$$C_x = V_{სტ.} \cdot T_{სტ.}$$



ნახ. 6. KOJ-1M კოლორიმეტრის ოპტიკური სქემა

3. გათანაბრების მეთოდი. საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების შეფერვის ინტენსიურობის გათანაბრება შეიძლება მიღწეულ იქნეს ხსნარის ფენის სისქის შეცვლით, რომელშიც გადის სხივი, თუ მასში ჩაყურსავენ ოპტიკური მინისაგან დამზადებულ ცილინდრებს (ნახ. 6). ცილინდრი

მოძრაობს ზემოთ ან ქვემოთ და ფენის სისქე იცვლება. სინათლის ნაკადი გაივლის საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების შემცველ კიუვეტებს 1, 2, ჩამყურსავეებს 3, 4, პრიზმას 5, იკრიბება ოკულარში 6 და წარმოქმნის შეფერილობის სხვადასხვა ინტენსიურობის მქონე ნახევარწრეებს, რომელთა გათანაბრება ხდება ჩამყურსავეების მოძრაობის დონის შეცვლით.

ორივე ხსნარისათვის მიღებული სიმაღლე ($h_{სტ.}$ და $h_{საკ.}$) შეიძლება გაზომილ იქნეს სკალის 7, 8 საშუალებით, რომელიც გრადიურებულია მმ-ში. გამოთვლა წარმოებს ფორმულით

$$C_{საკ.} = C_{სტ.} \cdot h_{სტ.} / h_{საკ.}$$

განსაზღვრის დროს უმჯობესია სტანდარტული ხსნარი დაყენებულ იქნეს გარკვეულ სიმაღლეზე და ამის მიხედვით მოხდეს გათანაბრება. ამ პრინციპზეა დამყარებული სხვადასხვა ჩამყურსავი კოლორიმეტრების მუშაობა.

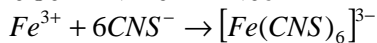
ვიზუალური კოლორიმეტრიული მეთოდი მარტივია, არ მოითხოვს რთულ აპარატურას. მას ხშირად სუბიექტურს უწოდებენ, რადგან ამ მეთოდის სიზუსტე დამოკიდებულია დამკვირვებლის მხედველობის ინდივიდუალურ თვისებებზე. ხანგრძლივი მუშაობისას თვალი იღლება და მისი სიზუსტე კლებულობს. აქედან გამომდინარეობს კოლორიმეტრიული მეთოდის ცდომილებები.

ამიტომ უკანსაკნელ ხანებში ფართო გამოყენებას პოულობს ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდი, რომელშიც სინათლის ინტენსივობის გასაზომად გამოყენებულია ფოტოელემენტები.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. რკინის განსაზღვრა ვიზუალური კოლორიმეტრიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია რკინის Fe (III) იონების როდანიდთან ურთიერთქმედების რეაქციაზე, რის შედეგადაც მიიღება წითლად შეფერილი კომპლექსი:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა:

1. რკინის სტანდარტული ხსნარი.

0,858გ რკინა-ამონიუმის შაბს $Fe_2 (SO_4)_3 (NH_4)_2 SO_4 \cdot 24H_2O$ ხსნიან 25მლ კონცენტრირებული აზოტმუჟავათი

შემუავებულ ხსნარში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით.

მიღებული ხსნარი შეიცავს 0,1მგ რკინას 1მლ-ში (ძირითადი ხსნარი). სამუშაო სტანდარტული ხსნარის დასამზადებლად რკინის ძირითად სტანდარტულ ხსნარს აზავებენ 10-ჯერ.

2. NH_3 (კუთრი წონა 1,4).

3. კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის 10%-იანი ხსნარი.

4. KOH – 1M კოლორიმეტრი.

ანალიზის მსგელობა

იღებენ ორ 50 მლ-იან საზომ კოლბას. ერთში პიპეტის საშუალებით ათავსებენ საკვლევ ხსნარს, ხოლო მეორეში – რკინის სტანდარტულ ხსნარს. ორივე კოლბას უმატებენ 5-5მლ კალიუმის როდანიდის ხსნარს და შეავსებენ გამოხდილი წყლით 50მლ-მდე.

მიღებული ხსნარების შეფერვის ინტენსივობის შედარებას აწარმოებენ KOH – 1M კოლორიმეტრზე, რისთვისაც მარცხენა კიუვეტში ასხამენ სტანდარტულ ხსნარს ჭდემდე, რომელიც აღნიშნულია კიუვეტზე. ზუსტად ასევე ავსებენ საანალიზო ხსნარით მარჯვენა კიუვეტს. მარცხენა კიუვეტს აყენებენ გარკვეულ სიმაღლეზე – $h_{სტ}$, მაგალითად, 2სმ. ოკულარში ხილული ნახევარწრეების სხვადასხვა ინტენსიურობის გათანაბრება ხდება მარჯვენა ჩამყურსავის მოძრაობისას დონის შეცვლით. გათანაბრებისას აითვლიან მარჯვენა სკალაზე სიმაღლეს (h_x). განსაზღვრას იმეორებენ 2-3-ჯერ და ანაგრიშობენ h_x -ის საშუალო არითმეტიკულს - $h_{xსაშ}$.

განსაზღვრის მეორე და მესამე სერიის ჩასატარებლად მარცხენა ჩამყურსავს აყენებენ 4-6 სმ სიმაღლეზე,

იმეორებენ ყველა ოპერაციას და ანგარიშობენ მიღებული h_x -ის საშუალო არითმეტიკულს. განსაზღვრის ყოველი სერიისათვის საკვლევი ხსნარის კონცენტრაცია გამოითვლება ფორმულით

$$C_x = C_{სტ} h_{სტ} / h_{x(საშ)}.$$

საბოლოოდ საკვლევი ხსნარის კონცენტრაცია გამოითვლება ფორმულით

$$C_{x(საშ)} = (C_{x(1)} + C_{x(2)} + C_{x(3)}) / 3.$$

მიღებული შედეგები ფორმდება ცხრილის სახით (ცხრ.1)

ცხრილი 1.

| ცდის № | $h_{სტ},$ სმ | $h_{x1},$ სმ | | | $h_{xსაშ}$ | $C_{სტ},$ მკგ/50მლ | C_x | $C_{xსაშ}$ |
|--------|-----------------|--------------|---|---|------------|-----------------------|-------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | | | |
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |

სამუშაო 2. ვანადიუმის განსაზღვრა სტანდარტული სერიის ან ფერადი სკალის მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ვანადიუმის იონების გოგირდ-მჟავა გარემოში წყალბადის ზეჟანგთან ურთიერთქმედების რეაქციაზე, რის შედეგადაც მიიღება მოწითალო-ყავისფერი კომპლექსი.

გამოყენებული რეაქტივები

1. ვანადიუმის სტანდარტული ხსნარი.

3,9გ $VOSO_4 \cdot 2H_2O$ ხსნიან გამოხდილ წყალში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით.

1. მლ მიღებული ხსნარი შეიცავს 1მგ ვანადიუმს.
2. H_2SO_4 -ის 2N ხსნარი.
3. H_2O_2 -ის 3%-იანი ხსნარი.

ანალიზის მსვლელობა

სტანდარტული სერიის მოსამზადებლად იღებენ 5 ერთნაირი ფორმის და ზომის ცილინდრებს, შეჰყავთ სტანდარტული ხსნარი 0,1-1,0მლ რაოდენობით. უმატებენ 2მლ H_2O_2 -ს და აზავენ 50მლ-მდე 2N H_2SO_4 -ის ხსნარით. მიღებული ხსნარის შეფერვის ინტენსიურობას ადარებენ სტანდარტულ სერიას, რომლის მიხედვითაც საზღვრავენ საკვლევე ხსნარში ვანადიუმის შემცველობას.

სამუშაო 3. ვოლფრამის განსაზღვრა კოლორიმეტრიული ტიტვრის მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ვოლფრამის როდანიდის იონებთან ურთიერთქმედების რეაქციაზე, რის შედეგადაც მიიღება ყვითელი ფერის კომპლექსი. აღმდგენელად გამოყენებულია სამქლორიანი ტიტანი.

გამოყენებული რეაქტივები:

1. ვოლფრამის სტანდარტული ხსნარი.
0,1793გ ნატრიუმის ვოლფრამატს ხსნიან წყალში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით. 1მლ მიღებული ხსნარი შეიცავს 0,1მგ ვოლფრამს.
2. კალიუმის როდანიდის 25%-იანი ხსნარი.
3. სამქლორიანი ტიტანის 1%-იანი ხსნარი.

0,5გ ლითონურ ტიტანს ხსნიან გაცხელებისას HCl (1:1) ხსნარში, აზავებენ იმავე მუავას ხსნარით 50მლ-მდე.

ანალიზის მსვლელობა

იღებენ ორ ერთნაირ ცილინდრს. ერთში ათავსებენ საკვლევ ხსნარს, მეორეში – ყველა რეაქტივს, გარდა სტანდარტული ხსნარისა; უმატებენ ორივე ცილინდრს 2,5მლ კალიუმის როდანიდის ხსნარს, 25მლ მარილმუავას, 0,5 მლ სამქლორიანი ტიტანის ხსნარს. თითოეული რაქტივის დამატების შემდეგ კარგად აურევვენ. საკვლევ ხსნარი გადავა შეფერილ მდგომარეობაში და მას აზავებენ გამოსდილი წყლით 50 მლ-მდე. მეორე ცილინდრის მოცულობას აზავებენ დაახლოებით პირველი ცილინდრის მოცულობამდე და მიკრობიურეტიდან წვეთწვეთობით უმატებენ ვოლფრამის სტანდარტულ ხსნარს მანამ, სანამ ამ ცილინდრში ხსნარის შეფერილობა არ გაუტოლდება პირველ ცილინდრში ხსნარის შეფერილობას. ორივე ცილინდრში მოცულობას ათანაბრებენ გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

ბიურეტზე აითვლიან ტიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობას, ცნობილია მისი ტიტრი და ანგარიშობენ საკვლევ ხსნარში ვოლფრამის შემცველობას ფორმულით

$$X = T_{\text{სტ}} \cdot V_{\text{სტ}}$$

სადაც $T_{\text{სტ}}$ არის ვოლფრამის სტანდარტული ხსნარის ტიტრი;

$V_{\text{სტ}}$ - ტიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა.

თაზო II

ანალიზის ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდი

კოლორიმეტრიული მეთოდის მსგავსად, აღნიშნული მეთოდი დამყარებულია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის გამოყენებაზე. ამ მეთოდში აცილებელია ის ნაკლი, რომელიც ახასიათებს ვიზუალურ კოლორიმეტრიას, კერძოდ სუბიექტივიზმი. შთანთქმული სხივების ინტენსიურობის გასაზომად გამოყენებულია ფოტოელემენტები.

ფოტოელემენტი არის ხელსაწყო, რომელშიც ხდება სინათლის ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად. იგი საშუალებას გვაძლევს განსაზღვრება ვაწარმოოთ როგორც სპექტრის ხილულ, ისე ულტრაიისფერ და ინფრაწითელ უბნებში.

ფოტოელემენტში სინათლის ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად დაკავშირებულია ფოტოფექტის მოვლენასთან.

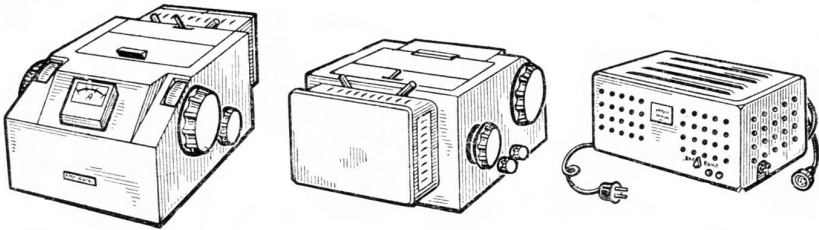
ფოტოფექტი არის ელექტრონების ამოგლეჯა ლითონის ზედაპირიდან სინათლის ენერგიის გავლენით.

ფოტოფექტის დროს გამოტყორცნილი ელექტრონების სიჩქარე დამოკიდებულია დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე და არა მის სიკაშკაშეზე, ხოლო ელექტრონების რიცხვი დამოკიდებულია დაცემული სხივის სიკაშკაშეზე და მისი პროპორციული სიდიდეა. ამაზეა დამყარებული ფოტოელემენტების გამოყენება სინათლის ინტენსიურობის გასაზომად.

ყოველი ლითონი ხასიათდება ელექტრონის ამოსაღეჯად საჭირო კვანტის ენერგიის მინიმალური რაოდენობით, რომელსაც შეესაბამება გარკვეული ტალღის სიგრძე. ეს სინათლის უდიდესი ტალღის სიგრძეა, რომლის ზევით მას აღარ შეუძლია ელექტრონის ამოგლეჯა. ამ ზღვარს ფოტო-

ეფექტის წითელი საზღვარი ეწოდება. მისი მნიშვნელობა სხვადასხვა ლითონისათვის სხვადასხვაა. მაგალითად, ცეზიუმიდან ელექტრონების ამოსაგლეჯად უფრო ნაკლები ენერგიაა საჭირო, ვიდრე ნატრიუმიდან და კალიუმიდან. ამიტომ ნატრიუმის და კალიუმის ფოტოეფექტის წითელი საზღვარი მდებარეობს სპექტრის ხილულ უბანში. ტანტალი, ნიკელი, პლატინა, ვერცხლი არ იძლევიან ფოტოეფექტს სპექტრის ხილულ უბანში, რადგან ამ უბნის ენერგია არ არის საკმარისი ლითონებიდან ელექტრონების ამოსაგლეჯად. ელემენტთა ფოტოეფექტის წითელი საზღვარი სპექტრის ულტრაიისფერ უბანში მდებარეობს. ამიტომ არის რომ ფოტოელემენტების დასამზადებლად უმეტეს შემთხვევაში ტუტე ლითონებია გამოყენებული.

ფოტოკლორიმეტრიული განსაზღვრისათვის გამოყენებულია ხელსაწყოები – ФЭК-М, ФЭК-Н და КФК ტიპის ფოტოკლორიმეტრები (ნახ. 7), რომელთა კონსტრუქცია და მუშაობის მეთოდისა შემდეგია:



ნახ. 7. ფოტოკლორიმეტრი ФЭК-56М

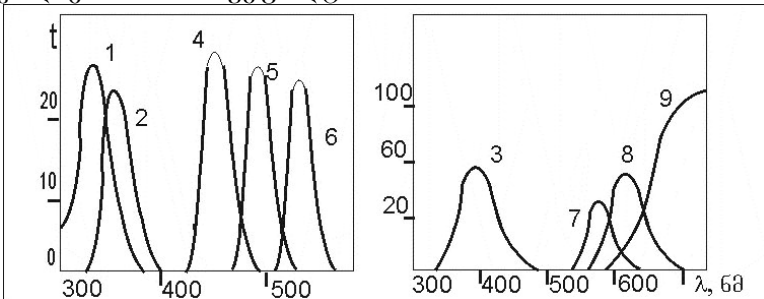
1. სინათლის წყარო – ვარვარის ნათურა. ნაკადი ორ ნაწილად იყოფა. ხელსაწყოს მუშაობის სიზუსტის ასამაღლებლად აუცილებელია სინათლის წყაროს მუდმივი ვარვარი, რომელიც ხორციელდება სტაბილიზატორის საშუალებით. იმისათვის, რომ განათება იყოს თანაბარი და სრულად ავსებდე საზომი დიაფრაგმის ან ნეიტრალური

სოლის ხერვლს, გამნათებელი ნათურის ძაფი ღინზეზე მკვეთრად უნდა იყოს გამოსახული. ძაფის გამოსახულების შესამოწმებლად ღინზას აფარებენ თხელ ქაღალდს და საჭიროების მიხედვით გამოსახულებას არეგულირებენ მარეგულირებელი მოწყობილობით.

2. სარკეები.

3. შუქფილტრები (ფერადი შუქფილტრების კვანძი).
 შუქფილტრის დანიშნულებაა გაატაროს სპექტრის გარკვეული უბნის სხივები. თუ ვიცით საკვლევი შეფერილი ხსნარის მიერ სხივის შთანთქმის სპექტრი, შეიძლება შევარჩიოთ ისეთი შუქფილტრი, რომელიც გაატარებს მხოლოდ იმ სხივებს, რომელსაც შთანთქავს ხსნარი და დანარჩენს დააკავებს. შუქფილტრის შერჩევისას მისი შთანთქმის მინიმუმი და ხსნარის შთანთქმის მაქსიმუმი ერთმანეთს უნდა ემთხვეოდეს.

ფოტოკოლორიმეტრს ზედა ნაწილში, საკვლევ ხსნარსა და ობიექტებს შორის, აქვს ორი დისკო შუქფილტრების კომპლექტით, რომლებსაც შეუძლიათ ერთდროულად მოძრაობა სპეციალური სახელურის საშუალებით. სახელურზე აღნიშნული ნომერი შეესაბამება შუქფილტრის ნომერს. სახელურის მობრუნებით სინათლის ნაკადს უყენებენ ორ წვეილ ერთნაირ შუქფილტრს.



ნახ. 8. შუქფილტრების სპექტრული მახასიათებლები

შუქფილტრის შერჩევა ხდება შემდეგნაირად: ყველა შუქფილტრის გამოყენებით ზომავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს ორი ხსნარისათვის, რომელთა კონცენტრაცია განსხვავდება 10-15%-ით. საკვლევე ხსნართან სამუშაოდ ირჩევენ იმ შუქფილტრს, რომელიც ამ ხსნარისათვის იძლევა ოპტიკური სიმკვრივის მაქსიმალურ მნიშვნელობას.

მე-8 ნახაზზე მოყვანილია ФЭК-56 ფოტოკოლორიმეტრის შუქფილტრების სპექტრული მახასიათებელი. კომპლექტი შედგება 9 შუქფილტრისაგან.

ქვემოთ მოყვანილია თითოეული შუქფილტრისათვის ეფექტური ტალღის სიგრძის მნიშვნელობები, რომლის დროსაც შთანთქმა მაქსიმალურია.

ცხრილი 2.

| შუქფილტრის ნომერი | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ეფექტური ტალღის სიგრძე | 315 | 364 | 400 | 440 | 490 | 540 | 582 | 610 | 630 |

შუქფილტრებად გამოყენებულია ფერადი მინები, ჟელატინის აფსკი, რომელიც გაჟღენთილია ორგანული საღებავით და სხვ.

4. კიუვეტების კომპლექტი. ხელსაწყოს თან ახლავს ორი ყუთი კიუვეტების კომპლექტი. კიუვეტები დამზადებულია გამჭვირვალე კვარცის მინისაგან, რომელთა ფენის სისქეა 0,1-0,5 სმ. სამუშაოდ ირჩევენ იმ კიუვეტს, რომელიც განსაზღვრისას იძლევა ოპტიკურ სიმკვრივეს 0,15-0,52 ზღვრებში. კიუვეტების შერჩევა დამოკიდებულია საანალიზო ხსნარის შეფერვის ინტენსივობაზე, რაც უფრო მეტია შეფერვის ინტენსივობა, მით ნაკლები ზომის კიუვეტა გამოიყენება.

5. ნეიტრალური სოლი. სინათლის ინტენსიურობის გათანაბრებისათვის გამოყენებულია ნეიტრალური სოლი

და საზომი დიაფრაგმა. ნეიტრალური სოლი შედგება ორი უელატინისაგან დამზადებული სამკუთრედისაგან, რომელთაგან ერთი დაფარულია მურით, იგი განკუთვნილია უხეში რეგულაციისათვის, მეორე ღია ფერის კი ზუსტი გათანაბრებისათვის.

6. საზომი დიაფრაგმა ანათვლიანი დოლით. ხვრელიანი დიაფრაგმა წარმოადგენს სამკუთხედს, რომლის ორი გვერდის წახნაგებს შეუძლიათ ერთმანეთის მიმართ გადაადგილება, რითაც მცირდება ხვრელის სიგანე მაქსიმალური სიდიდიდან ნულამდე.

დიაფრაგმასთან დაკავშირებულია ორი ანათვლიანი დოლი, რომლებიც მდებარეობენ ერთ ღერძზე. დოლზე არის ორი სკალა: შუქგამტარობის კოეფიციენტის – შავი და ოპტიკური სიმკვრივის წითელი კავშირი ორ დანაყოფს შორის ორივე სკალაზე განისაზღვრება ფორმულით:

$$D=lgI/T$$

სადაც D ოპტიკური სიმკვრივეა; T – შუქგამტარობის კოეფიციენტი. დოლის მობრუნების ხარისხი გვიჩვენებს ოპტიკურ სიმკვრივეს.

7. ფოტოელემენტები. სინათლის ენერჯის მიმდებად ხელსაწყოში გამოყენებულია სელენის ფოტოელემენტი. იგი წარმოადგენს ლითონის ფირფიტაზე დაფენილ ნახევარგამტარი სელენის ფენას. სინათლის ნაკადი, ფოტოელემენტზე დაცემისას წარმოქმნის მასში ელექტროდენს, რომელიც გაღვანომეტრით იზომება. სელენის ფოტოელემენტი საშუალებას გვაძლევს განსაზღვრა ვაწარმოთ სპექტრის ხილულ უბანში (400-650 ნმ). სელენის ფოტოელემენტის სპექტრული მგრძობიარობა ახლოს არის თვალის სპექტრულ მგრძობიარობასთან. ამასთან დაკავშირებით ვიზუალური კოლორიმეტრისათვის დამუშავებული მეთოდების გამოყენება შეიძლება ყოველგვარი სიძნელის

გარეშე ფოტომეტრიისათვის სელენის ფოტოელემენტების გამოყენებისას.

ხანგრძლივი ძლიერი განათებისას ფოტოელემენტი კარგავს მგრძობიარობას, რის შედეგადაც ფოტოდენის ძალა მცირდება, მაგრამ საკმარისია იგი მოვათავსოთ სინელეში, რომ რამდენიმე ხნის შემდეგ მგრძობიარობა აღდგება.

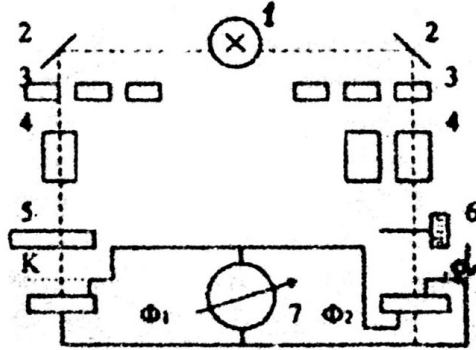
ფოტოელემენტები გალვანომეტრთან ჩართულია დიფერენციალური სქემით, ე.ი. ისე, რომ სინათლის ნაკადის ფოტოელემენტებზე ერთნაირი ინტენსიურობით დაცემისას გალვანომეტრის ისარი ნულზე დგას.

8. ისრიანი გალვანომეტრი. ისრიანი გალვანომეტრი გამოიყენება როგორც ნულოვანი ხელსაწყო ფოტოელემენტთა შეერთების სქემაში. მუშაობის დაწყებამდე გალვანომეტრის ისარს აყენებენ ნულზე, ხოლო მუშაობის დამთავრების შემდეგ ისარი უნდა იქნეს არეტირებული, რისთვისაც სახელურს აყენებენ მდგომარეობაში „დაკეტილია“.

გალვანომეტრის გადართვა მეტ ან ნაკლებ მგრძობიარობაზე ხდება სპეციალური სახელურით. დიდ მგრძობიარობაზე გადასვლა დაშვებულია მას შემდეგ, რაც სინათლის ნაკადი გათანაბრებულია მცირე მგრძობიარობაზე.

ფოტოკოლორიმეტრზე მუშაობის მეთოდიკა

სინათლის ნაკადი (ნახ. 9), რომელიც მიღებულია ნათურიდან 1, აირეკლება სარკეებზე 2, გაივლის შუქფილტრებს 3, 3, კიუვეტებს 4, 4, და ეცემა Φ_1 და Φ_2 ფოტოელემენტებს, რომელიც გალვანომეტრთან 7 შეერთებულია დიფერენციალური სქემით.



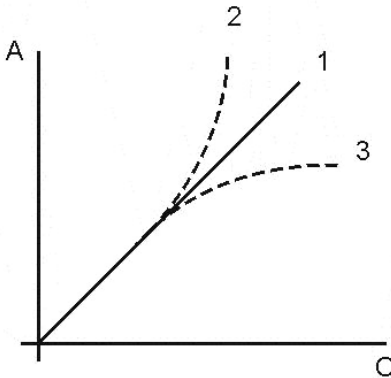
ნახ. 9. ΦΔK ფოტოკოლორიმეტრის სქემა

სინალის მარჯვენა კონაში ათავსებენ კიუვეტს საკვლევი ხსნარით, მარცხენაში კი – კიუვეტს სუფთა გამსხნელით. d დიაფრაგმა მთლიანად ღიაა. ხსნარის მიერ სინათლის შთანთქმის გამო Φ_2 ფოტოელემენტზე შთანთქმის გამო Φ_2 ფოტოელემენტზე სინათლის ნაკადი ეცემა ნაკლები ინტენსიურობით, ხოლო Φ_1 ფოტოელემენტზე – სრული ინტენსიურობით, რის გამოც დაირღვევა წონასწორობა, გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულიდან. ისრის ნულზე დაყენება ხდება ნეიტრალური K სოლის გადახურვის საშუალებით. შემდეგ მარჯვენა სხივთა კონაში საკვლევი ხსნარის მაგივრად ათავსებენ კიუვეტს სუფთა გამსხნელით, წონასწორობა ისევ დაირღვევა, რადგან Φ_2 ფოტოელემენტზე სინათლის ნაკადი იმატებს. სინათლის ნაკადის შემცირება ხდება d დიაფრაგმის გადახურვით, რასაც აღწევენ მასთან დაკავშირებული დოლის ბრუნვით, რომელზეც აღებული ანათვალის გვიჩვენებს სინათლის ინტენსიურობის შემცირების სიდიდეს. გაზომვას აწარმოებენ რამდენჯერმე და გამოთვლიან ოპტიკური სიმკვრივის საშუალო არითმეტიკულ სიდიდეს.

ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრა ხსნარში

ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის აუცილებელია ამ ნივთიერებისათვის მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება. ამისათვის ამზადებენ განსაზღვრავი, ნივთიერების მთელ რიგ სტანდარტულ ხსნარებს მზარდი კონცენტრაციით, რომელთა ფარგლებში იმყოფება საანალიზო ნივთიერების მოსალოდნელი კონცენტრაცია.

სათანადო კიუვეტების შერჩევის შემდეგ აწარმოებენ სტანდარტული ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეების განსაზღვრას და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რისთვისაც აბსცისათა ღერძზე გადაზომავენ კონცენტრაციას, ხოლო ორდინატაზე – შესაბამის ოპტიკურ სიმკვრივეებს.



ნახ. 10. ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ხსნარის კონცენტრაციაზე

კოლორიმეტრის ძირითადი კანონის თანახმად მიიღება სწორი ხაზი, რომელიც აუცილებლად უნდა გადიოდეს კოორდინატთა სათავეზე. თუ ხსნარი ამ კანონს არ ემორჩილება, სწორხაზოვანი დამოკიდებულება ირღვევა გრაფიკის რომელიმე უბანზე ან მთელ მის სიგრძეზე. ასეთ დარღვევას ბერის კანონიდან გადახრა ეწოდება, რომე-

ლიც შეიძლება იყოს დადებითი (ზევით), ან უარყოფითი (ქვევით) (ნახ. 10).

ბერის კანონის გადახრის მიზეზი შეიძლება იყოს როგორც შეფერილი ნაერთის ქიმიური თვისებები, ასევე შეფერვის ინტენსიურობის გაზომვის პირობები.

გრაფიკს აქვს ქვედა ზღვარიც, რაც დაკავშირებულია ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვის ტექნიკასთან. სასარგებლო სიგნალი 100-ჯერ მეტი უნდა იყოს ხელსაწყოს მინიმალურ ჩვენებაზე. და ბოლოს, სასურველია მაგრადუირებელი გრაფიკი გაჰყვეს ანალიზის ყოველ სერიას.

არსებობს განსაზღვრის ე.წ. დანამატების მეთოდი. ამ მეთოდით საანალიზო ხსნარის C_x კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის ზომავენ მის ოპტიკურ სიმკვრივეს D_x -ს. შემდეგ ამავე საანალიზო ხსნარს უმატებენ სტანდარტული ხსნარის განსაზღვრულ რაოდენობას $C_{სტ.}$ მიღებულ ხსნარის კონცენტრაცია იქნება $(C_x+C_{სტ.})$, ზომავენ მის ოპტიკურ სიმკვრივეს $D_{x+სტ.}$ ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონით

$$D_x = \epsilon h c_x$$

ოპტიკური სიმკვრივე დანამატით იქნება:

$$D_{x+სტ.} = \epsilon h (c_x + c_{სტ.})$$

ამ ორი განტოლების შედარებით მივიღებთ:

$$\frac{D_x}{D_{x+სტ.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{სტ.}} \quad \text{ან} \quad D_x(C_{x+სტ.}) + D_{x+სტ.} \cdot C_x$$

აქედან საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია

$$C_x = C_{სტ.} \frac{D_x}{D_{x+სტ.} - D_x}$$

ფოტომეტრიული ტიტრვა

ფოტომეტრიული ტიტრვისას ფართოდ გამოიყენება ფოტოკოლორიმეტრი. ნაერთში ელემენტის შემცველობაზე მსჯელობენ არა შთანთქმული სინათლის ინტენსიურობით, არამედ ტიტრვაზე დახარჯული რეაქტივის რაოდენობით.

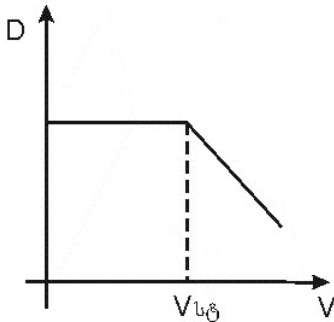
ამრიგად, ფოტომეტრიული ტიტვრა წარმოადგენს მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთ სახესხვაობას, რომლის დროსაც ეკვივალენტური წერტილის დადგენა ხდება ფოტოელემენტის საშუალებით. ფოტოელემენტი ასრულებს ინდიკატორის როლს.

ფოტომეტრიული ტიტვრა გამოიყენება შემდეგ შემთხვევებში:

1. ტიტვრის დროს წარმოიქმნება შეფერილი ნაერთი.
2. ინდიკატორის ფერის ცვლილება ხდება ძალიან ნელა.
3. ტიტვრისას ნივთიერების მიერ სინათლის შთანთქმა ხდება ულტრაიისფერ ან უახლოეს ინფრაწითელ უბნებში.
4. ძლიერ განზავებული ხსნარების ტიტვრისას ფოტომეტრიული ტიტვრა შეიძლება ჩატარდეს როგორც შიგა ინდიკატორის გამოყენებით, ასევე ინდიკატორის გამოყენების გარეშე.

პირველ შემთხვევაში ყველა კანონზომიერება, რომელიც გამოყენებულია ეკვივალენტური წერტილის ვიზუალურად დაკვირვებისას, შენარჩუნებულია ფოტომეტრიული ტიტვრის დროს.

ტიტვრის დასაწყისში ოპტიკური სიმკვრივე პრაქტიკულად არ იცვლება. ეკვივალენტურ წერტილში მიახლოებისას, როდესაც ინდიკატორი იცვლის ფერს, ოპტიკური სიმკვრივე, რომელიც იზომება გარკვეული ტალღის სიგრძის დროს, მკვეთრად იცვლება.



ნახ. 11. ფოტომეტრიული ტიტვრის მრუდი

ინდიკატორის გამოყენების გარეშე ფოტომეტრიული ტიტვრისას აუცილებელია, რომ ტიტრატს და რეაქციის

პროდუქტს ჰქონდეთ საკუთარი შთანთქმის ზოლი. ტიტვრის შედეგების მიხედვით აგებენ გრაფიკს კოორდინატებში: ოპტიკური სიმკვრივე – დახარჯული ხსნარის მოცულობა. ორი ხაზის გადაკვეთის წრტილიდან აბსცისაზე დაშვებული პერპენდიკულარი გვიჩვენებს ტიტვრაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობას ($V_{სტ.}$), რომელიც შეესაბამება ეკვივალენტურ წერტილს (ნახ. 11).

აღსანიშნავია, რომ ფოტომეტრიული ტიტვრის მეთოდი, მსგავსად ტიტრიმეტრიული მეთოდისა, ნაკლებად მგრძობიარეა, ვიდრე ჩვეულებრივი ფოტომეტრიული მეთოდი. იგი უმეტესად გამოყენებულია დიდი რაოდენობით ნივთიერების შემცველობისას:

$$Cx = V_{სტ.} \cdot T_{სტ.}$$

სადაც $T_{სტ.}$ სტანდარტული ხსნარის ტიტრია.

ანალიზის სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი

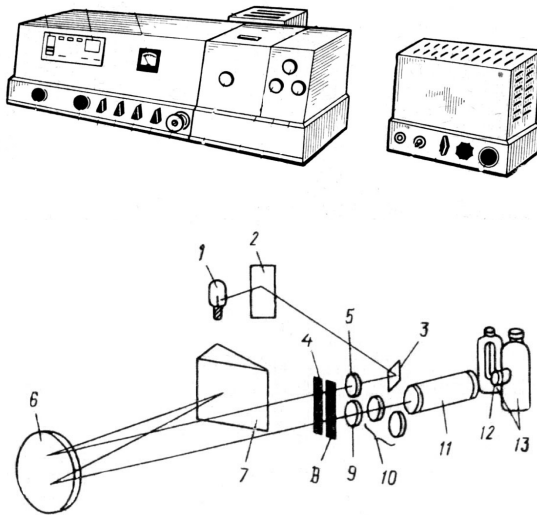
სპექტროფოტომეტრი პრინციპულად არ განსხვავდება ფოტო-კოლორიმეტრისაგან. ეს არის მოლეკულურ-აბსორბციული მეთოდი, რომელშიც გამოიყენება საანალიზო ნივთიერების უნარი, შთანთქოს ულტრაიისფერი გამოსხივება $\lambda = 10-380$ ნმ. სპექტროფოტომეტრში გამოყენებულია მონოქრომატული სხივი, ე.ი. შესაძლებელია გამოვყოთ არა ზოლი, არამედ გარკვეული ტალღა 0,01 ნმ უბანში. ამით იზრდება მეთოდის მგრძობიარობა, სპეციფიკურობა და დიაპაზონიც. ამავე დროს უკეთ არის დაცული ბერის კანონი.

სპექტროფოტომეტრის ძირითადი ნაწილებია:

1. მონოქრომატორი, რომლის საშუალებით ხდება მონოქრომატული სხივის მიღება.
2. დიფრაქციული მესრები, სინათლის სხივის სპექტრებად დაშლისათვის.

3. მნიშვნელოვან ნაწილს წარმოადგენს სპექტროფოტომეტრის ხერედი, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია სინათლის ნაკადის რეგულირება. რაც უფრო ვიწროა ხერედი, მით უფრო ნაკლები სინათლის ნაკადის მასში და მით უფრო ვიწროა სინათლის ნაკადის ტალღის სიგრძის ინტერვალი.

4. ფოტოელექტრული ფოტომეტრი, რომლის დანიშნულებაა სინათლის ინტენსიურობის გაზომვა.



ნახ. 12. სპექტროფოტომეტრ CF-16-ის ოპტიკური სქემა

ფოტოკოლორიმეტრიული მეთოდის მსგავსად შედეგების გამოანგარიშება ხდება მაგრადულირებელი გრაფიკის აგების საშუალებით.

სპექტროფოტომეტრ CF-16-ის ოპტიკური სქემა (ნახ. 12): სინათლის წყაროდან 1 სხივი ეცემა სარკიან კონდენსორზე 2, ბრტყელ სარკეზე, რომელიც სინათლის კონას გადახრის 90°-ით და მიმართავს ხერელში 4. იგი დაცულია ფირფიტით 5. ხერელში გამავალი სინათლე ხედება მადის-

პერგირებელ პრიზმაში 7, რომელიც მას შლის სპექტრებად. დისპერგირებული ნაკადი მიემართება ობიექტივში 6 და ფიქსირდება ხვრელში 8. პრიზმა სპეციალური მექანიზმით შეერთებულია ტალღის სიგრძის სკალასთან. სათანადო სახელურის ბრუნვით მონოქრომატული გამოსხივებიდან ღებულობენ გარკვეული ტალღის სიგრძის მონოქრომატული სხივის კონას, რომელიც გაივლის ხვრელს 8, კვარცის ლინზას 9, ფილტრს 10, სინათლის მშთანთქმელ ეტალონს 11, დამცველ ფირფიტას 12 და ხვდება ფოტოელემენტზე 13.

სპექტროფოტომეტრ CΦ-16-ს შეუძლია აწარმოოს განსაზღვრა გამტარობის 2 დიაპაზონში (0-დან 100%-მდე და 0-დან 10%-მდე) და ოპტიკური სიმკვრივის 2 დიაპაზონში (0-დან 2,5-მდე და 0-დან 1-მდე), რაც იძლევა მგრძობიარობის და სიზუსტის გაზრდის შესაძლებლობას.

ერთი სპექტრის ჩაწერას ესაჭიროება 2-დან 4,5 წუთამდე.

ანალიზის დიფერენციალურ-სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი

დიფერენციალური სპექტროფოტომეტრიული მეთოდი გამოიყენება დიდი რაოდენობის ნივთიერების განსაზღვრისას, ასევე რეაქტივის შთანთქმის და გარე იონების ხელშემშლელი მოქმედების თავიდან ასაცილებლად. მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ საკვლევი და სტანდარტული ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეების გაზომვა ხდება არა ნულოვანი ხსნარის ან სუფთა გამხსნელის მიმართ, არამედ განსასაზღვრავი იონის ზუსტად გარკვეული კონცენტრაციის ხსნარის მიმართ (C_0), რომელიც ახლოსაა საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციასთან (C_1).

შედგების გამოანგარიშება ხდება მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების ან გადათვლის ფაქტორის გამოყენებით:

$$F=(C_1-C_0)/\Delta D; \quad C_x=C_0+D_x \cdot F_1$$

სადაც C_0 არის კონცენტრაცია შესადარებელ ხსნარში; C_1 – კონცენტრაცია სტანდარტულ ხსნარში; C_x – კონცენტრაცია საკვლევი ხსნარში; ΔD – კონცენტრაციითა სხვაობის შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივე ($D_{C_1} - D_{C_0}$); D_x – საკვლევი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე; F – გადათვლის ფაქტორი.

ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი

ექსტრაქცია ეწოდება ნივთიერების განაწილებას ორ ფაზას შორის იმ შემთხვევაში, თუ ეს ფაზები არ იხსნებიან ერთმანეთში და არ შედიან ერთმანეთთან ქიმიურ რეაქციაში. მაგალითად, წყალი და მასში უხსნადი სითხე (ქლოროფორმი, ბენზოლი, ტულუოილი და სხვ.). ნივთიერებას, რომლის საშუალებით ხდება ექსტრაქცია, ექსტრაგენტი ეწოდება, ხოლო ექსტრაქციის შედეგად მიღებულ ხსნარს ექსტრაქტი.

ექსტრაქცია წონასწორული პროცესია და მისი ეფექტურობა განისაზღვრება ე.წ. განაწილების კოეფიციენტით K

$$K_{\text{გან.}} = \frac{C_{\text{ორგ.}}}{C_{H_2O}}$$

სადაც $C_{\text{ორგ.}}$ – ორგანული ნივთიერების კონცენტრაციაა, რომელიც გადავიდა ექსტრაგენტის (ორგ.) ფაზაში, ხოლო C_{H_2O} – ნივთიერების კონცენტრაცია, რომელიც დარჩენილია საანალიზო წყალხსნარში ექსტრაქციის ჩატარების შემდეგ. რაც უფრო მეტია $K_{\text{გან.}}$, მით უფრო ეფექტურია ექსტრაქცია.

დიდი მნიშვნელობა აქვს ექსტრაქტის შემდგომ დამუშავებას (რეექსტრაქციას), ანუ ორგანული ფაზიდან ნივთიერების გამოყოფას წყალხსნარში. რეექსტრაქტის წყალ-

ხსნარებს შეარჩევნ ისე, რომ გამოყოფა იყოს სელექტიური.

ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული მეთოდი ფართოდ გამოიყენება რთული ნარევევის ანალიზის დროს, როდესაც საჭიროა დიდი რაოდენობის შემცველ ნივთიერებაში მიკროკომპონენტის გამოყოფა, მინარევების განსაზღვრა ზესუფთა ნაერთებში და სხვ. ხშირ შემთხვევაში შეფერილი ექსტრაგირებული ფაზა უშუალოდ გამოიყენება მიკროკომპონენტის ფოტომეტრიული მეთოდით რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. მეთოდი მარტივია, ხასიათდება მაღალი მგრძობიარობით, ექსპრესულობით, რაც მთავარია არ მოითხოვს რთულ აპარატურას.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. კალციუმის და მაგნიუმის განსაზღვრა ფოტომეტრიული ტიტრის მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია კალციუმის და მაგნიუმის კომპლექსონ III-თან უფერო მდგრადი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე. სუსტ ტუტე გარემოში წარმოიქმნება მაგნიუმის ძნელადხსნადი ჰიდროქსანგი და იტიტრება მხოლოდ კალციუმი. მაგნიუმს პოულობენ სხვაობით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კომპლექსონ 111-ის 0,05 M ხსნარი.
18,6 გ კომპლექსონ III ხსნიან ერთ ლიტრ წყალში. თუ ხსნარი შემღვრეულია, ფილტრავენ.
2. ლითონური თუთია.
3. მარილმუცავას 1:4 ხსნარი.

4. ინდიკატორი მჟავეური ქრომლურჯი, ან ქრომლურჯი K.

1 გ ინდიკატორს ურევენ 25 გ NaCl და შელესავენ ფილთაქვაში.

5. ბუფერული ხსნარი 10 მლ 20%-იან NH_4Cl შეურევენ 10 მლ ამიაკს.

6. NaOH 2N ხსნარი.

7. $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ და $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ის 0,1N ხსნარები.

ანალიზის მსვლელობა

კომპლექსონ III-ის ტიტრის დადგენა.

0,327 გ თუთიას ხსნიან 10-15 მლ HCl (1:4), ხსნარს აციებენ და გადააქვთ 100 მლ საზომ კოლბაში, ანზავენებენ ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ, მიღებული ხსნარიდან პიპეტკით იღებენ 1-10 მლ, ათავსებენ ტიტრატორში, უმატებენ 50 მლ წყალს, 10 მლ ბუფერულ ხსნარს, დაახლოვებით 0,05 გ ინდიკატორს და ტიტრავენ კომპლექსონ III-ის ხსნარით გალვანომეტრის ისრის მკვეთრ გადახრამდე.

$$T_{\text{კომპIII/Zn}} = T_{\text{Zn}} (V_{\text{Zn}} / V_{\text{კომპIII}})$$

კალციუმის და მანგანუმის ნარევის გატიტრება.

იღებენ 20 მლ 0,05 M MgCl და CaCl , გადააქვთ ტიტრომეტრის ჭიქაში, უმატებენ 50 მლ წყალს, 10 მლ ამიაკურ ბუფერულ ხსნარს, 0,05 გ ინდიკატორს და ტიტრავენ კომპლექსონ III-ის ხსნარით. ანგარიშობენ Ca და Mg შემცველობას მილიგრამ-ექვივალენტში.

ხელმეორედ ტიტრის ჭიქაში ათავსებენ Ca და Mg ნარევის 10 მლ, უმატებენ 10 მლ წყალს, 15 მლ 2N NH_4OH ,

ინდიკატორს და ტიტრავენ კომპლექსონ III-ის ხსნარით. ანგარიშობენ Ca შემცველობას, Mg პოულობენ სხვაობით.

სამუშაო 2. თუთიის განსაზღვრა ფოტომეტრული ტიტრის მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია თუთიის იონების ეთილენდია-მინტეტრამმარმუაით, ანუ კომპლექსონ III ინდიკატორული ტიტრის რეაქციაზე, რომელშიც ინდიკატორად გამოყენებულია ერეოქრომშავი T.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. თუთიის სულფატის $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,05 M სამუშაო ხსნარი.
2. კომპლექსონ III 0,05 – ხსნარი.
3. ამონიუმის ქლორიდის NH_4Cl 0,1% ხსნარი.
4. ამიაკის 0,1 M ხსნარი.
5. ერეოქრომშავი T 0,1% ხსნარი.
6. აბსორბციომეტრი ЛМФ ნარინჯისფერი შექქილტრით.

კომპლექსონ III ტიტრის დადგენა

ტიტრატორის ჭიქაში ათავსებენ 1 მლ თუთიის სტანდარტულ ხსნარს, უმატებენ 5 მლ NH_4Cl , 25 მლ ამიაკს, 0,5 მლ ინდიკატორ ერეოქრომშავს T და 10 მლ გამოსხილ წყალს. ჭიქას ათავებენ ხელსაწყოში და ტიტრავენ ЭDTA-ს ხსნარით. ანათვალს იღებენ ყოველი 0,1 მლ დამატების შემდეგ. მიღებული მონაცემებით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს $T = f(V)$. გატიტრვას აწარმოებენ

სამჯერ, იღებენ 2 ტიტრანტის საშუალო მონაცემს და ანგარიშობენ EDTA -ს ტიტრს:

$$T_{\text{EDTA}/\text{Zn}} = N_{\text{Zn}} (V_{\text{Zn}} / V_{\text{edta}})$$

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარს უმატებენ 5 მლ NH_4Cl , ამიაკს, 0,5 მლ ინდიკატორ ერეოქრონშავს T , 10 მლ წყალს და ტიტრავენ EDTA -ს ხსნარით (არანაკლებ 3-ჯერ). მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ტიტრის მრუდეს და პოულობენ V_{EDTA} . საშუალო მნიშვნელობების მიხედვით ანგარიშობენ ხსნარში თუთიის შემცველობას.

სამუშაო 3. ნიკელის ფოტოკოლორიმეტრიული განსაზღვრა

მეთოდი დამყარებულია ნიკელის იონების დიმეთილგლიოქსიმთან მუანგავის თანაობისას მოწითალო-ყავისფერი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე. მუანგავად გამოყენებულია იოდი.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა:

1. ნიკელის სტანდარტული ხსნარი.
0,48გ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან გამოსხილ წყალში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, ანზავებენ გამოსხილი წყლით ჭდემდე და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარის 1მლ შეიცავს 0,1მგ ნიკელს.
2. მარილმუავის 1 N ხსნარი.
3. იოდის 0,05 M ხსნარი.
4. ნატრიუმის ტუტის 1 N ხსნარი.
5. დიმეთილგლიოქსიმის 1%-იანი სპირტიანი ხსნარი.
6. ფოტოკოლორიმეტრი $\text{ФЭК} - 56$.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

ანალიზის დაწყების წინ საჭიროა მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება. ამისათვის რამდენიმე 50მლ-იან საზომ კოლბაში ათავსებენ ნიკელის სტანდარტულ ხსნარებს 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 და 1,0მლ, რაც შეესაბამება 10; 20; 30; 50; 80 და 100 მკგ/50მლ; აზავენ მონაცემებს ~25მლ-მდე, უმატებენ 2-3 წვეთ მარილმუყავს ხსნარს, 0,5მლ იოდის ხსნარს, 0,5მლ დიმეთილგლიოქსიმს, 2,5მლ ნატრიუმის ტუტეს, მიჰყავთ მონაცემებს ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ $\Phi\Xi\text{K}-56$ ფოტოკოლიმეტრზე (იხ. ფოტოკოლორიმეტრზე მუშაობის მეთოდიკა) მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით (4706მ) კიუვეტში, რომლის სამუშაო სიგრძეა 10მმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია ნულოვანი ხსნარი, რომელიც შეიცავს ყველა ზემოთ ჩამოთვლილ რეაქტივს, გარდა ნიკელისა.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ოპტიკური სიმკვრივე (D) – კონცენტრაცია (C).

ანალიზის მსვლელობა

საკვლევი ხსნარის გარკვეული მონაცემობა გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, აზავენ გამოხდილი წყლით ~25მლ-მდე და უმატებენ ყველა რეაქტივს ისეთივე რაოდენობით და მიმდევრობით, როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების დროს.

მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ $\Phi\Xi\text{K}-56$ ფოტოკოლიმეტრზე მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით კიუვეტში, რომლის სამუშაო სიგრძეა 10მმ. ზემოთ

აღნიშნული შესაღარებელი ხსნარის გამოყენებით. მიღებული ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობით პოულობენ მაგრაღუირებელ გრაფიკზე საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას.

სამუშაოს შედეგების გაფორმება ხდება მაგრაღუირებელი გრაფიკის და სათანადო ცხრილის სახით (ცხრ. 3).

ცხრილი 3.

| ცდის № | ხსნარის კონცენტრაცია C, მკგ/მლ | ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე D | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------|---|---|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | D _{საშ} |
| | სტანდარტული ხსნარი | | | | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| | საკვლევი ხსნარი | | | | D _{xსაშ} |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |

$$C_x =$$

სამუშაო 4. რენიუმის განსაზღვრა დიფერენციალურ-სპექტროფოტომეტრიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია რენიუმის იონების თიოშარღოვანასთან ურთიერთქმედების რეაქციაზე აღმდგენელად ქლორიანი კალის გამოყენებით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა:

1. რენიუმის სტანდარტული ხსნარი.

0,1553გ $KReO_4$ ხსნიან 50მლ წყალში, გადააქვთ 100მლ-იან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით.

მიღებული ხსნარის 1მლ შეიცავს 1მგ რენიუმს.

2. HCl , (კუთრი წონა, 1,19).

3. თიოშარდოვანას 5%-იანი ხსნარი.

4. $SnCl_2$ -ის 20%-იანი ხსნარი მარილმჟავაში (კუთრი წონა, 1,19).

5. სპექტროფოტომეტრი ($C\Phi - 4A$, $C\Phi - 16$ ან $C\Phi - 26$).

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50მლ-იან საზომ კოლბებში ათავსებენ 2-2,7 მლ რენიუმის სტანდარტულ ხსნარს ინტერვალით 0,1მლ. თითოეულ კოლბას უმატებენ 10მლ კონცენტრირებულ HCl , 10მლ თიოშარდოვანას, 2მლ $SnCl_2$, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

30 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს სპექტროფოტომეტრზე 390ნმ ტალღის სიგრძის დროს 1სმ. კიუვეტში შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს 2მგ რენიუმს და ყველა გამოყენებულ რეაქტივს. მიღებული ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდეების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ოპტიკური სიმკვრივეების სხვაობა (ΔD) – კონცენტრაციათა სხვაობა (ΔC), ან ანგარიშობენ თითოეული წყვილისათვის გადათვლის ფაქტორს (F) და იღებენ საშუალო არითმეტიკულს. გადათვლის ფაქტორის გამოთვლა ხდება ფორმულით

$$F = (C_1 - C_0) / \Delta D \text{ ან } F = \Delta C / \Delta D,$$

სადაც C_0 არის რენიუმის კონცენტრაცია შესადარებელ ხსნარში;

C_1 – რენიუმის კონცენტრაცია სტანდარტულ ხსნარში;

$\Delta D - (C_1 - C_o)$ კონცენტრაციათა შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივების სხვაობა ($D_{c1} - D_{c0}$).

ანალიზის მსვლელობა

პიპეტით იღებენ საკვლევი ხსნარის გარკვეულ მოცულობას (რენიუმის შემცველობის მიხედვით), გადააქვთ 50მლ-იან საზომ კოლბაში, უმატებენ 10მლ კონცენტრირებულ HCl, 10მლ თიოშარდოვანას, 2მლ SnCl₂, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

30 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს სპექტროფოტომეტრზე 390ნმ ტალღის სიგრძის დროს 1სმ კიუვეტში შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს 2მგ რენიუმს და ყველა გამოყენებულ რეაქტივს.

რენიუმის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით

$$C_x = C_o + D_x \cdot F,$$

სადაც C_o არის რენიუმის კონცენტრაცია შესადარებელ ხსნარში;

C_x – რენიუმის კონცენტრაცია საკვლევი ხსნარში; D_x – საკვლევი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე; F – გადათვლის ფაქტორი.

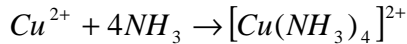
სამუშაოს შედეგების გაფორმება ხდება სათანადო ცხრილის სახით (ცხრ. 4).

ცხრილი 4.

| ცდის № | $C_{სტ}$, მგ/100მლ | $\Delta C = C_1 - C_o$ | D | | | $D_{საშ}$ | ΔD | $F = \Delta C / \Delta D$ | C_x |
|--------|---------------------|------------------------|---|--|--|-----------|------------|---------------------------|-------|
| | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |

სამუშაო 5. სპილენძის განსაზღვრა დიფერენციალურ-სპექტროფოტომეტრიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია სპილენძის იონების ამიაკთან ურთიერთქმედების რეაქციაზე, რის შედეგად მიიღება ლურჯი ფერის კომპლექსნაერთი:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა:

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი.
3,931გ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან 25მლ 2 M გოგირდმჟავას ხსნარში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით.
მიღებული ხსნარი შეიცავს 1მგ სპილენძს 1მლ-ში.
2. ამიაკის 5%-იანი ხსნარი.
3. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

6 50 მლ-იან საზომ კოლბაში ათავსებენ 2,5; 5,0; 7,5; 10 მლ სპილენძის სტანდარტულ ხსნარს. თითოეულ კოლბას უმატებენ 10მლ 5%-იან ამიაკის ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. 10 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრზე წითელი შუქვილტრის გამოყენებით 1სმ კიუვეტში შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს 5მგ სპილენძს და ყველა გამოყენებულ რეაქტივს.

მიღებული ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდეების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში:

ოპტიკური სიმკვრივეების სხვაობა (ΔD) – კონცენტრაციათა სხვაობა (ΔC), ან გამოითვლიან თითოეული წყვილისათვის გადათვლის ფაქტორს (F) და იღებენ შედეგების საშუალო არითმეტიკულს.

გადათვლის ფაქტორის გამოთვლა ხდება ფორმულით

$$F = (C_1 - C_0) / \Delta D \quad F = \Delta C / \Delta D,$$

სადაც C_0 არის სპილენძის კონცენტრაცია შესადარებელ სსნარში;

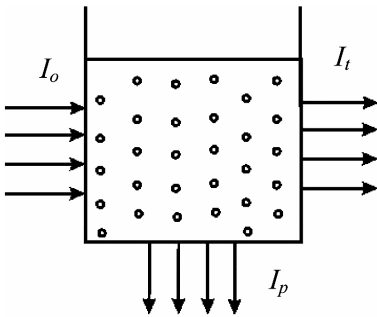
C_1 – სპილენძის კონცენტრაცია სტანდარტულ სსნარში;

კონცენტრაციათა შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივეების სხვაობა ($D_{c1} - D_{c0}$).

თაზი III

ტურბიდიმეტრია. ნეფელომეტრია

ტურბიდიმეტრია და ნეფელომეტრია ანალიზის ოპტიკური მეთოდებია, რომლებიც დამყარებულია შეწონილ მდგომარეობაში მყოფი სუსპენზიის ნაწილაკების მიერ შთანთქმული და გაფანტული სინათლის ინტენსივობის გაზომვაზე, ე. ი. აქ ოპტიკულად აქტიურ ნივთიერებას სუსპენზია წარმოადგენს, რომელშიც ატარებენ სინათლის სხივს I_0 ინტენსივობით.



ნახ. 13. სინათლის შთანთქმა და გაბნევა შემღვრეულ ხსნარებში

სინათლის სხივის სუსპენზიაში გავლის შემდეგ გამოსული სხივის ინტენსივობა შესუსტდება შთანთქმის, არეკვლის და გაფანტვის ხარჯზე. სინათლის სხივის ინტენსივობის შესუსტება I_t ტურბიდიმეტრიაა, ხოლო გაფანტული სხივის ინტენსივობა I_p , რომლის გაზომვა

ხდება მის პერპენდიკულარულად – ნეფელომეტრია (ნახ. 13).

სუსპენზიის მიერ გაფანტული სხივების ინტენსივობა რაოდენობრივად შეიძლება დაეახასიათოთ რელეის გაფანტვის კანონით:

$$I_p = K_1 I_0 \frac{v^2 c}{\delta \lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2} \right)^2$$

სადაც K – კოეფიციენტი, v – სუსპენზიის ნაწილაკების მოცულობა, C – ნაწილაკების კონცენტრაცია, n_1 – ნივთიერების გარდატეხის მაჩვენებელი, n_2 – გამსხნელის

გარდატეხის მაჩვენებელი, λ – დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე, δ – ნივთიერების ნაწილაკების სიმკვრივე.

ნეფელომეტრული განსაზღვრისას n_1 , n_2 , λ , δ და ν რჩება მუდმივი და თუ მას მივიღებთ K -ს ტოლად, რელეის განტოლება გამარტივებულად გამოისახება:

$$I_p = KC$$

ე. ი. გაფანტული სხივის ინტენსივობა სუსპენზიის ნაწილაკების კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. თუ ორი სუსპენზიის ნაწილაკების ზომა და ფორმა ერთნაირია, მაშინ გაფანტული სხივის ინტენსივობების ფარდობა ნაწილაკების კონცენტრაციის პროპორციულია:

$$\frac{I'_p}{I''_p} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{აქედან} \quad C_1 = \frac{I'_p \cdot C_2}{I''_p}$$

ეს ფორმულა გამოიყენება ნეფელომეტრული განსაზღვრების დროს.

ტურბიდომეტრიული ანალიზის დროს კავშირი სუსპენზიაში გასული სხივის ინტენსივობასა და ნაწილაკების ზომას შორის გამოისახება ფორმულით:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_1 \frac{\ell Cr^3}{r^4 + \alpha \lambda^4}$$

სადაც A – გაფანტვის უნარია (ოპტიკური სიმკვრივის მსგავსი)

I_0 – სუსპენზიაზე დაცემული სხივის ინტენსივობა

I_t – სუსპენზიაში გასული სხივის ინტენსივობა

ℓ – ფენის სისქე

r – ნაწილაკების საშუალო ზომა

λ – დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე

K_1 – პროპორციულობის კოეფიციენტი, რომელიც დამოკიდებულია სუსპენზიის ბუნებაზე და გაზომვის მეთოდზე

α – მუდმივა, დამოკიდებული მხოლოდ გაზომვის მეთოდზე.

მიღებული განტოლება გამოიყენება მხოლოდ განსაზღვრული ხსნარებისათვის ტურბიდიმეტრული განსაზღვრისას K , r , α და λ – მუდმივი სიდიდეებია, ამიტომ

$$A = K\ell C$$

ეს განტოლება ანალოგიურია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის განტოლების, სადაც K არის სუსპენზიის სიმღვრივის კოეფიციენტი.

**პირობები, რომელიც უნდა იქნეს დაცული
ტურბიდიმეტრული და ნეფელომეტრული
განსაზღვრების დროს**

1. ტურბიდიმეტრული მეთოდით განსაზღვრას საფუძვლად უდევს დალექვის რეაქცია. რაც უფრო ძნელად ხსნადია ნივთიერება, მით უფრო მგრძობიარეა მეთოდი. ზოგჯერ მგრძობიარობის გაზრდის მიზნით სუსპენზიას დეზულობენ ორგანული გამსხნელების არეში, მაგალითად აცეტონის, ეთანოლის ხსნარების გამოყენებით. რაც უფრო იზრდება ეთანოლის კონცენტრაცია, მით სუსპენზიის ოპტიკური სიმკვრივე იზრდება განსაზღვრულ ზღვარამდე, შემდეგ კი კლებულობს.

2. რელების განტოლების მიხედვით გაფანტული სხივის ინტენსივობა იმავე მოცულობაში ნაწილაკების ზომის გაზრდით იზრდება. ამიტომ განსაზღვრის დროს სუსპენზიის მიღება უნდა წარმოებდეს მკაცრად სტაბილურ პირობებში, რათა დაცული იყოს თანაფარდობა C და V -ს შორის. კოაგულაციის აღმოსაფხვრელად ხშირად უმატებენ ქულატინს, კრახმალს და სხვ.

3. რელების განტოლებიდან სიდიდე $\frac{1}{\lambda^4}$ გვიჩვენებს, რომ გაფანტული სხივის ინტენსივობა ტალღის სიგრძის შემცირებით სწრაფად იზრდება. ამიტომ ტურბიდიმეტრულ გან-

საზღვრას აწარმოებენ ულტრაიისფერ უბანში. ნაკლები ტალღის სიგრძისას უკვე მორეაგირე ნივთიერება იწყებს შთანთქმას.

4. ტურბიდიმეტრიული განსაზღვრის დროს შეცდომის წყაროა სუსპენზიის ოპტიკურად უმდგრადობა დროში, არ უნდა ხდებოდეს დაყოვნებისას ნალექის გამოყოფა. ამიტომ ოპტიკური სიმკვრივე უნდა გაიზომოს ფიქსირებულ დროში, მაგალითად, 10 წუთის შემდეგ. უფრო ხელსაყრელია სარეაქციო არეში ბლანტი ორგანული ნივთიერებების შეყვანა, როგორცაა გუმიარაბიკი, გლიცერინი, ეთილენგლუკოლი და სხვ. რომლებსაც აქვს მაღალი სიბლანტე.

5. სუსპენზიის ფორმირებას განაპირობებს აგრეთვე წყალბად-იონჯის კონცენტრაცია – pH. სუსტ მჟავა გარემოში სუსპენზია სტაბილურია. ყველა რეაქციას აქვს თავისი pH, რომელიც უნდა იქნეს დაცული. ასევე საჭიროა ტემპერატურა იყოს სტაბილური.

6. მნიშვნელოვანია ხსნარის იონური ძალის გავლენა – გარეშე ელექტროლიტების თანაობა. ამიტომ საჭიროა როგორც საკვლევე, ისე სტანდარტულ ხსნარებში იონური ძალა იყოს ერთნაირი.

7. რეაგენტების დამატების თანმიმდევრობა და სიჩქარე. სარეაქციო არე მზადდება წინასწარ და შემდეგ ემატება დამლექავი. მაგალითად, $BaSO_4$ -ის დალექვისას ერთ შემთხვევაში - $(SO_4^{2-} + \text{ეთანოლი}) + Ba^{2+}$ და მეორე შემთხვევაში - $SO_4^{2-} + (Ba^{2+} + \text{ეთანოლი})$.

თუ ზემოთ ჩამოთვლილი პირობები არ იქნება დაცული, შედეგები იქნება არასწორი. ტურბიდიმეტრიული და ნეფელომეტრიული მეთოდების დადებითი მხარეა მაღალი მგრძობიარობა, გამოიყენება ძლიერ განზავებული სუსპენზიებისას, რომელიც შეიცავს არაუმეტეს 100 მგ/ლ მყარ ნივთიერებას. იგი სიზუსტით ჩამორჩება ფოტოკოლორიმეტრიას, მას მიმართავენ მაშინ, როდესაც საჭიროა

მცირე რაოდენობის ე. წ. არაქრომოფორული იონების განსაზღვრა, რომლებიც არ იძლევიან, ან ძნელად იძლევიან შეფერილ ნაერთებს. ამ შემთხვევაში იგი შეუცვლელია.

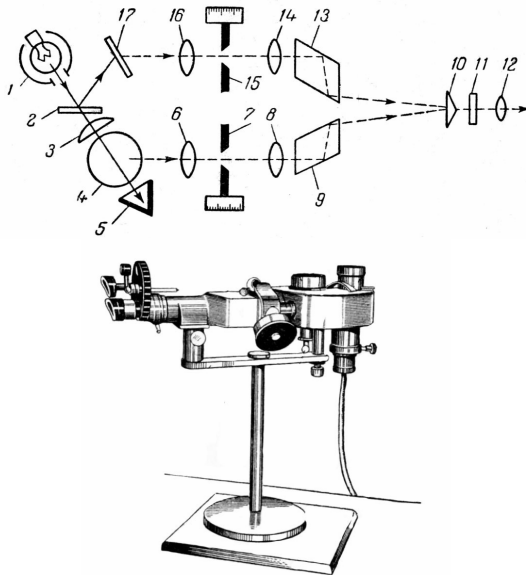
განსაზღვრისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფოტოკოლორიმეტრი და ნეფელომეტრი.

გამოყენებული აპარატურა

ნეფელომეტრიულ განსაზღვრას აწარმოებენ ხელსაწყოში – ნეფელომეტრ HFM, რომელიც კონსტრუქციით ფოტომეტრის ანალოგიურია. იგი შეიცავს მოწყობილობას, რომელშიც გაბნეულ სხივზე დაკვირვება ხდება დაცემული სხივის მიმართ 90° -ით.

ხელსაწყოს ოპტიკური სქემა მოცემულია ნახ. 14. სინათლე ვარვარიდან (1) გაივლის გამჭვირვალე ფირფიტას (2), კონდენსორს (3) და ხვდება კიუვეტაში (4) საკვლევი ხსნარით. კიუვეტაში გამავალი სხივის ჩაქრობა ხდება სინათლის დამჭერთ (5). სუსპენზიის ნაწილაკების მიერ გაფანტული სინათლის ნაწილი გაივლის ლინზას (9), ხვდება ფოტომეტრულ თავში და ანათებს ოკულარის ერთ ნახევარს. სინათლის ნაკადის მეორე ნაწილი აირეკლება მინის ფირფიტიდან (2) და ხვდება გაბნევეზე (17).

ამ უკანასკნელიდან გაბნეული სხივი ლინზის (13) საშუალებით ხვდება ფოტომეტრულ თავში და იწვევს ოკულარის მეორე ნახევრის მხედველობის არეში ნათებას, გაივლის გამზომ დიაფრაგმებს (7) და (15), რომელიც დაკავშირებულია დოლთან. ორივე სინათლის ნაკადი ობიექტივით (8) და (14), პრიზმებით (10) და (11) მიაღწევს ოკულარს 12 და ხვდება დამკვირვებლის თვალში, რომელშიც მხედველობის არე გაყოფილია ვერტიკალური ხაზით.



ნახ. 14. ნეფელომეტრ HPM-ის ოპტიკური სქემა

- 1 – ნათურა; 2 – მინის ფირფიტა; 3 – კონდენსორი; 4 – კიუვეტა;
 5 – სინათლის დამჭერი; 6, 16 – ლინზები; 7, 15 – გამზომი
 დიაფრაგმები; 8, 14 – ობიექტივები; 9, 13 – რომბიული პრიზმები;
 10 – ბიპრიზმა; 11 – შუქფილტრი; 12 – ოკულარი; 17 – გამზნევი.

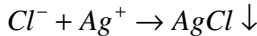
გამზომ დოღზე ორი სკალაა: ერთი შუქგამტარობის (შავი), მეორე ოპტიკური სიმკვრივის (წითელი), განსაზღვრისას სინათლის ნაკადს უყენებენ ექვსი შუქფილტრიდან ერთერთს (11), შუქფილტრების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილებში.

კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რისთვისაც სტანდარტული ხსნარებით ამზადებენ ცნობილი კონცენტრაციის სუსპენზიებს, განსაზღვრას იწყებენ მაქსიმალური შემცველობის ხსნარებით, შემდეგ კი კონცენტრაციის შემცირების თანმიმდევრობით. საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას პოულობენ გრაფიკის საშუალებით.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ხსნარში ქლორიდების განსაზღვრა ტურბიდიმეტრული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ქლორიდ-იონის აზოტმჟავა გარემოში ($\text{pH} < 1$) AgNO_3 -თან ურთიერთქმედებისას მცირედ-დისპერსული სისტემის წარმოქმნაზე:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. KCl -ის 0,1მგ/მლ ხსნარი (ძირითადი ხსნარი)
სამუშაო ხსნარი კონცენტრაციით 0,01 მგ/მლ მზადდება ძირითადი ხსნარის 10-ჯერ განზავებით.
2. HNO_3 -ის 25% ხსნარი.
3. AgNO_3 0,1 M ხსნარი.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

100 მლ-იან საზომ კოლბებში შეყავთ 2; 5; 10; 15; 20 მლ კალიუმის ქლორიდის სამუშაო ხსნარი, რომელიც შეესაბამება 0,02; 0,05; 0,01; 0,15 და 0,2 მგ ქლორიდ-იონს. თითოეულ კოლბაში უმატებენ 2 მლ HNO_3 , 80 მლ-მდე გამოხდილ წყალს, 1 მლ AgNO_3 , მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით, კარგად შეანჯღრევენ და ტოვებენ ბნელ ადგილას 20 წუთის განმავლობაში.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე ФЭК-56 კიუვეტაში, რომლის სამუშაო სიგრძეა 50 მმ ლურჯი შუქფილტრის გამოყენებით შესაღარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივს, გარდა ქლორიდისა.

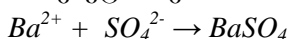
მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ოპტიკური სიმკვრივე (D) – კონცენტრაცია (C).

ანალიზის მსვლელობა

100 მლ საზომ კოლბაში ათავსებენ საანალიზო ხსნარს და ამზადებენ სუსპენზიას, როგორც ზემოთ იყო აღწერილი მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას, ზომავენ ოპტიკური სიმკვრივეს 3-ჯერ და საშუალო მნიშვნელობის მიხედვით მაგრადუირებელ გრაფიკზე პოულობენ Cl^- - იონების კონცენტრაციას საკვლევე ხსნარში.

სამუშაო 2. სულფატ-იონების ნეფელომეტრული განსაზღვრა

მეთოდი დამყარებულია სულფატ-იონების ბარიუმის იონებთან ურთიერთქმედებისას ძნელადხსნადი ბარიუმის სულფატის წარმოქმნის რეაქციაზე:



განზავებულ ხსნარებში ნალექის გამოყოფა ნელა მიმდინარეობს და წარმოიქმნება დროში საკმაოდ მდგრადი სუსპენზია. სუსპენზიას სტაბილიზაციისთვის უმატებენ ქელატინს ან სახამებელს.

ბარიუმის სულფატის სუსპენზიის ფოტომეტრირებისთვის შეიძლება შეიქმნას ისეთი პირობები, რომლის დროსაც სუსპენზიის ოპტიკური სიმკვრივე კონცენტრაციის პროპორციულია:

$$D = KC$$

$BaSO_4$ -ის სუსპენზიის ფოტომეტრირება ხდება ლურჯი-იისფერი შუქფილტრის გამოყენებით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კალციუმის სულფატის სტანდარტული ხსნარი. 1 გ უწყლო კალციუმის სულფატს ხსნიან წყალში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭკმდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 0,001 გ CaSO_4 .

2. ბარიუმის ქლორიდის 5%-ნი ხსნარი.

3. ქულატინი 2,5% ხსნარი ან 0,05%-ნი სახამებლის ხსნარი.

4. მარილმჟავა (1:2)

5. უნივერსალური ინდიკატორი

6. ნეფელომეტრი.

ანალიზის მსვლელობა

100 მლ რამოდენიმე ჭიქაში ათავსებენ სტანდარტულ ხსნარს 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 მლ და 25 მლ საანალიზო ხსნარს, შეამჟავებენ მარილმჟავით (1:2). უნივერსალური ინდიკატორის თანაობისას pH 3-მდე, უმატებენ 2 მლ დამცავ კოლოიდს (სახამებელს ან ქულატინს) და კარგად შეანჯღრევენ. შემდეგ უმატებენ 5 მლ 5%-იან BaCl_2 ხსნარს განუწყვეტელი მორევისას. სუსპენზიას ათავსებენ ნეფელომეტრის კიუვეტში და ზომავენ გაბნეული სხივის ინტენსივობას. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრად უირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C, რის მიხედვით პოულობენ CaSO_4 -ის შემცველობას საანალიზო ხსნარში.

თაზო IV

ლუმინესცენტური ანალიზი

ცნობილია, რომ ნივთიერებების ატომები ან მოლეკულები სინათლის ენერგიით დასხივებისას გადადიან აგზნებულ მდგომარეობაში, რის შემდეგ ხდება მათი განმუხტვა და ჭარბი ენერგია შეიძლება მოხმარდეს ელექტრონის მოწყვეტას, ნივთიერების იონიზაციას, ფოტოქიმიურ რეაქციას, გაცხელებისას ჭარბი ენერგიის გარდაქმნა სითბურ ენერგიად, გამოყოფა სინათლის სახით და სხვ.

ზოგიერთ ნივთიერებას გაცხელების გარეშე ოთახის ტემპრატურის დროს ახასიათებს ნათება. მას "ცივი ნათება", ან ლუმინესცენცია ეწოდება. ლუმინესცენტურ ნათებას იწვევს მაღალი ენერგიის ელექტრომაგნიტური ტალღები, კერძოდ, კათოდური ულტრაიისფერი სხივები, რომლის ტალღის სიგრძეა 500 ნმ-მდე.

აგზნების წყაროდ ელექტრომაგნიტური ტალღების გარდა შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ქიმიური რეაქცია. მაშინ მას ფოტოლუმინესცენცია, ან ფლუორესცენცია ეწოდება.

ენერგიის ნაწილის გამოყოფა ფოტონების სახით არის ქემილუმინესცენცია. ყველა ლუმინესცენტურ ნივთიერებებს ლუმინოფორები ეწოდება. ლუმინესცენცია ძირითადად ახასიათებს ორგანულ ნაერთებს. ამიტომ არაორგანული ნივთიერებების ანალიზში იყენებენ ლუმინესცენტურ ორგანულ ანალიზურ რეაგენტებს, რომლებიც ლითონის იონებთან განიცდიან ლუმინესცენციას. რაც მეტად შთანთქავს ორგანული ნაერთი სპექტრის ულტრაიისფერ უბანში, მით მეტია მისი ლუმინესცენცია. ამ პირობას აკმაყოფილებს ალიფატური ნაჯერი ციკლური ნაერთები და ნაკლებად ხასიათდებიან არომატული ნაერთები.

მთელ რიგ ნივთიერებებს გააჩნია საკუთარი ლუმინესცენციის უნარი, მაგალითად, კოდენის ყვითელი, ნიკოტინის ლურჯი-იისფერი, რაც ფართოდ გამოიყენება მათი იდენტიფიკაციისათვის.

ლუმინესცენციის ენერგეტიკული, ქვანტური მახასიათებლები და კავშირი მათ შორის

ლუმინესცენცურ ანალიზში მნიშვნელოვან კანონზომიერებას წარმოადგენს ალგზნების ენერგიის დამოკიდებულება ლუმინესცენციის ინტენსივობასთან. მას ენერგეტიკული გამოსავალი ეწოდება და აღინიშნება $B_{\text{ჟ}}$. იგი წარმოადგენს ნივთიერების ლუმინესცენციის დროს გამოსხივებული ენერგიის E_L ფარდობას შთანთქმული ალგზნების ენერგიასთან E_B :

$$B_{\text{ჟ}} = \frac{E_L}{E_B}$$

ან ქვანტური გამოსავალი B_K , რომელიც არის ლუმინესცენციის დროს გამოსხივებული კვანტის N_L ფარდობა შთანთქმული კვანტის N_B რაოდენობასთან:

$$B_K = \frac{N_L}{N_B}$$

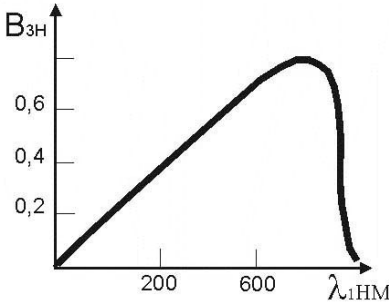
რადგან კვანტის ენერგია პროპორციულია სიხშირის ν , ან უკუპროპორციულია ტალღის სიგრძის λ ,

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

სადაც h – პლანკის მუდმივაა, c – სინათლის სიჩქარე, მაშინ დამოკიდებულება ენერგეტიკულ გამოსავალსა $B_{\text{ჟ}}$ და ქვანტურ გამოსავალს B_K შორის, გამოისახება ფორმულით:

$$B_{\text{ჟ}} = \frac{E_L}{E_B} = \frac{h\nu N_L}{h\nu N_B} = \frac{\nu_L}{\nu_B} \cdot B_K = \frac{\lambda_B}{\lambda_L} \cdot B_K$$

ამ დამოკიდებულებას დიდი მნიშვნელობა აქვს ლუმინესცენტულ ანალიზში. რაც მეტია ლუმინესცენციის გამოსავალი, მით მეტია ანალიზური რეაქციის მგრძობიარობა. გრაფიკული დამოკიდებულება ლუმინესცენციის ენერგეტიკულ გამოსავალსა და ტალღის სიგრძეს შორის მოცემულია ნახ. 15.



ნახ. 15 ლუმინესცენციის ენერგეტიკული გამოსავლის დამოკიდებულება ტალღის სიგრძეზე.

მცირდება – მონაკვეთი II და თანდათან ქრება. ამ მოვლენას ჩაქრობა ეწოდება.

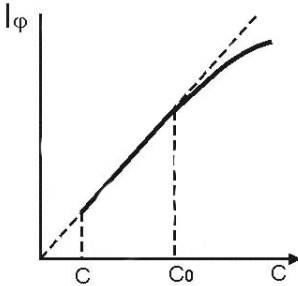
ჩაქრობის მიზეზია გამოსხივებული ენერგიის შთანთქმისაკვლევი ნივთიერების მიერ. არჩევენ ჩაქრობის შემდეგ სახეებს: კონცენტრაციული ჩაქრობა, ტემპერატურული ჩაქრობა და ჩაქრობა გარეშე მინარევებით.

კონცენტრაციული ჩაქრობა

ლუმინესცენციის გამოსავალი ლუმინესცენტირებული ნივთიერების კონცენტრაციის პროპორციულია, რაც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს რაოდენობრივი ლუმინესცენტური ანალიზისათვის:

$$I_L = KC$$

სადაც K პროპორციულობის კოეფიციენტია.



ნახ. 16. ლუმინესცენციის ინტენსივობის დამოკიდებულება კონცენტრაციასთან

სპეციფიკურია და მის ზემოთ ნათება აღარ სწარმოებს. ხაზოვანი დამოკიდებულება I_L და C -ს შორის ირღვევა.

უმეტესი ნივთიერებების კონცენტრაციული ბარიერი მდებარეობს 10^{-4} – 10^{-3} – საზღვრებში.

ტემპერატურული ჩაქრობა

ლუმინესცენციის გამოსავალზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ტემპერატურა. ტემპერატურის გაზრდა იწვევს ლუმინესცენციის ინტენსივობის შემცირებას, რადგან ამ დროს გამსხნელის სიბლანტე მცირდება, მოლეკულების რხევითი ენერგია იზრდება, რაც გამოიწვევს შიდა მოლეკულური კავშირების შესუსტებას და მოლეკულების გადასვლა ნორმალურ მდგომარეობაში ხორციელდება ენერგიის გამოსხივების გარეშე.

ზოგიერთი ორგანული ნივთიერებები ოთახის ტემპერატურაზე არ განიცდიან ლუმინესცენციას. ამიტომ მიმარ-

თავენ გაყინვის მეთოდს და განსაზღვრას აწარმოებენ -100° -ის დროს.

ლუმინესცენციის ჩაქრობა გარეშე მინარევებით

ლუმინესცენტურ ხსნარებზე ზოგიერთი ნივთიერებების დამატებისას ადგილი აქვს ლუმინესცენციის ჩაქრობას. ასეთ ნივთიერებებს ჩამქრობები ეწოდება. ლუმინოფორების ჩამქრობებთან ურთიერთქმედებისას ჩაქრობა განპირობებულია ახალი (არალუმინესცენტირებული) პროდუქტების წარმოქმნით და აგზნებული მოლეკულები ენერგიას გადასცემენ ჩამქრობის მოლეკულებს. ჩაქრობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული გამსხნელზე. აქტიური ჩამქრობებია მუანგავი იონები ან ნივთიერებები, რომლებიც ადვილად გასცემენ ელექტრონებს. მაგალითად, ელემენტარული იოდი, Fe^{3+} -ის იონები, Cu^{2+} , Ag^{+} და სხვ.

ლუმინესცენტური გამოსხივების ინტენსივობაზე გავლენას ახდენს გასხნილი გაზები. ჟანგბადის ჩამქრობი მოქმედება ძლიერ მქდავნდება არომატიული ნაერთების მიმართ. ჩამქრობი ძალით ჟანგბადს უტოლდება აზოტის ჟანგი. აზოტი, არგონი, ნეონი და სხვა გაზები არ ახდენენ გავლენას ლუმინესცენციაზე, პირიქით, აფერხებენ ენერგიის არასასურველ გადასვლას სითბურ ენერგიაში.

თვისებითი და რაოდენობითი ლუმინესცენტური ანალიზი

მთელ რიგ არაორგანულ და ორგანულ ნივთიერებებს ახასიათებს საკუთარი ლუმინესცენცია. მაგალითად, ტალიუმს (I), კალას (II), ტყვიას (II), ბისმუტს (III) ორგანული ნივთიერებებიდან: ვაზელინის ზეთს (იასამნისფერი), ფიჭვის ზეთს (მწვანე), პარაფინს (ციხფერი) და სხვ.

საკუთარი ლუმინესცენცია შეიძლება გამოყენებულ იქნეს თვისებითი ანალიზისათვის, ასევე არაორგანული ნივთიერებების ორგანულ რეაგენტებთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები, რის შედეგად წარმოიქმნება ლუმინესცენცია. მაგალითად, ბერილიუმში მორინთან წარმოქმნის კომპლექსს, რომელიც ლუმინესცენტირებს მწვანე ფრად, ნატრიუმ-თუთია-ურანილაცეტატი - მომწვანო-მოყვითალო ფრად. ასეთი მაგალითები შეიძლება მოვიყვანოთ მრავალი.

ზოგიერთ არალუმინესცენტურ კრისტალებში სხვა ელემენტის მინარევების (აქტივატორების) შეყვანით ისინი გამოავლენენ დამახასიათებელ ლუმინესცენციას. ასეთ ნივთიერებებს კრისტალოფოსფორები ეწოდება. კრისტალოფოსფორების ლუმინესცენციის ინტენსივობის მიხედვით საზღვრავენ ელემენტ-მინარევს. მაგალითად, კალციუმის ქანგზე მომზადებული კრისტალოფოსფორით შეიძლება განისაზღვროს სელენის და ტელურის მინარევები წითელი ფერის ლუმინესცენციით, ტალიუმი (I) - მოწითალო-მომწვანო, ბისმუტი (III) - მოლურჯო-იისფრად საკმაოდ დაბალი აღმოსაჩენი მინიმუმით.

მთელ რიგ შემთხვევებში საკმარისია ლუმინესცენციაზე ვიზუალურად დაკვირვება. საკვლევი ხსნარის გამოსხივების ინტენსივობას ადარებენ სტანდარტული ხსნარების სკალას და საანალიზო ნივთიერების შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$x = \frac{C \cdot 10^{-4} V_1}{q \cdot V_2}$$

სადაც C არის კონცენტრაცია; q - საანალიზო ნივთიერების წონა; V_1 - ხსნარის მოცულობა, რომელშიაც გახსნილია საანალიზო ნივთიერება; V_2 - ანალიზისათვის აღებული ხსნარის ალიკვოტური ნაწილი.

რაოდენობრივ განსაზღვრას აწარმოებენ მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებით ან დანამატების მეთოდით,

რისთვისაც ზომავენ მთელი რიგი სტანდარტული ხსნარების ლუმინესცენციას და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ინტენსივობა I_L – კონცენტრაცია C . დამოკიდებულება სწორხაზოვანია. ანალოგიურად აწარმოებენ საკვლევი ხსნარის ლუმინესცენციას და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ C_x -ს.

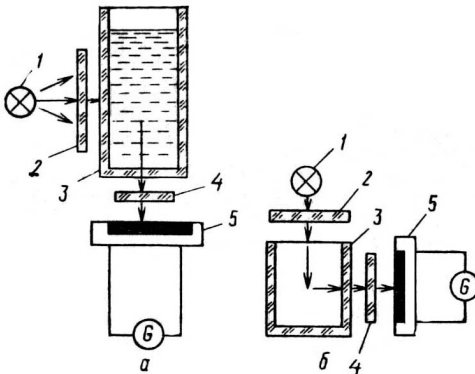
მაგრადუირებელ გრაფიკს იყენებენ მაშინ, როდესაც საკვლევი ხსნარში მაღალი კონცენტრაციების ან მინარევების შემცველობისას არა აქვს ადგილი ჩაქრობას. იმ შემთხვევაში, თუ საანალიზო ხსნარი შეიცავს ლუმინესცენციის ჩამქრობ მინარევებს, სარგებლობენ დანამატების მეთოდით, რისთვისაც საანალიზო ხსნარს ყოფენ ორ ტოლ ნაწილად და ათავსებენ კოლბებში. ერთ-ერთ მათგანს უმატებენ განსასაზღვრავი მინარევის გარკვეულ რაოდენობას. მესამე კოლბაში ათავსებენ ნულოვან ხსნარს. სამივე კოლბას უმატებენ სათანადო რაოდენობის რეაგენტს, შეანჯღრევენ, დატოვებენ მცირე დროის განმავლობაში ლუმინესცენტური კომპლექსის წარმოქმნისათვის, რის შემდეგ ზომავენ სამივე ხსნარის ლუმინესცენტური გამოსხივების ინტენსივობას. მინარევის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$x = \frac{\Delta C(I_x - I_0) \cdot V_1 \cdot 10^{-4}}{(I_{\Delta C} - I_x) \cdot V_2 \cdot q}$$

სადაც I_x არის საანალიზო ხსნარის ლუმინესცენციის ინტენსივობა, $I_{\Delta C}$ – საანალიზო ხსნარის ლუმინესცენციის ინტენსივობის დანამატი, I_0 – ნულოვანი (შესადარებელი) ხსნარის ლუმინესცენცია, ΔC – დანამატის კონცენტრაცია, V_1 – საანალიზო ხსნარის მოცულობა, V_2 – საანალიზოდ აღებული ხსნარის ალიკვოტური ნაწილი.

გამოყენებული აპარატურა

ლუმინესცენციის ინტენსივობის გასაზომად გამოყენებულია ფოტოელექტრული ფლუორომეტრები, რომლის სქემა მოცემულია ნახ. 17. ელექტრომაგნიტური ტალღები გამოსხივების წყაროდან (1), გაივლის პირველად შუქფილტრს (2), რომელიც ატარებს მხოლოდ ულტრაიისფერ სხივებს და აკავებს სპექტრის ხილული უბნის სხივებს, ხვდება კიუვეტაში საანალიზო ხსნარით (3), წარმოქმნილი ლუმინესცენციის გამოსხივება I_L მეორადი შუქფილტრით (4), რომელიც ატარებს გარკვეული ტალღის სიგრძის სხივებს, ხვდება ფოტოელემენტზე, ან ფოტომამრავლზე (5), სადაც იგი გარდაიქმნება ლუმინესცენციის ინტენსივობის პროპორციულ ელექტრულ სიგნალად, რომელიც ძლიერდება გამაძლიერებლით და იზომება მიკროამპერმეტრით (6).



ნახ. 17. ფლუორომეტრის სქემა

- 1 - გამოსხივების წყარო;
- 2, 4 - შუქფილტრები; 3. კიუვეტა ხსნარით;
- 5-ფოტო-ელემენტი;
- 6 - მილიამპერმეტრი

ლის წყაროსთან 90° -ით. მაგრადუირებელი გრაფიკის სწორ-

ფლუორომეტრის სქემის თავისებურებას წარმოადგენს სინათლის წყაროს და სინათლის მიმღების ურთიერთგანლაგება, კერძოდ, იმისათვის, რომ გამოირიცხოს იმ სხივების გავლენა, რომლებიც არ შთაინთქმება ფილტრის მიერ, ფლუორესცენციის გამოსხივების მიმღებს ათავსებენ სინათ-

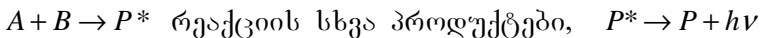
ხაზოვანი ნაწილის გამოყენებისას განმეორადობა შეადგენს 5%.

მეთოდი გამოიყენება მცირე შემცველობის ორგანული ნაერთების განსაზღვრისათვის. ლუმინესცენტური მეთოდი პრინციპულად არ განსხვავდება ფოტომეტრიისაგან და არის ოპტიკური მეთოდების სახესხვაობა, მაგრამ აქვს თავისი დამახასიათებელი თავისებურება. ლიმინესცენტური რეაქციების მთავარი მოთხოვნებიაა შთანთქმული ენერჯის საკმარის სრულად გარდაქმნა ლუმინესცენტურ გამოსხივებად. მეთოდის მაღალი მგრძობიარობა მოითხოვს მაღალი კვალიფიკაციის რეაქტივების გამოყენებას (ოყ და ყყ), რომლებსაც ინახავენ პოლიეთილენის ან კვარცის ჭურჭელში. წყალი გამოიყენება ორჯერ გამოხდილი და სასურველია ახლად მომზადებული. განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა ჭურჭლის სისუფთავს.

ქემილუმინესცენტური ანალიზი

მთელ რიგ ეგზოთერმულ რეაქციებში თავისუფალი ენერჯია გამოიყოფა სითბოს სახით, მაგრამ ზოგიერთ რეაქციებში ენერჯის ნაწილი გამოიყოფა სინათლის სახით, რასაც ქემილუმინესცენცია ეწოდება. ქემილუმინესცენციის მოვლენა დიდი ხანია ცნობილია, იგი შეიმჩნევა ცოცხალ ორგანიზმებში (ციცინათელა, ფუტუროები, ზღვის მიკროორგანიზმები). ნათება მათში გამოწვეულია ორგანიზმის მიერ გამოიმუშავებული ფერმენტული ნივთიერებების ჟანგბადით დაჟანგვის შედეგად.

ქემილუმინესცენციას ადგილი აქვს იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარში მიმდინარეობს ეგზოთერმული აქტი, რომლის ენერჯია მეტია 170 კკალ/ვოლზე. სქემატურად ქემილუმინესცენციის რეაქცია შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ:



ქემილუმინესცენციის ინტენსივობა I ქემილუმინესცენტური რეაქციის სინქარის პროპორციულია:

$$I = \eta V$$

ან

$$\frac{d \sum (h\nu)}{dt} = 6,02 \cdot 10^{23} \eta \frac{dC}{dt}$$

სადაც C არის გამომსხივებლის კონცენტრაცია, მოლი;

t – დრო, სეკ.

პროპორციულობის კოეფიციენტი η არის ქემილუმინესცენტური რეაქციის ქვანტური გამოსავალი:

$$\eta = \frac{N_1}{N_{\text{საერთო}}}$$

სადაც N_1 არის ლუმინესცინტირებული მოლეკულების რიცხვი; $N_{\text{საერთო}}$ – გამოსხივებული მოლეკულების რიცხვი.

η -ს მაქსიმალური მნიშვნელობა ზოგიერთ ბიოქიმიურ რეაქციებში შეიძლება იყოს ერთის ტოლი, ხოლო დანარჩენ ქემილუმინესცენტურ რეაქციებში კვანტური გამოსავალი იშვიათად აღწევს რამდენიმე პროცენტს.

ქემილუმინესცენცია გამოიყენება ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების კინეტიკური მახასიათებლების მისაღებად, კომპლექს-ნაერთების შესასწავლად, განსაკუთრებით გაზისებურ რეაქციებში აღზნებული მოლეკულების შესასწავლად და სხვ.

ანალიზურ ქიმიაში ქემილუმინესცენციის რეაქციები გამოყენებულია:

1. ექვივალენტური წერტილის დასადგენად შეფერილი და შემღვრეული ხსნარების ტიტრისას.
2. ქემილუმინესცენციის რეაქციის ძირითადი კომპონენტების განსაზღვრისას.
3. ორგანული ნივთიერებების და მიკრორაოდენობის იონების განსაზღვრა, რომლებიც წარმოადგენენ ქემილუმინესცენციის რეაქციის კატალიზატორებს, ან ინჰიბიტორებს.

ქემილუმინესცენციის გამოსხივების ინტენსივობას ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრით, ფოტომამრავლით, ან ფოტოელემენტის საშუალებით.

ქემილუმინესცენტურ ანალიზში არ არის საჭირო აღზნების წყაროს გამოყენება. ამიტომ მისი აპარატურა მარტივია ლუმინესცენტურ ანალიზთან შედარებით. ასევე ნაკლებია ფონის გავლენა.

სხვადასხვა ქემილუმინესცენციის სისტემების ექსპერიმენტულად შესწავლით შესაძლებელია განისაზღვროს რეაქციის ოპტიმალური პირობები, მოინახოს არე, სადაც არსებობს სწორხაზოვანი დამოკიდებულება განსასაზღვრავ ნივთიერების კონცენტრაციასა და ნათების მაქსიმალურ ინტენსივობას შორის, ან განსაზღვრულ დროში ნათების ინტენსივობასთან, ან განსაზღვრულ დროში გამოყოფილ ქიმიურ ნათებას შორის.

კარგად შესწავლილი და გამოყენებული ქემილუმინესცენტური რეაგენტებია: ლუმინოლი, ლუციგენინი, სილოქსენი.

ლუმინოლი ტუტე გარემოში წყალბადის ზეჟანგთან ($\text{pH} > 8,5$), ქლორის მჟავასთან, ქლორიან, ბრომიან და იოდთან წყალთან, წარმოქმნის ცისფერ ნათებას, რომელიც გამოიყენება მიკრორაოდენობის კობალტის, სპილენძის, რკინის, ცირკონიუმის, ტიტანის და სხვ. განსაზღვრისათვის აღმოსაჩენი მინიმუმით 10^{-9} – 10^{-8} გრ/მლ.

ლუციგენინი წყალბადის ზეჟანგთან, აღმდგენელებთან ($\text{pH} > 9$) ჟანგბადის თანაობისას იძლევა ცისფერ ნათებას, რომელიც გამოიყენება ტყვიის, ბისმუტის, სპილენძის, კობალტის და სხვ. განსაზღვრისათვის, აღმოსაჩენი მინიმუმით 10^{-9} – 10^{-7} გრ/მლ, ასევე სხვადასხვა აღმდგენელების განსაზღვრისათვის, და როგორც ინდიკატორი - ტიტრიმეტრულ ანალიზში.

სილოქსენი მჟავა გარემოში ($\text{pH} < 5$) დამჟანგველების მოქმედებით იძლევა ვარდისფერ ნათებას. გამოიყენება ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებში როგორც ინდიკატორი, მიკრო-რაოდენობის ცერიუმის, ვანადიუმის, ოქროს, მანგანუმის და სხვ. განსაზღვრისათვის.

ქემილუმინესცენტური მეთოდის უპირატესობაა დაბალი აღმოსაჩენი მინიმუმი, 10^{-10} – 10^{-4} გრ/მლ, საკმაო განსაზღვრის სიზუსტე, ექსპრესულობა, აპარატურის სიმარტივე, ნაკლია რეაქციის მცირე ხელექტიურობა.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ბორის შემცველობის განსაზღვრა ლუმინესცენტური მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ბორის ბენზონთან ლუმინესცენტირებადი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე. რეაქციის ჩატარებისას ტუტე-სპირტიან წყალხსნარის გარემოში წარმოქმნილი კომპლექსის ნათება არის ღია-ცისფერი, გამოსხივების მაქსიმუმით $\sim 480\text{ნმ}$.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ბორის სტანდარტული ხსნარი 20მგ/მლ .
 1000მლ საზომ კოლბაში ხსნიან $0,112\text{გ}$ H_3BO_3 და მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე 2% -ნი Na_2CO_3 -ის ხსნარით.
2. ეთილის სპირიტი, 95% -ნი.
3. ბუფერული ხსნარი $\text{pH} = 12,8$
 450გ $0,4\%$ -იან NaOH -ში ხსნიან $0,375\text{გ}$ ეთილენგლიკოლს, $0,3\text{გ}$ NaCl , $0,5\text{გ}$ NH_4F . ხსნარი გადააქეთ 500მლ საზომ

კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

4. ბენზონინი, 0,5%-იანი ხსნარი 95% ეთანოლის ხსნარში.

5. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

6. შუქფილტრები: პირველადი ФК-1, მეორადი В2-2.

ანალიზის მსვლელობა

ხელსაწყოს სამ სინჯარებში, რომელიც თან ახლავს ხელსაწყოს, ათავსებენ 0,2; 0,5; და 1,0მლ ბორის სტანდარტულ ხსნარს, უმატებენ 4მლ ეთილის სპირტს, 0,5მლ ბენზონინის ხსნარს და მიჰყავთ მოცულობა ნმლ-მდე გამოხდილი წყლით. ანალოგიურად ამზადებენ საკონტროლო ხსნარს. რეაგენტების შერევის 5 წუთის შემდეგ ზომავენ ფლუორესტენციას და მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რის შემდეგ საზღვრავენ ბორის შემცველობის საკონტროლო ამოცანაში.

სამუშაო 2. ალუმინის განსაზღვრა 2-ოქსი = 3 – ნაფტიონის მჟავასთან კომპლექსის ნათების მიხედვით

ალუმინის იონები 2-ოქსი-3-ნაფტიონის მჟავასთან ხსნარში წარმოქნიან $\text{pH}=3$ დროს კომპლექსს, რომელიც ფლუორესცირებს კაშკაშა-ცისფერ ფერად.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ალუმინის სამუშაო ხსნარი, 5მგ/მლ ალუმინის შემცველობით.

2,3720გ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ გახსნილი 1 ლიტრ ხსნარში.

2. 2-ოქსი-3-ნაფტიონის მჟავას ნატრიუმის მარილი, 10^4 M.

3. აცეტატური ბუფერული ხსნარი $\text{pH}=5,8$.

107,5მლ 1M ძმარმჟავას ხსნარს უმატებენ 100მლ 1M ნატრიუმის ტუტის ხსნარს და ანზავებენ გამოსხილი წყლით ერთ ლიტრამდე.

4. ფლუორომეტრი $\text{ЭФ} - 3 \text{ MA}$.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

6 საზომ კოლბებში პიპეტით ათავსებენ 10მლ საანალიზო ხსნარს, თითოეულ მათგანს უმატებენ 10მლ აცეტატურ ბუფერულ ხსნარს, 10მლ 2-ოქსი-3-ნაფტიონის მჟავას ნატრიუმის მარილს. ბიურეტიდან უმატებენ 0; 2; 5; 10; 15; 20მლ ალუმინის სამუშაო ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შენჯღრევენ. ერთი საათის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ფლუორესტენციას 3-4-ჯერ. პირველად შუქფილტრად გამოყენება B-1 $\lambda = 320 - 390$ ნმ, მეორად შუქფილტრად B-1 $\lambda = 400 - 520$ ნმ. საშუალო ინტენსივობის მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ფლუორესცენციის ინტენსივობა – ალუმინის კონცენტრაცია C_{Al} . ფლუორესცენციის საშუალო მნიშვნელობის და მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ალუმინის კონცენტრაციას, რის შემდეგ ანგარიშობენ ალუმინის შემცველობას საანალიზო ხსნარში.

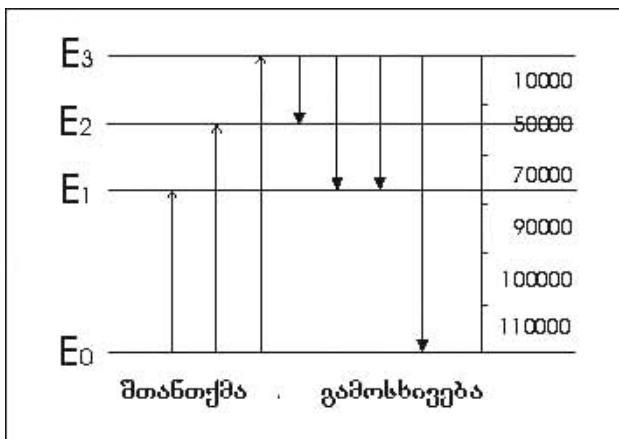
თაზო V

ანალიზის სპექტრული მეთოდი

ანალიზის სპექტრული მეთოდი დამყარებულია შთანთქმის და გამოსხივების სპექტრების შესწავლაზე. იმისდამხედვით, თუ რომელი ოპტიკური სპექტრი გამოიყენება ნივთიერების შემადგენლობის შესასწავლად, იგი იყოფა:

1. აბსორბციული სპექტროსკოპია, რომელიც დამყარებულია ნივთიერების შთანთქმის სპექტრების შესწავლაზე. მას მიეკუთვნება ფოტომეტრია, სპექტროფოტომეტრია.

2. ემისიური სპექტრული ანალიზი, რომელიც დამყარებულია გამოსხივების სპექტრების შესწავლაზე.



ნახ. 18. ატომის ენერგეტიკული დონეების სქემა

ატომს სტაციონალურ მდგომარეობაში გააჩნიათ მინიმალური ენერგია, რომელსაც არც შთანთქავს და არც გამოასხივებს. ატომები და მოლეკულები სინათლის ენერგიის შთანთქმისას გადადიან აგზნებულ მდგომარეობაში, რის შედეგად მინიმალური ენერგიის მქონე სავალენტო

ელექტრონი გადადის უფრო მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე, ე.ი. მან უნდა მიიღოს ენერგია, რომელიც ტოლი იქნება ორ დონეზე ენერგიების სხვაობისა, რომელსაც აგზნების ენერგია ეწოდება (ნახ. 18):

$$\Delta E = E_2 - E_0 = h\nu$$

თუ ჩავსვამთ ν -ს მნიშვნელობას, მივიღებთ

$$\Delta E = E_2 - E_0 = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{აქედან} \quad \lambda = \frac{hc}{E_2 - E_0}$$

ეს არის განტოლება, რომელზეც დამყარებულია ატომურ-ემისიური მეთოდი.

თუ ელექტრონის მიერ შექმნილი ენერგია მეტია ელექტრონსა და ბირთვს შორის ბმის ენერგიაზე, მაშინ ელექტრონი მოწყდება ატომს, ანუ ადგილი ექნება ატომის იონიზაციას.

აგზნებულ და იონიზირებულ მდგომარეობაში ატომს არ შეუძლია დიდხანს დარჩენა (10^{-8} წამი). ატომი, რომელსაც დაკარგული აქვს სავალენტო ელექტრონი, შეხვდება რა თავისუფალ ელექტრონს, შეიერთებს მას და მოხდება მისი ე.წ. რეკომბინაცია, ან შეიძლება სავალენტო ელექტრონი გარკვეულ პირობებში თავისთავად, ან სხვა ელექტრონებთან შეჯახებისას გადავიდეს უფრო დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე, ან დაუბრუნდეს თავის საწყის მდგომარეობას და გამოასხივებს ენერგიას სინათლის კვანტის სახით.

სპექტრებს, რომლებიც მიიღება სხეულის მიერ გამოსხივებული სინათლის დაშლის შედეგად, ემისიური სპექტრი ეწოდება. იგი შეიძლება იყოს უწყვეტი, ხაზოვანი და ზოლოვანი. უწყვეტი სპექტრები ახასიათებს გავარვარებული მყარი და თხევადი სხეულების გამოსხივებას – გაზების გამოსხივება ან ხაზოვან სპექტრებს იძლევა, ან ზოლოვანს, რომელიც უამრავი ახლომდებარე ხაზებისაგან შედგება.

დადგენილია, რომ ხაზოვანი სპექტრები მიიღება ატომთა მიერ გამოსხივებისაგან, ხოლო ზოლოვანი მოლეკულებისაგან.

ენერგიას, რომელიც საჭიროა ელექტრონის მოწყვეტი-სათვის, იონიზაციის პოტენციალი ეწოდება, იზომება ელექტრონ-ვოლტებში. იგი უდრის იმ კინეტიკურ ენერგიას, რომელსაც ფლობს ერთი ელექტრონი ელექტრულ ველში, როდესაც პოტენციალთა სხვაობა უდრის ერთ ვოლტს.

სხვადასხვა ატომები განსხვავდებიან იონიზაციის პოტენციალით. თითოეული ელემენტის სპექტრის სახე დამოკიდებულია ატომების წყაროს ტემპერატურაზე, რომლის შერჩევა ხდება იონიზაციის პოტენციალის და იმ პირობების მიხედვით, რომელიც საჭიროა სინჯის ორთქ-ლად გადაქცევისათვის. ადვილად ატვინებადი ელემენტე-ბისათვის, მაგალითად, ტუტე ლითონები, გამოიყენება შედარებით დაბალი ტემპერატურის მქონე – ალი (2000°C). ძნელად ატვინებადი ელემენტებისათვის. მაგალითად, ინერტული აირები, მეტალოიდები, წყალბადი – მაღალი ტემპერატურის მქონე წყაროები – რკალი, მაღალძაბვიანი ნაპერწკალი (10000-12000°C), რაც იძლევა საშუალებას მივიღოთ ელემენტის სპექტრი მაღალი იონიზაციის პოტენციალით. ამ პირობებში შესაძლებელია ანალიზის ჩატარება საანალიზო ობიექტის დაშლის გარეშე.

ემისიური სპექტრალური ანალიზის მეთოდი შედგება შემდეგი ოპერაციებისაგან: სპექტრის მიღება, სპექტრალური ხაზების ტალღის სიგრძის განსაზღვრა.

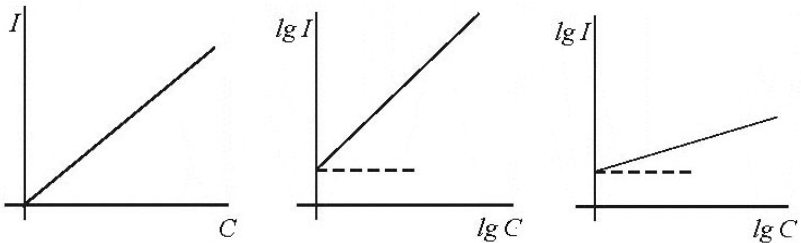
თითოეულ ქიმიურ ელემენტის ატომს ხაზოვან სპექტრ-ში ან სპექტრის გარკვეულ უბანში ახასიათებს გარკვეული ტალღის სიგრძის მქონე ხაზები, ან ხაზების ჯგუფები. ამ ხაზებს ანალიზური ხაზები ეწოდება, რომლის მიხედვით ხდება მყარი და თხევადი ნიმუშების თვისებითი, ნახევრად რაოდენობრივი და რაოდენობითი ანალიზი.

სპექტრის ერთ-ერთ ძირითად მახასიათებელს წარმოადგენს სპექტრალური ხაზის არსებობა სპექტრში, რომელიც განისაზღვრება ტალღის სიგრძით. ამ მონაცემების მიხედვით სპეციალური ცხრილების საშუალებით ადგენენ, თუ რომელ ელემენტს მიეკუთვნება იგი. ე.ი. სახდვრავენ მის თვისობრივ მხარეს.

სპექტრის მეორე მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს სპექტრალური ხაზის ინტენსივობა. ინტენსივობა იზომება ერთეულ ფართზე გათვლილი ენერგიით. არსებობს გარკვეული დამოკიდებულება სპექტრალური ხაზის ინტენსივობასა და კონცენტრაციას შორის, რომელიც გამოისახება ფორმულით:

$$I = aC$$

სადაც I – არის ინტენსივობა, C – კონცენტრაცია. კოეფიციენტი a დამოკიდებულია აღზნების წყაროს მუშაობაზე, მის სტაბილურობაზე, ტემპერატურაზე და სხვ.



ნახ. 19. გრაფიკული დამოკიდებულება სპექტრული ხაზის ინტენსივობასა და კონცენტრაციას შორის:

- ა) - I და C კოორდინატებში, ბ) და გ) – ლოგარითმულ კოორდინატებში $lg I$ და $lg C$

დამოკიდებულების გრაფიკი სწორხაზოვანია და გადის კოორდინატთა სათავეზე (ნახ 19). მაგრამ ყველა აღზნებული ატომების მიერ გამოსხივებული ენერგია ვერ აღწევს სინათლის მიმღებს, რადგან იგი შეიძლება შთანთქმული

იქნეს არააგზნებული ატომების მიერ. ეს არის თვითშთანთქმის მოვლენა. იგი მხედველობაში იქნა მიღებული ლომაკინის განტოლებაში:

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

სადაც b – თვითშთანთქმის კოეფიციენტია, რომელიც გულისხმობს არააგზნებული ატომების მიერ შთანთქმული სინათლის რაოდენობას. მცირე კონცენტრაციების დროს თვითშთანთქმა არ ხდება და კოეფიციენტი უახლოვდება ერთს. კონცენტრაციის გაზრდით იგი მცირდება, სათანადოდ მცირდება გრაფიკის დახრილობა და კონცენტრაციის განსაზღვრა ხდება უხეშად.

(1)განტოლების გალოგარითმებით მივიღებთ:

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

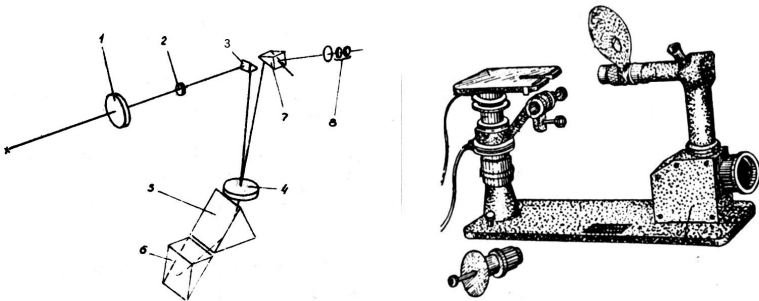
ეს განტოლება საფუძვლად უდევს რაოდენობით სპექტრალურ ანალიზს, რომელიც კარგად აღწერს კონცენტრაციულ დამოკიდებულებას სპექტრალური ხაზის ინტენსივობასთან. რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის საჭიროა გაიზომოს სპექტრალური ხაზით ინტენსივობა. არსებობს რაოდენობრივი განსაზღვრის ორი ვარიანტი: 1. შიგა სტანდარტის მეთოდი; 2. გარე სტანდარტის მეთოდი.

რაოდენობრივი განსაზღვრის შიგა და გარე სტანდარტის მეთოდი

შიგა სტანდარტის მეთოდით განსაზღვრისას ანალიზური ხაზების ინტენსივობის შედარება ხდება ვიზუალურად სპეციალური ხელსაწყო სტილოსკოპის საშუალებით. იღებენ საანალიზო ნიმუშების ხაზოვან სპექტრს და ანალიზური ხაზების ინტენსივობას ვიზუალურად ადარებენ ამ ხაზებთან ყველაზე ახლო მდებარე ე.წ. შიგა სტანდარტის ანალიზური ხაზების ინტენსივობას. მიღებული შედეგების პასუხს დებულობენ სპეციალური ატლასის

საშუალებით, რომელშიც მოცემულია ინტენსივობის შესაბამისი განსახაზღვრავი ელემენტის პროცენტული შემცველობა. შიგა სტანდარტად გამოყენებულია რკინა, რადგან მისი სპექტრი კარგად არის შესწავლილი და სპექტრის ყველა უბანში იძლევა ანალიზურ ხაზებს.

ანალიზის ჩატარება სტილოსკოპის საშუალებით (ნახ. 20) მდგომარეობს შემდეგში: საკვლევ ნიმუშსა და ელექტროდს შორის ინთება ელექტრული რკალი, რომლის გამოსხივება გაივლის კონდენსორს (1), კონცენტრირდება სტილოსკოპის ხვრელზე (2) და შემდეგ პრიზმა (3) მიმართავს ობიექტივზე (4) და გამოდიან მისგან პარალელურ კონად, რომლებიც მიემართებიან მადისპერგირებელ პრიზმაზე (5) და (6), სადაც ხდება დაშლა სპექტრებად. პრიზმა 6-ის დიდი კათეტი მოვერცხლილია. ამიტომ სხივები, რომლებიც აირეკლებიან მისგან, ისევ ბრუნდებიან უკან (6) და (5) პრიზმების გავლით, გადიან ობიექტში და ხვდებიან პრიზმაზე (7), რომელიც მიმართავს მათ ოკულარში (8). სპექტრის სხვადასხვა უბნებს ოკულარის მხედველობის არეში აყენებენ პრიზმის (6) მობრუნებით.



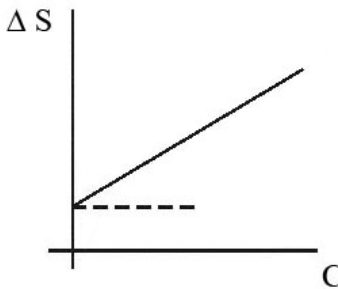
ნახ. 20. სტილოსკოპ CЛ-10 ოპტიკური სქემა და საერთო ხედი

გარე სტანდარტის მეთოდით განსახაზღვრისას სპექტრის ანალიზი ტარდება სპექტროგრაფის საშუალებით. ფოტოფირზე იღებენ რამოდენიმე სტანდარტული ნიმუშების

სპექტრებს. გამშრალ და გამჟღავნებულ ფოტოფირფიტას ათავსებენ სპექტროპროექტორში, რის საშუალებით ადგენენ თითოეული ელემენტის შესაბამის ხაზებს. შემდეგ მიკროფოტომეტრის MΦ-2 საშუალებით ადგენენ სპექტრალური ხაზების გაშავების ხარისხს და მიღებული შედეგების მიხედვით აკებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კორდინატებში S-C (ნახ. 21), რისთვისაც აბსცისათა ღერძზე გადაზომავენ კონცენტრაციას C, ხოლო ორდინატთა ღერძზე გაშავების ხარისხს S, გაშავების ხარისხი

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

სადაც I_0 არის ინტენსივობა გამავალი გაშავებულ ნაწილში, I – არაგაშავებულ ნაწილში. სიზუსტის გაზრდის მიზნით განსაზღვრას აწარმოებენ 2-3 ჯერ და იღებენ საშუალოს:



ნახ. 21. სპექტრული ხაზების გაშავების ხარისხის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკი

$$\Delta S = \gamma \lg a + \gamma \lg C$$

სადაც γ – კონტრასტულობის ფაქტორია. მიღებულ გრაფიკზე ინტერპოლაციის ხერხით დებულობენ განსაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციას. ეს არის ფოტოგრაფიული სპექტრული ანალიზის ძირითადი განტოლება.

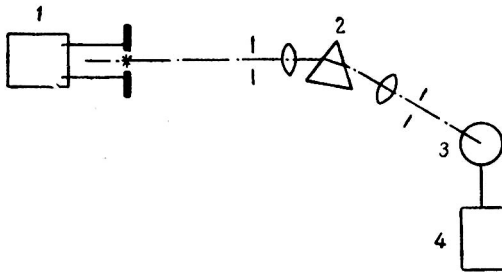
მეთოდის დადებითი მხარეა მაღალი მგრძობიარობა 10^{-4} – $10^{-6}\%$. შესრულების სისწრაფით ექსპრეს მეთოდს წარმოადგენს. განსაზღვრას ესაჭიროება 2-3 წუთი. ნიმუში არ განიცდის არავითარ ცვლილებას (გარდა გახსნისა).

საკვლევი ობიექტში ელემენტის მაღალი შემცველობისას (%) სპექტრული ანალიზის სიზუსტე ნაკლებია

ქიმიურ ანალიზთან შედარებით. მცირე შემცველობისას სპექტრული ანალიზის სიზუსტე უფრო მაღალია, ვიდრე ქიმიური მეთოდების.

ფოტოელექტრული მეთოდები

სპექტრის ფოტოელექტრული რეგისტრაციისას სინათლის ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად წარმოებს ფოტოელემენტის ან ფოტომამრავლის საშუალებით. სპექტრალური ხაზების შეფასება წარმოებს ელექტრული სიგნალის საშუალებით. ფოტოელექტრული დანადგარი შედგება ოთხი ძირითადი კვანძისაგან (ნახ 22); სინათლის წყარო და მასთან დაკავშირებული კვების სქემა 1, სპექტრალური ხელსაწყო 2, სინათლის ენერგიის ელექტრულ ენერგიად გარდაქმნის მიმღები 3 და რეგისტრაციის მოწყობილობა, რომლის საშუალებით შეიძლება აითვალოს განსასაზღვრავი ელემენტის კონცენტრაცია.



ნახ. 22. ფოტოელექტრული დანადგარის სქემა

სინათლის წყარო უნდა აკმაყოფილებდეს სპექტრალური ხაზების საკმარის ინტენსივობას და განმუხტვის სტაბილურობას. ყველაზე ხელსაყრელი წყაროა ცვლადი დენის რკალი. რკალის წვის სტაბილიზაციისათვის გამოყენებულია სპეციალური ელექტრული განმუხტვის სქემები.

სინათლის სხივის დაშლისათვის გამოიყენება დიფრაქციული პრიზმული სპექტრული ხელსაწყოები. სინათლის ფოტოელემენტებით და ფოტომამრავლით რეგისტრაციისას გამოიყენება მინის ოპტიკა, იგი მოთავსებულია მინის ბალონში, რომელიც გაუმჭვირვალეა ულტრაიისფერი სხივებისათვის. გარდა ამისა, სპექტრის ხილულ უბანში მუშაობა ხელსაყრელია იმით, რომ შესაძლებელია გამოყოფილი ანალიზური ხაზების ვიზუალურად დაკვირვება.

სპექტრალური ხელსაწყოთა კამერული ობიექტივის ფოკალურ სიბრტყეში მოთავსებულია გაუმჭვირვალე ხვრელიანი ეკრანი, რომელშიც გადის ანალიზური ხაზები. ხვრელის შემდეგ მოთავსებულია სინათლის მიმღები – ფოტოელემენტი ან ფოტომამრავლი.

ფოტოგრაფიული მეთოდისაგან განსხვავებით ფოტოელექტრულ მეთოდში არ არის სავალდებულო ხვრელის თანაბარი განათება, ყველაზე გავრცელებულ მიმღებს წარმოადგენს ფოტომამრავლი, რადგან ფოტოელემენტს ახასიათებს ნაკლები მგრძნობიარობა და ამიტომ იშვიათად გამოიყენება.

ფოტოელექტრული დანადგარის მარეგისტრირებელი ნაწილი შეიცავს ინდიკატორს, რომლის ჩვენება მიმღებიდან გამოსული ელექტრული სიგნალის შესაბამისი სპექტრალური ხაზების პროპორციულია, აგრეთვე გამაძლიერებელ მოწყობილობას, რადგან სინათლის მიმღებში წარმოქმნილი ელექტრული სიგნალის ინდუქტორით რეგისტრაცია არ არის საკმარისი. ინდიკატორად გამოყენებულია გალვანომეტრი ან ოსცილოგრაფი.

ამრიგად, ყველაზე გავრცელებული ფოტოელექტრული მეთოდის მარეგულირებელი მოწყობილობა შედგება კონდესატორის, გამაძლიერებლის და ინდიკატორისაგან. კონდესატორულ სქემაში დენის ძალის გაზომვა ხდება ისე, რომ ინდუქტორის ჩვენება, რომელიც ზომავს ანალიზური ხაზე-

ბის წყვილის სინათლის ნაკადს, იყოს ამ ხაზების ინტენსივობის, ანუ მინარევების კონცენტრაციის პროპორციული.

კონცენტრაცია შეიძლება გამოისახოს გრაფიკულად, რომლის ერთ ღერძზე გადაზომავენ ინდიკატორის ჩვენებას, ხოლო მეორეზე სინჯში ელემენტის კონცენტრაციას. გრაფიკის აგება, მსგავსად ფოტოგრაფიული მეთოდისა, წარმოებს ეტალონების გამოყენებით.

ფოტოელექტრული მეთოდის უპირატესობა ფოტოგრაფიულთან შედარებით არის შესრულების სისწრაფე, მაღალი სიზუსტე. ცდომილებაა 0,5% საერთო შემცველობიდან, რაც ხორციელდება სტაბილური სინათლის წყაროების გამოყენებით.

ამრიგად, შემუშავებულია მთელი რიგი ფოტოელექტრული დანადგარები, რომლებიც განსხვავდებიან მარევის-ტრირებელი მოწყობილობის სქემებით.

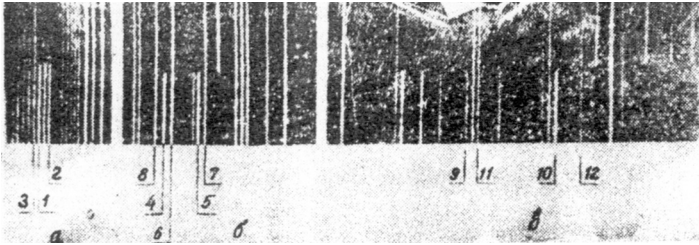
ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ფოლადში ქრომის რაოდენობის განსაზღვრა სტილოსკოპის CA-10-ის საშუალებით

სტილოსკოპის მაგიდაზე (6) ათავსებენ სუფთა რკინის ნიმუშს, ხოლო დამჭერში რკინის ცილინდრულ ელექტროდს. მათ შორს ანთებენ რკალს და განსაზღვრავენ სუფთა რკინის სპექტრს. პოულობენ ამ სპექტრში რკინის დამახასიათებელ ხაზების ჯგუფებს და საზღვრავენ მათ ტალღის სიგრძეს სკალის (4) საშუალებით. მილიმეტრების წილს აითვლიან თვალით.

სტილოსკოპის მაგიდაზე ათავსებენ ქრომის შემცველ ნიმუშს. ამ ნიმუშსა და რკინის ცილინდრულ ელექტროდს შორის ანთებენ რკალს, რის შემდეგ სპექტრის მწვანე

ნაწილში პოულობენ ქრომის ხაზებს 1 და 2 და რკინის შესაბამის ხაზებს (ნახ. 23).



ნახ. 23. სტილოსკოპის მხედველობის არე ფოლადში ქრომის განსაზღვრის დროს

ოკულარს გადაიყვანენ სპექტრის ცისფერ ნაწილზე, პოულობენ ქრომის დამახასიათებელ ჯგუფებს 4 და 5 და რკინის ხაზებს 6,7 და 8. გადაიყვანენ ოკულარის სპექტრს იისფერ-მოცისფერო ნაწილზე. პოულობენ ქრომის ხაზების დამახასიათებელ ჯგუფებს 9 და 10 და რკინის ხაზებს 11 და 12. ქრომის და რკინის ხაზების ტალღის სიგრძეები მოყვანილია ცხრილში 5.

ცხრილი 5.

| ჯგუფი | ქრომის ხაზები | ნომერი | რკინის ხაზები | ნომერი | |
|-----------------|---------------|---------|---------------|---------|----|
| Cr ₁ | { | 5204,52 | 1 | 5202,34 | 3 |
| | | 5208,44 | 2 | - | - |
| Cr ₂ | { | 4646,17 | 4 | 4647,44 | 6 |
| | | 4652,16 | 5 | 4643,47 | 8 |
| Cr ₃ | { | 4351,05 | 9 | 4352,74 | 11 |
| | | 4371,26 | 10 | 4375,93 | 12 |

ადარებენ რკინისა და ქრომის ხაზებს და ცხრილში 6 მოყვანილი მონაცემების მიხედვით საზღვრავენ ქრომის

რაოდენობრივ შემცველობას საკვლევ ნიმუშში ხაზების ინტენსივობის ტოლობით.

ცხრილი 6.

| ხაზების ჯგუფი | ხაზების ინტენსივობათა შეფარდება | ქრომის შემცველობა |
|-----------------|---------------------------------|-------------------|
| Cr ₁ | 2=3 | 0,1 |
| | 1=3 | 0,2 |
| | | 0,258 |
| Cr ₂ | { 4<6 5≤8 | 0,3-0,7 |
| | 4=6 5<7 | 0,7-1,1 |
| | 4>6 5≤7 | 1,5-2,2 |
| | | |
| Cr ₃ | 9<11 10<12 | 2,5-8,0 |
| | 9=11 10=12 | 8,0-13 |

სამუშაო 2. ფოლადში სილიციუმის განსაზღვრა სტილოსკოპ „სპექტრი“-ს საშუალებით

სპექტრის აგზნება წარმოებს დაბალვოლტიანი ნაპერწკალით სპილენძის დისკური ელექტროდის გამოყენებით. სპექტრზე დაკვირვება ხდება წყაროს გამოსახულების ხერხელზე მკვეთრი ფოკუსირებით. ანალიზის დროს გამოიყენება სილიციუმის ხაზები სპექტრის წითელ უბანში: Si11 634, 701 ნმ.

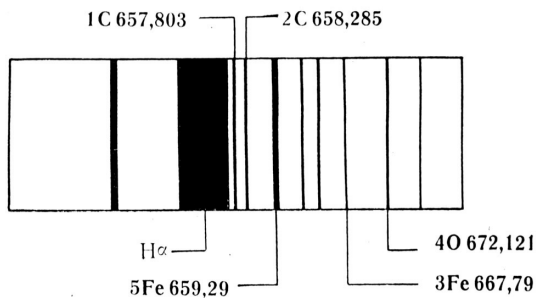


სპექტრალური ნიშნები ფოლადში სილიციუმის განსაზღვრისათვის

| სილიციუმის შემცველობა, % | ინტენსივობის შეფასება | შენიშვნა |
|--------------------------|-----------------------|--------------|
| 0,1 | 1=3; 2 კვალი | ინტენსივობის |
| 0,2 | 1>3; 1<4; 2 არის | შეფასება |
| 0,55 | 1>4; 1≤5; 2=4 | ტარდება |
| 0,5 | 1>5; 2>4 | გენერატორის |
| 0,9 | 1>5; 2>4 | ჩართვის 20 |
| | 1>>5; 2=5 2>>4 | წამის შემდეგ |

სამუშაო 3. ფოლადში ნახშირბადის განსაზღვრა სტილოსკოპ „სპექტრი“-ს საშუალებით

სპექტრის აღზნება ხდება დაბალვოლტიანი ნაპერწკალით სპილენძის დისკური ელექტროდის გამოყენებით. სპექტრზე დაკვირვება წარმოებს წყაროს გამოსახულების ხვრელზე მკვეთრი ფოკუსირებით. ანალიზის დროს გამოიყენება ნახშირბადის ხაზები სპექტრის წითელ უბანში განლაგებული წყალბადის ყველაზე განიერი ხაზების მარჯვნივ (H_2 655, 285 ნმ).

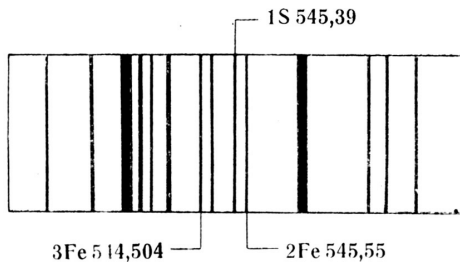


**სპექტრალური ნიშნები ფოლადში ნახშირბადის
განსაზღვრისათვის**

| ნახშირბადის შემცველობა, % | ინტენსივობის შეფასება | შენიშვნა |
|------------------------------|--------------------------|---------------|
| 0,04 | 1-არის; 2-ფეთქდება | ინტენსივობის |
| 0,15 | 1>3; 2-კვალ | შეფასება |
| 0,25 | 1<3; 2 არის | ტარდება |
| 0,30 | 1<3; 2<3 | გენერატორის |
| 0,40 | 1>3; 2<3 | ჩართვის 15-20 |
| 0,60 | 1=4; 2=3 | წამის შემდეგ |
| 0,70 | 1=4; 2>3 | |
| 0,90-1,0 | 1>4; 2=4 | |

**სამუშაო 4. ფოლადში გოგირდის განსაზღვრა სტილოსკოპი
„სპექტრი“-ს საშუალებით**

გოგირდზე ელექტრული მუხტის ზემოქმედებით იგი სწრაფად გამოიწვება. შეფასება უნდა ჩატარდეს წყაროს ჩართვისთანავე. სპილენძის დისკური ელექტროდის გამოყენებისას სპექტრი აღიგზნება დაბალვოლტიანი ნაპერწკლით. ანალიზის დროს გამოიყენება გოგირდის ყველაზე მგრძობიარე შაბი 11 545,635ნმ, რომელიც განლაგებულია სპექტრის მწვანე უბანში.



**სპექტრული ნიშნები ფოლადში გოგირდის
განსაზღვრისათვის**

| გოგირდის შემცველობა, % | ინტენსივობის შეფასება | შენიშვნა |
|---------------------------|--------------------------|--|
| 0,01-0,02 | $1 < 3$; $1 < 2$ | ინტენსივობის შეფასებას იწყებენ წინასწარი გამოწვის გარეშე |
| 0,03-0,04 | $1 = 3$ $1 = 3$ | |
| 0,05-0,06 | $1 \geq 3$; $1 > 2$ | |

თაზო VI

აღის ფოტომეტრია

აღის ფოტომეტრია ემისიური სპექტრული ანალიზის სახესხვაობაა, რომელიც დამყარებულია მაღალი ტემპერატურის აღში აღზნებული ნივთიერების ატომების გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვაზე. საანალიზო ნივთიერება აეროზოლის სახით შეყავთ ნათურის აღში, სადაც ხდება აორთქლება და ატომების ნაწილი აღის სითბური ენერჯიის ხარჯზე აღიგზნება. გამოსხივების ინტენსივობას, რომელსაც შუქფილტრი გამოყოფს საერთო ნაკადიდან, ზომავენ ფოტოელექტრული ხელსაწყოებით. აღი იძლევა შედარებით დაბალ ტემპერატურას. ასეთ აღში აღიგზნება დაბალი იონიზაციის პოტენციალის მქონე ელემენტები, მაგალითად, ტუტე და ტუტემიწათა ელემენტები.

გამოსხივების ინტენსივობა დამოკიდებულია ნივთიერების კონცენტრაციაზე, ტემპერატურაზე, აღის შედგენილობაზე და ფორმაზე, რომლებიც გაზომვის პირობებში, გარდა კონცენტრაციისა, უნდა იყოს სტაბილური.

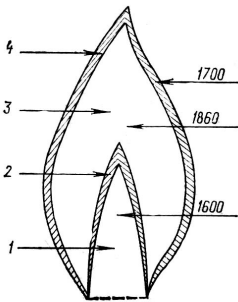
საწვავის შერჩევა ხდება შესაძლებლობის და მიზნის მიხედვით. აღის შედგენილობა და ტემპერატურა დამოკიდებულია, თუ რა საწვავს და რომელ დამუხრავს გამოვიყენებთ. მეთანის და პროპანის ნარევის ჰაერთან დაწვის შედეგად მიიღება 1800–1950°. ჰაერის უანგბადით შევცვლით, ტემპერატურა აიწევს 2000–2200°-მდე, წყალბადის ან აცეტილენის გამოყენებისას 3000°-მდე, აზოტის უანგის, ან დიციანის დაწვით უანგბადში, ან ოზონით გამდიდრებულ ნარევიში, ტემპერატურა 4000°-ს აღწევს.

ტემპერატურის გაზრდით ემისიის ინტენსივობა იზრდება, გაიზრდება მგრძნობიარობაც. ხანდახან მგრძნობიარობა იმდენად მაღალია, რომ ჩვეულებრივ ტემპერატურაზეც მი-

დის რეაქცია. რაც უფრო ძნელად აღზნებადია ელემენტი, მით უფრო მარტივია გამოსხივების სპექტრი და პირიქით.

აღის შედგენილობის სქემა

აღი რთულ შედგენილობის სისტემაა. მისი ცალკეული უბნები განსხვავდებიან შედგენილობით, ჟანგვა-აღდგენითი უნარით და ტემპერატურით. ნახ. 24 მოცემულია აღის შედგენილობის სქემა, რომელიც მიღებულია მანათობელი გაზის და ჰაერის ნარევისაგან. მოყვანილია მისი ცალკეული ნაწილების ტემპერატურა. იგი შედგება შიგა აღდგენითი და გარე დამჟანგავი უბნებისაგან.



ნახ. 24. აღის შედგენილობის სქემა:
 1 - აღდგენითი ზონა,
 2 - შიდა კონუსი,
 3 - მჟანგავი ზონა,
 4 - გარე კონუსი

შიგა არეში მიმდინარეობს თერმული დისოციაცია და ნარევის კომპონენტების დაწვა, რომელიც წარმოიქმნება დამჟანგავის უკმარისობისას (CO , C_2 და H_2).

გარე უბანში მიმდინარეობს ამ ნივთიერებების სრული დაჟანგვა CO_2 და H_2O . შიგა და გარე უბნები გამოყოფილია შიგა კონუსით, რომელშიც მიმდინარეობს დაჟანგვა. იგი შეფერილია მომწვანო-ცისფერ ფრად, რომელიც გამოწვეულია რადიკალების C_2 მოლეკულური გამოსხივებით.

გარდა ამისა, მასში არის მოლეკულები N_2 , O_2 , CO . მათი გამოსხივება თითქმის ფარავს მთელ სპექტრს. ამიტომ შიგა სფერო არ შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ანალიზური მიზნებისათვის. აღის გარე არე შეიცავს მაღალი ტემპერატურის შემცველ სრული წვის პროდუქტებს CO , H , O , რომლებიც ინტენსიურად გამოასხი-

ვებს ინფრაწითელ უბანში და ნაკლებად ხილულ და ულტრაიისფერ უბნებში, რაც ხელსაყრელია ელემენტის ატომური სპექტრების მისაღებად.

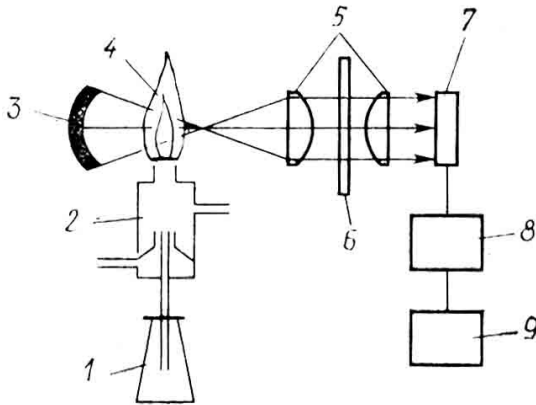
ალი სარეაქციო არის როლს ასრულებს. მასში რთულ პროცესებს აქვს ადგილი. ალში შემოდის აეროზოლი. გვაქვს აირის და სითხის წვეთები, გაცხელებით მიიღება მარილების ორთქლი. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით ხდება ატომიზაცია. ტემპერატურის გაველენით ატომები გადადიან აგზნებულ მდგომარეობაში, რომელთა განმუხტვა იძლევა სასარგებლო სიგნალს. სპექტრალური ხაზების ინტენსივობა მუდმივ პირობებში ალში შეყვანილი ელემენტის ატომების ან საკვლევ ხსნარში მარილის კონცენტრაციის პროპორციულია.

მაგრამ რეალურ პირობებში ეს დამოკიდებულება შეიძლება დაირღვეს, ადგილი აქვს მეორად პროცესებს, რომლებიც ართულებენ განსაზღვრას, კერძოდ, შესაძლებელია მოხდეს მეტალის იონიზაცია, იონიც გადავიდეს აგზნებულ მდგომარეობაში, ჰიდროქსიდების და ოქსიდების წარმოქმნა, მათი აგზნება და გამოსხივება. მაღალი კონცენტრაციების დროს გაველენას ახდენს თვითშთანთქმა (არააგზნებული ატომების მიერ შთანთქმული ენერჯის რაოდენობა), დაბალი კონცენტრაციების და მაღალი ტემპერატურის დროს თვითშთანთქმას ადგილი არა აქვს. ორივე შემთხვევაში გრაფიკის სწორხაზოვანი დამოკიდებულება ირღვევა. ამ პროცესების მართვა შეიძლება პროტექტორების საშუალებით, მაგალითად, კალიუმის და ნატრიუმის განსაზღვრისას ხსნარში შეყავთ ცეზიუმი. იგი იონიზირდება და ახშობს კალიუმის და ნატრიუმის იონიზაციას. თუ ყოველივე ეს შესაძლებელი არ არის, მაშინ განსაზღვრას აწარმოებენ შესაძარებელ ხსნარების თანაობისას, რომელიც შეიცავს საკვლევ ხსნარში შემცველ ყველა ნივთიერებებს.

აღის ფოტომეტრის პრინციპული სქემა

აღის ფოტომეტრი რამდენიმე ბლოკისაგან შედგება: მფრქვევანა, აეროზოლი გამდიდრებული უანგბადით შედის სისტემაში და იწვის, ჩაზნექილი სარკე გამოსხივების გასაძლიერებლად, ლინზები, შუქფილტრები ან მონოქრომატორი, ფოტოელემენტები და გამზომი სისტემა (ნახ. 25).

ჰაერი, რომელიც შედის შემრევი (2), თან წარიტაცებს კოლბიდან (1) საანალიზო ხსნარის წვეთებს. წარმოქმნილი აეროზოლი საწვავ გაზთან ერთად ხვდება ნათურის აღში (4).



ნახ. 25. აღის ფოტომეტრის სქემა:

- 1 - კოლბა საანალიზო ხსნარით; 2 - შემრევი; 3 - სარკე;
- 4 - ნათურის აღი; 5 - ლინზები; 6 - შუქფილტრები;
- 7 - ფოტოელემენტი; 8 - ფოტოგამაძლიერებელი;
- 9 - გამზომი სისტემა

გამოსხივება ოპტიკური სისტემის საშუალებით პროექტირდება მონოქრომატორზე, რომელიც გამოყოფს გარკვეული ტალღის სიგრძის გამოსხივებას. აღის ფოტომეტრში ეს არის შუქფილტრების ბლოკი (6). გამოსხივება მიემართება ფოტომეტრზე (7). წარმოქმნილი ფოტოდენი ძლიერდება ფოტოგამაძლიერებლით (8) და სიგნალი შედის მარე-

გულირებელ მოწყობილობაზე (9). თუ მარეგულირებელი მოწყობილობა არის ამპერმეტრი, მაშინ მისი ისრის გადახრა საანალიზო ხსნარში განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციის პროპორციულია.

ვინაიდან განსაზღვრის დროს საქმე გვაქვს ფეთქებად ნივთიერებასთან, განსაკუთრებით ჟანგბადის გამოყენებისას, უპირველეს ყოვლისა ყურადღება უნდა მიექცეს უსაფრთხოების წესების დაცვას. ყველაზე მნიშვნელოვანია მფრქვევანას მუშაობა, რადგან იგი პრაქტიკულად განსაზღვრავს მეთოდის მგრძობიარობას. მისი ნაკლი არის ის, რომ თუ ნაწილაკების ზომა აღემატება 10 მკ, იგი ვერ ასწრებს ატომიზაციას. ამიტომ გამოიყენება შედარებით რთული მფრქვევანები, რომელშიც კონდენსირებული მსხვილი წვეთები ისევე უბრუნდება საწყის მოცულობას.

განსაზღვრისათვის საჭიროა ხინჯის მომზადება, გადაყვანა თხევად მდგომარეობაში, რისთვისაც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს წყალი, მჟავები. თუ ნივთიერების შემცველობა მცირეა, სასურველია გაიხსნას რომელიმე ორგანულ გამსხნელში, რაც ზრდის მეთოდის მგრძობიარობას.

ხსნარის შემადგენლობის გავლენა გამოსხივების ინტენსივობაზე

გამოსხივების ინტენსივობაზე გავლენას ახდენს ხსნარის შედგენილობა ტემპერატურა, სიბლანტე და ზედაპირული დაჭიმულობა. ტემპერატურის შეცვლა 10-15°-ით ინტენსივობას 3-5%-ით ცვლის. სიბლანტე და ზედაპირული დაჭიმულობა განსაზღვრავენ აეროზოლში სითხის დისპერსულობის ხარისხს. რაც მეტია დისპერსულობის ხარისხი, მით მეტია გამოსხივება. თუ წვეთის ზომა მეტია 10 მკ, იგი მცირე დროში ვერ ასწრებს აორთქლებას და სიგნალი არ მიიღება. სიბლანტის შეცვლა შეიძლება მოხდეს ორგანული

გამსხნელების შეყვანით. ორგანული გამსხნელების გავლენა მით მეტია, რაც მეტია მისი წვის სითბო.

გამოსხივების ინტენსივობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს იონური შედგენილობა ე. წ. „ანიონური ეფექტი“. ანიონების შემცველობა ხსნარში ცვლის ნივთიერების აქროლადობას, რაც გამოიწვევს მგრძნობიარობის შესუსტებას.

თუ საკვლევ ხსნარში ობიექტის შემცველობა მცირეა, საჭიროა მისი კონცენტრირება. ამ დროს კონცენტრირება ხელისშემშლელი ანიონებიც, საჭიროა მათი დაცილება დალეკვით, ექსტრაქციით ან ზოგიერთი კომპლექსონების შეყვანა, მაგალითად, Ca^{2+} და Mg^{2+} განსაზღვრისას კომპლექსონ III-ის შეყვანა. თუ ეს შესაძლებელი არ არის, მაშინ სტანდარტებში შეყავთ იგივე იონი შესაბამისი კონცენტრაციით.

რაოდენობრივ განსაზღვრას აწარმოებენ მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებით, რისთვისაც ხელსაწყოში შეყავთ სტანდარტული ხსნარები მზარდი კონცენტრაციით, ზომავენ ემისიას და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს. დამოკიდებულება სწორხაზოვანია, რომლის მიხედვით გამოთვლიან ნივთიერების შემცველობას საანალიზო ხსნარში.

მეთოდი მარტივია, სწრაფი. განსაზღვრას ესაჭიროება რამდენიმე ათეული წამი, მგრძნობიარეა 10^{-3} – $10^{-5}\%$, 1-2% ცდომილებით. სინჯის წინასწარი დამუშავება, გარდა გახსნისა, არ არის საჭირო. ალის ფოტომეტრული მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს ტუტე და ტუტემიწათა ელემენტები.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. კალიუმის განსაზღვრა ალის ფოტომეტრიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ალში აგზნებული განსასაზღვრავი ელემენტის გამოსხივების ხაზების ინტენსივობის შედარებაზე სტანდარტული ხსნარების გამოსხივების ხაზების ინტენსივობასთან.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კალიუმის სტანდარტული ხსნარი კონცენტრაციით 100მგ/მლ

ქიმიურად სუფთა KCl 0,0191 გ ხსნიან მცირე რაოდენობის გამოხდილ წყალში, გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

2. ალგზნების წყარო, მანათობელი გაზი - ჰაერი.

3. ალის ფოტომეტრი.

ანალიზის მსვლელობა

100 მლ საზომ კოლბებში შეჰყავთ 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; და 10მლ სტანდარტული ხსნარები, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ, ჩართავენ ხელსაწყოს და ამზადებენ მას განსაზღვრისათვის, შეარჩევენ სათანადო შუქფილტრს და ახურებენ 30 წუთის განმავლობაში. კომპრესორის საშუალებით აყენებენ წნევას 60-80 კპა. საწვავი გაზის და დამჟანგავის სწორად შერჩევისას ალის კონუსს აყენებენ მინიმალურ სიმაღლეზე, რომელიც მომწვანო-ცისფრად არის შეფერილი. შუქფილტ-

რებს აყენებენ კალიუმზე. მიკროამპერმეტრს ნულოვან მდგომარეობაზე აყენებენ გამოხდილი წყლით. აღში აფრქვევენ კალიუმის მაქსიმალური შემცველობის ხსნარს, რის შემდეგ ისევ აფრქვევენ გამოხდილ წყალს ისრის ნულოვან მდგომარეობაში დასაბრუნებლად. ყოველივე ამის შემდეგ მიმდევრობით აწარმოებენ სტანდარტული და საკვლევი ხსნარების ფოტომეტრირებას. პირველად აღში ათავსებენ სტანდარტულ ხსნარს მაქსიმალური კონცენტრაციით და მგრძობიარობის სახელურის საშუალებით აყენებენ გამზომი ხელსაწყოს 100 დანაყოფზე.

ამოწმებენ ხელსაწყოს ნულზე დაყენების სისწორეს და გამზომი ხელსაწყოს მაქსიმალურ ანათვალს. შემდეგ განსაზღვრას აწარმოებენ დაბალი კონცენტრაციიდან მაღლამდე. ყოველი განსაზღვრის შემდეგ მფრქვევანას და გაზის ნათურას რეცხავენ გამოხდილი წყლით, რომელსაც შეაფრქვევენ აღში, რის შემდეგ ხელსაწყო უბრუნდება ნულოვან მდგომარეობას. თითოეული ხსნარისათვის განსაზღვრას აწარმოებენ 3-ჯერ და იღებენ საშუალო მნიშვნელობას. მუშაობის დამთავრების შემდეგ მფრქვევანას გულდასმით რეცხავენ გამოხდილი წყლით 5-10 წუთის განმავლობაში და გამორთავენ ხელსაწყოს.

ანალიზის შედეგებს ანგარიშობენ ფორმულით:

$$C_x = C_{სტ} a_x / a_{სტ}$$

სადაც C_x და $C_{სტ}$ არის ელემენტის კონცენტრაცია სტანდარტულ და საკვლევი ხსნარებში. a_x და $a_{სტ}$ - ფოტოდენის მნიშვნელობები (გაღვანომეტრის ისრის გადახრა) C_x და $C_{სტ}$ კონცენტრაციების შესაბამისად.

სამუშაო 2. ნატრიუმის განსაზღვრა ალის ფოტომეტრული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია მაღალი ტემპერატურის ალში აგზნებული საანალიზო ნივთიერების ატომების გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვაზე.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნატრიუმის სტანდარტული ხსნარი 100მგ/მლ.

ქიმიურად სუფთა 0,0254გ NaCl ხსნიან მცირე რეოდენობის წყალში, გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

2. ალგზნების წყარო მანათობელი გაზი-ჰაერი.
3. ალის ფოტომეტრი.
4. კომპრესორი.

განსაზღვრის მსვლელობა

100მლ საზომ კოლბაში შეჰყავთ 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 და 10 მლ სტანდარტული ხსნარები, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. ჩართავენ ხელსაწყოს, შეარჩევენ შუქფილტრს ნატრიუმზე და ახურებენ 30 წუთის განმავლობაში. კომპრესორის საშუალებით წნევას აყენებენ 60-80 კპა. საწვავი გაზის და მუანგავის სწორად შერჩევის შემდეგ ალის კონუსს აყენებენ მინიმალურ სიმაღლეზე, რომელიც შეფერილია მომწვანო ცისფრად. ყოველივე ამის შემდეგ მიმდევრობით აწარმოებენ სტანდარტული და საკვლევი ხსნარების გამოსხივების ინტენსივობის გაზომვას. პირველად ალში შეაფრქვევენ სტანდარტულ ხსნარებს მაქსიმალური კონცენტრაციით და

მგრძობიარობის სახელურს აყენებენ გამზომ ხელსაწყოს 100 დანაყოფზე.

ამოწმებენ ხელსაწყოს ნულზე დაყენების სისწორეს გამოსდილი წყლის შეფრქვევით და აწარმოებენ ფოტომეტრირებას დაბალი კონცენტრაციიდან მაღალზე გადასვლით. ყოველი განსაზღვრის შემდეგ მფრქვევანას და გაზის ნათურას რეცხავენ გამოსდილი წყლით, რომელსაც შეაფრქვევენ ალში, რის შემდეგ ხელსაწყო უბრუნდება ნულს. განსაზღვრას აწარმოებენ 3-ჯერ და იღებენ საშუალოს. მუშაობის დამთავრების შემდეგ მფრქვევანას გულდასმით რეცხავენ გამოსდილი წყლით 5-10 წუთის განმავლობაში და გამორთავენ ხელსაწყოს.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: მიკროფოტომეტრის ჩვენება – კალიუმის კონცენტრაცია, რის მიხედვით ხდება საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციის განსაზღვრა.

თაზო VII

ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრია

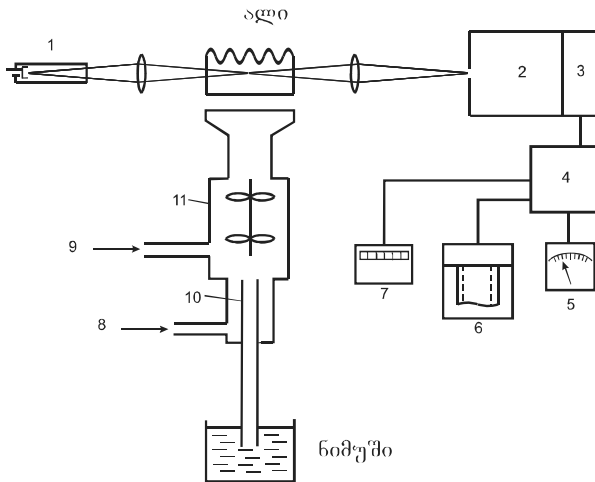
ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრია დამყარებულია თავისუფალ მდგომარეობაში მყოფი არააგზნებული ატომების რეზონანსული შთანთქმის გაზომვაზე. ატომის აღზნებისას ყველაზე შესაძლებელი ენერგეტიკული დონის ცვლილება არის მისი გადასვლა იმ დონეზე, რომელიც ახლოა საწყის ენერგეტიკულ მდგომარეობასთან, ანუ რეზონანსული გადასვლა.

თუ არააგზნებულ ატომს დავასხივებთ რეზონანსული გადასვლის სიხშირით, ატომი შთანთქავს ქვანტს და გამოსხივება შემცირდება. ეს მოვლენა საფუძვლად უდევს ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრიას. თუ ემისიურ სპექტროსკოპიაში ნივთიერების კონცენტრაცია დაკავშირებულია გამოსხივების ინტენსივობასთან, რომელიც აღზნებული ატომების რიცხვის პირდაპირპროპორციულია, ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრიაში ანალიზური სიგნალი (გამოსხივების ინტენსივობის შემცირება) დაკავშირებულია არააგზნებული ატომების რიცხვთან, რომლებიც ალში გაცილებით მეტია, ვიდრე აგზნებული ატომები. ვინაიდან ორთქლის მდგომარეობაში შთანთქმის და გამოსხივების ენერგიები ტოლია, ამიტომ აგზნების წყაროდ გამოყენებულია იმავე ელემენტის მიერ გამოსხივებული ენერგია, ანუ ე. წ. რეზონანსული ტალღები. თეორიულად ამ ტალღის ზოლის სიფართე 10^{-5} ნმ-ის ტოლია, არც ერთი მონოქრომატორი ასეთ ვიწრო ზოლს არ გამოყოფს, თანაც მას უნდა ჰქონდეს მაღალი ენერგია, რომ ალაგზნოს ორთქლისებურ მდგომარეობაში მყოფი ატომები.

ამ საკითხის გადაჭრა მოხერხდა მაშინ, როდესაც შემოღებული იქნა ე. წ. რეზონანსული ნათურები. იგი

წარმოადგენს დრუ კათოდის მქონე ნათურებს. კათოდი დამზადებულია იმავე ელემენტისაგან, რომლის განსაზღვრაც სწარმოებს. თუ კათოდი მზადდება სხვა ელემენტისაგან, მაშინ იგი იფარება იმავე ელემენტის თხელი ფენით. ანოდად გამოყენებულია ლითონის დერო, რომელიც მოთავსებულია კათოდის გვერდით. ნათურაში მოთავსებულია ნეონი ან არგონი. კათოდის დაყუმბარებისას იგი გადადის აგზნებულ მდგომარეობაში და იძლევა რეზონანსული გამოსხივების მძლავრ ნაკადს.

ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრის ბლოკ-სქემა მოცემულია ნახ. 26.



ნახ. 26. ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრის ბლოკ-სქემა

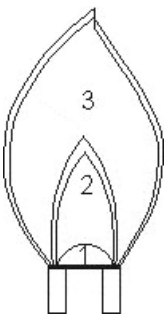
რეზონანსული გამოსხივების წყაროდან (1) სინათლის სხივს ატარებენ ალში, რომელშიც შეაფრქვევენ საანალიზო სინჯის წვრილდისპერსულ აეროზოლს. სპექტრში რეზონანსული გამოსხივების ხაზებს გამოყოფენ მონოქრომატორით (2) და მიმართავენ ფოტოელექტრულ დეტექტორზე (3) (ჩვეულებრივი ფოტომამრაველი). დეტექტორიდან

გამომავალი სიგნალი გამაძლიერებლის (4) შემდეგ რეგისტრირდება გაღვანომეტრით (5), ციფრული ვოლტმეტრით, ან ჩამწერი პოტენციომეტრით (6), სპექტროფოტომეტრები აღჭურვილია ციფრული მბეჭდავით (7), სინჯის და მუანგავის ავტომატური მოწყობილობით (8, 9) ხდება მფრქვევანაში (10) და შემრევში (11).

რეზონანსული გამოსხივებას ზომავენ ორჯერ, ჯერ საანალიზო სინჯის შეფრქვევამდე და შეფრქვევის შემდეგ. ამ ორი ანათვალის სხვაობით განსაზღვრავენ ანალიზური სიგნალის სიდიდეს.

აღის მისაღებად სარგებლობენ საწვავი აირის და დამუანგავის სხვადასხვა კომბინაციით, როგორცაა, წყალბადის, პროპანის, აცეტილენის ნარევი ჰაერთან, ან აზოტის ოქსიდთან. ნარევი შეიძლება იყოს სტექიომეტრული, მასზე მეტიც და ნაკლებიც. თუ ნარევი სტექიომეტრულზე დაბალია, მას გაღარიბებული ეწოდება, სტექიომეტრულზე მეტს კი გამდიდრებული.

უანგბადი სუფთა სახით, როგორც დამუანგავი, თითქმის არ გამოიყენება, რადგან საწვავი აირის მასთან შერევისას წვა მიმდინარეობს დიდი სიჩქარით და კონტროლს არ ექვემდებარება.



ნახ. 27. ლამუნარული აღის ზონები:

- 1 – პირველადი სარეაქციო;
- 2 – შიდა კონუსი;
- 3 – მეორადი სარეაქციო.

ლამინარული აღი შედგება სამი ზონისაგან ნახ. 27. პირველი სარეაქციო ზონის სიგანე 1 მმ-ია, რომელშიც ტემპერატურა არის არანაკლები 1000°C-ის. ამ ზონაში ხდება აირების ჰიდროლიზი, ატომიზაცია უმნიშვნელოა და ანალიზისათვის ამ ზონას არ იყენებენ. შიგა კონუსის ზონაში საწვავი აირების სიჭარ-

ბეა. ამიტომ მასში ჭარბობს უარყოფითად დამუხტული რადიკალები და მოლეკულები, რომლებსაც ახასიათებს აღმდგენელი მოქმედება: C_2, CN, CO, CH, H_2, NH . ამ ზონაში მოცემული აირებისათვის ტემპერატურა მაქსიმალურია. შიგა ზონაში დაკვირვება ხდება იმ ელემენტების აბსორბციაზე, რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად ჟანგეულებს, ან ჰიდროჟანგებს (ალუმინი, მოლიბდენი და სხვ.)

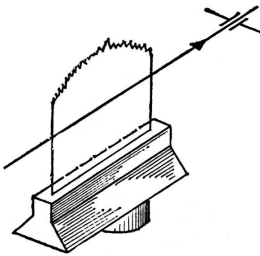
მეორე სარეკციო ზონაში საწვავი აირების დაჟანგვა მიდის ბოლომდე ნახშირწყალბადების შემთხვევაში CO_2 და H_2O -ს წარმოქმნით. ამ ზონაში დაკვირვება ხდება იმ ელემენტების აბსორბციაზე, რომლებიც არ წარმოქმნიან თერმულად მდგრად ჟანგეულებს (სპილენძი, ვერცხლი, ოქრო, თუთია, მანგანუმი და სხვ.). განსაზღვრები ამ ზონაში ხასიათდებიან სტაბილურობით.

ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრიაში გამოიყენება ორი სახის ალი: ჰაერი-აცეტილენი და აზოტის (1) ოქსიდი-აცეტილენთან. პირველი გამოიყენება ტუტე და ტუტემიწათა ელემენტების განსაზღვრისას. ამ მინარევს ახასიათებს მაღალი გამჭვირვალობა 200 ნმ ტალღის სიგრძის უბანში, სუსტი საკუთარი ემისია და უზრუნველყოფს 30-ზე მეტი ელემენტის მაღალ ეფექტურ ატომიზაციას.

აცეტილენისა და აზოტის (1) ოქსიდის ნარევს აქვს თითქმის 900 K-ზე უფრო მაღალი ტემპერატურა. ალი ხასიათდება მაღალი გამჭვირვალობით ტალღის სიგრძის მთელ ინტერვალში (190–850 ნმ). ეს კი იძლევა 70-ზე მეტი ელემენტის განსაზღვრის შესაძლებლობას მგრძობიარობით 10^{-4} – 10^{-10} გრ.

მეორე მნიშვნელოვანი ბლოკია ატომიზაციის ბლოკი, რასაც ბევრი საერთო აქვს ალის ფოტომეტრიასთან: მფრქვევანა, დამჟანგავი, ალი. სხვაობა არის ის, რომ აქ უფრო დახვეწილი სისტემაა გამოყენებული. უფრო მცირე რაოდენობის განსაზღვრაა საჭირო. ალი ასრულებს კიუვე-

ტის როლს, რადგან ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრიაში დაცულია ბერის კანონი, მეთოდის მგრძობიარობა დამოკიდებულია ალის მშთანთქმელი ფენის სიგრძეზე. ამ მიზნით შემოღებულია ხვრელიანი ნათურები, რომელიც იძლევა წვრილ ბრტყელ ალს დიდი სიგრძის მშთანთქმელი ფენით (ნახ. 28), რომლის ზედა ნაწილში 12 სმ სიგრძის ხვრელია, იგი უზრუნველყოფს აირის ლამინარულ ნაკადს. წინასწარ შერეული საწვავის და მჟანგავის ნარევის გამოყოფა სარეაქციო არედან ხდება ამ ხვრელის საშუალებით. დიდი კონცენტრაციების განსაზღვრისას საჭიროა ხსნარის განზავება ან ნათურის შემობრუნება 90°-ით, რის შედეგად იცვლება მშთანთქმელი ფენის სიგრძე.



ნახ. 28. ხვრელიანი ნათურა

საჭიროა გამოყენებულ იქნეს უფრო რთული მფრქვევანები, რომლებშიც კონდენსირებული წვეთები უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, რის შედეგად ხარჯი მცირდება 0,1–0,5 მლ-მდე.

მონოქრომატორი საჭიროა იმისათვის, რომ მოიხსნას ინერტული აირების გამოსხივება, ალის საკუთარი გამოსხივება და, რაც მთავარია, თანამდე ელემენტების ადგენების შედეგად წარმოქმნილი გამოსხივება, რაც უზრუნველყოფს მაგრადუირებელი გრაფიკის სწორხაზოვან დამოკიდებულებას (ბერის კანონის თანახმად).

ატომიზაციის ბლოკში შედის მფრქვევანა. ჩვეულებრივი მფრქვევანების გამოყენებისას სასარგებლო სიგნალზე მოდის 5%, 95% მსხვილი წვეთები კონდენსირდება და ჩამოცვივა, რის გამოც ხსნარის ხარჯი დიდია, წუთში საჭიროა 10 მლ. ამიტომ

დეტექტორი. ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრიის მნიშვნელოვან პრობლემას წარმოადგენს ალში არა-აღზნებულ მდგომარეობაში მყოფი ატომების გამოსხივება. თუ იგი გამორიცხული არ იქნება, მათი ემისია კონცენტრაციის გაზრდისას ქმნის ფონს, რაც იწვევს ბერის კანონიდან გადახრას. ამის თავიდან აცილება შეიძლება ორი ტიპის მოდულაციის გამოყენებით: ელექტრონული და მექანიკური.

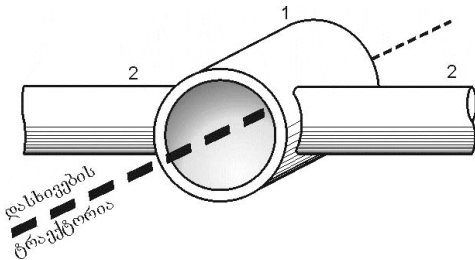
ელექტრონული მოდულაციისას გამოიყენება რელე, რომელიც გარკვეული დროის მონაკვეთში რამდენიმე წამით თიშავს რეზონანსულ ნათებას.

მექანიკური მოდულაციისას იგივე ეფექტის მისაღწევად ნათურას და სისტემას შორის ათავსებენ მბრუნავ შემწვევებ დისკოს, რომელიც გადახურვის მომენტში ზომავს ალის ემისიას I_1 , ხოლო როდესაც შემწვევები ღიაა, მაშინ დეტექტორში მიღებული გამოსხივება იქნება ჯამური ეფექტი $I_1 + I_2$. დეტექტორი გამოყოფს სასარგებლო სიგნალს, რომლის გაძლიერება სწარმოებს სპეციალური გამაძლიერებელი ბლოკის საშუალებით. რეგისტრაცია ხდება მიკროამპერმეტრის გამოყენებით, შედეგების გადათვლა კი უფრო რთულ ბლოკზე, სადაც იბეჭდება შედეგები.

უალო ატომიზაცია

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ნივთიერების ატომურ ორთქლში გადასაყვანად გამოყენებული იყო ალი. მაგრამ მთელი რიგი მიზეზების გამო ალი არ არის სრულყოფილი ატომიზატორი. გარდა ამისა, ალი მუშაობისას საფრთხეს წარმოადგენს, საჭიროა მათი შენახვა და მოპყრობა პოტენციურად მავნე საწვავის და დამუხანგავის გამოყენებისას. ასეთი მეთოდები განსაკუთრებით შეხლდუნლია სინჯში მცირე კონცენტრაციების განსაზღვრისას.

აღის გამოყენება უსაფრთხო არ არის, ადგილი აქვს არასრულ წვას, წვის პროდუქტები კი მავნეა ტოქსიურობის თვალსაზრისით. გარდა ამისა, აღს აქვს საკუთარი გამოსხივება, მასში მიმდინარეობს ფიზიკური და ქიმიური პროცესები, რაც დაკავშირებულია სავსევი აირების და მუანგავების დიდ ხარჯთან, საანალიზოდ საჭიროა დიდი რაოდენობით სინჯის გამოყენება, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია დაბალი კონცენტრაციების განსაზღვრის დროს. ამიტომ უფრო ეფექტური გამოდგება ელექტროთერმული ატომიზატორების გამოყენება, რომელიც მოწოდებული იყო საბჭოთა მეცნიერის ლვოვის მიერ, ე.წ. გრაფიტის კიუვეტა. იგი წარმოადგენს მილისებულ ღუმელს, რომელსაც ცენტრში აქვს გრაფიტის ელექტროდი. გრაფიტის ღეროში თავსდება მცირე რაოდენობის სინჯი ~100 მგ. ღუმელში განუწყვეტლივ ხდება არგონის შებერვა. მას ახურებენ ელექტროდენით. ელექტროდის კიუვეტასთან შეხებისას წარმოებს მისი დამატებითი გაცხელება და გამსხნელი კიუვეტის შიგნით იწყებს აორთქლებას. შემდეგ ტემპერატურას ადიდებენ 2000-3000°-მდე, სინჯის მშრალი ნაშთი აორთქლდება და ორთქლი შეავსებს მთელ მილს (ნახ. 29).



ნახ. 29. გრაფიტის უალო ატომიზატორი
1 - გრაფიტის მილი, 2 - გრაფიტის ელექტროდები

ატომიზაციის პროცესს აკვირდებიან სპექტროფოტომეტრის საშუალებით. რამდენიმე წამში ოპტიკური სიმკე-

რივე იზრდება მაქსიმუმამდე და შემდეგ ეცემა ნულამდე, რაც შეესაბამება ატომიზაციას და შემდგომ სინჯის აორთქლებას.

ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრიაში რეზონანსული გამოსხივების შემცირება ექვემდებარება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს. თუ დაცემული მონოქრომატული სხივების ინტენსივობა არის I_0 , ხოლო ალში გასული სხივის ინტენსივობა I , მაშინ $\lg \frac{I_0}{I}$ სიდიდე არის ოპტიკური სიმკვრივე:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K h C$$

სადაც K არის შთანთქმის კოეფიციენტი, h – სინათლის მშთანთქმელი ფენის სისქე (აღის), C – კონცენტრაცია.

ოპტიკური სიმკვრივე პირდაპირპროპორციულია ნივთიერების კონცენტრაციის. მაგრამ ეს დამოკიდებულება ხშირ შემთხვევაში არ არის სწორხაზოვანი, გადახრა უმეტესად გამოწვეულია სპექტროფოტომეტრიის სხვადასხვა კვანძების მუშაობის არასტაბილურობით (აგზნების წყარო და სხვ.), გამოსხივების არამონოქრომატულობით, ალში ჟანგბადთან განსასაზღვრავი ელემენტების სხვადასხვა ნაერთების წარმოქმნით და სხვ.

რაოდენობრივი განსაზღვრა

რაოდენობრივი განსაზღვრა წარმოებს მაგრადუირებული გრაფიკის აგებით ან დანამატების მეთოდით.

მაგრადუირებული გრაფიკის აგებისას ზომიერ რამდენიმე სტანდარტული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს და აგებენ დამოკიდებულების გრაფიკს კოორდინატებში ოპტიკური სიმკვრივე – კონცენტრაცია, რის შემდეგ იმავე პირობებში საზღვრავენ საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვ-

რივეს და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ მის კონცენტრაციას.

დანამატების მეთოდის გამოყენებისას ჯერ ზომავენ საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს A_x , შემდეგ მასში შეყავთ სტანდარტული ხსნარი გარკვეული მოცულობით და ზომავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს $A_{x+b\delta}$. თუ საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია C_x , ხოლო $C_{b\delta}$ – სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაციაა, მაშინ

$$A_x = KhC$$

$$A_{x+b\delta} = Kh(C_x + C_{st})$$

რადგან K და h მუდმივია, მივიღებთ:

$$\frac{A_x}{A_{x+b\delta}} = \frac{C_x}{C_{x+b\delta}} \quad \text{აქედან } C_x = C_{b\delta} \cdot \frac{A_x}{A_{x+b\delta} - A_x}$$

მეთოდის შეცდომის ძირითად წყაროს წარმოადგენს არასელექტიური შთანთქმა, რომლის მაშტაბები იზრდება საანალიზო ხსნარის საერთო კონცენტრაციის გაზრდით. აქ ჩნდება ტურბიდიმეტრიის ელემენტები. მიკრო-წვეთები შედის ალში. თუ კონცენტრაცია დიდია, ალში გავლილი მყარი ნაწილაკები წარმოიქმნება, რომელიც ვერ ასწრებს შთანთქმას და ფანტავენ რეზონანსულ გამოსხივებას. იგი გადაითვლება სასარგებლო სიგნალში. ეს არის არასელექტიური შთანთქმა. ეს ფაქტი რომ გამოირიცხოს საჭიროა ხსნარი განზავდეს ან გაიზომოს არასელექტიური შთანთქმა და სათანადო შესწორება შეიტანილ იქნას შედეგში.

ატომურ-აბსორციული სპექტროფოტომეტრია უნივერსალური ანალიზის მეთოდია, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც ელემენტის მცირე შემცველობისას, ასევე მაღალი კონცენტრაციების დროს. მსგავსად ატომურ-ემისიური ანალიზისა, არ არის აუცილებელი ნარევეში შემავალი კომპონენტების მოცილობა. სინჯის წინასწარ მომზადება ხორციელდება მხოლოდ მისი გახსნით. იგი საშუალებას იძლევა

გაიზომოს 70-ზე მეტი ელემენტი 10^4 – 10^6 გრ/მლ მგრძნობიარობით, განმეორებადობა 3–5%, თუ ამგზნები წყაროა ალი, ხოლო 1-2% - უალო ატომიზატორების გამოყენებისას.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. სპილენძის განსაზღვრა ატომურ-აბსორბციული მეთოლით

მეთოლი დამყარებულია სპილენძის იონების პროპან-ბუთან-ჰაერის ალში სპექტრალური ხაზის 324,766მ რეზონანსული გამოსხივების შთანთქმაზე, რომელიც მიღებულია ღრუ კათოლის ნათურისაგან.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი, 1000მგ/მლ.

1,96გ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან 50მლ გოგირდმჟავაში (1:20), გადააქვთ 500მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ (ძირითადი ხსნარი).

სამუშაო ხსნარი კონცენტრაციით 100მგ/მლ მზადდება ძირითადი ხსნარის 10-ჯერ განზავებით, რისთვისაც 10მლ ძირითადი ხსნარი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

2. H_2SO_4 -ის ხსნარი, განზავებული 1:20.

3. ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრი AAS-1 ხვრელიანი ნათურით.

4. ატომიზატორი: პროპან-ბუთან-ჰაერი.

5. ღრუ კათოლის ნათურა.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

100მლ საზომ კოლებში ათავსებენ 1,0; 2,0; 4,0; 8,0მლ სპილენძის სამუშაო ხსნარებს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

რთავენ ხელსაწყოს, აყენებენ სამუშაო მდგომარეობაში ღრუ კათოდის ნათურას სპილენძზე და ახურებენ ელექტრულ სისტემას 15-20 წუთის განმავლობაში. ხელსაწყოს გაღვანომეტრის მაქსიმალური გადახრით მონოქრომატორის ხერელზე გამოჰყავთ სპილენძის ანალიზური ხაზი 324,76მ. გამტარობის სკალაზე T გამზომ ისარს აყენებენ „100“, ან „0“-ზე შთანთქმის A სკალაზე ხერელის სიგანის შეცვლისას. ხერელის სიგანე არ უნდა აღემატებოდეს 0,1მმ, წინააღმდეგ შემთხვევაში ზრდიან ფოტომამრავლის დენის ძალას ან გაძლიერების ხარისხს. ცდის დასაწყისში ჰაერის ხარჯს (480ლ/სთ) აყენებენ როტმეტრის მიხედვით, შემდეგ პროპან-ბუთანის ნარევს და ანთებენ ალს. წვას იწყებენ საწვავი გაზის მიწოდებამდე. ამოწმებენ მფრქვევანის მუშაობას და ალის სტაბილურობას. ალის შიდა კონუსს უნდა ჰქონდეს მინიმალური სიმაღლე მომწვანო-ცისფერი შეფერილობის შენარჩუნებით. ხელსაწყოზე ნულის კორექტირებას აწარმოებენ ალში გამოსხილი წყლის შეფრქვევისას. სტანდარტული ხსნარების ფოტომეტრირებას აწარმოებენ არანაკლებ 3-ჯერ და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: აბსორბცია – სპილენძის კონცენტრაცია, მგ/მლ.

ანალიზის მსვლელობა

საკვლევი ხსნარი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. გაზომვის წინ უნდა შემოწმდეს ხელსაწყოს

ნულზე დაყენება გამოსხივებით არანაკლებ ხუთჯერ, რის შემდეგ ფოტომეტრირებას აწარმოებენ ისევე, როგორც სტანდარტული ხსნარების შემთხვევაში. საშუალო მონაცემების მიხედვით მაგრადურიბელი გრაფიკის საშუალებით ანგარიშობენ სპილენძის კონცენტრაციას 100მლ ხსნარში.

სამუშაო 2. ხსნარში ტყვიის კონცენტრაციის განსაზღვრა ამურ-აბსორბციული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ტყვიის იონების პროპან-ბუთან-ჰაერის ალში სპექტრალური ხაზის 283,36მ რეზონანსული გამოსხივების შთანთქმავზე, რომელიც მიღებულია ღრუ კათოდის ნათურისაგან.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ტყვიის სტანდარტული ხსნარი 1000მგ/მლ.

1,559გ $Pb(NO_3)_2$ ხსნიან გამოსხივ წყალში 1მლ კონცენტრირებული აზოტმჟავის დამატებით, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხივებით და კარგად შეანჯღრევენ.

სამუშაო ხსნარი კონცენტრაციით 100მგ/მლ მზადდება შემდეგნაირად: 10მლ ძირითადი ხსნარი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხივებით და კარგად შეანჯღრევენ.

მაგრადურიბელი გრაფიკის აგება

5 100მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 5; 10; 15; 20 და 25მგ/მლ ტყვიის სამუშაო ხსნარებს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხივებით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ფოტომეტრირებას აწარმოებენ ისევე, როგორც სამუშაო 1 და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში აბსორბცია – ტყვიის კონცენტრაცია (მგ/მლ).

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ფოტომეტრირებას აწარმოებენ ისევე, როგორც სტანდარტული ხსნარების შემთხვევაში არანაკლებ 6-ჯერ. წინასწარ უნდა შემოწმდეს გამოსდილი წყლით ხელსაწყოს ნულზე დაყენება და მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ტყვიის კონცენტრაციას საკვლევე ხსნარში.

თაზო VIII

რადიოსიხშირის სპექტრული მეთოდები

ატომის ბირთვები და ელექტრონები მოძრაობენ რა თავისი ღერძის გარშემო, ქმნიან მაგნიტურ ველს და ფლობენ მაგნიტურ მომენტს. ისინი ძლიერ მაგნიტურ ველში ორიენტირდებიან და იაკვებენ რამდენიმე შესაძლებელ ორიენტაციას. გარკვეული ენერგიის მქონე ელექტრომაგნიტური რხევებით მოქმედებისას ხდება ნაწილაკების ორიენტაცია, რომელიც ტოლფასია მათი ერთი ენერგეტიკული მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის. ყოველივე ამას თან სდევს მაღალი სიხშირის ენერგიის ნაწილის შთანთქმა, რომელიც რეგისტრირდება ნივთიერების მიერ რეზონანსული შთანთქმის სპექტრის სახით. ანალიზურ ქიმიაში გამოყენებულია ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი, ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი და ბირთვული კვადრუპოლური რეზონანსი.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი აღმოჩენილ იქნა 1946წ. პურცელის მიერ. იგი ახასიათებს ატომის ბირთვებს, რომელსაც აქვს მოძრაობის საკუთარი მაგნიტური მომენტი ე.წ. სპინი P . იგი ხასიათდება სპინური ქვანტური რიცხვით I , რომელსაც შეიძლება ჰქონდეს მნიშვნელობა 0 ; $1/2$; 1 ; $3/2$ და სხვ. ბირთვი მოძრაობისას წარმოქმნის მაგნიტურ ველს, მიმართულს მოძრაობის ღერძის გარშემო და მოქმედებს როგორც პატარა მაგნიტი. მაგნიტურ მომენტსა μ და ბირთვის სპინს P შორის არსებობს დამოკიდებულება:

$$\mu = \gamma P = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} I \right)$$

სადაც γ - არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, რომელიც ახასიათებს ბირთვს;

I - სპინური ქვანტური რიცხვი;

h – პლანკის მუდმივა

მაგნიტური მომენტის მქონე ბირთვის შეუძლია მიიღოს რამდენიმე ორიენტაცია, რომლის რაოდენობა განისაზღვრება მაგნიტური ქვანტური რიცხვით, დამოკიდებული სპინურ ქვანტურ რიცხვზე. თითოეულ ორიენტაციას შეესაბამება სათანადო ენერგეტიკული დონე, ამიტომ ერთი ორიენტაციიდან (დაბალი ენერგიით) მეორეზე (მაღალი ენერგიით) გადასვლას თან სდევს ΔE ენერგიის ქვანტის შთანთქმა ელექტრომაგნიტური გამოსხივების $h\nu$ სახით, რომელიც დამოკიდებულია მაგნიტური ველის დაძაბულობაზე H_0 და ბირთვის მახასიათებელზე μ . შთანთქმული ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიხშირის ν დამოკიდებულება ბირთვის მახასიათებელსა და ველის დაძაბულობასთან გამოსახება ფორმულით:

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0; \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (1)$$

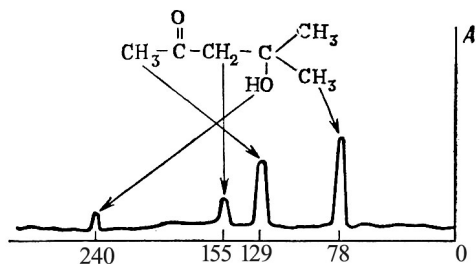
სპინი და მაგნიტური მომენტი ახასიათებს ბირთვის, რომელსაც აქვს კენტი მასიური რიცხვი, ან კენტი ატომური ნომერი (1H ; ^{13}C ; ^{15}N ; ^{19}Fe ; ^{31}P). წყვილი მასიური რიცხვის და წყვილი ატომური ნომრის ელემენტებს (^{12}C ; ^{16}O ; ^{32}S) სპინი არ აქვს და არ იძლევიან ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სიგნალს. უმეტესად ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები ახასიათებს ქიმიურ ნაერთში შემავალ პროტონებს. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი, რომელიც დამყარებულია პროტონებზე დაკვირვებაზე, პროტონული მაგნიტური რეზონანსი ეწოდება. ამ სპექტრზე დაკვირვებისათვის სინჯის ნიმუშს ათავსებენ H_0 დაძაბულობის მქონე ძლიერ მაგნიტურ ველში და მასზე მოქმედებენ მზარდი ცვლადი სიხშირის ელექტრომაგნიტური გამოსხივებით.

მაგნიტურ ველში ხდება პროტონების ორიენტაცია ველის მიმართულებით ან მის საწინააღმდეგოდ. ელექტრო-

მაგნიტური სიხშირისას ν (რომელიც უპასუხებს (1) ფორმულას), ხდება პროტონების გადასვლა ერთი ენერგეტიკული მდგომარეობიდან მეორეზე. ნაწილი ენერგია შთანთქმება და პროტონული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში წარმოიქმნება სიგნალი შთანთქმის პიკის სახით.

პროტონის მშთანთქმელი ნივთიერება გარშემორტყმულია ელექტრონებით და სხვა ატომების ბირთვებით, რომელიც გარკვეულწილად ეკრანიზაციას უწევს შთანთქმულ პროტონს ელექტრომაგნიტური ველისაგან, რაც აღირიცხება ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში და ეწოდება ქიმიური გადახრა. ქიმიური გადახრის სიდიდე განისაზღვრება სტანდარტული ნივთიერების რეზონანსული სიხშირის მიმართ. სტანდარტად გამოყენებულია ტეტრამეთილსილანი $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, რომლის პროტონებს ახასიათებს მაღალი ენერგია. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში პროტონების სიგნალი გადახრილია ეტალონის მიმართ სიდიდით, რომელიც დამოკიდებულია პროტონის მდგომარეობაზე ქიმიურ გარემოცვაში. იგი იძლევა შესაძლებლობას ვიმსჯელოთ ნივთიერების ქიმიურ აგებულებაზე. პროტონების სიგნალის ინტენსიურობა დამოკიდებულია მოლეკულაში მათ რაოდენობაზე, რაც ნივთიერების რაოდენობრივი შედარების საშუალებას იძლევა. მაგალითად, ნახ. 30 მოყვანილია დიაცეტონური სპირტის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი, საიდანაც ჩანს, რომ თითოეული ტიპის პროტონს შეესაბამება გარკვეული ქიმიური გადახრა.

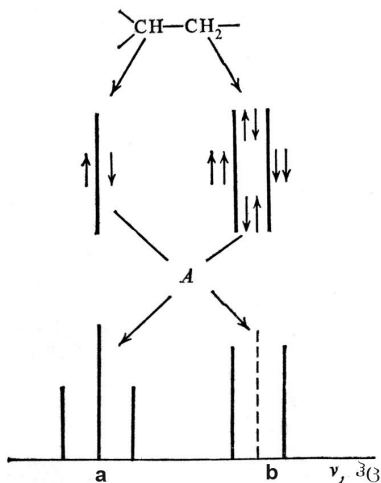
ერთგვაროვანი პროტონები გავლენას ახდენენ გადახრის სიდიდეზე. ქიმიურ გადახრას გამოსახავენ ჰერცებში. ქიმიური გადახრის სიდიდე დამოკიდებულია რადიოსიხშირეზე, რომელზეც მუშაობს ხელსაწყო. მაგალითად, CH_3Cl –სათვის ქიმიური გადახრა 40 მჰც სიხშირისას ტოლია 120 ჰც, 60 მჰც – 180 ჰც, 100 მჰც – 300ჰც.



ნახ. 30. დიაცეტონური სპირტის ბირთვული მაგნიტური სპექტრი.

A – შთანთქმის ველის ინტენსიურობა. B – ქიმიური გადახრა.

გარდა ქიმიური გადახრისა ბირთვულ მაგნიტურ რე-



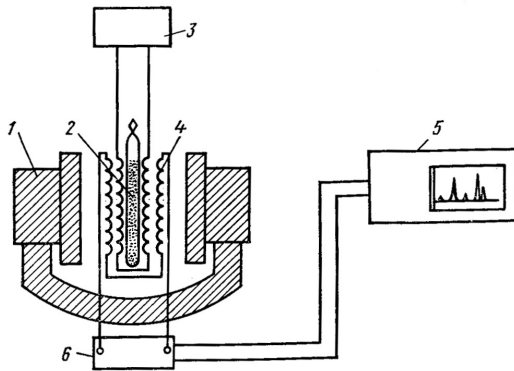
ნახ. 31. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სიგნალის სპინ-სპინური გახლეჩა. A – პროტონების მდგომარეობა სპინების ორიენტაციით. B – პროტონის სიგნალის გახლეჩა ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში. a – პროტონის ტრიპლეტი – CH-; b- პროტონების დუპლეტი > CH₂.

ზონანსს ახასიათებენ სპინ-სპინური ურთიერთქმედებით, რომელიც წარმოიქმნება პროტონებში მათი ურთიერთქმედებისას სავალენტო ელექტრონების საშუალებით. შედეგად ხდება ქიმიური გადახრის გახლეჩა და ერთი სიგნალის მაგიერ წარმოიქმნება გახლეჩილი სუსტი სიგნალი – დუპლეტი. რადგან პროტონების მდგომარეობაზე შეიძლება მოქმედებდეს მოლეკულაში სხვა პროტონები, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის

სპექტრებში წარმოიქმნება რამდენიმე გახლეჩილი სიგნალები – ტრიპლექსური, კვადროუპლექტური და სხვ (ნახ. 31).

სპინ-სპინური გახლეჩის სიდიდე და ხარისხი იძლევა წარმოდგენას ნივთიერების სტრუქტურის შესახებ.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრების გადაღება წარმოებს სპექტრომეტრებში, რომელიც შედგება მძლავრი მუდმივი ელექტრომაგნიტისგან 1, რადიოსიხშირის გენერატორი 3, კოჭა 4, დეტექტორი (მიმღები) 6 და მარეგისტრირებელი მოწყობილობა 5. კოჭაში მოთავსებულია ნიმუშის ამჟღავნება 2 (ნახ. 32).



ნახ. 32. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრი.

მაგნიტური ველი გახლენს მაგნიტური ბირთვების ენერგეტიკულ დონეებს. რადიოსიხშირის გენერატორი ადაგზნებს მაღალი სიხშირის ელექტრომაგნიტურ ველს, რომლის სიხშირე (ენერგია) იცვლება გარკვეულ ინტერვალში. განსაზღვრული სიხშირისას ხდება ნივთიერების ველის ენერგიის რეზონანსული შთანთქმა, რომლის რეგისტრაცია ხდება მიმღების და თვითჩამწერის მიერ. გამოყენებულია ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრები, რომელიც მუშაობს 40, 60, 100 მკვ სიხშირეზე.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრის გაზომვისას გამოიყენება ნივთიერების ხსნარები გამხსნელში, ან რომელიც არ შეიცავს პროტონს (CCl_4 , CDCl_3 , D_2O) ან პროტონები, რომლებიც ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრში შეიცავენ მხოლოდ ერთ სიგნალს. ამჟღავნებს ნივთიერების ხსნარით (5-20%) ათავსებენ სპექტრომეტრის უჯრედში. ერთდროულად ამჟღავნებენ ათავსებენ ეტალონს, ან ეტალონს უმატებენ ნივთიერების ხსნარს.

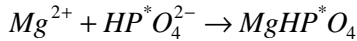
ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსი. იგი აღმოჩენილ იქნა 1944 წელს ზავორსკის მიერ. მეთოდი პრინციპულად მსგავსია ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის. ელექტრონულ პარამაგნიტურ რეზონანსის სპექტრში ფიქსირდება ელექტრონების რეზონანსული შთანთქმა, რომლის ენერგეტიკული დონეების გახლეჩა მაგნიტურ ველში ხდება ორ ქვედონედ ელექტრონების სპინების ორიენტაციით ველში, ან ველის საწინააღმდეგოდ. ელექტრომაგნიტურ ველში ნივთიერების მოლეკულების რეზონანსული შთანთქმა შეიმჩნევა (ბირთვული მაგნიტური რეზონანსისაგან განსხვავებით) არა რადიოსიხშირის, არამედ მიკროტალღურ დიაპაზონში. ამიტომ ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრები განსხვავდებიან ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრებისაგან გენერატორით და მიკროტალღური მიმღების მოწყობილობით.

ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრები მუშაობენ ~9000 მკვ სიხშირეზე და ფართოდ გამოიყენება რადიკალების, ქიმიური ნაერთების, განსაკუთრებით პოლიმერების შესასწავლად.

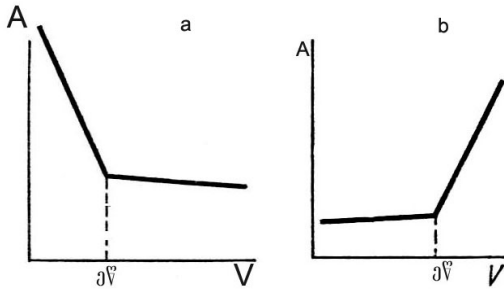
ანალიზის რადიომეტრიული მეთოდები

რადიომეტრიული მეთოდი დამყარებულია განსასაზღვრავი ელემენტის ბუნებრივი, ან იზოტოპების გამოყენებით მიღებული რადიოაქტივობის გაზომვაზე. ბუნებრივი რადიოაქტიურობის გაზომვის მაგალითია კალიუმის ანალიზი ქიმიურ ნაერთში. ბუნებრივი კალიუმი შეიცავს 93,5% იზოტოპ ^{39}K , 0,119% იზოტოპ ^{40}K და 0,98% ^{41}K . იზოტოპი ^{40}K რადიოაქტიურია და გამოასხივებს β გამოსხივებას. ანალიზის ჩატარებისას ზომავენ ფონის (სუფთა NaCl) რადიოაქტიურობას, ასევე სტანდარტული სერიების რადიოაქტიურობას (10 და 100% შემცველობისას), შემდეგ საანალიზო ნიმუშის რადიოაქტიურობას. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რომლის მიხედვით განსაზღვრავენ კალიუმის შემცველობის ნიმუშში.

ხშირ შემთხვევაში რადიოაქტიურ ანალიზში იყენებენ ხელოვნური გზით მიღებულ რადიოაქტიურ იზოტოპებს. ასევე გამოიყენება პირდაპირი განსაზღვრა ხსნარში მონიშნული რადიოაქტიური იზოტოპების გამოყენებით. მაგალითად, კათიონები დაღეჭილი ფოსფატით, შეიძლება განისაზღვროს Na_2HPO_4 -ის საშუალებით, რომელიც მონიშნულია *P-ით, რისთვისაც ჯერ ზომავენ ცნობილი კონცენტრაციის Na_2HPO_4 -ის ხსნარის აქტიურობას. მას აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე და ზომავენ რადიოაქტიურ ^{32}P -ის გამოსხივებას. შემდეგ აწარმოებენ საანალიზო ელემენტის ფოსფატით დაღეჭვას, დედახსნარს აცილებენ და აორთქლებენ, საზღვრავენ არარეგისტრირებული Na_2HPO_4 -ის აქტიურობას, აქტიურობის სხვაობით ანგარიშობენ რეაქციაზე დახარჯულ მონიშნული ნატრიუმის ჰიდროფოსფატის რაოდენობას.



რადიომეტრიულ ტიტვრაში იყენებენ იზოტოპით მონიშნულ ნივთიერებას. ან ტიტრანტს, თუ რეაქციის პროდუქტს გამოვეყოფთ ნალექის სახით, ან ექსტრაქციით და გავზომავთ გასატიტრი ნივთიერების აქტიურობას, ტიტვრის მრუდზე შეიმჩნევა ტეხილი, რომელიც შეესაბამება ექვივალენტურ წერტილს (ნახ. 33).



ნახ. 33. რადიომეტრული ტიტვრის მრუდები. *a* - აქტიური *P შემცველი ფოსფატის აქტიურობის შეცვლა Mg^{2+} -ის ხსნარით ტიტვრის დროს. *b* - Mg^{2+} -ის ხსნარის აქტიურობის შეცვლა *P -ის შემცველი ფოსფატით ტიტვრისას.

როგორც ზემოთ მოყვანილი მაგალითიდან ჩანს ჰიდროფოსფატის მაგნიუმით ტიტვრისას ექვივალენტურ წერტილამდე ხსნარის აქტიურობა მკვეთრად ეცემა, რადგან რადიოაქტიური $HP^*O_4^{2-}$ ხსნარიდან გამოიყოფა ნალექში. ექვივალენტური წერტილის შემდეგ აქტიურობა რჩება მუდმივი (*a*).

ჰიდროფოსფატის მაგნიუმის ხსნარზე დამატებისას ხსნარის აქტიურობა ექვივალენტურ წერტილამდე არ იცვლება, რადგან რადიოაქტიური *P გადადის ნალექში $Na_2HP^*O_4$ -ის სახით. ექვივალენტური წერტილის შემდეგ

სსნარის აქტიურობა იზრდება ჰიდროფოსფატის კონცენტრაციის პროპორციულად (*b*).

რადიომეტრული ტიტრის რეაქციები უნდა აკმაყოფილებდეს ჩვეულებრივ ტიტრიმეტრულ რეაქციაზე მიყენებულ მოთხოვნილებებს, კერძოდ, რეაქციის ბოლომდე რაოდენობრივი მიმდინარეობა, რეაქციის პროდუქტის მუდმივობა და სხვ.

ცნობილია რადიომეტრული მეთოდები, სადაც რეაქციის პროდუქტის ექსტრაქციას აწარმოებენ ორგანული გამხსნელებით დითიზონით, ქლოროფორმით, ნახშირბადის ტეტრაქლორიდით და სხვ., რაც ექვივალენტური წერტილის ზუსტად დადგენის შესაძლებლობას იძლევა, რადგან შეიძლება გაიზომოს ორივე ფაზის აქტიურობა.

რთული ნარეგების ანალიზის დროს იყენებენ იზოტოპურ განზავებას. საანალიზო ნივთიერებას უმატებენ გარკვეული რაოდენობის მონიშნულ იზოტოპს, რის შედეგად მცირდება რადიოაქტიურობა, წარმოებს იზოტოპური განზავება. შემდგომ დალექვით ან ექსტრაქციით გამოყოფენ ნივთიერების ნაწილს და ზომავენ მის აქტიურობას, აქტიურობის შესუსტებით საზღვრავენ ნივთიერების იზოტოპური განზავების ხარისხს და ნივთიერების რაოდენობას. მაგალითად, იოდიდ-იონის რაოდენობა ბრომიდ-იონების თანაობისას შეიძლება განისაზღვროს I^- -ით მონიშნული $NaCl$ -ის დამატებით და ამიაკურ გარემოში $AgCl$ -ით ნაწილობრივი დალექვით. ნალექის და აქტიური $NaCl$ -ის აქტიურობის შესუსტებით შეიძლება გამოითვალოს იოდიდ-იონის შემცველობა.

აქტივაციური ანალიზი დამყარებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების ნეიტრონების ნაკადით (ნეიტრონულ აქტივაციური ანალიზი), მაღალი ენერგიის ფოტონებით, ან γ - გამოსხივებით (ფოტოაქტივაციური ანალიზი) დასხივებაზე. დასხივების შედეგად ბირთვი წარიტაცებს ნეიტრონს,

წარმოიქმნება ახალი ბირთვი, რომლის მასა პირვანდელზე ერთით მეტია, ხოლო მუხტი უცვლელია, ანუ წარმოიქმნება განსასახლვრავი ელემენტის იზოტოპი. იგი არასტაბილურობის გამო γ - გამოსხივებით იშლება, მიღებული იზოტოპები განსხვავდებიან ნახევარდაშლის პერიოდით. იზოტოპების რადიოაქტიური გამოსხივების გაზომვით აწარმოებენ ნივთიერების რაოდენობრივ შემცველობას.

სინჯის შემადგენლობის შესასწავლად გარკვეული დროის განმავლობაში ზომავენ მათ რადიოაქტიურობას. ანალიზის ჩასატარებლად საჭიროა იზოტოპების ნახევარდაშლის პერიოდის ზუსტად ცოდნა.

პრაქტიკაში აწარმოებენ ერთი და იგივე პირობებში საანალიზო სინჯის და ცნობილი შემცველობის ეტალონების დასხივებას, რაც საგრძნობლად ამარტივებს ანალიზს. დასხივების შემდეგ სინჯი გადაყავთ ხსნარში, გამოყოფენ განსასახლვრავ ელემენტს ექსტრაქციის, ქრომატოგრაფიის, დალექვის ან სხვა მეთოდით, აწარმოებენ გამოყოფილი პროდუქტის აქტიურობის გაზომვას, მაგრამ ეს მეთოდი გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როდესაც იზოტოპების ნახევარდაშლის პერიოდი არ არის მცირე.

აქტივაციის მეორე მეთოდი γ - სპექტროსკოპია, დამყარებული γ - გამოსხივების სპექტრის შესწავლაზე. γ - გამოსხივების ენერჯია არის თვისებითი, ხოლო ათვლის სიჩქარე იზოტოპის რაოდენობრივი მახასიათებელი. გაზომვას აწარმოებენ მრავალარხიანი γ - სპექტრომეტრებით, ნახევარგამტარი მრიცხველებით. მეთოდი საგრძნობლად სწრაფია და სპეციფიკური, მაგრამ ნაკლებად მგრძნობიარე, ვიდრე რადიოაქტიური მეთოდი.

აქტივაციური ანალიზის სხვადასხვა ვარიანტები ფართოდ გამოიყენება მაღალი სისფთავის ნივთიერებების გამოკვლევისათვის, მაგალითად, ნახევარგამტარების, ატომური,

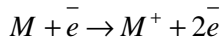
რაკეტული ტექნიკა, გეოქიმიური, ძველი საგნების და მინერალების წლოვანების დადგენა და სხვ.

აქტივაციური ანალიზის მნიშვნელოვან მიღწევას წარმოადგენს მაღალი მგრძობიარობა 10^{-13} - 10^{-15} გ. რაც დამოკიდებულია ნეიტრონების სიმძლავრეზე და წარმოქმნილი იზოტოპების ნახევარდაშლის პერიოდზე.

ანალიზის რადიოაქტიური მეთოდებით განსაზღვრისას საჭიროა მკაცრად იქნეს დაცული სპეციალური პირობები. ყველა განსაზღვრები უნდა წარმოებდეს ბოქსში ადამიანის რადიოაქტიური გამოსხივებისაგან დასაცავად, დასხივებისათვის გამოიყენება სპეციალური β და γ - გამოსხივების წყაროები, რადიოაქტიური იზოტოპები, ქიმიური ნივთიერებები მონიშნული რადიოაქტიური იზოტოპებით, იმპულსების დათვლა ხდება სპეციალურ გამომთვლელებში.

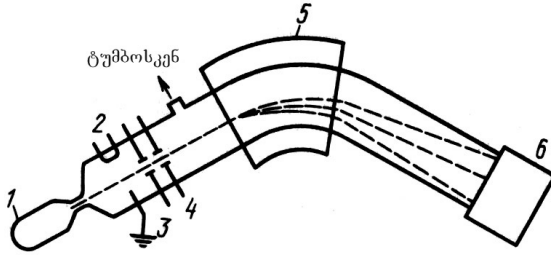
მასს-სპექტრომეტრია

მასს-სპექტრომეტრული ანალიზი დამყარებულია გაზისებური იონების დაცილებაზე, რაც დამოკიდებულია შეფარდებაზე m/e , სადაც m – მასაა, ხოლო e – იონის მუხტი. გაზის მოცულობის იონიზაცია მიდის ელექტრონების ნაკადით:



m/e სიდიდის მიხედვით საზღვრავენ იონის მასიურ რიცხვს და შესაბამისი სიგნალის მიხედვით მსჯელობენ იონის კონცენტრაციაზე.

მასს-სპექტრომეტრის პრინციპული სქემა მოცემულია ნახ. 34.



ნახ. 34. მასს - სპექტრომეტრის პრინციპული სქემა
 1 - გაზისებური სინჯი, 2 - კათოდი, 3 - ანოდი,
 4 - დამაჩქარებელი ფირფიტები, 5 - მაგნიტური ველი,
 6 - დეტექტორი

კამერაში საანალიზო ნივთიერება გადაყავთ გაზისებურ მდგომარეობაში $10^{-2} \dots 10^{-3}$ პა. კამერის მუშაობის რეჟიმის დადგენა ხდება იმისდა მიხედვით ადვილად, თუ ძნელად აქროლად ნივთიერებას შეიცავს საანალიზო ნიმუში. გაზისებური სინჯის ანალიზის დროს აორთქლების სტადია გამორიცხებულია, რის შემდეგ ხდება მოლეკულური კონის იონიზაცია, რაც ხორციელდება ფოტონებით, იონებით, ელექტრული ველით და სხვ. ანალიზური ქიმიის პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ხელსაწყოები, რომელშიც იონიზაცია ხორციელდება ელექტრონული ან იონური დაყუმბარებით, ან ნაპერწკლიანი განმუხტვით. ელექტრონული დაყუმბარებისას გამოიყენება ელექტრონული სტაბილიზირებული კონა, მიმართული სინჯის ნაკადის პერპენდიკულარულად. ელექტრონების ნაკადის ენერგია მცირეა და შეადგენს 10-100 ევ, რის შედეგად ერთდროულად წარმოებს რამდენიმე პროცესი. წარმოიქმნება ერთმუხტიანი იონები და ნაწილობრივად მაღალი მუხტის იონები. თუ დაყუმბარების ენერგია დიდია, რომელსაც შეუძლია გახლიჩოს ქიმიური კავშირები, წარმოებს მოლეკულების ფრაგმენტაცია, რის შედეგად წარმოიქმნება ე.წ. იონური ნატეხები.

წარმოქმნილი დადებითად დამუხტული იონები გაივლიან გამაძლიერებელ ფირფიტებს, რომელთა შორის პოტენციალი საკმაოდ დიდია (რამოდენიმე ათასი ვოლტი), რის შედეგად ღებულობენ ენერგიას eV და მათი სიჩქარე იზრდება V -მდე. ენერგია eV ტოლი იქნება იონების კინეტიკური ენერგიის $\frac{mv^2}{2}$ და იონურ წყაროს ტოვებს v სიჩქარით

$$eV = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

ელექტრულ ველში გაძლიერების შემდეგ იონები სწორი კუთხით გადაკვეთენ H დაძაბულობის მაგნიტურ ველს და ხვდება HeV ძალის მოქმედების ქვეშ, რომელიც მიმართულია იონის პერპენდიკულარულად. ამიტომ პრაქტიკულად იონების მოძრაობის ტრაექტორია იქნება r რადიუსის შემოწერილობის ტოლი.

ძალების გატოლებით მივიღებთ:

$$v = r \frac{He}{m}$$

მიღებული სიდიდე ჩავსვათ (1) განტოლებაში, მივიღებთ:

$$eV = \frac{mr^2 H^2 e^2}{2m^2}$$

საიდანაც შემოწერილობის რადიუსი ტოლია

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}} \quad (2)$$

იონები, რომლებიც წარმოქმნიან r რადიუსის შემოწერილობის რკალს, ხვდებიან დეტექტორში. იონების დეტექტირება წარმოებს ფოტოგრაფიული, ან ელექტრული მეთოდებით. ფოტოგრაფიული დეტექტირებისას იონთა კონა ხვდება ფოტოფირზე და იწვევს იონების პროპორციულ გაშვებას. ელექტრულ დეტექტორში იონური ძალა იზომება ელექტრო-

მეტრით, ელექტრონული გამაძლიერებლით ან სხვა ანალოგიური მოწყობილობით. სიგნალის რეგულირება ხდება სწრაფად მოქმედი პოტენციომეტრით. დღესდღეობით მონაცემების დამუშავება ხდება კომპიუტერულად.

$$(2) \text{ განტოლებიდან } m/e = r^2 H^2 / 2V$$

მასს-სპექტრის მისაღებად შეიძლება შეიცვალოს მარჯვენა ნაწილის ცვლადი სიდიდეები (r , H და V) და გაიზომოს ფოტოფირის გაშავება, ან იონური დენი. რადიუსი r არ იცვლება, რომლის მნიშვნელობა ეძლევა ხელსაწყოს მოწყობილობით და რჩება ყველა იონებისათვის მუდმივი. ამრიგად H -ის შეცვლით მუდმივი V -ს, ან V -ს შეცვლით მუდმივი H -ისას, შეიძლება დეტექტორზე მივმართოთ m/e ტოლი სიდიდის იონები. მასს-სპექტრს წარმოადგენენ სპექტროგრამის, ან ცხრილების სახით, რომელიც შეიცავს m/c სიდიდეს და მის შესაბამის ინტენსიურობას.

თვისობრივი და რაოდენობრივი ანალიზი

თვისობრივი მასს-სპექტრომეტრული ანალიზი დამყარებულია იონების მასის გაზომვაზე. მასების იდენტიფიკაცია წარმოებს ფოტოფირზე ხაზების განლაგებით, რომელსაც აფიქსირებენ, ზომავენ მანძილს საანალიზო ნივთიერებისა და ცნობილი მასების ხაზებს შორის.

მთელი რიგი ნივთიერებების მასსპექტრები საკმაოდ ზუსტად არის შესწავლილი და მოცემულია სპეციალურ ცხრილებში. ამ ცხრილების გამოყენებისას მხედველობაში დებულობენ, რომ ორმუხტიანი იონი 56 მასით იძლევა სპექტრში ისეთივე ხაზებს, როგორც ერთმუხტიანი იონი 28 მასით, ასევე სპექტრის მიღების პირობებს – იონური წყაროს ტემპერატურას, ელექტრონების ენერგიას და სხვ.

რაოდენობრივ განსაზღვრას აწარმოებენ დეტექტორზე ფიქსირებული დენის, ან ფოტოფირის გაშვების ხარისხის

მიხედვით პირველ შემთხვევაში გამოთვლები დამყარებულია იმაზე, რომ იონური დენის (I) პიკი პროპორციულია კომპონენტის შემცველობის ან მის პარციალურ წნევაზე.

$$I = KC = \kappa P$$

სადაც K, κ - პროპორციულობის კოეფიციენტებია. C – კონცენტრაცია. p – წნევა.

მასს-სპექტრული მეთოდი ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა ნივთიერებების იზოტოპური შედგენილობის, მყარი, თხევადი გაზური სინჯების ანალიზისათვის, ორგანულ ქიმიაში მთელი რიგი ნაერთთა კლასების, მრავალკომპონენტური ნახშირწყლების ანალიზისათვის, ნავთობქიმიაში, არაორგანული ნივთიერების ტექნოლოგიაში და სხვ.

მასს-სპექტრომეტრიის მეთოდი ხასიათდება უნივერსალურობით და მაღალი მგრძობიარობით $10^{-3} \dots 10^{-4}\%$.

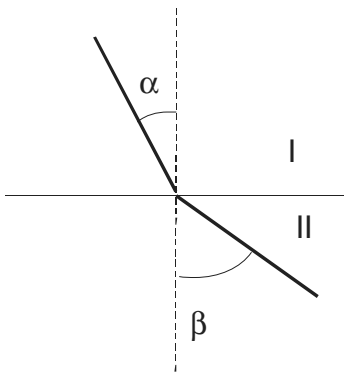
თაზო X

ანალიზის რეფრაქტომეტრული მეთოდი

რეფრაქცია ანუ გარდატეხა ეწოდება სინათლის სხივის სწორხაზოვანი გავრცელების მიმართულების შეცვლას ერთი გარემოდან მეორე გარემოში გადასვლისას.

გარდატეხა, ისევე როგორც შთანთქმა, არის მისი გარემოსთან ურთიერთქმედების შედეგი.

სინათლე, რომელიც წარმოადგენს ელექტრომაგნიტურ რხევებს, ნივთიერების ატომებში გავლისას ელექტრომაგნიტური ველის ზემოქმედებით იწვევს ბირთვისა და



ელექტრონების იძულებით რხევას, რასაც თან სდევს ატომში დადებითი და უარყოფითი ელექტრონების სიმძიმის ცენტრების გადაადგილება და ატომი იძენს დიპოლს. ასე ხდება ატომების და მოლეკულების პოლარიზაცია ელექტრომაგნიტურ ველში. ეს დიპოლები წარმოქმნიან მეორად ტალღებს, რომლებიც სინათლის ტალღებთან ურთიერთ-

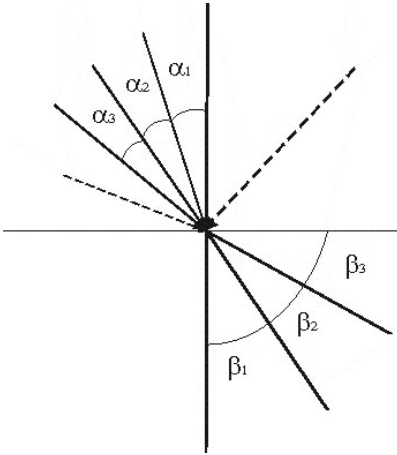
ნახ. 35. სინათლის გარდატეხა

ქმედებისას წარმოქმნიან რეზულტატურ ტალღებს და ვრცელდებიან სხვა მიმართულებით.

სინათლის გარდატეხა ხასიათდება გარდატეხის მაჩვენებლით. n – გარდატეხის მაჩვენებელი ეწოდება დაცემის კუთხის სინუსის შეფარდებას გარდატეხის კუთხის სინუსთან (ნახ. 35)

$$n = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \dots \quad (1)$$

თუ სინათლის სხივი ეცემა უფრო მკვრივი გარემოდან ნაკლებად მკვრივ გარემოს, მაშინ დაცემის კუთხე ნაკლები იქნება გარდატეხის კუთხეზე და პირიქით. დაცემის კუთხის შემდგომი გაზრდისას დადგება მომენტი, როდესაც გარდატეხის კუთხე გაუტოლდება 90^0 -ს, და სხივი გასრიალდება გაყოფის ზედაპირზე ნახ. 36.



ნახ. 36. სინათლის გარდატეხა და სრული შინაგანი არეკლევა

მაშინ $n = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \psi}{t}$ აქედან

$$n_1 = n_2 \cdot \sin \psi$$

ე.ი. ორი ნივთიერების შეხების ადგილზე ზღვრული კუთხის სიდიდე დამოკიდებულია მხოლოდ ამ ნივთიერების გარდატეხის მაჩვენებელზე.

მაშასადამე, თუ ცნობილია ერთი ნივთიერების გარდატეხის მაჩვენებელი, შეიძლება მოინახოს მეორე გარემოს გარდატეხის მაჩვენებელი ზღვრული კუთხის საშუალებით.

დაცემის კუთხის შემდგომი გაზრდისას სინათლის სხივი უკვე აღარ გამოდის გარემოდან და იმავე გარემოში აირეკლება. ამ მოვლენას სრული შინაგანი არეკლევა ეწოდება.

ისეთ დაცემის კუთხეს, რომლის შესაბამისი გარდატეხის კუთხე 90^0 -ია ზღვრული ანუ კრიტიკული კუთხე ეწოდება და აღინიშნება ψ -თი.

თუ $\beta = 90^0$, $\sin \beta = 1$,

სინათლის სხივის გადახრა თავისი საწყისი მიმართულებიდან მით მეტია, რაც მეტია სინათლის გავრცელების სიჩქარეთა სხვაობა ამ ორ გარემოს შორის:

$$n = \frac{V_1}{V_2}$$

სადაც n არის გარდატეხის ფარდობითი მაჩვენებელი. იგი გვიჩვენებს სინათლის სიჩქარის ცვლილებას ერთი გარემოდან მეორეში გადასვლის დროს.

ცნობილია, რომ სინათლის სხივი ყველაზე მეტი სიჩქარით ვრცელდება სივარცელეში. სივარცელე წარმოადგენს ყველაზე უფრო დაბალი ოპტიკური სიმკვრივის გარემოს. სინათლის სიჩქარე სივარცელეში 1,00027-ჯერ მეტია სინათლის ჰაერში გავრცელების სიჩქარეზე. ვინაიდან სინათლის სხივის სიჩქარე სივარცელეში არის მინიმალური ზღვარი, ამიტომ გარდატეხის მაჩვენებელი ნებისმიერ გარემოში მეტია ერთზე.

გარდატეხის მაჩვენებელს სივარცელის მიმართ ეწოდება გარდატეხის აბსოლიტური მაჩვენებელი:

$$N = \frac{C}{V}$$

და გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ ნაკლებია სინათლის სიჩქარე ამ ნივთიერებაში სივარცელესთან შედარებით. იმ გარემოს, რომლისთვისაც n მეტია, ოპტიკურად უფრო მკვრივი გარემო ეწოდება.

გარდატეხის მაჩვენებლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ფაქტორებზე

გარდატეხის მაჩვენებელი დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე:

1. სიმკვრივეზე. სიმკვრივის გაზრდა იწვევს გარდატეხის გაზრდას:

$$f(n)=rd$$

სადაც n გარდატეხის მაჩვენებელია, r – პროპორციულობის კოეფიციენტი და ხვედრითი რეფრაქცია ეწოდება, d – სიმკვრივეა.

2. დაცემული სხივების ტალღის სიგრძეზე, რომელსაც დისპერსია ეწოდება შემდეგია: რაც ნაკლებია დაცემული სხივების ტალღის სიგრძე, მით მეტია გარდატეხა. ამიტომ არის, რომ სხვადასხვა ტალღის სიგრძის სხივები სხვადასხვანაირად გარდატეხებიან. ხილული სინათლისათვის უდიდესი გარდატეხის მაჩვენებელი ახასიათებს იისფერ გამოსხივებას ტალღის სიგრძით 397-424 ნმ, მინიმალური კი წითელს ტალღის სიგრძით 640-732 ნმ.

3. ტემპერატურაზე, ანუ გაფართოების კოეფიციენტზე, ყოველი აირადი ან თხევადი ნივთიერების მოცულობა ტემპერატურის აწევით იზრდება, მათი სიმკვრივე კი მცირდება, რაც გამოიწვევს გარდატეხის მაჩვენებლის შემცირებას. მაგრამ, აქ მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის ფაქტიც, რომ ტემპერატურის აწევით იზრდება პოლარიზაციის უნარიც, რაც თავის მხრივ იწვევს გარდატეხის მაჩვენებლის გაზრდას. ამის მაგალითია უმეტესი მინები.

4. ნივთიერების ბუნებაზე. იგი დამოკიდებულია დეფორმაციის ხარისხზე, პოლარიზაციის უნარზე, რაც მეტია პოლარიზაციის უნარი, მით მეტია გარდატეხა. ნივთიერების ბუნებისაგან დამოკიდებულების შესასწავლად შემოღებულია სიდიდე, რომელსაც მოლეკულური რეფრაქცია ეწოდება. იგი გამოისახება ფორმულით:

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

სადაც n – ნივთიერების გარდატეხის მაჩვენებელია, M – ნივთიერების მოლეკულური წონა, d – სიმკვრივე, R – მოლეკულური რეფრაქცია.

მოლეკულური რეფრაქცია არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე, არც წნევაზე, არც ნივთიერების აგრეგატულ მდგომარეობაზე და რაც მთავარია ანალიზური ქიმიისათვის, ახასიათებს ადიტივობის თვისება ე.ი. რთული ნაერთის რეფრაქცია ტოლია შემადგენელი ნაწილების რეაქციების ჯამისა:

$$R_{AB}=R_A+R_B$$

ანალოგიურად, ნარევის რეფრაქცია ტოლია შემადგენელი ნაწილების რეფრაქციათა ჯამისა:

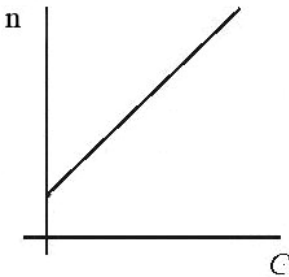
$$R_{ნარ}=R_A C_A+R_B C_B$$

სადაც C არის ცალკეული შემადგენელი ნაწილის მოლური წილი.

კონცენტრაციის გამთვლის ხერხები

1. კონცენტრაციის განსაზღვრა მაგრადუირებელი გრაფიკის გამოყენებით

ამ ხერხით კონცენტრაციას საზღვრავენ მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებით კოორდინატებში – გარდატეხის მაჩვენებელი n , კონცენტრაცია C . ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარებს მზარდი კონცენტრაციით, ზომავენ თითოეული



ნახ. 37. გარდატეხის მაჩვენებლის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე

მათგანის გარდატეხის მაჩვენებელს. ამ მონაცემების მიხედვით აგებენ გრაფიკს, რის შემდეგ ზომავენ საანალიზო ხსნარის n_x და გრაფიკის საშუალებით გამოთვლიან C_x . დამოკიდებულება არის სწორხაზოვანი, რომელიც არ გადის კოორდინატთა

სათავეზე (ნახ. 37).

2. კონცენტრაციის განსაზღვრა ცხრილების საშუალებით.

მთელი რიგი ორგანული ნივთიერების ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარებისათვის გაზომილია გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობები და მოცემულია სათანადო ცხრილებში.

3. რეფრაქტომეტრული ფაქტორის საშუალებით.

რეფრაქტომეტრული ფაქტორი (F) გვიჩვენებს გარდატეხის მაჩვენებლის ზრდას, როცა ხსნარის კონცენტრაცია იზრდება 1%-ით და იანგარიშება ფორმულით:

$$C_x = \frac{(n_{\text{ხსნ.}} - n_0)}{F}$$

სადაც $n_{\text{ხსნ}}$ არის ხსნარის გარდატეხის მაჩვენებელი.

n_0 – გამსხნელის გარდატეხის მაჩვენებელი.

F – ანალიზური რეფრაქტომეტრული ფაქტორი, რომლის გამოთვლა ხდება ექსპერიმენტულად ან ცხრილების საშუალებით.

მაგალითად, NaCl-ის 4% და 2% ხსნარებს შორის გარდატეხის მაჩვენებლის სხვაობა, გაყოფილი კონცენტრაციების სხვაობაზე, რომელიც უდრის 2%-ს.

$$F = \frac{(1,3397 - 1,3364)}{(4 - 2)} = 0,00165$$

თუ ხსნარი შეიცავს ერთზე მეტ კომპონენტს, მაგალითად, სამს, მაშინ ანალიზის შედეგები გამოითვლება ფორმულით:

$$C_x = \frac{[n_x - (n_0 + C_1 F_1 + C_2 F_2)]}{F_x}$$

სადაც C_x – სამი კომპონენტის კონცენტრაცია, განისაზღვრება რეფრაქტომეტრული გზით.

n_x – ხსნარის გარდატეხის მაჩვენებელი

n_0 – სუფთა გამსხნელის გარდატეხის მაჩვენებელი.

C_1 და C_2 – პირველი და მეორე კომპონენტის კონცენტრაცია, რომელიც განისაზღვრება ქიმიურად.

F_1 და F_2 – კომპონენტების რეფრაქტომეტრული ფაქტორი, რომელიც განისაზღვრება ქიმიურად.

F_x – კომპონენტის ფაქტორი, რომელიც განისაზღვრება რეფრაქტომეტრული გზით.

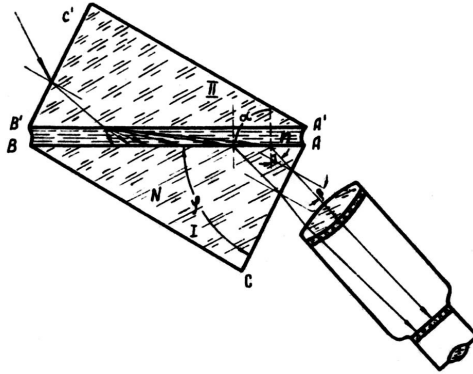
რეფრაქტომეტრები PJI და PIII

რეფრაქტომეტრი არის ხელსაწყო, რომელშიაც ხდება გარდატეხის მაჩვენებლის გაზომვა. გამოყენებულია A_{686} -ს და პულფრიხის ტიპის რეფრაქტომეტრები, რომლის მნიშვნელოვან ნაწილს წარმოადგენს საზომი პრიზმა. იგი დამზადებულია ოპტიკური მინისაგან, რომლის გარდატეხის მაჩვენებელი ზუსტად არის ცნობილი. საზომი პრიზმის ერთი გვერდი ოპტიკურ კონტაქტში მოგვეყავს გასაზომ სხეულთან და გვემსახურება როგორც გამყოფი ზედაპირი, რომელზედაც ხდება გარდატეხა ან სრული შინაგანი არეკლვა. α კუთხეს, რომელიც მიიღება სხივების შესასვლელ და გამოსასვლელ გვერდებს შორის, პრიზმის გარდატეხის კუთხე ეწოდება.

რამდენიმე წვეთ საანალიზო ხსნარს ათავსებენ ორი პრიზმის (I და II) წახნაგებს შორის. I პრიზმას აქვს კარგად გაპრიალებული ბრტყელი წახნაგი AB - გამზომი პრიზმა, ხოლო II პრიზმას მუქი ბრტყელი წახნაგი A^1B^1 - გამშუქებელი პრიზმა (ნახ. 38).

სინათლის წყაროდან სხივები ეცემა C^1B^1 წახნაგს, გარდატეხება და ხვდება მუქ ზედაპირზე A^1B^1 . მუქი ზედაპირით სხივის გაფანტვისას საკვლევ ხსნარში შედის სხვადასხვა მიმართულების სხივები, რომლებიც გადიან საკვლევ ხსნარის ფენაში და ეცემიან I პრიზმის AB ზედაპირს. ხელსაწყოში შეიძლება განისაზღვროს

სსნარები, რომელთა გარდატეხის მაჩვენებელი ნაკლებია I პრიზმის გარდატეხის მაჩვენებელზე. ამ დროს ყველა მიმართულების სხივები მინის და სსნარის საზღვარზე განიცდიან გარდატეხას და შედიან პრიზმაში.



ნახ. 38. რეფრაქტომეტრ PIII 2-ში სინათლის სხივის გავლის სქემა

პრიზმიდან გამოსულ სხივებზე დაკვირვებისას, რომელიც ახლოსაა ზღვრულთან, მილის მხედველობის არე ორად არმოხნდება გაყოფილი, ერთი განათებული, მეორე კი ბნელი, რომელთა შორის საზღვარი ზღვრული სხივის შესაბამისია.

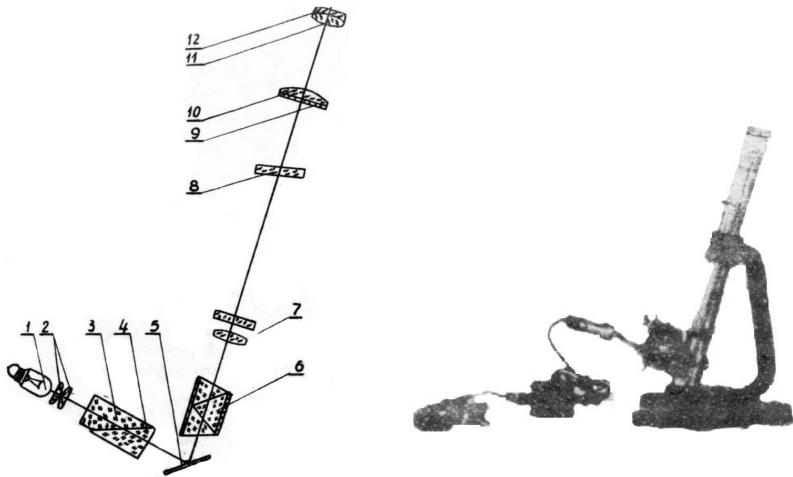
ზღვრული კუთხის სხვადასხვა რეფრაქტომეტრები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან საზომი პრიზმის გარდატეხის კუთხის სიდიდით, კუთხის საზომი მოწყობილობის კონსტრუქციით და გამოყენებული სინათლის წყაროთი.

რეფრაქტომეტრის PIII ოპტიკური სქემა

სინათლის სხივი ელექტრონათურიდან (1) ორლინზიანი კონდენსატორის (2) საშუალებით მიემართება გამაშუქებელ პრიზმაში (3), გაივლის საკვლევე სსნარს და საზომ პრიზმას

(4), აირეკლება ბრტყელ სარკეში (5), მიემართება პირდაპირი ხედვის პრიზმისკენ (6), რომელიც განკუთვნილია სინათლის შუქისა და ჩრდილის საზღვრის დისპერსული შეფერვის მოსაცილებლად, რასაც აღწევენ მისი ბრუნვით ხელსაწყოს ოპტიკური ღერძის გარშემო (ნახ.39).

შემდეგ სინათლის სხივი ხვდება ორლინზიან ობიექტივში (7) და გაივლის დახრილ ბრტყელ პარალელურ ფირფიტას (8), რომლის ბრუნვით ხდება სინათლის შუქისა და ჩრდილის საზღვრის გადაწევა, რის შემდეგ ხვდება სკალას (9) ოკულარს (10), (11), (12) საშუალებით ხვდება დამკვირვებლის თვალში. ოკულარის ფოკალურ სიბრტყეში მდებარეობს პირობითი სკალა 0-100, რომელიც შეესაბამება გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილებას 1,3330-1,3811-მდე. ხელსაწყოს თან ერთვის ცხრილი, რომლის საშუალებით ხდება გადაყვანა რეფრაქტომეტრის სკალაზე ათვლილი დანაყოფების – გარდატეხის მაჩვენებლის სიდიდეზე.



ნახ. 39. რეფრაქტომეტრ PIII-ის ოპტიკური სქემა და საერთო ხედი

მუშაობის დაწყების წინ მოწმდება ხელსაწყო ნულზე დაყენების სისწორე, რისთვისაც საზომ პრიზმაზე ათავსებენ მინის წიკრით 1-2 წვეთ გამოსდილ წყალს და ახურავენ ზედა კამერას. აკვირდებიან შუქრდილის საზღვარს, რომელიც უნდა ემთხვეოდეს სკალის ნულოვან დანაყოფს და სამ სამიზნებელ ხაზს. მაშინ ხელსაწყო ნულზეა დაყენებული და შეიძლება ცდის ჩატარება. თუ არ ემთხვევა მაშინ დამთხვევას ახდენენ სპეციალური დასაყენებელი მოწყობილობით, რომელიც მოთავსებულია კორპუსის შიგნით.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ხსნარში ეთილის სპირიტის კონცენტრაციის განსაზღვრა რეფრაქტომეტრული მეთოდით

ხსნარში ეთილის სპირიტის კონცენტრაციის რეფრაქტომეტრული განსაზღვრისათვის საჭიროა მაგრადუირებელი გრაფიკის წინასწარ აგება, რისთვისაც ზემოთ აღწერილი მეთოდით საზღვრავენ გარდატეხის მაჩვენებელს ეთილის სპირიტს მთელი რიგი ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარებში.

მიღებული შედეგები ცხრილში 7.

ცხრილი 7.

| ცდის № | სპირიტს შემცველობა ხსნარში (მოც. %) | გარდატეხის მაჩვენებლის /n/სიდიდე | | | /n/ საშუალო |
|--------|-------------------------------------|----------------------------------|---|---|-------------|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| | | | | | |

მიღებული მონაცემების საფუძველზე აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რისთვისაც აბსცისაზე გადაზომავენ ეთილის სპირტის სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციების სიდიდეებს (მოცულობით %-ში), ხოლო ორდინატაზე შესაბამის გარდატეხის მაჩვენებლის განსაზღვრულ მნიშვნელობებს.

გრაფიკის აგების შემდეგ საზღვრავენ საკვლევი ხსნარის გარდატეხის მაჩვენებელს იმავე პირობებში. მიღებული მნიშვნელობის მიხედვით გრაფიკზე მონახავენ შესაბამის პროექციას ჯერ გრაფიკზე, შემდეგ კი აბსცისაზე, რაც შეესაბამება საკვლევ ხსნარში სპირიტს კონცენტრაციას (მოცულობით %-ში).

სამუშაო 2. შაქრის კონცენტრაციის განსაზღვრა რეფრაქტომეტრული მეთოდით

შაქრის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის რეფრაქტომეტრული მეთოდით საჭიროა მაგრადუირებელი გრაფიკის წინასწარი აგება, რისთვისაც ზემოთ აღწერილი მეთოდით საზღვრავენ გარდატეხის მაჩვენებელს შაქრის მთელი რიგი ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარებში.

მიღებული შედეგები შეაქვთ ცხრილში 8.

ცხრილი 8.

| ცდის № | შაქრის შემცველობა %-ში | გარდატეხის მაჩვენებლის /n/ სიდიდე | | | /n/ საშუალო |
|--------|------------------------|-----------------------------------|---|---|-------------|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| | | | | | |

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რისთვისაც აბსცისაზე გადაზომავენ შაქრის სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციების სიდიდეებს, ხოლო ორდინატაზე შესაბამის გარდატეხის მაჩვენებლის განსაზღვრულ მნიშვნელობებს.

გრაფიკის აგების შემდეგ საზღვრავენ საკვლევი ხსნარის გარდატეხის მაჩვენებელს იმავე პირობებში. მიღებული მნიშვნელობის მიხედვით გრაფიკზე მონახავენ შესაბამის პროექციას ჯერ გრაფიკზე, შემდეგ კი აბსცისაზე, რაც შეესაბამება შაქრის კონცენტრაციას საკვლევ ხსნარში.

ელექტროქიმიური მეთოდები

ელექტროქიმიური მეთოდები ემყარება ელექტრული დენის ან ელექტროდის პოტენციალის გაზომვას, რომლებიც იქმნება ან იცვლება ქიმიური ან ელექტროქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის დროს. ძირითადი ელექტროქიმიური მეთოდებია:

1. ელექტროგრაჰომეტრია – ელექტროწონითი ანალიზი;
2. პოტენციომეტრია;
3. კონდუქტომეტრია;
4. ვოლტამპერმეტრია და პოლაროგრაფია;
5. კულონომეტრია.

ელექტროგრაჰომეტრული ანალიზი

ელექტროგრაჰომეტრულ ანალიზში საკვლევი ნივთიერება ხსნარიდან ელექტროლიზით გამოიყოფა წინასწარ აწონილ ელექტროდზე მეტალის, ან მისი ქანგეულის სახით. განსასაზღვრავი ნივთიერების შემცველობაზე მსჯელობენ წონათა სხვაობით ელექტროლიზის შემდეგ და ელექტროლიზის ჩატარებამდე.

ელექტროლიზს საფუძვლად უდევს ფარადეის კანონი: ელექტროდზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა ელექტრობის იმ რაოდენობის პროპორციულია, რომელიც ხსნართან შეხებაში მყოფი ელექტროდის ზედაპირზე ვადის, იგი გამოსახება განტოლებით:

$$m = \frac{EIt}{F}$$

სადაც m არის გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა, გრ.

E – ნივთიერების ექვივალენტი, გრ.

I – დენის ძალა, ამპერებში.

t – დრო წამებში, ან საათებში.

ვარდობას $\frac{E}{F}$ ნივთიერების ელექტროქიმიური ექვივა-

ლენტი ეწოდება, რომელიც გვიჩვენებს ნივთიერების რა რაოდენობა გამოიყოფა სათანადო ელექტროლზე ერთი წამის, ან ერთი საათის განმავლობაში, თუ დენის ძალა უდრის ერთ ამპერს.

გრავიმეტრიულ ანალიზში ნალექისადმი მთავარი მოთხოვნილება – პრაქტიკული უხსნადობა – ელექტროანალიზში კარგად ხორციელდება, რადგან მეტალების უმრავლესობა წყალში არ იხსნება. მაგრამ ელექტროლიზური დალექვა ზოგჯერ არასასურველია არასაკმაო დენის გატარების გამო. ელექტროლიზის დროს დალექვა ხდება მხოლოდ განსასაზღვრავი იონების ელექტროდის ზედაპირთან მიახლოების მომენტში. ამიტომ დიდი მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მორეგას.

ნალექისადმი მეორე მნიშვნელოვანი მოთხოვნაა მისი სისუფთავე, ნალექის შედგენილობის შესაბამისობა გარკვეულ ფორმულასთან. ეს მოთხოვნა ელექტროლიზური დალექვისას სრულდება გაცილებით უკეთ, ვიდრე გრავიმეტრიული ანალიზის მეთოდების გამოყენებისას. „დამლექავი“ (ელექტრონები) სხვადასხვა მეტალის იონებისათვის ერთნაირია. მიუხედავად ამისა, გარკვეული ფიზიკური და ქიმიური პირობების დაცვისას, მეტალების დაცილება რაოდენობრივად ხდება.

მეტალების კრისტალური მესერის განსაკუთრებული ხასიათის გამო, ხსნარში მყოფი იონები პრაქტიკულად არ წარიტაცება მეტალების ელექტროლიზური დალექვისას. მაშასადამე, აქ არ გვხვდება თანადალექვის მოვლენა.

ნალექისადმი მესამე მოთხოვნა – საკმაოდ მოხერხებული, გარკვეული აგრეგატული ფორმით მიღება, ელექტრო-

ლიხის დროს კარგად სრულდება. გარკვეულ ფიზიკურ-ქიმიურ პირობებში ნალექები ელექტროდზე მიიღება მკერვი ფენის სახით. გაფილტვრის ოპერაცია სრულიად აცილებულია, ხოლო გარეცხვა ძალიან მცირე დროს მოითხოვს.

მეტალების ელექტროლიზური დალექვის ჩასატარებლად საჭიროა რეაქციის გარკვეული ფიზიკური და ქიმიური პირობები.

მეტალების დალექვის ფიზიკური პირობები ძაბვის გავლენა

ფიზიკური პირობებიდან მთავარი მნიშვნელობა აქვს ძაბვას და დენის ძალას. თუ ელექტროდზე მიყენებული იქნება არასაკმარისი ძაბვა, მეტალი საერთოდ არ გამოიყოფა, ან გამოყოფა იქნება არასრული. თუ მიყენებული ძაბვა ძალიან დიდია, მაშინ საჭირო მეტალის გარდა ელექტროდებზე შეიძლება გამოიყოს ხსნარში მყოფი სხვა მეტალებიც. ე.ი. მიიღება გაჭუჭყიანებული ნალექი. ძალიან დიდი ძაბვისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალს ფხვიერი ღრუბლისებური ნალექი.

ამიტომ მეტალების ელექტროლიზური დალექვა აუცილებლად უნდა წარმოებდეს ძაბვის გარკვეულ ინტერვალში.

დენის ძალის და სიმკვრივის გავლენა

ერთი გრამექვივალენტი მეტალის სრულად დასალექავად საჭიროა ხსნარში 96 500 კულონი (ფარადეის რიცხვი). სინამდვილეში საჭიროა მნიშვნელოვნად მეტი რაოდენობა ელექტრობის გატარება, ვიდრე ფარადეის რიცხვის მიხედვითაა გამოთვლილი, რადგან კათოდზე მიმდინარეობს თანამდე პროცესები (წყალბადის გამოყოფა,

NO_3^- – იონების აღდგენა და სხვ.). თანამდე რეაქციებზე დენის ხარჯი ხშირად მცირდება ხსნარის მორევისას ე.ი. დასალექი მეტალის იონების კათოდის ზედაპირთან სწრაფი მიყვანით. ყველა შემთხვევაში აუცილებელია ელექტროლიზის დამთავრების წინ შემოწმდეს დალექვის სისრულე.

დენის ძალა გავლენას ახდენს წარმოქმნილი ნალექის ხასიათზე. ამ შემთხვევაში მნიშვნელობა აქვს არა ელექტრობის რაოდენობას, არამედ დენის სიმკვრივეს კათოდზე ე.ი. ამპერების რაოდენობას კათოდის ზედაპირის ერთეულზე. დენის ძალის მცირე სიმკვრივის დროს ზოგჯერ მეტალი ილექება მსხვილი კრისტალების სახით, რომლებიც არამჭიდროდ ეკვრის კათოდს, გარეცხვის და გაშრობის დროს ადვილად სცილდება მას, რის გამოც მიიღება ანალიზის არასწორი შედეგები.

დენის ძალის დიდი სიმკვრივისას ხშირად წარმოიქმნება მეტალის ფხვიერი დრუბლისებური ნალექი. ძლიერი დენის გატარებისას ხდება მეტალის სწრაფი დალექვა და მეტალის იონების კონცენტრაცია ელექტროდებთან ახლო ფრნაში მკვეთრად მცირდება, რის შედეგად იწყება წყალბადის გამოყოფა და სხვა მოვლენები, რაც იწვევს ნალექის გაფხვიერებას. ფხვიერი ნალექი ადვილად ჩამოცვივა ელექტროდიდან, ძლიერ იჟანგება გაშრობისას და ამიტომ მოუხერხებელია.

დენის ძალის საშუალო ინტერვალში მიიღება ელექტროდის ზედაპირზე კარგად მიკრული, მკვრივი წვრილკრისტალური ნალექი, რომელიც ადვილად ირეცხება, არ იჟანგება გაშრობისას და მუშაობაშიც უფრო მოსახერხებელია.

მეტალების დალექვის ქიმიური პირობები კონცენტრაციის გავლენა

ელექტროდის პოტენციალი დამოკიდებულია არა მარტო ნივთიერების ბუნებაზე, არამედ ხსნარში იონთა კონკუ-

რენციაზე. მაგალითად, 1 M ვერცხლის ნიტრატის შემცველ ხსნარებიდან ვერცხლის გამოყოფისათვის საჭიროა 0,9 B ძაბვის მიყენება. თუ კონცენტრაცია ნაკლებია 1 M -ზე, მაშინ ვერცხლის გამოყოფა გაძნელებულია და საჭიროა მეტი ძაბვის მიყენება. ვერცხლის ნიტრატის განზავებულ ხსნარში (0,1 ან 0,01 M) მოთავსებულ ელექტროდს წყალბადის ელექტროდის მიმართ აქვს 0,9 B -ზე ნაკლები პოტენციალი. ეს კი იწვევს დაშლის პოტენციალის გაზრდას, რადგან ვერცხლის გამოყოფის პოტენციალი გადაიხრება მარცხნივ, ანუ წყალბადის გამოყოფის პოტენციალზე შორის. ლითონის ელექტროდის პოტენციალის დამოკიდებულება ხსნარში იონთა კონცენტრაციასთან გამოისახება ნერნსტის განტოლებით:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \lg C$$

ვთქვათ ელექტროდი ჩაშვებულია ხსნარში, რომლის კონცენტრაცია ტოლია 10^{-6} M ერთ ლიტრში, მაშინ

$$E = E_o + \frac{0,058}{1} \lg [Ag^+] = 0,8 + 0,058 \lg 10^{-6} = 0,8 - 0,058 \cdot 6 = 0,45B$$

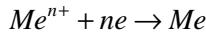
მიღებული შედეგების მიხედვით შეიძლება დაშლის პოტენციალის გამოთვლა, რომელიც საჭიროა ვერცხლის პრაქტიკულად სრული გამოყოფისათვის, ანუ იმისათვის, რომ ხსნარში დარჩეს 10^{-6} M ვერცხლის იონები. ჩვეულებრივ სარგებლობენ გლუვი პლატინის ანოდით, რომელზედაც გამოიყოფა ჟანგბადი, ხსნარს ელექტროლიზის ბოლოს აქვს მჟავა რეაქცია. ასეთ პირობებში წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი შეიძლება მივიღოთ 1,7 B ტოლი. აქედან საჭირო დაშლის პოტენციალი

$$E_{\text{ღ}} = E_{\text{ა}} - E_{\text{ჰ}} = 1,7 - 0,45 = 1,25 B.$$

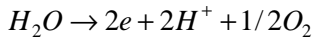
მჟავიანობის გავლენა. დალექვა გოგირდმჟავა ხსნარებიდან

არანაკლები მნიშვნელობა აქვს ხსნარის მჟავიანობას, აზოტის ან გოგირდის ანიონების თანაობას, ანიონების შეკვანას, რომლებიც მეტალთან წარმოქმნიან კომპლექსნაერთებს და სხვ.

გოგირდმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს კათოდზე უმთავრესად ხდება განსასახლვრავი იონების განტვირთვა და მეტალების სახით დალექვა:



ანოდზე ხდება ჟანგბადის გამოყოფა:



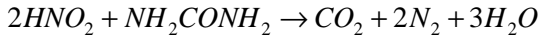
მხედველობაში მისადებია ის, რომ ხსნარის მჟავიანობა ანოდური პროცესის შედეგად იზრდება, რაც აძნელებს კათოდზე მეტალის გამოყოფას. ამ შემთხვევაში აუცილებელია ხსნარის ნაწილობრივ განეიტრალება ნატრიუმის აცეტატის დამატებით.

დალექვა აზოტმჟავა ხსნარებიდან

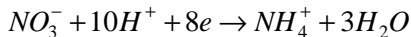
აზოტმჟავა ხსნარების ელექტროლიზის დროს კათოდური და ანოდური პროცესები იგივეა, რაც წინა შემთხვევაში. ელექტროლიზისათვის ისეთი ხსნარი უნდა მომზადდეს, რომ უზრუნველყოს აზოტის ჟანგეულების და აზოტოვანი მჟავას სრული მოცილება. აზოტმჟავა ხსნარებთან საქმე გვაქვს მეტალის ან შენადნობის აზოტმჟავაში გახსნის შემდეგ. ასეთი ხსნარი ყოველთვის შეიცავს აზოტის ჟანგეულებს, რომლებიც დუდილით უნდა მოცილდეს.

აზოტოვანი მჟავა უფრო ძლიერი დამჟანგველია, ვიდრე აზოტმჟავა. ამიტომ იგი ხსნის ელექტროლიზის დროს კათოდზე გამოყოფილ მეტალებს. აზოტოვანი მჟავას თანაობისას მეტალების დალექვა ძლიერ ნელდება, ან საერთოდ

არ მიმდინარეობს. აზოტოვანი მჟავას მოცილება შეიძლება შარღოვანას დამატებით:



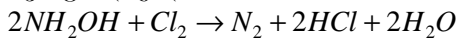
აზოტმჟავა ხსნარებიდან ელექტროლიზის დროს მნიშვნელოვან თანამდე კათოდურ პროცესს წარმოადგენს აზოტმჟავას ანიონის აღდგენა ამონიუმის იონამდე:



ეს პროცესი მრავალ შემთხვევაში სასარგებლოცაა, აზოტმჟავა უფრო ადრე აღდგება, ვიდრე წყალბადის იონები. ამიტომ წყალბადი არ გამოიყოფა მანამ, სანამ არ დამთავრდება აზოტმჟავას აღდგენა ამონიუმის იონამდე. ამით აცილებული იქნება მეტალის ღრუბლისებური ნალექის წარმოქმნის მთავარი მიზეზი. გარდა ამისა, NO_3^- იონები „ბუფერული“ იონების როლს ასრულებს.

დალექვა მარილმჟავა ხსნარებიდან

მარილმჟავას ხსნარების ელექტროლიზს იშვიათად იყენებენ. მარილმჟავა ხსნარების გამოყენებისას ანოდზე მიიღება თავისუფალი ქლორი, რომელიც ნაწილობრივ ურთიერთქმედებს პლატინის ანოდთან და ანელებს მეტალის დალექვას კათოდზე. მარილმჟავა ხსნარებიდან მეტალების გამოყოლას აწარმოებენ ძლიერი აღმდგენელის, მაგალითად, ჰიდროქსილამინის თანაობისას, რომელიც აღადგენს გამოყოფილ ქლორს:



დალექვა კომპლექსური ნაერთების ხსნარებიდან

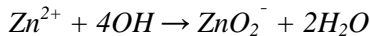
კომპლექსური ნაერთების ხსნარების ელექტროლიზის მთავარი ღირსებაა მეტალების მკვრივი ნალექების მიღება. მაგალითად, ვერცხლი გამოიყოფა ვერცხლის ნიტრატის

ხსნარიდან ცალკეული გრძელი კრისტალების სახით, რომელიც კათოდიდან ადვილად ჩამოცვივა. ვერცხლის ციანიდური კომპლექსებიდან კი მიიღება თანაბარი მკვრივი ნალექი. კომპლექსური მარილების ელექტროლიზის შემთხვევაში გამოყოფის სიჩქარე მეტად მცირეა (ვინაიდან ლითონი შედის კომპლექსური ანიონის უარყოფით ნაწილში), რის შედეგად მიიღება წვრილკრისტალური მკვრივი ნალექი.

გარდა ამისა, კომპლექსწარმოქმნელების გამოყენება ცვლის ცალკეული მეტალის გამოყოფის პოტენციალის სიდიდეს, რაც ქმნის დაცილებებისათვის ახალ შესაძლებლობას.

ელექტროლიზის დროს უფრო ხშირად იყენებენ ისეთ კომპლექსწარმოქმნელებს, როგორცა ამიაკი, კალიუმის ციანიდი, ნატრიუმის ტუტე, მუაუნმუავა და სხვ. ამიაკური ხსნარების ელექტროლიზს იყენებენ იმ შემთხვევაში, როდესაც განსასაზღვრავი იონი წარმოქმნის ხსნად ამიაკატებს, მაგალითად, ნიკელის, კობალტის, სპილენძის და სხვ. განსაზღვრისათვის. კათოდზე ილექება მეტალი, ანოდზე გამოიყოფა ჟანგბადი.

ტუტე ხსნარების ელექტროლიზს უმთავრესად იყენებენ თუთიის განსაზღვრისას. როგორც ცნობილია, თუთიის იონები ჭარბ ნატრიუმის ტუტესთან წარმოქმნის ცინკატებს:



თუ ხსნარში არის NO_3^- -იონები, თუთია დაილექება მხოლოდ მას შემდეგ, როცა დამთავრდება NO_3^- -იონების აღდგენა ამიაკამდე.

ციანიდური ხსნარების ელექტროლიზს იყენებენ ვერცხლის, კალიუმის და სხვ. ელემენტების განსაზღვრისათვის. ანოდზე, ჰიდროქსიდ-იონების გარდა, განიმუხტება აგრეთვე CN^- - ანიონები თავისუფალი ციანის (CN) გამოყოფით, რომელიც მომწამლავი გაზია. მისი გამოყოფა რომ თავიდან

აიცილონ, აუცილებელია ხსნარს დაემატოს ცოტაოდენი თავისუფალი ტუტე:



ლითონის ელექტროლიზური გამოყოფის პროცესი შეიძლება გაიყოს ორ ფაზად: 1. იონების დიფუზია კათოდის ზედაპირისაკენ, 2. ლითონის გამოლექვა თხევადი ფაზიდან მყარ ფაზაში.

დიფუზიის სიჩქარე ხსნარის საერთო კონცენტრაციის პროპორციულია და ტემპერატურის გადიდებით ძლიერ მატულობს. ელექტროლიზის პროცესს აჩქარებს აგრეთვე ხსნარის მორევა, რომლის დროს კათოდურ არეში იონები შედის უფრო მეტი რაოდენობით, ვიდრე ნორმალური დიფუზიის დროს.

ზემოთ მოყვანილიდან ჩანს, რომ ელექტროგრაფიმეტრული მეთოდით ლითონების განსაზღვრისათვის საჭიროა შემდეგი ოპტიმალური პირობები:

1. ელექტროლიზის ჩატარება მოცემულ ლითონზე წყალბადის გამოყოფისათვის საჭირო პოტენციალზე უფრო დაბლა ე.ი. ელექტროლიზის ჩატარება მუდმივი დენის ძაბვის გარკვეული სიდიდის დროს.

2. ელექტროლიზის ჩატარება სამუშაო დენის საშუალო სიმკვრივის დროს (0,001-0,01ა/სმ²).

3. ელექტროლიზის მიმდინარეობა ლითონის თანდათანობით გამოყოფის პროცესში (ჩვეულებრივად – კომპლექსნაერთებიდან).

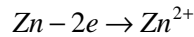
4. საანალიზო ხსნარის გაცხელება გარკვეულ ტემპურატურამდე.

5. საანალიზო ხსნარის მორევა ელექტროლიზის პროცესის მიმდინარეობის დროს.

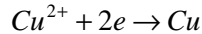
შიგადენის ელექტროლიზის მეთოდი

შიგადენის ელექტროლიზის მეთოდი დამუშავებული იყო საბჭოთა მეცნიერების ლურიეს, ჩერნიხოვის და სხვ. მიერ. მეთოდმა სახელწოდება მიიღო იმიტომ, რომ მასში არ იყენებენ დენის გარეშე წყაროს, ელექტროლიზური განსაზღვრისათვის გამოიყენება გალვანურ ელემენტში მიმდინარე პროცესები.

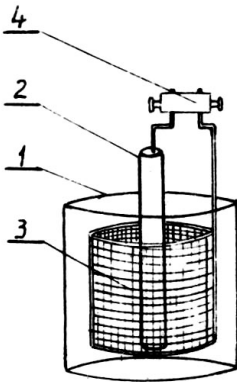
მაგალითად, თუ სპილენძის სულფატის ხსნარში ჩაუშვებთ თუთიის და პლატინის მოკლედ ჩართულ ელექტროდებს, მიიღება გალვანური ელემენტი $Zn/CuSO_4/Pt$. უფრო უარყოფითი პოტენციალის მქონე თითიაზე ამ შემთხვევაში დაიწყება ანოდური პროცესი:



რის გამოც თუთია კათიონების სახით გადავა ხსნარში და განთავისუფლებული ელექტრონები გარე კონტაქტის საშუალებით გადავლენ პლატინის ელექტროდზე, საიდანაც გადაეცემა ხსნარში მყოფ სპილენძის იონებს ე.ი. პლატინის ელექტროდზე დაიწყება კათოდური პროცესი:



შესაბამის პირობებში სპილენძი ხსნარიდან პლატინის ელექ-



ნახ. 40. შიგადენის ელექტროლიზის დანადგარი უდიაფრაგმოდ.

1 - ქიმიური ჭიქა (ელექტროლიზური აბაზანა); 2 - ცინკის (ან ალუმინის) ელექტროდი (ანოდი); 3 - პლატინის ბადისებრი ელექტროდი (კათოდი); 4 - სპილენძის კლემა.

ქტროდზე რაოდენობრივად გამოიყოფა მკვრივი ნალექის სახით. სპილენძის შემცველობა გამოიანგარიშება კათოდის წონათა სხვაობით ელექტროლიზის შემდეგ და ელექტროლიზამდე.

ცნობილია შიგადენის ელექტროლიზის შესრულების ორი მეთოდი: 1) შიგადენის ელექტროლიზი უდიაფრაგმოდ (ღურის მეთოდი) და 2) შიგადენის ელექტროლიზი დიაფრაგმის გამოყენებით (ჩერნიხოვის მეთოდი).

შიგადენის ელექტროლიზი უდიაფრაგმოდ (ღურის მეთოდი)

ამ მეთოდით განსაზღვრისას სათანადო ელექტროდების მოკლედ ჩართული წყვილი უშუალოდ ჩაიშვება საკვლევე ხსნარში (ნახ. 40). ეს ვარიანტი გამოსადეგია მხოლოდ მინარევეების ძალიან მცირე რაოდენობის განსაზღვრისათვის. კონცენტრაციის გაზრდის დროს ადგილი აქვს ცემენტაციას. ცემენტაცია ეწოდება ლითონის ანოდზე უშუალოდ გამოყოფის მოვლენას. ცემენტაციის მიზეზია:

1. ანოდის გაჭუჭყიანება გარეშე მინარევეებით.

2. ანოდსა და კათოდს შორის ცუდი კონტაქტი, რომლის დროს ანოდის განმუხტვა სწრაფად არ ხდება, ელექტროდის უარყოფითი პოტენციალი იზრდება და ლითონი გამოიყოფა ანოდზე.

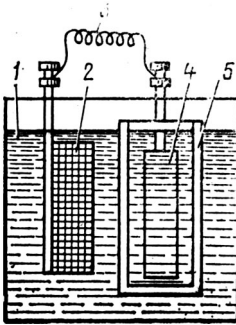
3. გამოსაყოფი ლითონის მნიშვნელოვანი კოცენტრაცია. ყოველი ლითონისათვის არსებობს საკუთარი ზღვრული კონცენტრაცია, რომლის გადაღება იწვევს ცემენტაციას. მაგალითად, ღურის და გინზბურგის მონაცემებით სპილენძი დამაკმაყოფილებლად შეიძლება გამოიყოს, თუ მისი კონცენტრაცია საკვლევე ხსნარში არ აღემატება 10მგ 100მლ-ში. უფრო მაღალი კონცენტრაცია იწვევს ცემენ-

ტაციას. ნიკელისათვის იგივე ზღვრული კონცენტრაცია ტოლია 8მგ 100მლ-ში.

**შიგადენის ელექტროლიზი დიაფრაგმის გამოყენებით
(ჩერნიხოვის მეთოდი)**

ამ მეთოდით ელექტროლიზის ჩატარების დროს ანოდური არე გამოყოფილია კათოდური არესაგან ფოროვანი დიაფრაგმის საშუალებით. დიაფრაგმის როლს ასრულებს ანოდზე გადაკრული კოლოდიუმის თხელი აპკი (ნახ. 41). დიაფრაგმის გამოყენებით ელექტროლიზის დროს კონ-

ცენტრაციები შეიძლება მნიშვნელოვნად გაიზარდოს.



ნახ. 41. შიგადენის ელექტროლიზის დანადგარი დიაფრაგმით. 1 – მინის ჭურჭელი; 2 – პლატინის ბადისებრი კათოდი; 3 - შემაერთებელი გამტარი; 4 – ანოდი; 5 – კერამიკული დიაფრაგმა.

ელექტროლიზის ეს ორივე მეთოდი თავისი მსვლელობით ერთნაირია, მაგრამ თითოეულ მათგანს გააჩნია თავისი უპირატესობა და ნაკლი.

შიგადენის ელექტროლიზი უდიაფრაგმოდ მოითხოვს მარტივ დანადგარს და შეიძლება შესრულდეს ხსნარის მორევის გარეშე. ვინაიდან დიაფრაგმა წარმოადგენს მნიშვნელოვან წინაღობას, შიგადენის ელექტროლიზი უდიაფრაგ-

მოდ შეიძლება მიმდინარეობდეს უფრო მაღალი დენის სიმკვრივის დროს. ე.ი. უფრო სწრაფად. მეთოდი მოითხოვს ელექტროლიზის პირობების დაცვას უფრო ვიწრო ზღვრებ-

ში, ვიდრე ელექტროლიზი დიფრაგმით. უდიაფრაგმოდ შიგადენის ელექტროლიზის დროს აუცილებელია ცემენტაციის წინააღმდეგ სპეციალური ზომების მიღება:

1. ანოდის ზედაპირის და ყველა კონტაქტის ზედიმიწვენიტ გასუფთავება.

2. ანოდის ზედაპირის შემცირება.

3. ანოდად სუფთა ლითონის გამოყენება.

4. ელექტროლიზის აბაზანაში ანოდის დამაზიანებელი ნივთიერებების გამორიცხვა, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს ელექტროლიზის პროცესს.

5. გამოსაყოფ ლითონისათვის ოპტიმალური კონცენტრაციის დაცვა.

შიგადენის ელექტროლიზის მეთოდს ჩვეულებრივ ელექტროლიზის მეთოდთან შედარებით მთელი რიგი უპირატესობა აქვს:

1. დანადგარის სიმარტივე და მუდმივი დენის წყაროს აუცილებლობის გამორიცხვა.

2. ჩვეულებრივი ელექტროლიზით ძნელად დასაცლებელი პროცესების გამორიცხვა, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს ელექტროლიზის პროცესს.

შიგადენის ელექტროლიზის არსებით ნაკლს წარმოადგენს ის, რომ ამ მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს მხოლოდ ლითონების მეტად მცირე რაოდენობა, რადგანაც გამოსაყოფი ლითონის მნიშვნელოვანი კონცენტრაციის დროს იწყება ცემენტაცია.

ლითონების ელექტროლიზური დაცილება ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებით

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პლატინის კათოდთან შედარებით შემდეგი უპირატესობა და თავისებურება ახასიათებს:

1. ლითონების უმეტესობა კარგად იხსნება ვერცხლისწყალში ამალგამების ან კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნით. ამასთან დაკავშირებით ლითონების ელექტროლიზური გამოყოფა გაცილებით ადვილია. მთელი რიგი ლითონებისა (რკინა, მოლიბდენი და სხვა), რომლებიც მყარ კათოდზე სრულებით არ გამოიყოფა, ან მათი ელექტროლიზური დალექვა ძალზე გაძნელებულია, ვერცხლისწყლის კათოდზე ხსნარიდან რაოდენობრივად ადვილად გამოიყოფა (ნახ. 42).

2. წყალბადის განმუხტვა ვერცხლისწყლის სარკისებურ ზედაპირზე მოითხოვს გაცილებით მეტ ძაბვას, ვიდრე განმუხტვა პლატინაზე. ამასთან დაკავშირებით ვერცხლისწყლის კათოდზე ადვილად ილექება ზოგიერთი ელექტროუარყოფითი პოტენციალის მქონე ლითონები (თუთია, კადიუმი, ბისმუტი და სხვ.). დალექვა მიმდინარეობს წყალბადის გამოყოფის გარეშე, რომელიც მყარი ელექტროდების შემთხვევაში ღრუბლისებური ნალექების წარმოქმნას იწვევს და აძნელებს ლითონის რაოდენობრივ გამოყოფას.



ნახ. 42.
ელექტროლიზის
უჯრული
ვერცხლისწყლის
კათოდით.

ვერცხლისწყლის კათოდის გამოყენებას პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, როდესაც საჭიროა ამალგამის წარმოქმნელი ერთი ელემენტის დიდი რაოდენობის, ან რამდენიმე მეტალის ერთდროულად დაცილება იმ ლითონის მინარევებისაგან, რომელიც რჩება ხსნარში.

ისეთი ელემენტები, როგორცაა ალუმინი, ტიტანი, ცირკო-

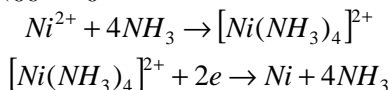
ნიუმი, ფოსფორი, დარიშხანი, ვანადიუმი და სხვ. არ წარმოქმნიან ამაღვამებს და ვერცხლის კათოდით ელექტროლიზის დროს რჩება ხსნარში. სხვა ლითონები, როგორცაა ქრომი, რკინა, სპილენძი, ბისმუტი, ვერცხლი, კადიუმი, მოლიბდენი, თუთია, კალა, ნიკელი, კობალტი და სხვ. ადვილად და რაოდენობრივად ილექებიან ვერცხლისწყლის კათოდზე.

მოყვანილი დახასიათებიდან ჩანს, რომ ელექტროლიზი ზოგიერთ შემთხვევაში წარმოადგენს მეტალების დაცილების და რაოდენობრივი განსაზღვრის საკმაოდ მოხერხებულ მეთოდს.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ნიკელის ელექტროგრაფიმეტრიული განსაზღვრა

ნიკელის ელექტროგრაფიმეტრიულ განსაზღვრას აწარმოებენ სულფატ-ამიაკური ხსნარებიდან, რომელშიც ნიკელი იმყოფება კომპლექსნაერთის სახით:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნიკელის მარილის შემცველი 0,1 M საანალიზო ხსნარი
2. HNO₃, (1:1) და 2 M ხსნარები
3. NH₄OH 0,1 M და 25%-ნი ხსნარები
4. (NH₄)₂ SO₄, კრისტალური
5. დიმეთილგლიოქსიმის სპირტიანი ხსნარი
6. ეთილის სპირტი

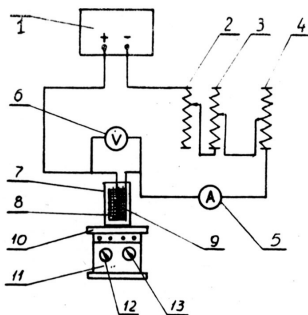
- 7. ელექტრო ქურა
- 8. მაგნიტური სარეველა

ანალიზის მსვლელობა

სამუშაოს დაწყების წინ აუცილებელია ელექტროდების გულდასმით გასუფთავება, რისთვისაც ჩაყურსავენ განზავებულ მარილმუცავაში (1:1), რის შემდეგ რეცხავენ ჯერ ონკანის და შემდეგ გამოსდილი წყლით. ანოდის მომზადება ამით მთავრდება.

კათოდი აწონის წინ კარგად უნდა გაშრეს, რისთვისაც ათავსებენ ეთილის სპირტში, აშრობენ თერმოსტატში 105°-სას 20 წუთის განმავლობაში. აციებენ ექსიკატორში და წონიან ანალიზურ სასწორზე.

ელექტროლიზის დანადგარს აწყობენ ნახ. 43 მოცემული პრინციპული სქემით: საკვლევ ხსნარს ათავსებენ ქიმიურ ჭიქაში (7), უმატებენ 10-15მლ კონცენტრირებულ NH_4OH , 5გრ ამონიუმის სულფატს და ანზავებენ გამოსდილი წყლით 100-200მლ-მდე. ნიკელის შემცველობის შემოხვევაში საკვლევი ხსნარი შეიფერება იისფრად (ნიკელის კომპლექს-ამიაკატის წარმოქმნის გამო).



ნახ. 43. ელექტროლიზის დანადგარის პრინციპული სქემა

ჭიქაში ჩაუშვებენ ამჟღავნებს მაგნიტით, ათავსებენ ელექტროქურახე და ჩართავენ მაგნიტურ სარეველას. ხსნარის 50-60°-მდე გაცხელების შემდეგ ჭიქაში ჩაუშვებენ წინასწარ აწონილ პლატინის კათოდს (8) და ანოდს (9) და ჩართავენ მუდმივ დენს. ელექტროლიზის საწყის ძაბვას 2,5 V აყენებენ (2), (3), (4) რეოსტატის საშუალებით. 10 წუთის შემდეგ ძაბვას ზრდიან 2,8V-მდე, 5 წუთის შემდეგ 3V-მდე, რის შემდეგ ელექტროლიზი გრძელდება კიდევ 5-10 წუთი.

კათოდზე ნიკელის სრული გამოყოფის შესამოწმებლად საათის მინაზე ათავსებენ საკვლევი ხსნარის 1-2 წვეთს და უმატებენ დიმეთილგლიოქსიმის სპირტიან ხსნარს (ჩუგაევის რეაქტივი) ნიკელის აღმოჩენის შემთხვევაში ელექტროლიზის განაგრძობენ ნიკელის სრულ გამოყოფამდე (სინჯი ჩუგაევის რეაქტივით ყოველ 10 წუთში).

ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ დენის გამოურთავად ელექტროდებს ამოიღებენ ხსნარიდან, მოათავსებენ ცარიელ ჭიქაში და სწრაფად რეცხავენ გამოხდილი წყლით (რადგან ნიკელის ნალექი შეიძლება ნაწილობრივ გაიხსნას ამონიაკურ ელექტროლიტის წვეთებში უკუდენის მოქმედების გამო). შემდეგ გამორთავენ დენს, რეცხავენ კათოდს წყლით, სპირტით, აშრობენ საშრობ კარადაში 105°-სას, აცივებენ ექსიკატორში და წონიან ანალიზურ სასწორზე.

ნიკელის რაოდენობას საკვლევი ხსნარში გამოითვლიან ფორმულით:

$$m = m_2 - m_1$$

სადაც m – ნიკელის რაოდენობა, გრამებში;

m_2 – პლატინის კათოდის წონა ელექტროლიზის შემდეგ, გრამებში;

m_1 – პლატინის კათოდის წონა ელექტროლიზის წინ, გრამებში.

სამუშაოს დამთავრების შემდეგ კათოდზე დალექილ ნიკელს ხსნიან მარილმჟავაში (1:1), რის შემდეგ კათოდს

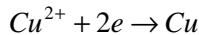
ჯერ რეცხავენ ონკანის და შემდეგ გამოხდილი წყლით. სამუშაოს შედეგები ფორმდება ცხრილის სახით.

ცხრილი 9.

| ელექტრობის დრო, t (წუთებში) | დენის ძაბვა, V (ვოლტებში) | დენის ძალა I (ამპერებში) | პლატინის კათოდის წონა, (გრამებში) | | საკვლეკ ხსნარში განსაზღვრული ნიკელის რაოდენობა, გრ m |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| | | | ელექტროლიზის წინ m ₁ | ელექტროლიზის შემდეგ m ₂ | |
| | | | | | |

სამუშაო 2. სპილენძის განსაზღვრა შიგადენის ელექტროლიზის მეთოდით

სპილენძის განსაზღვრა დამყარებულია აზოტმჟავა ხსნარებიდან კათოდზე ელექტროდალექვის რეაქციით გამოყოფილი ნალექის აწონაზე:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის მარილის შემცველი 0,1 M ხსნარი
2. NaOH, 25%-ნი ხსნარი
3. HNO₃, (1:1) ხსნარი

4. H_2SO_4 , (1:2) ხსნარი
5. პლატინის ბადისებრი კათოდი
6. ანოდი ალუმინის (ან თუთიის)
7. ეთილის სპირტი
8. ელექტრო ქურა

ანალიზის მსვლელობა

სამუშაოს დაწყების წინ აუცილებელია კათოდის, ანოდის კონტაქტების და მათი ზედაპირის გაწმენდა.

ალუმინის ანოდის ხმარების შემთხვევაში ახდენენ ელექტროდის პასივაციას (უანგეულის აფსკით დაფარვა), რისთვისაც ჩაყურსავენ მას ერთი წუთით ნატრიუმის ტუტის 25%-ან ხსნარში და რეცხავენ ჯერ ონკანის და შემდეგ გამოხდილი წყლით.

პლატინის კათოდის მომზადებისათვის რეცხავენ განზავებული აზოტმჟავით (1:1), ონკანის წყლით და სპირტით, რის შემდეგ აშრობენ საშრობ კარადაში 105° -ის დროს, აცივებენ ექსიკატორში და წონიან ანალიზურ სასწორზე.

კათოდის და ანოდის მომზადების შემდეგ აწვობენ შიგადენის ელექტროლიზის დანადგარს ნახ. 43 მოცემული სქემის მიხედვით.

სპილენძის შემცველ საანალიზო ხსნარს ათავსებენ ელექტროლიზის უჯრედში, უმატებენ 3მლ H_2SO_4 (1:2) და ანზავებენ გამოხდილი წყლით 150მლ-მდე. მიღებულ ნარევეს აცხელებენ ელექტრო ქურაზე $80-85^{\circ}$ -მდე და მასში უშვებენ ელექტროდების წყვილს. ელექტროლიზს აწარმოებენ 40 წუთის განმავლობაში.

სპილენძის სრული გამოყოფის შესამოწმებლად ელექტროლიზის უჯრედში უმატებენ გამოხდილ წყალს იმ რაოდენობით, რომ სითხის დონემ აიწიოს 1-1,5სმ-ით და 10-

15 წუთის შემდეგ აკვირდებიან კათოდის ზედაპირს. თუ კათოდის ზედა ნაწილზე სპილენძი აღარ გამოიყოფა, ელექტროდებს იღებენ ხსნარიდან და რეცხავენ გამოსხივებით, შემდეგ დააცილებენ ელექტროდებს ერთმანეთს და კათოდს გარეცხავენ სპირტით, გააშრობენ თერმოსტატში, აციებენ ექსიკატორში და წონიან ანალიზურ სასწორზე.

სპილენძის შემცველობის საკვლევე ხსნარში გამოითვლიან ფორმულით:

$$m = m_2 - m_1$$

სადაც m არის სპილენძის რაოდენობა, გრ.

m_2 – პლატინის კათოდის წონა ელექტროლიზის შემდეგ, გრ.

m_1 – პლატინის კათოდის წონა ელექტროლიზის წინ, გრ.

სამუშაოს დამთავრების შემდეგ პლატინის კათოდზე გამოყოფილი სპილენძის მოსაცილებლად კათოდს რეცხავენ ჯერ განზავებული აზოტმჟავით (1:1), შემდეგ ონკანის და გამოსხივებით.

თაზო XII

ანალიზის პოტენციომეტრული მეთოდი

ანალიზის პოტენციომეტრულ მეთოდს საფუძვლად უდევს საკვლევი ხსნარში ჩაშვებული სათანადო ელექტროდის პოტენციალის ცვლილების გაზომვა. პოტენციალის სიდიდე, რომელიც საკვლევი ხსნარში არსებულ იონთა კონცენტრაციის ლოგარითმულ ფუნქციას წარმოადგენს, დამოკიდებულია ელექტროდის ბუნებაზე, ხსნარის ბუნებაზე და კონცენტრაციაზე, რომელშიაც ჩაშვებულია ელექტროდი, ქიმიური რეაქციის ხასიათზე, ტემპერატურაზე და სხვა. ელექტრული წყვილის პოტენციალთა სხვაობის ანუ ე. მ. ძის გაზომვა საშუალებას გვაძლევს ვაწარმოთ დაკვირვება ქიმიური რეაქციის მსვლელობაზე.

თუ ლითონის ელექტროდი ჩაშვებულია ხსნარში, რომელიც შეიცავს ამავე ლითონის იონებს, მყარ და თხევად ფაზას შორის მყარდება წონასწორობა



ელექტროდის პოტენციალს, რომელიც წარმოიქმნება საზღვარზე ხსნარი-ლითონი ეწოდება წონასწორული პოტენციალი, რომლის დამოკიდებულება ლითონის იონთა კონცენტრაციასთან გამოისახება ნერნსტის განტოლებით:

$$E_x = E_0 + \frac{R}{nF} \cdot \ln C_{Me}$$

სადაც

E_0 – არის ნორმალური პოტენციალი

F – ფარადეის რიცხვი (96500კ)

T – აბსოლუტური ტემპერატურა

R – აირის მუდმივა (8,313ჯ)

C_{Me} – ლითონის იონების კონცენტრაცია

n – ლითონის იონების მუხტი

თუ ჩავსვამთ R , F და T მნიშვნელობას 25° -ის დროს და გადავალთ ათობით ლოგარითმზე, მივიღებთ

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C_{Me}$$

ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები ხასიათდებიან განსაზღვრული პოტენციალის მნიშვნელობით, რომელიც დამოკიდებულია სისტემის ბუნებაზე, აღდგენილი და დაჟანგული ფორმების კონცენტრაციაზე და გამოისახება ფორმულით:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{დაჟ.}]}{[\text{აღდგ.]}}$$

სადაც

E_0 – არის ჟანგვა-აღდგენის ნორმალური პოტენციალი

n – ელექტრონების რიცხვი, რომელიც მონაწილეობს რეაქციაში

[დაჟ.] – დაჟანგული ფორმის კონცენტრაცია

[აღდგ.] – აღდგენილი ფორმის კონცენტრაცია.

თუ სისტემაში იღებს მონაწილეობას წყალბადის იონები, მაშინ ელექტროდის პოტენციალი იქნება დამოკიდებული ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციაზე:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{დაჟ.}]^{\alpha} \cdot [H^+]^m}{[\text{აღდგ.}]^{\delta}}$$

სადაც α , δ და m – სტექიომეტრული კოეფიციენტებია.

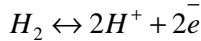
ნორმალური პოტენციალი

ელექტროდის პოტენციალის პირდაპირ გაზომვა არ შეიძლება. ამიტომ ელექტროდის პოტენციალს ადარებენ მეორე ელექტროდის პოტენციალს, რომელიც პირობითად ნულის ტოლად არის მიღებული.

ასეთ შესადარებელ ანუ ეტალონურ ელექტროდად მიღებულია წყალბადის ნორმალური ელექტროდი. იგი წარმოადგენს პლატინის ფირფიტას, რომელიც დაფარულია პლა-

ტინის შავით, გაჯერებულია წყალბადით ნორმალური ატმოსფერული წნევის დროს.

ფირფიტა ჩაშვებულია ხსნარში, რომლის წყალბადის იონების აქტივობა ტოლია 1 გრ. ექვ. წყალბადი, რომელიც ადსორბირებულია ფირფიტაზე, ხსნარში წყალბად იონებთან იქცევა, როგორც ლითონის ელექტროდი თავისივე იონებთან. წონასწორობა გამოისახება ფორმულით:



ელექტროდის პოტენციალს, რომელიც ჩაშვებულია სათანადო მარილის ხსნარში 1 გ/ექვ. აქტივობით და გაზომილია წყალბადის ნორმალურ ელექტროდთან შედარებისას, ნორმალური პოტენციალი ეწოდება და აღინიშნება E_0 -ით.

რაც შეეხება ელექტროდის მუხტს, თუ იგი დამზადებულია ლითონისაგან, რომელიც აქტივობის მწკრივში მდებარეობს წყალბადის შემდეგ, იქნება უარყოფითი, ხოლო წყალბადამდე - დადებითი.

ნორმალური პოტენციალების მნიშვნელობა 25°-ის დროს მოცემულია ცხრილში.

რეალური პოტენციალი

ჩვეულებრივ პირობებში ნორმალური პოტენციალებით არ შეიძლება სისტემების შედარება, რადგან ხსნარში, გარდა მოქმედი იონებისა, გვაქვს გარეშე იონები, რომლებიც რეაქციაში არ მონაწილეობენ, მაგრამ გავლენას ახდენენ ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალზე. ასეთი იონები ხშირად შეიძლება იყოს კომპლექსწარმომქმნელი იონები, რომლებიც მოქმედებენ დაჟანგულ და აღდგენილ ფორმებთან. მაგალითად, Fe^{3+}/Fe^{2+} წყვილის ნორმალური პოტენციალი

ტოლია $+0,77V$, ციანიდ-იონების თანაობისას ხდება კომპლექსის წარმოქმნა და პოტენციალი ტოლია $+0,36V$.

რეალურ პოტენციალს დიდი მნიშვნელობა აქვს პოტენციომეტრული ტიტვრის დროს. მაგრამ იგი ჯერ კიდევ კარგად არ არის შესწავლილი და ამიტომ სარგებლობენ თეორიულად გამოთვლილი წონასწორული პოტენციალის მნიშვნელობით.

ელექტროდები

პოტენციომეტრული განსაზღვრებისას საკვლევე ხსნარში ათავსებენ ორ ელექტროდს. ერთ ელექტროდს, რომლის პოტენციალის სიდიდე დამოკიდებულია საკვლევე ხსნარში განსასაზღვრავი იონების კონცენტრაციაზე და გატიტვრის დროს ცვლის ინდიკატორს, ეწოდება ინდიკატორული ელექტროდი.

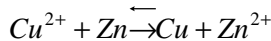
ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალი შეიძლება გაიზომოს რომელიმე არაპოლარული ელექტროდის მიმართ, რომლის პოტენციალი არ იცვლება გატიტვრის დროს და იხმარება ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალის გასაზომად, შესადარებელი ან სტანდარტული ელექტროდი ეწოდება. ასეთ ელექტროდებად გამოყენებულია მეორე რიგის ელექტროდები.

ინდიკატორული ელექტროდები იყოფა ორ სახეცვლილებად: მეტალური და მემბრანული ელექტროდები. მეტალური ელექტროდები თავის მხრივ იყოფა აქტიურად და ინერტულად.

ყველა ლითონი არ შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ინდიკატორულ ელექტროდად. მაგალითად, *Pt*, *Cu*, *Hg*, *Pb*, რადგან ჰაერზე იფარებიან პასივირებული ჟანგის ფენით და კარგავენ მგრძნობიარობას წყალბადის-იონების მიმართ, ელექტროდის წონასწორობა მყარდება ნელა, ამიტომ მათ

იშვიათად იყენებენ. გამოყენება შესაძლებელია, თუ ლითონს გახსნიან ვერცხლისწყალში. ასეთ ელექტროდებს ამალგამიანი ელექტროდები ეწოდება. ამალგამიანი ელექტროდების უპირატესობა მეტალურ ელექტროდებთან შედარებით არის ის, რომ ისინი არ რეაგირებენ მჟავებთან და წონასწორობაც ხსნარსა და ელექტროდს შორის მყარდება სწრაფად.

მეტალურ ელექტროდებს უყენებენ შემდეგ მოთხოვნილებებს: ინდიკატორული ელექტროდი უნდა იყოს შექცევადი, ანუ მისი პოტენციალი უნდა იცვლებოდეს ხსნარში იონთა კონცენტრაციის შეცვლით; იყოს ქიმიურად მდგრადი იმ ნივთიერებების მიმართ, რომლებიც არის ხსნარში. მაგალითად, თუთიის ელექტროდი არ გამოიყენება მჟავა გარემოში, რადგან იგი იხსნება მჟავაში. ასევე, თუ ხსნარი შეიცავს უფრო ელექტროდადებით ლითონებს, როგორცაა სპილენძი, სპილენძის იონები გამოდევნიან ხსნარიდან თუთიას:

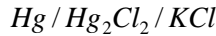


რაც მთავარია, ელექტროდის პოტენციალი უნდა მყარდებოდეს სწრაფად, წინააღმდეგ შემთხვევაში გატიტვრა მოითხოვს დიდ დროს.

ინერტული ელექტროდებია პლატინა, ოქრო, პალადიუმი, რომლებიც უშუალოდ არ მონაწილეობენ ელექტროქიმიურ რეაქციაში. პოტენციალი დამოკიდებულია საანალიზო ხსნარში განსასახლვრავი იონების დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების თანაფარდობაზე.

ინდიკატორული ელექტროდების შერჩევა ხდება იმ რეაქციის ტიპის მიხედვით, რომელიც საფუძვლად უდევს პოტენციომეტრულ ტიტვრას. კერძოდ, ნეიტრალიზაციის მეთოდში მჟავების და ტუტეების გასატიტრად გამოიყენება მინის, ქინკიდრონის, ლითონჟანგის და სხვ. ელექტროდები. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციაში - პლატინის, ოქროს და

პალადიუმის ელექტროდები, დალექვის და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაში - ვერცხლის და ვერცხლისწყლის ელექტროდები. შესადარებელ ელექტროდად გამოიყენება მეორე რიგის ელექტროდები. მაგალითად, კალომელის ელექტროდი. იგი შედგება ლითონური ვერცხლისწყლსაგან და KCl -ის ხსნარისაგან, რომელიც გაჯერებულია კალომელით Hg_2Cl_2 . ასეთი ელექტროდის პოტენციალი განისაზღვრება სისტემით:



და ქლორვერცხლის ელექტროდი, რომელიც შედგება ვერცხლის მავთულისაგან, რომელიც ჩაშვებულია KCl -ის ნაჯერ ხსნარში და შეიცავს მცირე რაოდენობით ვერცხლის ქლორიდს. უმჯობესია $AgCl$ გავაღლოთ და მასში ჩავდვათ ვერცხლის მავთული. გაციების შემდეგ ელექტროდი იფარება $AgCl$ -ის თანაბარი ფენით, რომელსაც ათავსებენ KCl -ის ნაჯერ ხსნარში. ასეთი ელექტროდის პოტენციალი განისაზღვრება სისტემით:



იონოსელექტიური მემბრანული ელექტროდები

იონოსელექტიური ელექტროდები ელექტროქიმიური ნახევარელემენტებია, რომელშიც პოტენციალთა სხვაობა ფაზების გამყოფ ზედაპირზე დამოკიდებულია ხსნარში განსასაზღვრავი იონების აქტივობაზე. ელექტროდის მასალა წარმოადგენს მყარ ან თხევად მემბრანას, რომელიც მგრძობიარეა მხოლოდ ერთი რომელიმე იონის მიმართ. მასში შეყვანილია განსასაზღვრავი იონების მოწყვეტის უნარის მქონე ნივთიერება. ეს იონები წყალში ან ელექტროლიტის ხსნართან შეხებისას შესაბამისად გადადიან ხსნარში და, პირიქით, ხსნარიდან მემბრანაში, რის შედეგად მემბრანა იძენს ხსნარში გადასული იონების საწი-

ნააღმდეგო ნიშნის მუხტს. ფაზების გამყოფ ზედაპირზე წარმოიქმნება მემბრანული პოტენციალი E_{Φ} რომლის მნიშვნელობა ნერნსტის განტოლების მიხედვით დამოკიდებულია ხსნარში არსებული იონების აქტივობაზე:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_{\Phi}$$

$$E_{\Phi} = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''}$$

თუ $a'' = const$, მაშინ

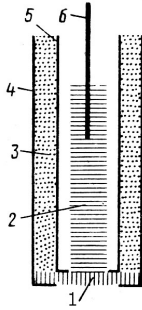
$$E_{\Phi} = K + \frac{RT}{F} \lg a'$$

სადაც E' არის პოტენციალი მემბრანის გარე ზედაპირზე. გარე ზედაპირი კონტაქტშია სანალიზო ხსნართან, რომლის კონცენტრაცია a' უცნობია. E_2 – მემბრანის შიგა ზედაპირის პოტენციალია, შიგა ზედაპირი კონტაქტშია სტანდარტულ ხსნართან, რომლის კონცენტრაცია a'' მუდმივია და ცნობილია. მემბრანის შიგა და გარე ზედაპირებს შორის ჩნდება პოტენციალთა სხვაობა ΔE , რომელიც უდრის მემბრანის პოტენციალს E_{Φ} . ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ მემბრანის პოტენციალი დამოკიდებულია სანალიზო ხსნარის კონცენტრაციაზე:

$$E_{\Phi} = f(a'')$$

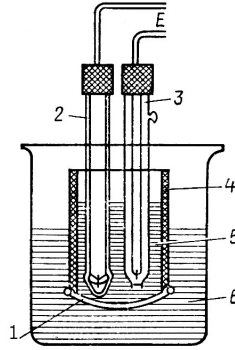
გამოყენებული მასალის მიხედვით მემბრანული ელექტროდები იყოფა ოთხ ჯგუფად: მინის ელექტროდები, ელექტროდები მყარი მემბრანით, ელექტროდები თხევადი მემბრანით და ელექტროდები აირმგრძობიარე მემბრანით (ნახ. 44, 45).

პირველი მემბრანული ელექტროდი იყო მინის ელექტროდი, რომელიც იქნა გამოყენებული წყალბად-იონების კონცენტრაციას გასაზომად pH-ის ფართო ზღვებში 0–13.



ნახ. 44. თხევადმემბრანული ელექტროდი:

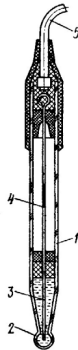
- 1 - ფოროვანი პლასტიკური მემბრანა; 2 - AgCl-ით გაჯერებული Me Cl₂-ის წყალხსნარი; 3 - თხიადი ორგანული იონიტი; 4 - გარე მილი; 5 - შიდა მილი; 6 - ვერცხლის ელექტროდი



ნახ. 45. აირ-მერკობიარე ელექტროდი:

- 1 - აირგამავალი მემბრანა; 2 - ინდიკატორული ელექტროდი; 3 - შესადარებელი ელექტროდი; 4 - პლასტიკური მილი; 5 - შიდა ხსნარი; 6 - გარე ხსნარი

მინის ელექტროდი დამზადებულია სპეციალური მინისაგან (1), რომელიც შეიცავს

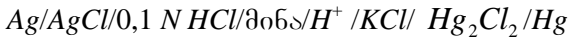


ნახ. 46. მინის ელექტროდი:

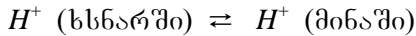
- 1 - კორპუსი; 2 - ბურთულა; 3 - ხსნარი; 4 - კონტაქტური ნახევარელემენტი; 5 - ელექტრომეტრული ხიდი.

უმეტესად ტუტე ლითონებს *Li* და *Na* (ნახ. 46). მიღს ბოლოში აქვს 15-20 მმ დიამეტრის ბურთულა (2), რომელიც შევსებულია 0,1 N *NaCl* ან რომელიმე ბუფერული ხსნარით (3). ბურთულის შიგნით მოთავსებულია ქლორვერცხლის ელექტროდი (4). მინის ელექტროდს ათავსებენ საკვლევ ხსნარში და ელექტროლიტური გამტარის საშუალებით უერთებენ სტანდარტულ კალომელის ელექტროდს და

ღებულობენ ჯაჭვს:



თხელი მინის ზედაპირზე, რომელიც ყოფს ორი სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე წყალბად-იონებს, აღიძვრება პოტენციალი. მინა ასრულებს ელექტროდის როლს, რომელიც შექცევადია წყალბად-იონების მიმართ. ხსნარში მყარდება რთული წონასწორობა, რომელიც გამოწვეულია წყალბად-იონების დიფუზიით ხსნარიდან მინაში და ლითონის და ნატრიუმის იონების - მინიდან ხსნარში, რაც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს pH-ის გასაზომად:



მინის ელექტროდის ელექტროგამტარობა ძალიან მცირეა, ამიტომ ჯაჭვში გამავალი დენი განსაზღვრის წინ უნდა გაძლიერდეს. ამას ემსახურება იონომეტრი.

ტუტე იონების შემცველ ხსნარში მინის ელექტროდი იღებს Na-ის ფუნქციას, ანუ იგი რეაგირებს ხსნარში ნატრიუმის იონების კონცენტრაციაზე. თუ მინის ელექტროდის მემბრანა დამზადებულია ისეთი მინისაგან, რომელიც შეიცავს Al_2O_3 ან B_2O_3 , მაშინ გარკვეულ პირობებში, კერძოდ, $pH > 9$ -ზე, ასეთი მემბრანა კარგავს ფუნქციას წყალბად-იონების მიმართ და იქნის ახალ თვისებას – ხსნარში ტუტე ლითონების იონების პროპორციული ხდება. ეს ეფექტი ფართოდ გამოიყენება ნატრიუმის იონების განსაზღვრისათვის.

მინის ელექტროდის დადებითი მხარეა ის, რომ იგი შეიძლება გამოყენებული იქნეს ძლიერი დამჟანგველების და აღმდგენელების ხსნარებში, წონასწორობა მყარდება სწრაფად. ნაკლია მინის ბურთულის დაზიანება, რისთვისაც მას ათავსებენ მინის მილში.

მყარი მემბრანული ელექტროდები შეიძლება იყოს ჰომოგენური და ჰეტეროგენული. ჰომოგენურ ელექტროდებში იონმგრძობიარე ელემენტი მზადდება იონური გამ-

ტარებლობის მქონე კრისტალური ნივთიერებისაგან, რომელიც შეიცავს განსასაზღვრავ იონებს. ასეთ კრისტალებში მუხტის გადატანა წარმოებს კრისტალური მესერის დეფექტების ხარჯზე, რომელშიც თავისუფალ (ვაკანტურ) ადგილებს იკავენებს გარკვეული ზომის და მუხტის იონები. ამის მაგალითია ფტორსელექტიური ელექტროდი, მემბრანა არის LaF_3 -ის მონოკრისტალი EuF_2 -ის დანამატით ელექტროგამტარობის გასადიდებლად. იგი გამოიყენება ფტორიდ-იონების განსაზღვრისათვის კონცენტრაციის ფართო ზღვრებში 10^{-6} -დან 1 მოლ/ლ. ვერცხლის და სულფიდ-იონების განსაზღვრისათვის გამოიყენება ვერცხლის სულფიდის მემბრანა.

პეტროგენული მემბრანები შეიცავს რომელიმე ინერტულ შემაკავშირებელ მასალას (მატრიცას) ელექტროლის მექანიკური სიმტკიცისათვის, მაგალითად, პარაფინი, კაუჩუკი, პოლიეთილენი, აგარ-აგარი და სხვ.

თხევად მემბრანებს ამზადებენ მჟავური ამ ფუძე ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი მყარი ან თხევადი იონიტებისაგან, ან მათ ხსნარებს შესაბამის წყალში უხსნად ორგანულ გამხსნელში. მაგალითად, კალციუმი შეიძლება განისაზღვროს ფოსფორმჟავას ეთერის კალციუმის მარილის ელექტროდის საშუალებით.

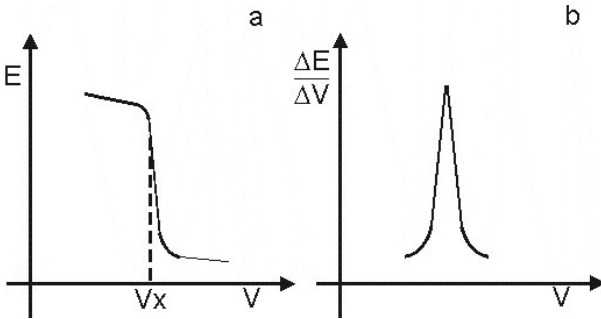
იონოსელექტიური ელექტროდები გამოირჩევიან მაღალი მგრძობიარობით, აღმოსაჩენი მინიმუმის ზღვრები 10^{-5} – 10^{-7} .

მემბრანული ელექტროდები ფართოდ გამოიყენება როგორც პირდაპირ პოტენციომეტრიაში, ასევე პოტენციომეტრული ტიტვრის დროს.

პოტენციომეტრული ტიტვრა

არჩევენ პოტენციომეტრული მეთოდის გამოყენების ორ ვარიანტს: პოტენციომეტრული ტიტვრა და პირდაპირი

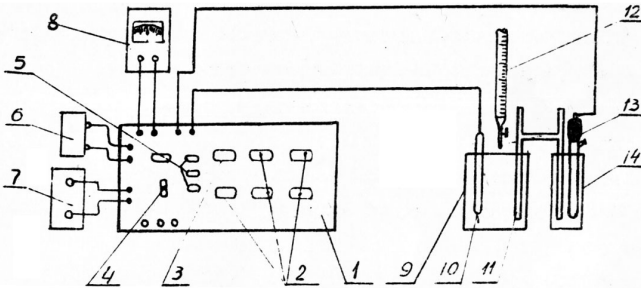
პოტენციომეტრია, ანუ იონომეტრია. პირველი ვარიანტი შინაარსით მოცულობითი ანალიზის მეთოდია. პოტენციომეტრული ტიტრისას ხსნარში იონთა კონცენტრაციები იცვლება, რის შედეგად იცვლება წონასწორული პოტენციალი. ექვივალენტურ წერტილში იონთა კონცენტრაცია მკვეთრად იცვლება, რაც მუდგანდება ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალის ნახტომით.



ნახ. 47. პოტენციომეტრული ტიტრის ინტეგრალური (a) და დიფერენციალური (b) მრუდები

თუ გატიტრის ცალკეული მომენტისათვის ნერნსტის განტოლების მიხედვით გამოვითვლით წონასწორული პოტენციალის მნიშვნელობას და ავაგებთ გრაფიკს კოორდინატებში $E-V$, სადაც E – პოტენციალია და V – გატიტრებაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობა (ნახ. 47), მივიღებთ ტიტრის მრუდს. მიღებული მრუდის ვერტიკალური მონაკვეთი შეესაბამება ექვივალენტურ წერტილს. მაგრამ მრუდის მცირე კუთხით გადახრისას ექვივალენტური წერტილის ზუსტად განსაზღვრა გაძნელებულია, ამიტომ ამ შემთხვევაში სარგებლობენ დიფერენციალური პოტენციომეტრული ტიტრის მრუდით, რომელსაც აგებენ კოორდინატებში $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, სადაც ΔE არის ელექტროდის პოტენციალის ცვლილება ორ დამატებულ ხსნარის პორ-

ციებს შორის, ხოლო ΔV – დამატებული ხსნარის მოცულობათა სხვაობა. ექვივალენტური წერტილი (V_x) განისაზღვრება მრუდის მაქსიმუმის პროექციით აბსცისათა ღერძზე. დალექვის მეთოდით პოტენციომეტრული ტიტვრის დანადგარის სქემა მოცემულია ნახ. 48-ზე.



ნახ. 48. დალექვის მეთოდით პოტენციომეტრული ტიტვრის დანადგარის სქემა

- 1 – პოტენციომეტრი ПИТБ-1; 1, 3 – ბერკეტული გადამრთველები;
 4 – გადამრთველი «и»; 5 – წინაღობის ბერკეტული მადაზის
 სამი დეკადა და რეოსტრავტი პოტენციომეტრის მუშა დენის
 რეგულირებისთვის; 6 – ნორმალური ელემენტი; დამხმარე
 ბატარეა ან აკუმულატორი; 8 – გაღვანომეტრი; 9 – ქიმიური ჭიქა
 საკვლევი ხსნარისთვის; 10 – ვერცხლის ელექტროდი;
 11 – მარილის ბოგირი; 12 – ბიურეტი სამუშაო ხსნარით;
 13 – კალომელის ელექტროდი; 14 – ჭურჭელი KCl-ის ნაჯერი
 ხსნარით (კალომელის ელექტროდის მოსათავსებლად).

ამრიგად, იანგარიშება ნეიტრალიზაციის, ჟანგვა-აღდგენის, დალექვის და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების პოტენციალთა სხვაობის მნიშვნელობები და ხდება სათანადო ტიტვრის მრუდების აგება.

ნეიტრალიზაციის მეთოდში ტიტვრის მრუდის მიმართულება დამოკიდებულია გასატიტრი ხსნარის კონცენტრაციაზე და მჟავას და ტუტის დისოციაციის მუდმივაზე. პო-

ტენციალის ნახტომი ექვივალენტურ წერტილში მით მეტია, რაც მეტია გასატიტრი მჟავას ან ტუტის კონცენტრაცია და მათი დისოციაცია.

ჟანგვა-აღდგენის მეთოდში ექვივალენტური წერტილის ზუსტად დადგენა დამოკიდებულია საშუალო ხსნარის შერჩევაზე. კერძოდ, რაც მეტია ხსნარის საწყისი კონცენტრაცია, მით მეტია პოტენციალის მკვეთრი ცვლილება. გარდა ამისა, პოტენციალის ნახტომი დამოკიდებულია ელექტროდული პროცესების ბუნებაზე. რაც მეტია დამჟანგავის და აღმდგენელის ნორმალურ პოტენციალებს შორის სხვაობა, მით მეტია პოტენციალის ნახტომი ექვივალენტურ წერტილში.

დალექვის და კომპლექსწარმოქმნის მეთოდში ექვივალენტურ წერტილში პოტენციალის ნახტომი დამოკიდებულია ნალექის ხსნადობაზე. რაც ნაკლებია ნალექის ხსნადობა და მისი ხსნადობის ნამრავლი, მით მეტია პოტენციალის ნახტომი ექვივალენტურ წერტილში.

მეორე ვარიანტი - იონომეტრია გულისხმობს წყალბად-იონების კონცენტრაციის და pH -ის განსაზღვრას. ბოლო წლებში იონომეტრიის გამოყენება ფართოდ გაიზარდა. იგი არის, ერთის მხრივ, წყალბად-იონების განსაზღვრის შეუცვლელი მეთოდი და, მეორეს მხრივ, შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ხსნარში 50-ზე მეტი იონების წონასწორული კონცენტრაციები, მაგალითად, ტუტე და ტუტემიწათა ლითონები, ჰალოგენები, სულფიდ და ციანიდ-იონები და სხვ.

მეთოდი მეტად პერსპექტიულია, რაც განპირობებულია გაზომვის სიმარტივით, სელექტიურობით და მაღალი მგრძობიარობით.

ემ.პ-ის გაზომვის მეთოდები. კომპენსაციური მეთოდი

იმისათვის, რომ განვსაზღვროთ საკვლევი ხსნარში იონთა კონცენტრაციები პოტენციომეტრული მეთოდით,

საჭიროა შევადგინოთ ინდიკატორული და შესადარებელი ელექტროდისაგან გაღვანური ელემენტი და გავზომოთ მისი ე.მ.ძ.

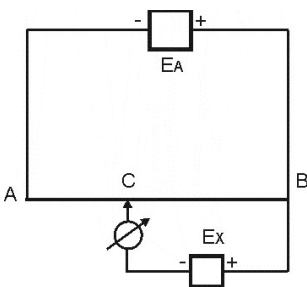
ომის კანონის თანახმად, დენის ძალა დამოკიდებულია გაღვანური ელემენტის ე.მ.ძ. და შიგა და გარე წრედის წინააღობაზე.

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2} \text{ ანუ } E = I(R_1 + R_2)$$

მუშაობის დროს გაღვანურ ელემენტში ადგილი აქვს ქიმიურ და კონცენტრაციულ ცვლილებებს, რომლებიც იწვევენ ელექტროდების პოლარიზაციას და ე.მ.ძ. განუწყვეტლივ მცირდება. ამიტომ ე.მ.ძ. უნდა გაიზომოს მაშინ, როდესაც წრედში დენი არ გადის. ამის მიღწევა შეიძლება პოტენდორფის კომპენსაციური მეთოდით დიუბუა-რაიმონდის სქემით.

მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ წრედში არსებული დენის საპირისპირო მიმართულებით ატარებენ დენს გარეშე წყაროდან.

თუ ორივე დენს ერთნაირი ე.მ.ძ. აქვთ, მაშინ წრედი არ მუშაობს. ე. ი. ე.მ.ძ-ის გაზომვა ხდება მაშინ, როდესაც



ნახ. 49. ემძ გაზომვის კომპენსაციური სქემა

იგი წრედში მთლიანად კომპენსირდება მეორე ცნობილი დენით. დენი აკუმულატორიდან A მიემართება AB რეოქორდაზე, რომელზედაც პოტენციალი თანდათანობით იზრდება 0-დან აკუმულატორის ე.მ.ძ-მდე (2V). ამ წრედს დიდი წრედი ეწოდება (ნახ. 49).

საკვლევი x ელემენტი ჩამრთველისა და გაღვა-

ნომეტრის საშუალებით მცოცავი კონტაქტით უერთდება AB რეოქორდას, ხოლო მეორე ბოლო დამაგრებულია B წერტილში. ამ წრედს მცირე წრედი ეწოდება.

მცოცავი კონტაქტის გადაადგილებით და ჩამრთველის პერიოდულად ჩართვისას ვაღწევთ ისეთ მდგომარეობას, როდესაც გაღვანომეტრის ისარი არ გადაიხრება ე. ი. დენი არ გადის. ამ შემთხვევაში საკვლევი ელემენტის ე.მ.ძ. მთლიანად კომპენსირდება რეოქორდის პოტენციალთა სხვაობით.

ცნობილია, რომ რეოქორდზე პოტენციალის დაცემა მისი სიგრძის პროპორციულია, ე. ი.

$$\frac{E_x}{E_A} = \frac{BC}{BA} \quad \text{აქედან} \quad E_x = E_A \frac{BC}{BA}$$

ვინაიდან აკუმულატორები არ იძლევიან ზუსტად $2V$ -ს, E_x -ის გაზომვამდე საჭიროა E_A -ს ჭეშმარიტი მნიშვნელობის დადგენა. ამ მიზნით ზემოთაღნიშნულ კომპენსაციურ დანადგარში E_x -ს ცვლიან ვესტონის ნორმალური ელემენტით, რომლის $E=1,0183V$ $20^{\circ}C$.

მოდრავ კონტაქტს C წერტილიდან „გამზომ ხიდზე“ გადაანაცვლებენ სანამ მცირე წრედი დენი არ შეწყდება ე. ი. გაღვანომეტრის ისარი ნულზე არ გაჩერდება.

დაუშვათ, რომ კომპენსაცია დაემთხვა C' წერტილს. ამ შემთხვევაში

$$\frac{1,0183}{E_A} = \frac{BC'}{BA} \quad \text{აქედან} \quad E_A = 1,0183 \frac{AB}{BC'}$$

შევიტანოთ E_A -ს მნიშვნელობა E_x -ის ფორმულაში, მივიღებთ

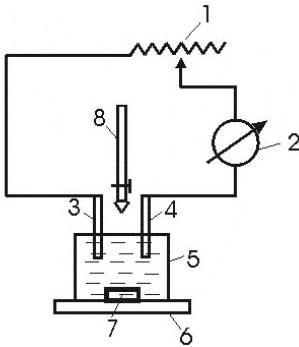
$$E_x = 1,0183 \frac{BC}{BC'}$$

ამრიგად, E_x -ის გამოსათვლელად საკმარისია ვიპოვოთ BC და BC' მონაკვეთების სიდიდე, რომელიც

აითვლება გამოხმ ხიდზე გადაჭიმულ მილიმეტრებად დაყოფილ სახაზავზე.

არაკომპენსაციური მეთოდი

არაკომპენსაციური მეთოდი შედარებით მარტივია. გალვანური ელემენტის ე.მ.ძ. განისაზღვრება მგრძობიარე გალვანომეტრის ისრის გადახრით, რომელთანაც მიმდევრობით ჩართულია დიდი და ზუსტად ცნობილი წინაღობა. ამ მეთოდით განსაზღვრისას არა აქვს მნიშვნელობა გალვანური ელემენტის ე.მ.ძ-ის აბსოლუტურ სიდიდეს. ელექტროდებს შორის ძაბვაზე შეიძლება ვიმსჯელოთ დენის ძალის ცვლილების მიხედვით.



ნახ. 50.
არაკომპენსაციური
მეთოდით
ტიტვრის დანადგარის
სქემა

ექვივალენტურ წერტილში ინდიკატორული და შესადარებელი ელექტროდის პოტენციალის ცვლილება განისაზღვრება ტიტვრის პროცესში ხსნარის დამატებისას გალვანომეტრის ისრის მკვეთრი გადახრით. არაკომპენსაციური მეთოდის სქემა (ნახ. 50) შემდეგია:

მგრძობიარე გალვანომეტრს (2) წინაღობის მაღაზიის (1) საშუალებით უერთებენ ინდიკატორულ ელექტროდს (3) და შესადარებელ

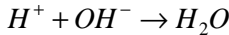
ელექტროდს (4). რადგან საჭიროა გატიტვრის დროს საანალიზო ხსნარის ინტენსიური მორევა, ქიმიურ ჭიქას (5), რომელშიაც მოთავსებულია საანალიზო ხსნარი, ათავსებენ მაგნიტურ სარეველაზე (6) და საანალიზო ხსნარში უშვე-

ბენ მაგნიტს (7). საანალიზო ხსნარს წვეთწვეთობით უმატებენ ბიურეტიდან (8) სამუშაო ხსნარს. ამ დროს გალვანომეტრის ისარი ნელნელა უბრუნდება ნულს და ექვივალენტურ წერტილში მკვეთრად გადაიხრება ნულის საწინააღმდეგო მხარეს, რაც იძლევა საშუალებას ზუსტად დავადგინოთ გატიტრის დასასრული.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ხსნარში მუავას კონცენტრაციის განსაზღვრა პოტენციომეტრული მეთოდით

საკვლეფ ხსნარში მუავას პოტენციომეტრული განსაზღვრა დამყარებულია ნეიტრალიზაციის რეაქციაზე:



მუავას საანალიზო ხსნარის ტიტრისას ტუტის ცნობილი ნორმალეების სამუშაო ხსნარით, pH-ის ცვლილება ფიქსირდება pH – მეტრით. ექვივალენტურ წერტილში ადგილი აქვს pH-ის სიდიდის ნახტომს გადიდების მიმართულებით.

საანალიზო ხსნარს ათავსებენ მაგნიტურ სარეველაზე, მასში ათავსებენ ელექტროდებს და ტიტრავენ 0,1N NaOH-ის ხსნარით. ყოველი მლ-ის დამატების შემდეგ ზომავენ საანალიზო ხსნარის pH-ს. ტიტრას აწარმოებენ pH-ის ნახტომის გავლამდე და სამი თანხვედნილი სიდიდის მიღებამდე.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ პოტენციომეტრული ტიტრის მრუდს კოორდინატებში V-pH და $V-\Delta pH^- / \Delta V$, რის შემდეგ გრაფიკულად საზღვრავენ ტიტრის ექვივალენტურ წერტილს (გატიტვრაზე დახარჯული 0,1 N ტუტის მოცულობა).

საანალიზო ხსნარის ნორმალობას, ტიტრს და კონცენტრაციას ანგარიშობენ ფორმულებით:

$$N_{\text{მჟ}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}}}{V_{\text{მჟ}}}; \quad T_{\text{მჟ}} = \frac{N_{\text{მჟ}} \cdot \mathcal{M}_{\text{მჟ}}}{1000}; \quad C_{\text{მჟ}} = T_{\text{მჟ}} \cdot 1000 \text{მ/ლ.}$$

სადაც V_{NaOH} არის გატვრაზე დახარჯული 0,1 N NaOH მოცულობა, მლ;

$N_{\text{NaOH}} - \text{NaOH}$ -ის სამუშაო ხსნარის ნორმალობა;

$K_{\text{NaOH}} - \text{NaOH}$ -ის სამუშაო ხსნარის შესწორების კოეფიციენტი;

$V_{\text{მჟ}}$ - საანალიზო მუავას მოცულობა (მლ);

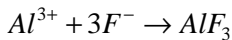
$N_{\text{მჟ}}$ - საანალიზო მუავას ნორმალობა;

$\mathcal{M}_{\text{მჟ}}$ - საანალიზო მუავას ექვივალენტი;

$T_{\text{მჟ}}$ - საანალიზო მუავას ტიტრი (მგ/მლ).

სამუშაო 2. ალუმინის განსაზღვრა არაკომპენსაციური პოტენციომეტრული ტიტრით

მეთოდი დამყარებულია ძმარმუავა არეში ნატრიუმის ფტორიდით ალუმინის გატიტვრაზე, რომლის შედეგად წარმოიქმნება მცირედდისოცირებული ალუმინის ფტორიდი:



გატიტვრა წარმოებს დანადგარზე, რომლის სქემა მოცემულია 50-ე ნახაზზე. ანალიზის ჩატარებამდე ხდება ნატრიუმის ფტორიდის სამუშაო ხსნარის ტიტრის დადგენა ალუმინის მიხედვით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ალუმინის სტანდარტული ხსნარი (ტიტრით 0,2მგ/მლ)
2. NaF 0,06 N ხსნარი
3. ძმარმუავის 0,6 N ხსნარი
4. ინდიკატორი მეთილნარინჯი

5. ინდიკატორული და შესადარებელი ელექტროდები (Al და Zn)

6. წინაღობის მაღაზია KMC -6

7. მაგნიტური სარეველა

0,06 N NaF ხსნარის ტიტრის დადგენა ალუმინის მიხედვით

პიპეტის საშუალებით 25მლ ალუმინის ნიტრატის ხსნარი გადააქვთ 250მლ ქიმიურ ჭიქაში, ანზავებენ გამოსხილი წყლით 100მლ-მდე, უმატებენ 1-2 წვეთ ინდიკატორ მეთილნარინჯს და ამჟავებენ (წვეთწვეთობით) 0,6 N ძმარმჟავით, ხსნარის შეფერვის ვარდისფერში გადასვლამდე.

ჭიქას მიღებული ნარევით დგამენ მაგნიტურ სარეველაზე, ჩაუშვებენ ჭიქაში მაგნიტის ამჟულას, ათავსებენ მასში ინდიკატორულ ელექტროდად ალუმინის ელექტროდს, ხოლო შესადარებელ ელექტროდად თუთიის ელექტროდს და უერთებენ დანადგარს მოცემული ნახაზის მიხედვით.

წინაღობის მაღაზიის KMC-5 წინაღობას აყენებენ 20 000 ომზე, ამ დროს გაღვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულიდან, რის შემდეგ ჩართავენ მაგნიტურ სარეველას და საანალიზო ხსნარს წვეთობით ტიტრავენ 0,06 N NaF-ის ხსნარით. ამ დროს გაღვანომეტრის ისარი ნელ-ნელა უბრუნდება ნულს და ექვივალენტურ წერტილში მკვეთრად გადაეხრება ნულის საწინააღმდეგო მხარეს.

NaF-ის ხსნარის ტიტრი ალუმინის მიხედვით გამოიანგარიშება ფორმულით:

$$T_{NaF / Al} = \frac{V_{Al} \cdot T_{Al}}{V_{NaF}}$$

სადაც $T_{NaF / Al}$ ნატრიუმის ფტორიდის ტიტრია ალუმინის მიხედვით მგAl/მლ NaF.

V_{Al} - ალუმინის სტანდარტული ხსნარის მოცულობა, მლ.

T_{Al} – ალუმინის სტანდარტული ხსნარის ტიტრი, მგ/მლ.

V_{NaF} – გატიტვრაზე დახარჯული NaF ხსნარის მოცულობა, მლ.

ანალიზის მსვლელობა

25მლ საანალიზო ხსნარი პიპეტით გადააქვთ 250მლ ქიმიურ ჭიქაში და შემდეგ ატარებენ ყველა იმ ოპერაციებს, რომელიც აღწერილია ზემოთ NaF –ის ხსნარის ტიტრის დადგენის შემთხვევაში.

ალუმინის შემცველობა გამოიანგარიშება ფორმულით:

$$C_{Al} = \frac{T_{Al/NaF} \cdot V_{NaF}}{V} \cdot 1000$$

სადაც C_{Al} – საკვლევი ხსნარში ალუმინის შემცველობა, მგ/ლ;

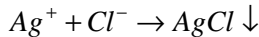
$T_{NaF/Al}$ – ნატრიუმის ფტორიდის ტიტრი ალუმინის მიხედვით;

V_{NaF} – გატიტვრაზე დახარჯული ნატრიუმის ფტორიდის ხსნარის მოცულობა, მლ;

V – ანალიზისათვის აღებული საკვლევი ხსნარის მოცულობა, მლ.

სამუშაო №3. ხსნარში ქლორ-იონის განსაზღვრა კომპენსაციური პოტენციომეტრული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია რეაქციაზე:



ინდიკატორულ ელექტროდად გამოყვებულია ვერცხლის ელექტროდი (ვერცხლისწყლის მავთული, ან მოვერცხლილი პლატინა), რომლის პოტენციალი განისაზღვრება განტოლებით:

$$E = E_o + 0,059 \lg [Ag^+]$$

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კალიუმის ქლორიდის 0,1 N ხსნარი.
2. ვერცხლის ნიტრატის 0,1 N ხსნარი.
3. პოტენციომეტრი *ППТВ* – 1.

ანალიზის მსვლელობა

პოტენციომეტრული ტიტრის დანადგარს აწყობენ ნახ. 48 მოცემული სქემის მიხედვით (სქემის აწყობას ამოწმებს ხელმძღვანელი).

10მლ პიპეტის საშუალებით საკვლევე ხსნარს (კალიუმის ქლორიდი) ათავსებენ ჭიქაში (9), ანზავებენ გამოხდილი წყლით 100მლ-მდე და იწყებენ საკვლევი ხსნარის ტიტრას ვერცხლის ნიტრატის 0,01 N ხსნარით. ყოველი დამატებული AgNO_3 -ის ხსნარის შემდეგ წრედის ე.მ.დ. ვოლტებში ზომავენ პოტენციომეტრის საშუალებით.

ცხრილში 10.

| მიმატებული 0,01 N AgNO_3 -ის სამუშაო ხსნარის მოცულობა, მლ | ე.მ.დ.-ის სიდიდე E mv - ში | $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ |
|--|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |

პოტენციალის მკვეთრი ნახტომის შემდეგ საკვლევე ხსნარს კიდევ უმატებენ 4-5მლ, რის შემდეგ წყვეტავენ ტიტრას. ტიტრის შედეგად მიღებული მონაცემები შეაქვთ ცხრილში 10.

მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ პოტენციომეტრული ტიტრის მრუდებს კოორდინატებში: $E - V$; $\Delta E / \Delta V - V$, რის შემდეგ გრაფიკის საშუალებით საზღვ-

რავენ ტიტრის ექვივალენტურ წერტილს. საკვლევი ხსნარში კალიუმის ქლორიდის ნორმალობას ადგენენ შემდეგი ფორმულით:

$$N_{KCl} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3}}{V_{KCl}} \quad (1)$$

სადაც N_{KCl} არის კალიუმის ქლორიდის საკვლევი ხსნარის ნორმალობა;

V_{KCl} - გასატიტრად აღებული საკვლევი ხსნარის მოცულობა, მლ;

V_{AgNO_3} - საკვლევი ხსნარის გატიტვრაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობა, მლ (მას პოულობენ პოტენციომეტრული ტიტრის მრუდის საშუალებით).

N - ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის ნორმალობა.

ქლორ-იონის კონცენტრაციას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$C_{Cl^-} = N_{KCl} \cdot \mathcal{E}_{Cl^-}$$

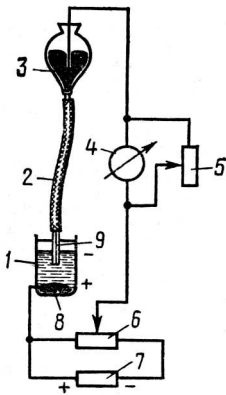
სადაც C_{Cl^-} არის ქლორ-იონის კონცენტრაცია საკვლევი ხსნარში, გ/ლ.

N_{KCl} - (1) ფორმულით გამოთვლილი კალიუმის ქლორიდის საკვლევი ხსნარის ნორმალობა;

\mathcal{E}_{Cl^-} - ქლორ-იონის გრამექვივალენტი.

ვოლტამპერომეტრია
პოლაროგრაფია. ამპერომეტრია

ვოლტამპერომეტრიული მეთოდი დამყარებულია ელექტროლიზის პროცესში საანალიზო ხსნარში გამავალი დენის ძალის დამოკიდებულებაზე ხსნარზე მოდებული გარე წრედის მზარდი პოტენციალის სიდიდეზე. საკვლევ ხსნარში ჩაშვებულია ორი ელექტროდი. ერთ-ერთ მათგანს, კათოდს, მცირე ზედაპირი აქვს. ეს არის წვრილი კაპილარიდან გამომდინარე ვერცხლისწყლის წვეთი. ანოდად გამოყენებულია ელექტროლიზის უჯრედის ძირზე მოთავსებული დიდი ზედაპირის ვერცხლისწყალი. დიდი ზედაპირი საჭიროა პოლარიზაციის მოვლენის მოსახსნელად. ელექტროდებს უერთებენ მუდმივი დენის წყაროს. პირველად ელექტროდებს მცირე ძაბვას აყენებენ, ხოლო შემდეგ თანდათან უმატებენ ძაბვას და აკვირდებიან დენის ძალის შეცვლას მიყენებული ძაბვის ცვლილებისას. ელექტროდებზე მუდმივი დენის გატარებისას მიმდინარეობს ელექტროქიმიური პროცესები: კათოდზე აღდგენა, ანოდზე დაჟანგვა, რის შედეგადაც ელექტროდებს შორის აღიძვრება პოტენციალი, რომელიც მიმართულია ელექტროდზე მიყენებული ძაბვის საწინააღმდეგოდ.



ნახ. 51. პოლაროგრაფის
სქემა

ელექტროლიტის ხსნარში დენი მანამდე არ გაივლის, სანამ არ მიაყენებენ ელექტროლიზის პროდუქტის გამოყოფისათვის

საჭირო ძაბვას. ე.ი. ისეთს, რომელიც შექმნებს პოლარიზაციის ელექტრომამოძრავებელი ძალის გადალახვას. ელექტრომამოძრავებელი ძალის ზრდასთან ერთად გარკვეულ მომენტში იწყება ელექტროქიმიური აღდგენა და დაქანგვის რეაქცია, რის გამოც უჯრედში გავლილი დენის ძალა იზრდება. ამ დამოკიდებულებაზეა დამყარებული მეთოდი, რომელსაც პოლაროგრაფია ეწოდება.

კლასიკურ პოლაროგრაფიაში ანალიზს აწარმოებენ სპეციალურ ხელსაწყოში – პოლაროგრაფში (ნახ. 51). იგი შედგება პოლაროგრაფიული უჯრედისაგან (1), პოტენციალის მიმწოდებელი მოწყობილობა – ბატარეა (6), რეოსტატი (5), ვოლტმეტრი (4) და მიკროამპერმეტრი (7).

პოლიგრაფიული უჯრედი არის მინის ჭურჭელი, ელექტროლიტის ხსნარით (ფონური ხსნარი), რომელშიც მოთავსებულია ვერცხლისწყლის მწვეთავი ელექტროდი (2), რომელთანაც რეზინის მილის საშუალებით შეერთებულია ვერცხლისწყლიანი ჭურჭელი (3). კაპილარიდან გამომავალი ვერცხლისწყლის წვეთის ზომაა 1მმ. წვეთის სიჩქარე უნდა იყოს თანაბარი 3-5 წ. წვეთი კაპილარს წყდება პერიოდულად და მის ნაცვლად წარმოიქმნება იმავე ზომის წვეთი. ამიტომ ელექტროდის ზედაპირი რჩება მუდმივი, რაც გარანტიას იძლევა, რომ არ მოხდება მისი გაჭუჭყიანება აღდგენილი და ვერცხლისწყალში გახსნილი იონებით.

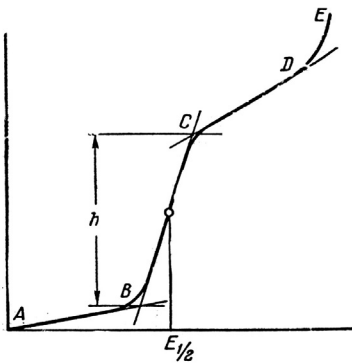
ვერცხლისწყლის მწვეთავ ელექტროდს აქვს მცირე ზედაპირი, რომელშიაც ელექტროქიმიური აღდგენისას გადის დიდი დენი. ამის გამო მწვეთავი ელექტროდის პოტენციალი განსხვავდება წონასწორული პოტენციალისაგან. ამ მოვლენას ელექტროდის პოლარიზაცია ეწოდება და აქედან წარმოიქმნა მეთოდის დასახელება პოლაროგრაფია.

თუ ვერცხლიწყლის ელექტროდზე მიეწოდება უარყოფითი პოტენციალი, ელექტროდულ არესთან არსებული დადებითი იონები მიიზიდებიან ელექტროდზე და წარმოქმნიან

ორმაგ ელექტრულ შრეს, რომელშიაც ელექტროდის ზედაპირი დამუხტულია უარყოფითად, იონების ფენა – დადებითად. ორმაგ ელექტრულ შრეს აქვს გარკვეული ტევადობა და წინააღობა.

პოლაროგრაფიული ტალღა

ელექტროდებზე პოტენციალის ზღვრულ დონემდე თანდათან გაზრდით, დენი, რომელიც უჯრედში გადის, მცირეა და ეწოდება ნარჩენი დენი (ნახ. 52). იგი შეესაბამება მონაკვეთს AB, რომელიც გადის ელექტროდზე მასზე უანგბადის და ფონურ ელექტროლიტში მინარევების აღსადგენად.



ნახ. 52. პოლაროგრაფია

ელექტროდებზე პოტენციალის შემდგომი გაზრდით, რაც ხორციელდება მოძრავი კონტაქტის რეოსტატზე გადაადგილებით, აღდგენას იწვევს ნივთიერების იონები (დეპოლარიზაცია) და დენის ძალა იზრდება (მონაკვეთის BC). მას ფარადეის დენი ეწოდება. იგი იზრდება მანამ, სანამ არ დამთავრდება ყველა იონების აღდგენა.

ელექტროლიზის შედეგად აღსადგენი იონების კონცენტრაცია მიკროკათოდის ზედაპირის ახლოს მცირდება. მცირე დენის ძალის დროს იონთა ეს დანაკლისი ივსება მიკროკათოდის ზედაპირიდან უფრო დაშორებული ნაწილებიდან იონთა დიფუზიის ხარჯზე. ამიტომ პირველად ძაბვის გაზრდისას დენის ძალა აგრძელებს ზრდას და მრუდი ისევ

მაღლა მიდის ისე სწრაფად, რომ აღსადგენი იონების საკმაო რაოდენობა უკვე ველარ ასწრებს დიფუზიის ხარჯზე კათოდის ზედაპირთან მისვლას და მათი კონცენტრაცია კათოდთან ახლო ფენაში უახლოვდება ნულს. ამიტომ, მიუხედავად ძაბვის შემდგომი გაზრდისა, დენის ძალა მეტად აღარ იმატებს, მიყენებულ ძაბვაზე დენის ძალის დამოკიდებულების მრუდი წარმოქმნის დამახასიათებელ ჰორიზონტალურ გადაღუნვას. ტალღის სიმაღლის შესაბამის დენის ძალას ზღვრული დენი ეწოდება, რის შემდეგ დენი რჩება სტაბილური და განისაზღვრება იონების დიფუზიით ხსნარიდან ელექტროდზე. პოლაროგრაფის BC მონაკვეთს ეწოდება პოლაროგრაფიული ტალღა და ზღვრულ დენს, რომელიც განისაზღვრება დიფუზიის სიჩქარით, დიფუზიური დენი. დიფუზიური დენი განსაზღვრავი იონების პირდაპირპროპორციულია, ამიტომ იგი არის რაოდენობრივი განსაზღვრის ძირითადი მახასიათებელი.

პოლაროგრაფზე პოლაროგრაფიული ტალღის მდებარეობა ხასიათდება ტალღის საშუალო წერტილის პოტენციალით, რომელსაც ნახევარტალღის პოტენციალი ეწოდება ($E_{1/2}$). იგი არის ნივთიერების მახასიათებელი, რადგან თითოეული ელემენტი, სტრუქტურული თავისებურების მიხედვით, აღდგება სათანადო პოტენციალის დროს.

ნივთიერების ნახევარტალღის პოტენციალი იცვლება ელექტროლიტის ფონის და ხსნარის pH-ის მიხედვით. პრაქტიკულად ნახევარტალღის სიმაღლის გამოთვლა ხდება შემდეგნაირად: ჯერ პოულობენ ტალღის სიმაღლეს. ამისათვის ატარებენ ზედა და ქვედა მრუდების შეხების ხაზებს, შემდეგ დახრილობის ხაზს. ამ ხაზებს შორის მანძილი არის ტალღის სიმაღლე. მას ყოფენ შუაზე, ატარებენ აბსცისათა ღერძის პარალელურად სწორ ხაზს პოლაროგრაფის გადაკვეთამდე და გადაკვეთის წერტილიდან უშვებენ პერპენდიკულარს პოტენციალის ღერძზე.

უფრო ზუსტად პოლაროგრაფიული ტალღის მათემატიკური აღწერა წარმოებს ე.წ. პოტენციალის ტალღის განტოლებით, რომელიც ნერნსტის განტოლების მსგავსია:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{\text{ფ}} - I}$$

სადაც $E_{1/2}$ არის ნახევარტალღის პოტენციალი

I – ე.მ.ძ-ს ზრდის პროცესში გაზომილი დენის სიდიდე.

$I_{\text{ფ}}$ – დიფუზიური დენი

n – ელექტრონების რიცხვი.

პოლაროგრაფიული ტალღის სიმაღლე h დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე, გარეშე იონების თანაობაზე, აგრეთვე, თუ რა სახით იმყოფება განსასაზღვრავი იონი - ქლორიდების, ნიტრატების, ამიაკური კომპლექსების და სხვ.

დიფუზიური დენის დამოკიდებულება კონცენტრაციასთან გამოისახება ილკოვიჩის განტოლებით:

$$I_{\text{ფ}} = KC \quad K = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

სადაც D – დიფუზიის კოეფიციენტი

m – კაპილარიდან გამომდინარე ვერცხლისწყალი, მგ/წ.

t – ერთი წვეთის წარმოქმნის დრო, წ.

n – ელექტრონების რიცხვი

პოლაროგრაფირების სტანდარტულ პირობებში D , m და t მუდმივი სიდიდეებია. მათი განსაზღვრა შეიძლება ექსპერიმენტულად და საძიებელი კონცენტრაციის (C) გამოთვლა წარმოებს ილკოვიჩის განტოლებით.

პოლაროგრაფიული ფონი

აღდგენილი და დაუანგული იონები აღწევენ ელექტროდის ზედაპირზე ორი ფაქტორის მოქმედებით: დიფუზიით და მიგრაციით. მიგრაცია არის იონების გადაადგილება კათოდის ელექტროსტატიკური ველის გავლენით. მიგრაციის გამო კათიონების რაოდენობა დროის ერთეულში

იზრდება და ზღვრული დენი იზრდება მიგრაციის დენის ტოლად. ამრიგად, ზღვრული დენი შეიძლება განისაზღვროს როგორც დიფუზიური და მიგრაციული დენის ალგებრული ჯამი:

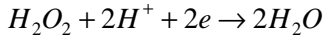
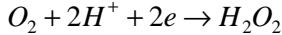
$$I_{\text{ზღვ.}} = I_{\text{დიფ.}} + I_{\text{მიგრ.}}$$

მიგრაციული დენი საგრძნობლად ცვლის პოლაროგრაფიის სახეს. ამ დენის ჩახშობა შეიძლება საანალიზო ხსნარში საკმაო კონცენტრაციის ინდიფერენტული ელექტროლიტის (ფონის) შეყვანით. ფონური ელექტროლიტის კათიონები მოძრაობენ კათოდისაკენ, მაგრამ არ ხდება მათი განმუხტვა, რადგან განმუხტვის პოტენციალი უფრო უარყოფითია, ვიდრე განსასაზღვრავი კათიონების. ფონის იონები განლაგდებიან ელექტროდის ზედაპირზე, რის გამოც ელექტრული ველის ეკრანიზაცია ხდება ამ იონებით და ხსნარში მათი მოქმედება არ ვრცელდება. ელექტრული ველის ზემოქმედებით აღსადგენი იონების კონცენტრაცია მცირეა დიფუზიური იონების რაოდენობასთან შედარებით, რის შედეგად მიგრაციული დენი ისპობა და ზღვრული დენი გაუტოლდება დიფუზიურ დენს:

$$I_{\text{ზღვ.}} = I_{\text{დიფ.}}$$

ფონის სახით შეიძლება გამოყენებული იქნეს ტუტე და ტუტემიწათა მარილები, ამონიუმის მარილები, ამონიუმის ჰიდროქსიდი, ტუტეები, მჟავები, რომლის კონცენტრაცია 100-1000-ჯერ აღემატება განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციას. ფონი საგრძნობლად ზრდის ხსნარის ელექტროგამტარობას. ანალიზის ჩატარების წინ უნდა შეირჩეს სათანადო ფონური ელექტროლიტი (გარემო), რომელსაც ათავსებენ უჯრედში, იღებენ მის პოლაროგრაფიას, რის შემდეგ უმატებენ საკვლევე ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას და აწარმოებენ პოლაროგრაფირებას.

პოლაროგრაფიის სახეზე გავლენას ახდენს ხსნარში გახსნილი ჟანგბადი, რომლის აღდგენა ხდება ორი სტადიით:

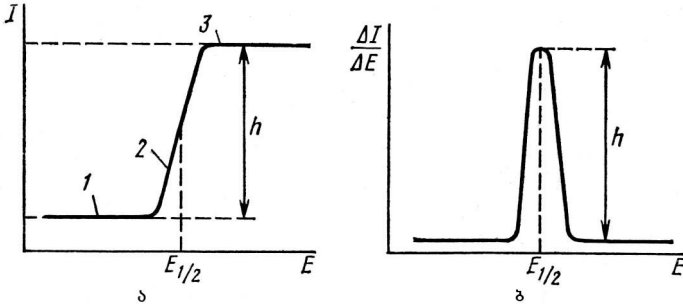


პირველი პროცესი მიდის 0,1-დან – 0,2B პოტენციალის დროს, მეორე დაახლოებით 0,5-დან 1,3B-მდე. ჟანგბადის აღდგენა ხდება განსასაზღვრავ კათიონებზე ადრე და ხელს უშლის მცირე კონცენტრაციის ლითონების განსაზღვრას, რომლის ნახევარტალის პოტენციალი ახლოა ნულთან (Cu, Sb და სხვ.).

ჟანგბადის მოცილებისათვის პოლაროგრაფირების წინ 15-20 წუთის განმავლობაში ხსნარში ატარებენ წყალბადს მცირე სიჩქარით, არგონს და CO₂. ნეიტრალური და ტუტე ხსნარებიდან ჟანგბადის მოცილება ხდება მცირე რაოდენობის ნატრიუმის სულფატის (0,5-1,0 გ 20მლ ხსნარზე) დამატებით, ან რამდენიმე მილილიტრი ახლად დამზადებული ნატრიუმის სულფატის ნაჯერი ხსნარის დამატებისას. ჟანგბადის აღდგენა ხსნარის შემადგენლობის მიხედვით ხდება 2-10 წუთის განმავლობაში.

ვოლტამპერომეტრიული მეთოდები დიფერენციალური პოლაროგრაფია

დიფერენციალური პოლაროგრაფია გამოიყენება უახლოესი ნახევარტალის პოტენციალის მქონე ნივთიერებების ანალიზისათვის. დიფერენციალური პოლაროგრაფია წარმოადგენს დენის ნამატის ΔI -ის დამოკიდებულებას პოტენციალთან E . განსაზღვრისათვის აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში $\Delta I / \Delta E - E$ (ნახ. 53). ნახაზზე მოცემულია პოლაროგრაფიული ტალღა და მისი შესაბამისი დიფერენციალური მრუდი.



ნახ. 53. კლასიკური პოლაროგრამა – ა
 დიფერენციალური პოლაროგრამა – ბ

დიფერენციალური პოლაროგრამის მაქსიმუმი ახასიათებს ნივთიერებას, ხოლო სიმაღლდე, ან ფართი, განსასაზღვრავი იონების კონცენტრაციას. დიფერენციალურ პოლაროგრამას უფრო მეტი გადაწყვეტის საშუალება აქვს, ვიდრე კლასიკურ პოლაროგრამას. იგი მოსახერხებელია ნარევების ანალიზის დროს, სადაც თითოეული ელემენტის იდენტიფიკაცია ხდება მიღებული სათანადო პიკის მიხედვით. გარდა ამისა, იგი უფრო ზუსტია, რადგან მაქსიმუმების მდებარეობა და გაზომვა შესაძლებელია უფრო მეტი სიზუსტით. თუ ჩვეულებრივ პოლაროგრაფიაში ნივთიერების განსაზღვრისათვის პოტენციალებს შორის განსხვავება დასაშვებია 0,1 B, დიფერენციალურ პოლაროგრაფიაში 0,05 B.

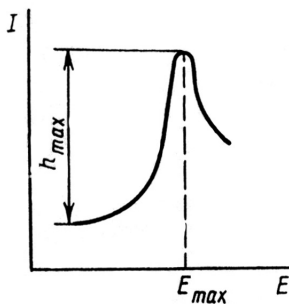
დიფერენციალურ პოლაროგრაფიაში ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრა წარმოებს დიფერენციალური მრუდის სიმაღლის გაზომვით. პიკის სიმაღლე განსასაზღვრავი იონების კონცენტრაციის პროპორციულია. რამდენიმე სტანდარტული ხსნარების პოლაროგრაფირებით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს, რომლის საშუალებით პოულობენ საანალიზო ხსნარში ნივთიერების კონცენტრაციას.

ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფია

მაღალი მგრძობიარობით ხასიათდება ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფია, რომელშიც უჯრედში მიეწოდება ცვლადი ძაბვა დიდი სიჩქარით, რომელმაც შეიძლება მიადწიოს 0,12-16 B, მაშინ როდესაც კლასიკურ პოლაროგრაფიაში იგი ტოლია 5-10 mB. პოლარიზებული ძაბვის ცვლილების რეგისტრაცია წარმოებს ოსცილოგრაფის საშუალებით.

პიკის დასაწყისში შეიმჩნევა მცირე აღმავლობა (ნახ. 54), რაც გამოწვეულია ტევადობის დენით. იონების გამოყოფის პოტენციალის მიღწევის შემდეგ დენი ძალა, იონების ელექტროდზე აღდგენის გამო, მკვეთრად იზრდება. მაქსიმუმის შემდეგ დენის ძალა ეცემა, რადგან იონების კონცენტრაცია კათოდურ არეში მცირდება, ხოლო დიფუზიის სიჩქარე არ არის საკმარისი, რომ შეაგსოს იონების დანაკლისი. ამ მრუდზე პიკის მაქსიმუმის პოტენციალი დამოკიდებულია იონების ბუნებაზე.

მაქსიმუმის პოტენციალის მნიშვნელობა განსხვავდება კლასიკური პოლაროგრაფის ნახევარტალისაგან.



ნახ. 54.
ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფია

$$E_{\Pi} = E_{1/2} + 1,11 \frac{RT}{nF}$$

მაქსიმუმის სიმაღლე აღდგენილი იონების კონცენტრაციის პროპორციულია და დამოკიდებულია პოლარიზებული ძაბვის სიჩქარეზე 1/2 ხარისხში:

$$I = Kn_{2/3}CV^{1/2}$$

სადაც K არის კოეფიციენტი; n – რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი; C – იონების კონცენტრაცია; V – პოტენციალის

ცვლილების სიჩქარე. პოლარიზებული ძაბვის გაზრდით ტევადობის დენი დიფუზიურ დენზე უფრო სწრაფად იზრდება. ეს განსაკუთრებით არასასურველია მცირე კონცენტრაციების განსაზღვრის დროს. ამიტომ ანალიზური განსაზღვრების დროს არ არის საჭირო ძაბვის დიდი სიჩქარით გაზრდა.

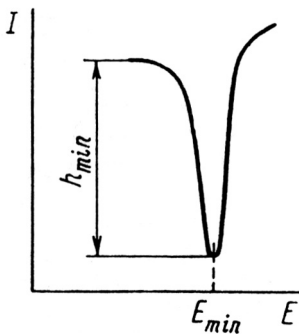
ოსცილოგრაფიული პოლაროგრაფიის მგრძობიარობა უფრო მაღალია, ვიდრე კლასიკური პოლაროგრაფიის და შეადგენს 10^{-6} მოლ/ლ.

ამალგამური პოლაროგრაფია დაგროვებით

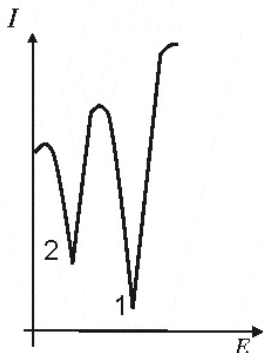
განსასაზღვრავ ნივთიერებას, მუდმივი პოტენციალის დროს, ხსნარის დიდი მოცულობიდან სტაციონალურ ვერცხლისწყლის წვეთზე გამოყოფენ ამალგამის სახით. ელექტროლიზს აწარმოებენ ხსნარის მორევისას მკაცრად განსაზღვრულ დროში. ელექტროლიზის დამთავრების შემდეგ (კათოდური პროცესი) ამალგამას ხსნიან (ანოდური პროცესი).

ამალგამის ანოდური გახსნისას დენის დამოკიდებულებას ძაბვასთან ახასიათებს მაქსიმუმი (პიკი), რომლის სიმაღლე განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციის პროპორციულია (ნახ. 55). პიკის მაქსიმუმის პოტენციალი დამოკიდებულია იონის ბუნებაზე და განსაზღვრავს მის თვისობრივ მხარეს.

ამალგამური პოლაროგრაფია დაგროვებით შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ერთი და იგივე ხსნარში რამდენიმე ელემენტი, ადგილი აქვს რამდენიმე ელემენტის ამალგამის ნარევის სახით გამოყოფას. ანოდური გახსნისას დებულობენ რამდენიმე პიკს, რომლის სიმაღლე, თითოეული ელემენტის კონცენტრაციის პროპორციულია (ნახ. 56).



ნახ. 55. ანოდური პოლაროგრაფია ამაღლებურ პოლარიზაციაში დაგროვებით



ნახ. 56. ანოდური გახსნის მრუდი

ამაღლებური პოლაროგრაფია დაგროვებით შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ელემენტები კონცენტრაციით 10^{-7} – 10^{-3} მოლ/ლ, რაც გამოიყენება ზესუფთა ნივთიერებების ანალიზის დროს. იგი არ გამოიყენება ელემენტების განსაზღვრისათვის, რომლებიც არ წარმოქმნიან ამაღლებებს.

ინვერსიული პოლაროგრაფია

ინვერსიული პოლაროგრაფია დამყარებულია განსასაზღვრავი იონის წინასწარ ელექტროქიმიურ კონცენტრირებაზე ძლიერ განზავებული ხსნარებიდან ვერცხლისწელის წვეთზე, ან გრაფიტის ელექტროდზე, რის შემდეგ წარმოებს მიღებული ამაღლების ანოდური გახსნა. ანოდური გახსნისას დენის ძალის ძაბვისაგან დამოკიდებულების გრაფიკს აქვს დამახასიათებელი პიკის სახე, რომლის სიმაღლე h განსასაზღვრავი იონის კონცენტრაციის პროპორციულია და დამოკიდებულია კონცენტრაციის დროზე. რაც მეტია ელექტროლიზის ხანგრძლივობა, მით მეტი ლითონი

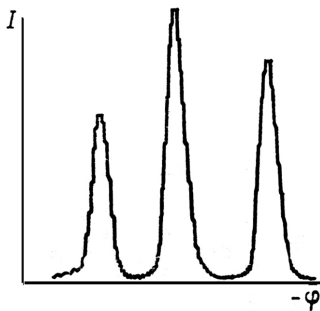
გადის ხსნარიდან ვერცხლისწყლის წვეთში და მით მეტად იზრდება მგრძობიარობა. ინვერსიული პოლაროგრაფიის აღმოსაჩენი მინიმუმი 2...3 რიგით უფრო დაბალია, ჩვეულებრივ, პოლაროგრაფიის აღმოსაჩენ მინიმუმთან შედარებით.

ცვლადი დენის პოლაროგრაფია

ცვლადი დენის პოლაროგრაფიის განსხვავება კლასიკური პოლაროგრაფიისაგან არის ის, რომ უჯრედში ელექტროდზე ხაზოვანი და ნელა ცვლადი ძაბვის მაგიერ მიეწოდება მცირე სიდიდის ცვლადი ძაბვა.

ცვლადი დენი შეიძლება იყოს სინუსოიდალური, სწორკუთხოვანი და ტრაპეციის ფორმის. მიყენებული ძაბვის მოქმედებით უჯრედში გაივლის დენი, რომელიც შეიძლება წარმოდგენილ იქნეს როგორც მუდმივი $I_{\mu\text{დ.}}$, ცვალებადი $I_{\text{ცვლ.}}$ და ტევადობის $I_{\text{ტევ.}}$ შემადგენელთა ჯამი:

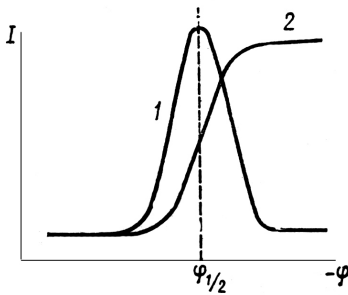
$$I_{\text{უჯრ.}} = I_{\mu\text{დ.}} + I_{\text{ცვლ.}} + I_{\text{ტევ.}}$$



ნახ. 58.
მრავალკომპონენტიანი
ხსნარის ცვლადი დენის
პოლაროგრაფია

ცვლადი დენის გამოყენება საშუალებას იძლევა აღმოიფხვრას ტევადობის (კონდენსატორული) დენის ხელისშემშლელი მოქმედება, რაც საგრძნობლად ზრდის მეთოდის მგრძობიარობას. ცვლადი დენის პოლაროგრაფიაში ხდება გამოყოფა და გაზომვა მარტო ცვლადი შემადგენელის $I_{\text{ცვლ.}}$. ცვლადი დენის დამოკიდებულება ხაზობრივად ცვლად ძაბვასთან წარმოადგენს ცვლადი

დენის პოლაროგრამას, რომელიც მოცემულია ნახ. 57-ზე.



ნახ. 57. ცვლადი დენის პოლაროგრამა (1) და კლასიკური პოლაროგრაფიული ტალღა (2)

მრუდის ჰორიზონტალური ნაწილი არის მომენტი, როდესაც ძაბვის ცვლილება (კათოდური პოტენციალი) არ იწვევს დენის ცვლილებას, ანუ ცვლადი დენი არ არსებობს.

განსასახდურავი იონების გამოყოფის პოტენციალის მიღწევის შემდეგ (მრუდის აღმასვლის დასაწყისი) მიდის დეპოლარიზატორის მონაცვლებითი ჟანგვა-აღდგენა მიყენებული ცვლადი

ძაბვის სიხშირით და უჯრედში გაივლის იმავე სიხშირის ცვლადი დენი, ნახევარტალღის პოტენციალის დროს მიადწევს მაქსიმუმს, რადგან ძაბვის მცირე ცვლილება იწვევს დენის ძალის მცირე ცვლილებას. ნივთიერების ზღვრული დენის პოტენციალის დროს ცვლადი დენი მცირდება ნულამდე. ამ მონაკვეთში გადის მუდმივი ზღვრული დენი (იგი არ იცვლება). პოლარიზებული ძაბვის ცვლილებით დენი არ იცვლება, ამიტომ ცვლადი დენი არ არსებობს.

მრუდზე დენის მაქსიმუმის სიდიდე განსასახდურავი იონების პროპორციულია

$$I_{\text{მაქს}} = Kn^2D^{1/2}ESC.$$

სადაც K - მუდმივია; n - რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი;

D - დიფუზიის კოეფიციენტი; E - ცვლადი დენის ამპლიტუდა;

S - კათოდის ზედაპირის ფართი;

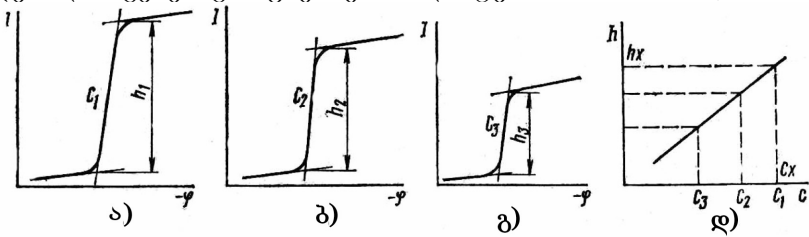
C - ხსნარის კონცენტრაცია.

ზომავენ პიკის მწვერვალიდან ფონურ მრუდზე დაშვებული პერპენდიკულარის სიმაღლეს. ცვლადი დენის პოლაროგრაფიას აქვს დიდ გადაწყვეტის უნარი, რაც იძლევა შესაძლებლობას განისაზღვროს ხსნარი, თუ კომპონენტების პიკის პოტენციალების სხვაობა არის 0,04 В (ნახ. 58). მეთოდის მგრძობიარობაა $10^{-7} - 10^{-8}$ მოლ/ლ.

რაოდენობრივი განსაზღვრა

რაოდენობრივი განსაზღვრა წარმოებს რამდენიმე მეთოდით: მაგრადუირებელი გრაფიკით, სტანდარტების მეთოდით და დანამატების მეთოდით.

1. **მაგრადუირებელი გრაფიკის მეთოდი.** იღებენ განსაზღვრავი ნივთიერების შემცველ რამდენიმე სტანდარტული ხსნარების პოლაროგრამას, პოულობენ ტალღის სიმაღლეს და აგებენ გრაფიკს კოორდინატებში I-C ან h-C (ნახ. 59).



ნახ. 59. სხვადასხვა კონცენტრაციის სტანდარტული ხსნარების პოლაროგრაფიული ტალღის სიმაღლე (ა, ბ, გ) და მაგრადუირებელი გრაფიკი (დ).

შემდეგ დებულობენ საკვლევი ხსნარის პოლაროგრამას, ზომავენ ტალღის სიმაღლეს და გრაფიკის მიხედვით ინტრაპოლაციის მეთოდით საზღვრავენ საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას. ზუსტი შედეგები მიიღება, თუ დაცული იქნება სტანდარტული და საკვლევი ხსნარების პოლაროგრაფირების სათანადო პირობების იდენტურობა.

2. სტანდარტების მეთოდი. ამ მეთოდით მუშაობის დროს ღებულობენ რამდენიმე სტანდარტული ხსნარის პოლაროგრამას. მიღებულ მრუდებს ათავსებენ ერთ ნახაზზე და ამ მრუდების სიმაღლეს ადარებენ ცალკე მიღებული საანალიზო ხსნარის პოლაროგრამას და პროპორციიდან, რომელიც დამყარებულია განტოლებაზე $I=KC$, ანგარიშობენ საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას C_x :

$$C_x = C_{სტ.} \frac{h_x}{h_{სტ.}}$$

სადაც $C_{სტ.}$ - არის სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაცია

h_x და $h_{სტ.}$ - საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების ტალღების სიმაღლეებია.

ასეთი განსაზღვრა შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, თუ კონცენტრაციასა და დიფუზიურ დენს შორის დამოკიდებულება არის პირდაპირპროპორციული.

3. დანამატების მეთოდი. დანამატების მეთოდით მუშაობის დროს ჯერ ღებულობენ საანალიზო ხსნარის პოლაროგრამას. შემდეგ ამავე საანალიზო ხსნარში უმატებენ საანალიზო ნივთიერების გარკვეულ ცნობილ დანამატს ΔC და ისევ იღებენ ამ ხსნარის პოლაროგრამას. დანამატებიანი ხსნარის პოლაროგრამაზე ტალღის სიმაღლე გაიზრდება ΔC -ს შესაბამისი Δh სიდიდით. საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას ანგარიშობენ შემდეგი თანაფარდობით:

$$\frac{\Delta h}{h_x} = \frac{\Delta C}{C_x} \text{ აქედან } C_x = \frac{h_x \cdot \Delta C}{\Delta h}$$

მიღებული განტოლების სამივე სიდიდე ცნობილია. ΔC - ცნობილია (დანამატი) h_x და Δh გადაზომავენ პოლაროგრამაზე და პოულობენ C_x .

პოლაროგრაფიის დადებითი მხარეებია: მაღალი მგრძობიარობა 10^{-5} - 10^{-6} მოლ/ლ, მაღალი სიზუსტე 1-2%, ნარევების ანალიზის შესაძლებლობა დაცილების გარეშე. უარყოფითი

მხარეა მავნე ვერცხლიწყლის გამოყენება, სპეციალური აპარატის – პოლაროგრაფიის აუცილებლობა, მხოლოდ ელექტროაქტიური ნივთიერებების განსაზღვრის შესაძლებლობა (ნივთიერებების, რომელიც აღდგებიან ვერცხლისწყლის კათოდზე).

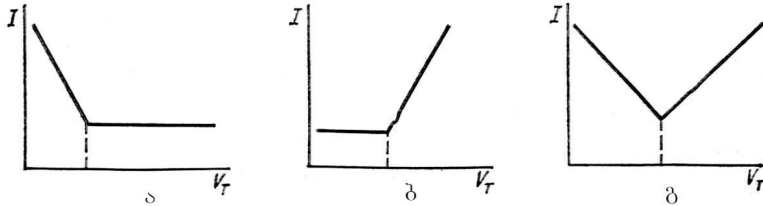
ამპერომეტრული ტიტვრა

ამპერომეტრული ტიტვრის დროს იყენებენ პოლაროგრაფიულ სქემას, ხოლო პოლაროგრაფიასთან განსხვავებით საკვლევე ხსნარზე მოქმედებენ არა თანდათანობით მზარდი ძაბვით, არამედ გარკვეული ძაბვის სიდიდით, რომელიც განსასაზღვრავი ნივთიერების ნახევარტალღის ძაბვაზე მეტია $E > E_{1/2}$. ამ პირობების დაცვით საანალიზო ხსნარს ტიტრავენ სათანადო რეაქტივით და ამპერგალვანომეტრის საშუალებით ზომავენ დიფუზიური დენის სიდიდეს. მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ამპერომეტრული ტიტვრის მრუდს კოორდინატებში I-V, სადაც I არის დენის ძალა, ხოლო V – სამუშაო ხსნარის მოცულობა. ექვივალენტურ წერტილში ამპერომეტრული ტიტვრის მრუდი განიცდის გარდატეხას, რომლის პროექტირებით აბსცისათა ღერძზე პოულობენ გატიტვრაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობას V.

ამრიგად ამპერომეტრული ტიტვრა, პოტენციომეტრიისა და კონდუქტომეტრიის ანალოგიურად, წარმოადგენს ექვივალენტური წერტილის დადგენის ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს. ამპერომეტრული ტიტვრის დროს შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ყველა ტიპის ქიმიური რეაქციები, კერძოდ ნეიტრალიზაციის, უანგვა-აღდგენის და კომპლექსწარმოქმნის. ინდიკატორულ ელექტროდად ამპერომეტრულ ტიტვრაში გამოყენებულია პლატინის და გრაფიტის ელექტროდები,

შესადარებელ ელექტროდად კალომელის ან ქლორვერცხლის ელექტროდები.

ამპერომეტრული ტიტვის სამი ძირითადი მეთოდი შეიძლება იქნეს გამოყენებული (ნახ 60).



ნახ. 60. ამპერომეტრული ტიტვის მრუდი. ა) საანალიზო ნივთიერება ელექტროაქტიურია; ბ) საანალიზო ნივთიერება არაელექტროაქტიურია; გ) ორივე ნივთიერება ელექტროაქტიურია.

ამპერომეტრული ტიტვრა პოლაროგრაფიისაგან განსხვავებით უფრო უნივერსალური მეთოდია, ვინაიდან შესაძლებელია განისაზღვროს როგორც ელექტროაქტიური, ისე არაელექტროაქტიური ნივთიერებები, გამოიყენება ძლიერ განზავებულ ხსნარებში $10^{-2}10^{-5}$ მოლ/ლ, ნარევი რამდენიმე ნივთიერების განსაზღვრა ერთდროულად, წინასწარი დაცილების გარეშე. ექსპრეს მეთოდია, ხასიათდება მაღალი სიზუსტით და მგრძობიარობით, ვიდრე პირდაპირი პოლაროგრაფია.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. სპილენძის განსაზღვრა კლასიკური პოლაროგრაფიული მეთოდით

სპილენძის განსაზღვრისათვის ყველაზე ხელსაყრელი ფონური ელექტროლიტია ნარევი, რომელიც შედგება 1 N

NH_4OH და 1 N NH_4Cl . $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ კომპლექსის წარმოქმნის შედეგად ნახევარტალღის პოტენციალი გადაიწევა 0,24 B-ით.

ფონურ ელექტროლიტს აქვს ტუტე რეაქცია, ამიტომ ქანგბადის მოსაცილებლად გამოიყენება ნატრიუმის სულფატი.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. CuSO_4 -ის სტანდარტული ხსნარი, $1 \cdot 10^{-2}$ მოლ/ლ.
2. ფონი 1 N NH_4OH და 1 N NH_4Cl შეფარდებით 1:1.
3. ნატრიუმის სულფატი.
4. წებო.
5. პოლაროგრაფი.

ანალიზის მსვლელობა

5 საზომ კოლბებში ათავსებენ 1; 2; 3; 4,5 მლ სპილენძის სულფატის ხსნარებს და მიჰყავთ მოცულობა ჭდეძე ფონური ელექტროლიტით. რთავენ პოლაროგრაფს და აყენებენ ვერცხლისწყლის წვეთის ოპტიმალურ პერიოდს. თითოეულ მათგანს უმატებენ 0,5 გ ნატრიუმის სულფიტს და 10 წუთის შემდეგ გადააქვს უჯრედში, უმატებენ 3-5 წვეთ წებოს პოლაროგრამზე მაქსიმუმის ჩასახშობად. შეარჩევენ მგრძნობიარობას ისე, რომ 0,7 B პოტენციალის დროს გაღვანომეტრის ისარი გადაიხრება 15-20 სმ-ით.

იღებენ თითოეული მათგანის პოლაროგრამას, ადიდებენ ძაბვას ყოველი 0,2 B შემდეგ. პოლაროგრამას იღებენ მილიმეტრიან ქაღალდზე და ზომავენ ტალღის სიმაღლეს, რის მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში: ტალღის სიმაღლე – კონცენტრაცია.

მიღებული გრაფიკის საშუალებით განსაზღვრავენ სპილენძის კონცენტრაციას ხსნარში, რისთვისაც საკვლევი ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე ფონური ხსნარით, უანგბადს აცილებენ ნატრიუმის სულფიტით, უმატებენ წებოს და აწარმოებენ პოლაროგრაფირებას იმავე მგრძნობიარობის დროს. ზომავენ ნახევარტალღის სიმაღლეს და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ საკვლევი ხსნარში სპილენძის კონცენტრაციას.

სამუშაო 2. ნიკელის განსაზღვრა კობალტის თანაობისას დიფერენციალური პოლაროგრაფიული მეთოდით

ნიკელის ნახევარტალღის პოტენციალი ($E_{1/2} = -1,1B$) ძალიან ახლოა კობალტის ნახევარტალღის პოტენციალთან ($E_{1/2}=1,2B$) და კლასიკური პოლაროგრაფიით მათი განსაზღვრა გაძნელებულია. მაგრამ კალიუმის თიოციანატის ფონის გამოყენებისას ნიკელის ნახევარტალღის პოტენციალი ტოლია – 0,7 B, ხოლო კობალტის – 1,3 B.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. $NiSO_4$ 0,01 M ხსნარი.
2. $CoSO_4$ 0,01 M ხსნარი.
3. თიოციანატური ფონი: 1 ლიტრ 2 M KCNS ხსნარში ხსნიან 2გ უელატინს.
4. პოლაროგრაფი.

ანალიზის მსვლელობა

25მლ კოლბაში ათავსებენ 2-დან 5მლ-მდე ნიკელის მარილის ხსნარს, 5მლ კობალტის მარილს, 12მლ ფონს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსდილი წყლით და

შენჯღრევენ. ხსნარის ნაწილი გააქვთ უჯრედში და იღებენ პოლაროგრაფიას. ზომავენ პიკის საშუალო სიმაღლეს.

25მლ კოლბაში ათავსებენ ნიკელის საანალიზო ხსნარს, 5მლ კობალტის მარილს, 12მლ ფონს, უმატებენ 1,0მლ 0,01 M ნიკელის სტანდარტულ ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე და კარგად შეანჯღრევენ. იღებენ პოლაროგრაფიას ხსნარის დანამატთან ერთად და ნიკელის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$C_x = C_{\text{სტ}} \frac{C_x}{C_{x+\text{სტ}} - C_x}$$

**სამუშაო 3. კადმიუმის და თუთიის განსაზღვრა
ამალგამური პოლაროგრაფიული მეთოდით**

კადმიუმის და თუთიის აღდგენა ვერცხლისწყლის მწვე-
თავ ელექტროდზე წარმოებს ამალგამის სახით. ამიაკური
ფონის გამოყენებისას ნახევარტალის პოტენციალები
განსხვავდებიან 0,5 B-ით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კადმიუმის და თუთიის სტანდარტული ხსნარები, 10^{-3} M.
2. კადმიუმის და თუთიის საანალიზო ხსნარები.
3. ამიაკური ბუფერული ხსნარი.
4. Na_2SO_3 , კრისტალური.
5. პოლაროგრაფი.

ანალიზის მსვლელობა

50მლ საზომ კოლბაში პიპეტით ათავსებენ 2,5მლ CdSO_4
და ZnSO_4 -ის სტანდარტულ ხსნარებს, მიჰყავთ მოცულობა

ჭდემდე ამიაკური ბუფერული ხსნარით, შეანჯღრევენ, გადააქვთ ელექტროლიზის უჯრედში, უმატებენ Na_2SO_3 -ის რამდენიმე კრისტალს. ხსნარში უშვებენ ელექტროდებს, რთავენ უჯრედს და იღებენ პოლაროგრამას. პოლაროგრამის რეგისტრაცია წარმოებს – 0,5-1,8 B ზღვრებში. განსაზღვრავენ $E_{\text{სტ}}^{\text{Cd}}$, $E_{\text{სტ}}^{\text{Zn}}$ და $C_{\text{სტ}}^{\text{Cd}}$ და $C_{\text{სტ}}^{\text{Zn}}$ და შესაბამის კონცენტრაციებს $C_{\text{სტ}}^{\text{Cd}}$ და $C_{\text{სტ}}^{\text{Zn}}$.

მეორე საზომ კოლბაში შეყავთ 2,5მლ საკვლევი ხსნარი, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე ამიაკური ბუფერული ხსნარით, შეანჯღრევენ, გადააქვთ უჯრედში, ათავსებენ ელექტროდებს და აწარმოებენ პოლაროგრაფირებას ისევე, როგორც სტანდარტული ხსნარებისათვის. პოლაროგრამაზე განსაზღვრავენ C^{Cd} და C^{Zn} იმავე $E_{1/2}$ მნიშვნელობისას, მხედველობაში დებულობენ განზავებას და ანგარიშობენ Cd და Zn კონცენტრაციებს ფორმულით:

$$C_x^{\text{Cd}} = C_{\text{სტ}}^{\text{Cd}} (C^{\text{Cd}} / C_{\text{სტ}}^{\text{Cd}}) (V / V^{\text{Cd}})$$

$$C_x^{\text{Zn}} = C_{\text{სტ}}^{\text{Zn}} (C^{\text{Zn}} / C_{\text{სტ}}^{\text{Zn}}) (V / V^{\text{Zn}})$$

სადაც V არის საანალიზო ხსნარის მოცულობა

V^{Zn} და V^{Cd} – საწყისი სტანდარტული ხსნარების მოცულობა.

სამუშაო 4. ვერცხლის იონების განსაზღვრა ინვერსიული პოლაროგრაფიული მეთოდით

განზავებული ხსნარებიდან (10^{-5} M) ვერცხლის იონების განსაზღვრისათვის ვერცხლს ლითონის სახით წინასწარ აგროვებენ გრაფიტის ელექტროდზე და შემდეგ პოტენციალის ცვლილებით აწარმოებენ ანოდურ გახსნას. ელექტროგახსნის მაქსიმალური დენი არის ვერცხლის იონების კონცენტრაციის ფუნქცია. პოლაროგრაფირების დროს იყენებენ

გამოტანილ კალომელის ელექტროდს, რათა არ მოხდეს Cl^- იონების მოხვედრა საანალიზო ხსნარში.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ვერცხლის ნიტრატის სტანდარტული ხსნარი, 10^{-3} M.
2. ვერცხლის ნიტრატის საანალიზო ხსნარი, 10^{-4} M.
3. KNO_3 -ის 1 M ხსნარი.
4. გასუფთავებული აზოტი.
5. შუალედური ჭიქა და ელექტრული გასადები, შევსებული KNO_3 -ის 1 M ხსნარით.
6. მაგნიტური სარეველა.
7. გრაფიტის ელექტროდი.
8. კალომელის ელექტროდი.
9. პოლაროგრაფი.

ანალიზის მსვლელობა

50მლ საზომ კოლბაში გადააქვთ საანალიზო ხსნარი, ანზავებენ ჭდემდე ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით (ფონური ელექტროლიტი) და კარგად შეანჯღრევენ.

პიპეტით იღებენ 9მლ ხსნარს, გადააქვთ ელექტროლიზის უჯრედში, ათავსებენ გრაფიტის ელექტროდს ელექტროდურ გასადებს, რომელიც შევსებულია KNO_3 -ის ხსნარით და ანხორციელებს კონტაქტს შესადარებელ ელექტროდთან. ხსნარის აზოტის ჭავლით დეაირაციის შემდეგ განუწყვეტელი მორევისას აწარმოებენ ელექტროლიზს 10 წუთის განმავლობაში $0,00 \pm 0,05$ B პოტენციალის დროს. მორევას წყვეტენ და 20-50წთ შემდეგ აწარმოებენ ანოდური პოლაროგრაფის რეგისტრაციას დაგროვების პოტენციალის მნიშვნელობიდან $+0,4$ B-მდე ცვლილებისას და აფიქსირებენ ვერცხლის გახსნის დენის მაქსიმუმს $+0,3$ B-დროს.

გრაფიტის ელექტროდის ელექტროქიმიურ გასუფთავებას აწარმოებენ ელექტროდის საანალიზო ხსნარიდან ამოღების გარეშე, აყენებენ პოტენციალს $+0,4 \text{ B}$ და 2-3წ განმავლობაში აწარმოებენ ვერცხლის ელექტრო გახსნას ელექტროდის ზედაპირიდან. ამოწმებენ სრულ გამოყოფას პოტენციალის ამპლიტუდის $0,00 \pm 0,4 \text{ B}$ -მდე ცვლილებისას. ანოდური პიკის არ არსებობა მოწმობს გრაფიტის ელექტროდის გასუფთავებას და იგი მზად არის შემდგომი განსაზღვრისათვის.

ვერცხლის განსაზღვრას აწარმოებენ დანამატების მეთოდით, რისთვისაც უჯრედში საკვლევ ხსნარს უმატებენ I mL AgNO_3 -ის სტანდარტულ ხსნარს, აწარმოებენ დაგროვებას და გახსნას როგორც ზემოთ იყო აღწერილი. საკვლევ ხსნარში ვერცხლის შემცველობას, განზავების მხედველობაში მიღებით, ანგარიშობენ ფორმულით:

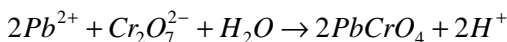
$$C = \frac{C_{\text{სტ}}}{C(V_x + V_{\text{სტ}})(C_x V_{\text{სტ}}) - (V_x/V_{\text{სტ}})};$$

$$C = \frac{C_{\text{სტ}}}{(10C/C_x) - 9} \cdot \frac{V}{V'};$$

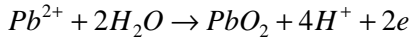
განსაზღვრას იმეორებენ რამდენჯერმე სტანდარტული ხსნარის დანამატის მოცულობის შეცვლით.

სამუშაო 5. ტყვიის იონების განსაზღვრა ამპერომეტრული მეთოდით

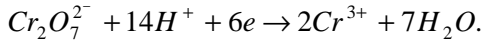
ტყვიის იონების განსაზღვრისას ტიტრანტად კალიუმის ბიქრომატის გამოყენებისას წარმოიქმნება მცირედხსნადი ნაერთი:



სათანადოდ შერჩეული პოტენციალის მიხედვით პლატინის მიკროელექტროდზე ხდება ტყვიის დაჟანგვის რეაქცია:



ან ტიტრანტის აღდგენა:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ტყვიის ნიტრატის 0,001 M ხსნარი.
2. KNO_3 -ის 0,01 N ხსნარი.
3. $K_2Cr_2O_7$ -ის 0,05 N ხსნარი.
4. ამპერიმეტრული ტიტვრის ნებისმიერი აპარატი.

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარი გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭედემდე KNO_3 -ის ხსნარით (როგორც ფონი). პიპეტით იღებენ 10მლ ხსნარს, გადააქვთ ელექტროდის უჯრედში და განუწყვეტელი მორევისას ტიტრავენ 0,05 N $K_2Cr_2O_7$ -ის ხსნარით. თითოეული პორციის დამატების შემდეგ აკვირდებიან მუდმივი დენის მიღწევას.

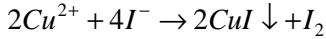
მიღებული მონაცემების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს კოორდინატებში დენის ძალა – ბიქრომატის ხსნარის მოცულობა (V). გატიტვრას აწარმოებენ 3-4ჯერ და ტყვიის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$C_{pb} = 5VN\Xi_{pb} / 1000$$

სადაც V არის გატიტვრაზე დახარჯული ბიქრომატის მოცულობა, მლ; N – ხსნარის ნორმალობა; Ξ_{pb} – ტყვიის მოლური მასა; 5 – განზავება.

სამუშაო 6. სპილენძის იონების განსაზღვრა ამპერომეტრული ტიტვრით

მეთოდი დამყარებულია Cu^{2+} - იონების კალიუმის იოდი-
დით აღდგენის რეაქციაზე:



გამოყოფილი I_2 -ის აღდგენა ხდება პლატინის ელექტ-
როდზე (სისტემაში $\text{I}_2/2\text{I}^-$ შექცევადია) და შეიძლება გაიტიტ-
როს თიოსულფატის ხსნარით (სისტემა $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
შეუქცევადია).

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კალიუმის იოდიდი KI მშრალი.
2. თიოსულფატის $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 M ხსნარი.
3. გოგირდმჟავის 1 M ხსნარი.
4. საანალიზო ხსნარი CuSO_4 0,001 M.
5. პლატინის ელექტროდები.
6. ამპერომეტრული ტიტვრის დანადგარი.

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, ანზავე-
ბენ ჭედმდე გოგირდმჟავის ხსნარით და კარგად შეან-
ჯღრევენ. პიპეტით იღებენ 20მლ ხსნარს, უმატებენ ~ 1გ KI,
ხსნარს აჩერებენ 3-5 წუთის განმავლობაში რათა დამთავ-
რდეს რეაქცია. ხსნარში ათავსებენ პლატინის ელექტრო-
დებს და ტიტრავენ თიოსულფატის ხსნარით. თითოეული
მომატებული პორციის (0,1მლ) შემდეგ აწარმოებენ დენის
ძალის ჩვენების აღრიცხვას, რადგან შექცევადი რეაქცია
იტიტრება შეუქცევადით, დენის ძალა ჯერ იზრდება, მიაღ-
წევს მაქსიმუმს და ექვივალენტურ წერტილში პრაქტიკუ-

ლად ხდება ნულის ტოლი. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ გრაფიკს კოორდინატებში დენის ძალა $I-V_{Na_2S_2O_3}$, საზღვრავენ ტიტრანტის მოცულობას, რომელიც შეესაბამება ექვივალენტურ წერტილს და ტიტრომეტრული ანალიზის ფორმულით საზღვრავენ სპილენძის შემცველობას.

თაზო XIV

კონდუქტომეტრია. კონდუქტომეტრიული ტიტრება

ანალიზის კონდუქტომეტრიული მეთოდი დამყარებულია ელექტროლიტთა წყალხსნარების – მჟავების, ტუტეების, მარილების – ელექტროგამტარობის გაზომვაზე. თუ ელექტროლიტის შემცველ ჭურჭელში მოვათავსებთ ორ ელექტროდს და შევაერთებთ დენის წყაროსთან, ხსნარში გაივლის დენი. ხსნარი ხასიათდება წინაღობით და მისი შებრუნებული სიდიდით - ელექტროგამტარობით. ხსნარის წინაღობა პროპორციულია ელექტროდებს შორის მანძილის, ხსნარის ხვედრითი წინაღობის და უკუპროპორციულია ელექტროდების ფართის:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad L = \frac{1}{R}$$

სადაც R არის ხსნარის წინაღობა (ომი), L – ელექტროგამტარობა (სმ²), ρ – ხსნარის ხვედრითი წინაღობა, l – მანძილი ელექტროდებს შორის, S – ელექტროდების ფართი.

როდესაც $l=1$, $S=1$ სმ², მაშინ $R=\rho$.

ხვედრითი წინაღობის შებრუნებულ სიდიდეს ხვედრითი ელექტროგამტარობა ეწოდება, აღინიშნება χ (ომ⁻¹, სმ²).

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

ცალკეული ინდივიდუალური ნივთიერებები ხასიათდებიან ექვივალენტური ელექტროგამტარობით λ , რომელიც არის 1 მოლი ნივთიერების შემცველი ხსნარის ელექტროგამტარობა:

$$\lambda = \chi \frac{1000}{C}$$

სადაც C არის ნივთიერების კონცენტრაცია, მოლ/ლ.

ხსნარის ექვივალენტური ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია ხსნარის დისოციაციის ხარისხზე და იონთა ძვრადობაზე:

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-)$$

სადაც α – დისოციაციის ხარისხია,

F – ფარადეის რიცხვი

U_+ – კათოდური ძვრადობა

U_- – ანოდური ძვრადობა

ელექტროლიტის ხსნარებში დენის გადამტანია იონები, რომლებიც ხსნარში მოძრაობენ ქაოტიურად. ელექტროდებზე ძაბვის მოდებისას ხსნარში ჩნდება ელექტრული ველი. იონები იწყებენ მოძრაობას გარკვეული მიმართულებით და გადააქვთ მუხტები, რის შედეგად ხსნარში გაივლის დენი. რაც მეტი იონები მონაწილეობენ მუხტების გადატანაში, მით მეტია დენი და, შესაბამისად, ელექტროგამტარობაც. სხვადასხვა იონები ელექტრულ ველში მოძრაობენ სხვადასხვა სიჩქარით. იგი ხასიათდება სიდიდით, რომელსაც ძვრადობა ეწოდება. ამიტომ ერთიდაიგივე კონცენტრაციის ხსნარების ელექტროგამტარობა სხვადასხვაა. ყველზე დიდი ძვრადობა ახასიათებს წყალბადის იონს, შემდეგ ჰიდროქსიდ-იონს, დანარჩენი იონების ძვრადობა ნაკლებია. ამიტომ მჟავების და ძლიერი ფუძეების ხსნარებს აქვთ მაღალი ელექტროგამტარობის მნიშვნელობები.

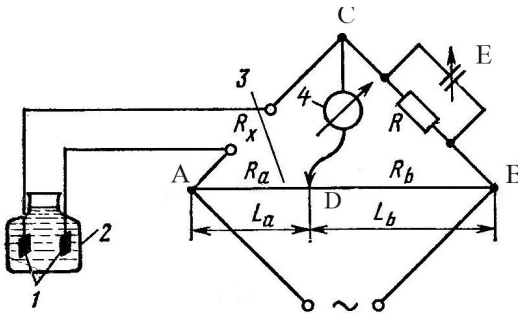
კონდუქტომეტრული განსაზღვრისას კონკრეტული წყვილისათვის L და S მუდმივი სიდიდეებია და აღინიშნება K -თ, მაშინ

$$\lambda = KCU$$

ეს განტოლება საფუძვლად უდევს კონდუქტომეტრულ ანალიზს.

ხსნარის ელექტროგამტარობის გაზომვა

ელექტროგამტარობის გასაზომად გამოყენებულია სპეციალური ხელსაწყო კონდუქტომეტრი. გაზომვა ხდება კოლრაუშის ხიდის სქემით (ნახ. 61): ელექტროლიზის უჯრედი ხსნარით (2), რომელშიც ჩაშვებულია პლატინის ელექტროდები, დაფარული პლატინის შავით (1), მიერთებულია ხიდის მხარზე. A და B წერტილებთან ცვლადი დენის წყაროს მიერთებით ხიდის თითოეულ მხარზე წარმოიქმნება ელექტრული დენი, რომელიც დამოკიდებულია თითოეული მხრის წინააღობაზე. ხელსაწყოს ზედა მხარზე მდებარეობს ცნობილი (შესადარებელი) წინააღობა R და ჭურჭელი საანალიზო ხსნარით R_x , ქვედა განშტოება – რეოქორდა AB მცოცავი კონტაქტით. ზედა მხრის შუა წერტილიდან C ჩართულია დიაგონალით ცვლადი დენის გალვანომეტრი 4. დიაგონალის მეორე ბოლო მიერთებულია რეოქორდაზე მცოცავ კონტაქტთან D .



ნახ. 61. კონდუქტომეტრი კოლრაუშის ხიდის სქემით

იმისათვის, რომ გავზომოთ წინააღობა R_x , საჭიროა რეოქორდაზე მცოცავი კონტაქტის გადაადგილებით მიღწეულ იქნეს ზედა და ქვედა მხრებზე დენის ძალის ისეთ

განაწილება, რომ ხიდის დიაგონალში დენი არ გადიოდეს, რასაც გვიჩვენებს დიაგონალში ჩართული ნულოვანი გალვანომეტრი. ამ მომენტში (მას უწოდებენ კომპენსაციის მომენტს) ხიდის ცალკეული მონაკვეთების წინააღობათა თანაფარდობა იქნება:

$$\frac{R_x}{R_a} = \frac{R}{R_b} \quad \text{აქედან} \quad R_x = \frac{R_a}{R_b} \cdot R$$

R_x -ის გამოსათვლელად საკმარისია რეოქორდაზე გადაჭიმულ დანაყოფებიან (სმ) სახაზავზე გადაიზომოს მონაკვეთები AD და DB ე.ი. R_a და R_b .

კონდუქტომეტრული განსაზღვრისას დიდი მნიშვნელობა აქვს ელექტროლიზის უჯრედის შერჩევას. უჯრედი წარმოადგენს მინის ჭურჭელს, რომელშიც მოთავსებულია პლატინის ელექტროდები, დაფარული პლატინის შავით. ელექტროდები მჭიდროდ არის ჩამაგრებული უჯრედის თავში ან კედლებზე, რათა არ შეიცვალოს მათ შორის მანძილი. უჯრედის ფორმის შეცვლით იცვლება ხსნარის მოცულობა და სათანადოდ ელექტროგამტარობა, რადგან დენი გადის არა მთელ მოცულობაში, არამედ ელექტროდებს შორის მოთავსებულ ნაწილში. ელექტროდის ფართის შეფარდება ელექტროდებს შორის მანძილზე არის უჯრედის მნიშვნელოვანი მახასიათებელი K , რომელსაც უჯრედის მუდმივა ეწოდება. უჯრედის გავლენის გამოსარიცხად, საანაგარიშო ფორმულაში შეყავთ K -ს მნიშვნელობა. K -ს განსაზღვრა ხდება ექსპერიმენტულად მოცემულ უჯრედში $0,1$ და $0,01N$ KCl -ის ხსნარის ელექტროგამტარობის გაზომვით, რომლის ხვედრითი ელექტროგამტარობა ცნობილია ($\chi_{0,1N}=128 \text{ Cu}$; $\chi_{0,01N}=141,27 \text{ Cu}$). სტანდარტული მნიშვნელობის $\chi_{b\phi}$ შეფარდება ექსპერიმენტულად მიღებულ χ_x გვაძლევს K -ს მნიშვნელობას, ამიტომ ხვედრითი ელექტროგამტარობის ფორმულა დებულობს შემდეგ სახეს:

$$\chi = K/R = KL; \quad K = \chi_{b\phi} / \chi_x = \chi_{b\phi} \cdot R_x$$

სადაც R_x არის უჯრედში მოთავსებული $0,1$ და $0,01N$ KCl -ის წინაღობა,

χ_x – ამ ხსნარის ელექტროგამტარობა,

$\chi_{სტ}$ სტანდარტული მნიშვნელობა $0,1$ და $0,01N$ KCl ხვედრითი ელექტროგამტარობა.

კოლრაუშის სქემით იზომება არა უშუალოდ ელექტროგამტარობა, არამედ მისი შებრუნებული სიდიდე წინაღობა. ელექტროგამტარობა გამოითვლება ფორმულით:

$$L = \frac{1}{R}$$

კონდუქტომეტრიული მეთოდით კონცენტრაციის განსაზღვრის ორი ვარიანტი არსებობს: პირდაპირი კონდუქტომეტრია და კონდუქტომეტრიული ტიტვრა.

პირდაპირი კონდუქტომეტრიის მეთოდის გამოყენებისას წინასწარ ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, ზომავენ მათ ელექტროგამტარობას და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრად უირებულ გრაფიკს კოორდინატებში $L-C$. ანალოგიურად საზღვრავენ საკვლევი ხსნარის ელექტროგამტარობას და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას.

კონდუქტომეტრიული ტიტვრა

კონდუქტომეტრიული ტიტვრა წარმოადგენს მოცულობითი ანალიზის მეთოდს, რომელიც დამყარებულია ექვივალენტურ წერტილში ხსნარის ელექტროგამტარობის შეცვლაზე.

$$L = f(V_{ბბნ})$$

გატიტვრის პროცესში ხსნარში იონთა კონცენტრაციები იცვლება. იონების ერთი ნაწილი წარმოქმნის მცირედ დისოცირებულ ნაერთებს, ნაწილი – ძნელად ხსნად ნაერთებს. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება სხვადასხვა ძვრა-

დობის იონები. იონების ბუნების მიხედვით ექვივალენტურ წეტილში ელექტროგამტარობა მკვეთრად იცვლება. განსაზღვრისათვის იღებენ საანალიზო ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას, ზომავენ მის ელექტროგამტარობას. შემდეგ ბიურეტიდან განუწვევტელი მორევისას პორციებით უმატებენ სამუშაო ხსნარს და ზომავენ მის ელექტროგამტარობას. მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ტიტვრის მრუდებს კოორდინატებში $L-V$, სადაც L არის ელექტროგამტარობა, V – ტიტვრაზე დახარჯული სამუშაო ხსნარის მოცულობა.

საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციას ანგარიშობენ მოცულობით ანალიზში გამოყენებული ფორმულით:

$$C_x = \frac{VC}{V_x}$$

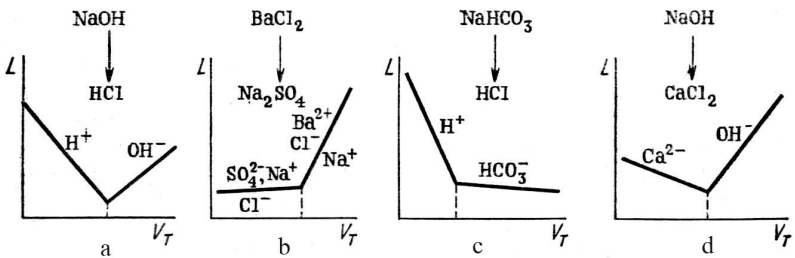
სადაც C არის სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია.

V – ექვივალენტურ წერტილამდე გატიტვრაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობა.

C_x – არის საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია.

V_x – საანალიზოდ აღებული ხსნარის მოცულობა.

ტიტვრის მრუდების სახესხვაობა დამოკიდებულია განსასაზღვრავი ნივთიერების იონების ძვრადობაზე და ტიტრანტზე. განვიხილოთ კონდუქტომეტრიული ტიტვრის ძირითადი ტიპები (ნახ. 62).



ნახ. 62. კონდუქტომეტრიული ტიტვრის მრუდები

1. გასატიტრი ნივთიერება და ტიტრანტი შეიცავს მაღალი ძვრადობის იონებს. მაგალითად, HCl იტიტრება $NaOH$ -ით (ა). ხსნარში დასაწყისში გვაქვს მაღალი ძვრადობის H^+ – იონები. ტიტრის შემდეგ მათი კონცენტრაცია მცირდება და ელექტროგამტარობა ეცემა. ექვივალენტურ წერტილში ელექტროგამტარობა მინიმალურია. $NaOH$ -ის დამატებისას წარმოიქმნება მაღალი ძვრადობის OH^- – იონები და ელექტროგამტარობა იზრდება. მრუდის აღმავალი ნაწილის დახრის კუთხე ნაკლებია, რადგან OH^- – იონების ძვრადობა H^+ – იონებთან შედარებით დაბალია.

2. გასატიტრი ნივთიერება და ტიტრანტი შეიცავს დაბალი ძვრადობის იონებს. მაგალითად, Na_2SO_4 -ის $BaCl_2$ -ით გატიტრისას ექვივალენტურ წერტილში ელექტროგამტარობა პრაქტიკულად უცვლელია (ბ), რადგან დაბალი ძვრადობის SO_4^{2-} – იონები წარმოქმნიან $BaSO_4$ -ს და იცვლებიან თითქმის იგივე ძვრადობის Cl^- – იონებით. Na^+ – იონები რჩება უცვლელი. ექვივალენტური წერტილის შემდეგ Ba^{2+} და Cl^- იონების სიჭარბისას ელექტროგამტარობა იზრდება.

3. გასატიტრი ნივთიერების იონებს აქვს მაღალი ძვრადობა, ტიტრანტის ძვრადობა კი დაბალია (ც) ამ შემთხვევაში ექვივალენტურ წერტილამდე ელექტროგამტარობა მცირდება, ექვივალენტური წერტილის შემდეგ უმნიშვნელოდ იზრდება.

4. გასატიტრი ნივთიერება შეიცავს დაბალი ძვრადობის იონებს, ტიტრანტი კი მაღალი ძვრადობის იონებს (დ). მაგალითად, $CaCl_2$ იტიტრება $NaOH$ -ით. დასაწყისში ელექტროგამტარობა უმნიშვნელოდ მცირდება. Ca^{2+} – იონები, $Ca(OH)_2$ -ის ნალექის წარმოქმნის გამო, იცვლება Na^+ – იონებით. შემდეგ ელექტროგამტარობა იზრდება ხსნარში OH^- – იონების სიჭარბის გამო.

კოდუქტომეტრიულ ტიტრას ახასიათებს მთელი რიგი უპირატესობა. იგი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს შემდეგ

რეულ და შეფერილ ხსნარებში; მაშინ, როდესაც არ არის შერჩეული სათანადო ინდიკატორი; გამოირჩევა მაღალი მგრძობიარობით; შესაძლებელია განსაზღვრა ვაწარმოთ ძლიერ განზავებულ ხსნარში (10^{-4} მოლ/ლ); განსაზღვრის სიზუსტე მდებარეობს ტიტრიმეტრული ანალიზის სიზუსტის ფარგლებში.

მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრია

ბოლო წლებში ფართო გამოყენება ჰპოვა მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრია. ამ მეთოდით გატიტრისას ელექტროდები საკვლევ ხსნარებში არ არის ჩაშვებული, არამედ საანალიზო ჭურჭელს გარედან მჭიდროდ ეკვრის რგოლის ან ფირფიტის სახით. ამით გამორიცხულია ტიტრის შედეგად წარმოქმნილი ნალექით ელექტროდების გაჭუჭყიანება, ასევე ტიტვრა შეიძლება ჩატარდეს აგრესიულ გარემოშიც. არ არის აუცილებელი პლატინის ელექტროდის გამოყენება, იგი შეიძლება შეიცვალოს ნებისმიერი ლითონით, რადგან იგი მოთავსებულია ჭიქის გარეთ. ელექტროდებზე მიჰყავთ სპეციალური გენერატორიდან მაღალი სიხშირის დენი. გატიტრის შედეგად იცვლება ელექტროგამტარობა და დენის ძალა. ექვივალენტური წერტილის დადგენა ხდება მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებით კოორდინატებში I-V, აბსცისათა დერძზე გადაზომავენ დახარჯული ხსნარის მოცულობას, ხოლო ორდინატთა დერძზე დენის ძალას. მსგავსად კონდუქტომეტრიული ტიტრისა მიღებულ მრუდს აქვს როგორც მაქსიმუმი, ისე მინიმუმი, რომლის მიხედვით ხდება ექვივალენტური წერტილის დადგენა.

მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრია შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ნეიტრალიზაციის, ჟანგვა-აღდგენის, დალექვის და კომპლექსწარმოქმნის რეაქციებში, როდესაც არ არის შერჩეული სათანადო ინდიკატორი. მიუხედავად მეთოდ-

დის გამოყენების ფართო შესაძლებლობისა, მას, მსგავსად ჩვეულებრივი კონდუქტომეტრიული ტიტვრისა, ახასიათებს ნაკლი – დაბალი სელექტიურობა. ხსნარში მყოფი გარეშე იონები ხელს უშლიან ანალიზის ჩატარებას. ეს განსაკუთრებით იჩენს თავს გარეშე იონების მაღალი კონცენტრაციების დროს. ხსნარის საერთო ელექტროგამტარობა იმდენად დიდია, რომ მისი ცვლილება ტიტვრის დროს ხდება უმნიშვნელო, რის გამოც ექვივალენტური წერტილის ზუსტად დადენა შეუძლებელია.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ნარევი კლორიდების და იოდიდების განსაზღვრა კონდუქტომეტრული მეთოდით

ქლორიდების და იოდიდების $AgNO_3$ -ით გატიტვრისას ნეიტრალურ ან მუავა გარემოში წარმოებს მიმდევრობითი დალექვა AgI , შემდეგ $AgCl$, ვინაიდან Cl^- და I^- - იონების ძვრადობა ახლოა ერთმანეთთან, კონდუქტომეტრული ტიტვრის მრუდზე შეიმჩნევა მხოლოდ ერთი ტეხილი, რომელიც შეესაბამება ჰალოგენიდების ჯამს. ამიაკის თანაობისას ტიტვრის პროცესში წარმოიქმნება ნაკლებად ხსნადი AgI და ტიტრანტის სიჭარბისას ხსნადი კომპლექსი $[Ag(NH_3)_2]Cl$. კონდუქტომეტრული ტიტვრის მრუდზე ფიქსირდება ერთი ტეხილი, რომელიც შეესაბამება იოდიდის ტიტვრას. ქლორიდების შემცველობას ნარევი აწარმოებენ ნეიტრალურ და ამიაკურ გარემოში გატიტვრის მონაცემების სხვაობით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. $AgNO_3$ -ის $0,01 M$ სტანდარტული ხსნარი.

2. საანალიზო ნარევი - $0,01 M KCl$ და KI .
3. ამიაკის კონცენტრირებული ხსნარი.
4. უნივერსალური ინდიკატორი.
5. კონდუქტომეტრი „იმპულსი“, ან ნებისმიერი ტიპის.
6. მაგნიტური სარეველა.

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ნარევი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და შეანჯღრევენ. პიპეტით იღებენ 10მლ ხსნარს, გადააქვთ ტიტრაციის უჯრედში, უმატებენ ~ 40 მლ გამოხდილ წყალს ისე, რომ დაფაროს ელექტროდები და განუწყვეტელი მორევისას ტიტრავენ $AgNO_3$ -ის ხსნარით. თითოეული დამატებული ტიტრანტის პორციის შემდეგ აღრიცხავენ ხელსაწყოს ჩვენებას.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ტიტრის მრუდს კოორდინატებში ხვედრითი ელექტროგამტარობა χ (ან წინაღობა) – V ($AgNO_3$ -ის მოცულობა). მრუდის ტეხილის წერტილით პოულობენ $AgNO_3$ -ის მოცულობას, რომელიც შეესაბამება ნარევის (ქლორიდების და იოდიდების) გატიტრის დასასრულს.

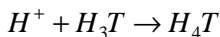
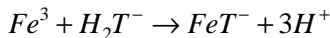
ტიტრაციის უჯრედში გადააქვთ საანალიზო ხსნარის 10მლ, უმატებენ 40მლ გამოხდილ წყალს, წვეთწვეთობით ამიაკის წყალხსნარს $pH \approx 9$ (უნივერსალური ინდიკატორის გამოყენებით), განუწყვეტელი მორევისას ტიტრავენ $AgNO_3$ -ის ხსნარით და იღებენ ხელსაწყოზე შესაბამის ანათვალს.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ტიტრის მრუდს და პოულობენ $AgNO_3$ -ის მოცულობას, რომელიც შეესაბამება იოდიდების გატიტრის დასასრულს. მოცულობათა სხვაობით ($V_1 - V_2$) ანგარიშობენ ნარევიში ქლორიდების შემცველობას.

ტიტრიმეტრულ ანალიზში გამოყენებული ფორმულის საშუალებით ანგარიშობენ ქლორიდების და იოდიდების კონცენტრაციას.

სამუშაო 2. რკინის იონების განსაზღვრა მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრული ტიტვრით

Fe^{3+} იონები ეთილენდიამინტეტრამარმჟავასთან (კომპლექსონ III) $pH = 2-3$ წარმოქმნიან მდგრად კომპლექს-ნაერთებს, რაც შეიძლება განსაზღვრულ იქნეს მაღალი სიხშირის კონდუქტომეტრული ტიტვრით, რეაქცია მიმდინარეობს:



ტიტვრის მრუდზე შეიმჩნევა ორი ტეხილი, პირველი შეესაბამება Fe^{3+} -იონების რაოდენობრივ შებოჭვას კომპლექსნაერთში, მეორე მჟავურ-ტუტთან ურთიერთქმედებას.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. კომპლექსონ III-ს 0,1 M ხსნარი.
2. H_2SO_4 -ის 1 M ხსნარი.
3. მაღალი სიხშირის ტიტრატორი.
4. მაგნიტური სარეველა.

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარი გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ 20მლ H_2SO_4 , მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარის 5მლ გადააქვთ ტიტრაციის ჭიქაში, უმატებენ ~ 40-50მლ გამოსხილ წყალს, რომ დაფაროს ელექტროდები და

განუწყვეტელი მორევისას ტიტრავენ 0,1მლ პორციებით კომპლექსონ III-ს ხსნარით. თითოეული პორციის დამატების შემდეგ იღებენ ხელსაწყოზე ანათაღს და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ ტიტვრის მრუდს. ტიტვრის მრუდის პირველი ტეხილით საზღვრავენ კომპლექსონ III-ს მოცულობას, რომელიც იხარჯება Fe^{3+} -იონების გატიტვრაზე. რკინის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$x = \frac{V \cdot C}{V_x}$$

სადაც V არის გატიტვრაზე დახარჯული ხსნარის მოცულობა, მლ;

C – სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია

V_x – საანალიზო ხსნარის ალიქვოტური ნაწილი.

თაზო XV

კულონომეტრია. კულინომეტრიული ტიტვრა

კულონომეტრიული მეთოდი დამყარებულია საანალიზო ნივთიერების ელექტროქიმიურ გარდაქმნაზე დახარჯული ელექტრობის გაზომვაზე. მეთოდის გამოყენებისას საანალიზო ნივთიერების განსაზღვრა უნდა მიმდნარებდეს 100% გამოსავლით, რაც ნიშნავს, რომ ნივთიერების ფაქტიური რაოდენობა $q_{ფ}$, რომელიც შედის ელექტროქიმიურ რეაქციაში, უნდა იყოს ტოლი მისი თეორიული რაოდენობის:

$$q_{ფ} : q_{ტ} = q_{I}$$

კულონომეტრიული მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს ნივთიერებები, რომლებიც არ ილექებიან ელექტროდზე, ან ელექტროქიმიური რეაქციის შედეგად ხდება მათი აორთქლება. მეთოდი ხასიათდება მაღალი მგრძნობიარობით 10^{-8} – 10^{-10} გრ. ამიტომ კულონომეტრიული განსაზღვრა გამოიყენება მიკრომინარეგების, მცირე რაოდენობის მძიმე ლითონების, კერძოდ, ვერცხლის განსაზღვრისათვის.

არჩევენ კულონომეტრიული განსაზღვრის ორ ვარიანტს: პირდაპირი კულონომეტრია და კულონომეტრიული ტიტვრა.

პირდაპირი კულონომეტრია დამყარებულია საკვლევე ხსნარში გამავალი ელექტრობის გაზომვაზე, რომელიც საჭიროა ელექტროქიმიური რეაქციის ჩასატარებლად (ფარადეის კანონი).

$$Q = \frac{m_x \cdot nF}{M} \text{ აქედან } m_x = \frac{QM}{nF} = \frac{ItM}{F} \quad (1)$$

სადაც m_x არის ნივთიერების რაოდენობა საანალიზო ხსნარში, Q – ხსნარში გავლილი ელექტრობის რაოდენობა, M – განსაზღვრავი ნივთიერების მოლური მასა, n –

ელექტროქიმიური გარდაქმნისათვის საჭირო ელექტრონების რიცხვი, F – ფარადეის რიცხვი.

პირდაპირ კულონომეტრიაში შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც კათოდზე მიმდინარე აღდგენის, ისე ანოდზე მიმდინარე დაჟანგვის პროცესები. მეტალის იონების კათოდური აღდგენა ელემენტარულ მდგომარეობამდე შესაძლებელია, თუ მოცემულ ელექტროდზე გამოყოფის პოტენციალი ნაკლებია წყალბადის გამოყოფის პოტენციალზე. თუ ცნობილია ელექტრობის რაოდენობა, რომელიც საჭიროა ნივთიერების ელექტროქიმიური დაჟანგვის ან აღდგენისათვის და ხსნარში გასული ელექტრობის რაოდენობა, ადვილად იანგარიშება განსასაზღვრავი ნივთიერების შემცველობა.

მაგრამ პირდაპირ კულონომეტრიულ მეთოდს პრაქტიკაში შედარებით იშვიათად იყენებენ. ფართოდ გამოყენებულია ე.წ. კულომეტრიული ტიტრის მეთოდი. ამ მეთოდში ელექტროდენის მოქმედების შედეგად მიმდინარე ელექტროქიმიური რეაქციის პარალელურად ხსნარში ხდება აგრეთვე ქიმიური რეაქცია განსასაზღვრავ ნივთიერებასა და ელექტროქიმიური რეაქციის პროდუქტს შორის. ამ დროს დენი უმთავრესად იმ გარეშე იონების ელექტროქიმიურ დაჟანგვა-აღდგენაზე იხარჯება, რომლებიც სპეციალურად შეყავთ ხსნარში დიდი სიჭარბით. დაჟანგვა-აღდგენის პროდუქტები შემდეგ ქიმიურად ურთიერთქმედებენ განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან. ასეთი ხერხი საშუალებას იძლევა თავიდან ავიცილოთ თანაური რეაქციები, რომელთაგან მთავარია წყლის დაშლა. ე.ი. ტიტრანტი წარმოიქმნება უჯრედში დამატებული ნივთიერების შედეგად. ამ ნივთიერებას ელექტროგენერირებული რეაგენტი, ხოლო თვით პროცესს ტიტრანტის გენერაცია ეწოდება.

ანალიზის შედეგების გამოსაანგარიშებლად ფარადეის კანონის თანახმად აუცილებელია ზუსტად გაიზომოს ელექტრობის ის Q რაოდენობა, რომელიც იხარჯება მოცე-

მულ ელექტროქიმიურ რეაქციაზე. Q -ს განსაზღვრა შეიძლება ჩატარდეს მუდმივი დენის (ამპეროსტატიკური, გალვანოსტატიკური) დროს, ან ელექტროდის მუდმივი (პოტენციოსტატიკური) პოტენციალის დროს.

კულონომეტრია მუდმივი დენის დროს

ამპეროსტატიკური კულონომეტრია დამყარებულია იმაზე, რომ ელექტროლიზის დროს დენის ძალა რჩება უცვლელი და ზომავენ დროს, რომელიც საჭიროა ელექტროლიზის დამთავრებისათვის. ელექტრობის რაოდენობა გამოიანგარიშება ფორმულით:

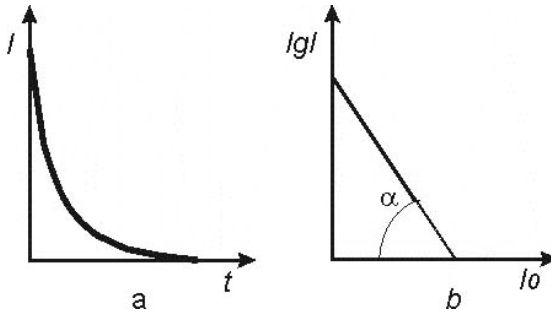
$$Q = It$$

მუდმივი დენის შენარჩუნებისთვის გამოიყენება ამპეროსტატები ან გალვანოსტატები. ელექტროდებზე ძაბვა დენის წყაროს დიდ ძაბვასთან შედარებით უმნიშვნელოდ იცვლება და არ ახდენს გავლენას დენის ძალაზე, რომელიც მთელი პროცესის დროს რჩება მუდმივი. ეს მეთოდი უფრო იშვიათად გამოიყენება, რადგან ჯერ კიდევ ელექტროქიმიური რეაქციის დამთავრებამდე მიმდინარეობს თანაური რეაქციები და დენის ძალის გამოსავალი 100%-ს არ აღწევს. ეს გამოწვეულია იმით, რომ განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციის შემცირებით სამუშაო ელექტროდის პოტენციალი იზრდება და შეიძლება მოხდეს წყლის დაშლა. მეთოდი გამოყენებულია იმ ნივთიერებების განსაზღვრისას, რომლებიც ელექტროდზე ილექებიან კარგ მდგომარეობაში მეტალის, ოქსიდების და სხვა სახით.

კულონომეტრია მუდმივი პოტენციალის დროს

პოტენციოსტატიკური კულონომეტრია დამყარებულია სამუშაო ელექტროდის პოტენციალის სიდიდის და მთელი

ელექტროლიზის განმავლობაში ამ პოტენციალის მუდმივი მნიშვნელობის კონტროლზე. დენის ძალა თანდათან მცირდება, რადგან განსასახლვრავი ნივთიერების კონცენტრაცია განუწყვეტლივ ეცემა. დენის ძალის დამოკიდებულება ელექტროლიზის დროზე გამოსახება ნახ. 63-ზე მოყვანილი მაჩვენებლიანი მრუდით.



ნახ. 63. ელექტროლიზის დენის ძალის ცვლილება დროში (ა); ელექტროლიზის დენის ძალის ლოგარითმული დამოკიდებულება დროზე (ბ).

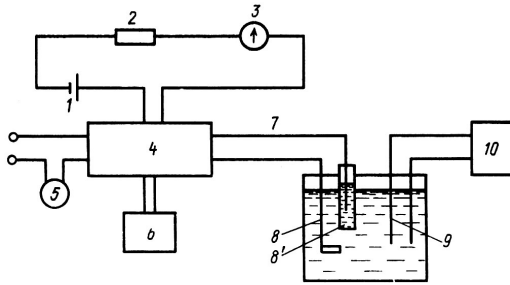
განსასახლვრავი იონის სრულ დაჟანგვაზე და აღდგენაზე ელექტრობის საერთო რაოდენობა გამოსახება ფართობით, რომელიც შემოფარგლულია მრუდით დენის ძალა - დრო და კოორდინატების ღერძებით (ა). უფრო მოსახერხებელია სარგებლობა ლოგარითმული დამოკიდებულებით $lg I = f(t)$, რომელიც გამოსახება სწორი ხაზით (ბ). Q სიდიდის გამოანგარიშება შეიძლება განტოლებით:

$$Q = \frac{I_0}{tga}$$

სადაც I_0 დენის საწყისი ძალაა, tga - სწორის $I = f(t)$ დახრის კუთხის ტანგენსი, რომელიც უშუალოდ ნახაზზე ნაჩვენები გრაფიკით იზომება.

კულონომეტრის პრონციპული სქემა მოცემულია ნახ.

64.



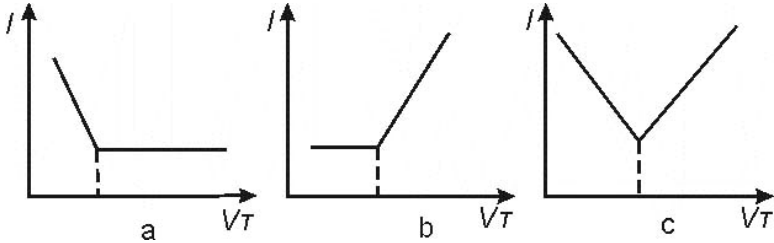
ნახ. 64. კულონომეტრული ტიტრის დანადგარის ბლოკ-სქემა

აკუმულატორის ბატარეიდან (1) სტაბილიზირებული დენი წინაღობის (2) და ამპერმეტრის (3) საშუალებით მიეწოდება პულტგადამრთველს (4). გენერატორულ ჯაჭვში (7) მუდმივი პოტენციალის შემოწმება სწარმოებს პოტენციომეტრით (6). წამზომის (5) და გენერაციული ჯაჭვის ჩართვა ხდება ერთდროულად. რეაქციის დასასრულის ფიქსირება ხდება ინდიკატორული ელექტროდის (9) და გამზომი პოტენციომეტრის საშუალებით.

ელექტროლიზის შედეგად ტიტრანტის გენერაცია ხდება სამუშაო ელექტროდზე (8). მეორე ელექტროდად გამოყენებულია დამხმარე ელექტროდი (8'). მისი გამოყოფა საანალიზო სხნარიდან სწარმოებს მიღში მოთავსებული ფოროვანი ძვიდით, რადგან დამხმარე ელექტროდზე მიმდინარე რეაქცია ხშირად ხელს უშლის კულონომეტრულ განსაზღვრას.

თუ ინდიკაციისათვის გამოყენებულია ამპერომეტრული მეთოდი, მაშინ ინდიკატორულ ელექტროდად გამოყენებულია ორი პლატინის ელექტროდი, ხოლო პოტენციომეტრული ინდიკაციისათვის – პლატინის და კალომელის ელექტროდები.

კულონომეტრიული ტიტრის მრუდების აგება ხდება კოორდინატებში $I - t$. მუდმივი დენის ძალის გამოყენებისას დრო პროპორციულია დახარჯული რეაგენტის რაოდენობის (ნახ. 65).



ნახ. 65. კულონომეტრიული ტიტრის მრუდები

განსასაზღვრავი ნივთიერების ელექტროქიმიური აქტივობის და გენერირებული რეაგენტის მიხედვით ტიტრის მრუდს ექნება სხვადასხვა სახე. პირველ შემთხვევაში (a) ინდიკაცია ხდება განსასაზღვრავი იონის მიხედვით. მრუდი გვიჩვენებს დენის შემცირებას კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად. მრუდის გარდატეხის წერტილი შეესაბამება ნივთიერების უკანასკნელი წილის გაქრობას. შემდეგ კი მრუდი სწორხაზოვანია. მაგალითად, აქტიური Fe^{2+} იონების დაჟანგვა Ce^{4+} იონებით, რომელიც გენერირდება Ce^{3+} -ად, ინდიკატორული დენი მცირდება, რაც გამოწვეულია Fe^{2+} იონების კონცენტრაციის შემცირებით. როდესაც მთელი Fe^{2+} იონები დაიჟანგება Fe^{3+} იონებად, დენი ხდება მინიმალური და სტაბილიზირდება.

მეორე შემთხვევაში (b) ინდიკაცია მიდის გენერირებული ელექტროქიმიურად აქტიური ტიტრანტის მიხედვით, სანამ იგი იხარჯება განსასაზღვრავი ნივთიერების იონების რეაქციაზე, დენი ინდიკატორულ ჯაჭვში რჩება მუდმივი. განსასაზღვრავი იონების სრულად შეკერის შემდეგ დენი იწყებს გაზრდას დროის პროპორციულად. მაგალითად, Zn^{2+}

იონების ტიტრისას მუავა გარემოში ელექტროქიმიურად არააქტიური $K_3[Fe(CN)_6]$ ხსნარით. ელექტროდებზე ხდება $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ის ადღგენა $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ად და შედის რეაქციაში Zn^{2+} იონებთან. დენი ინდიკატორულ ჯაჭვში დასაწყისში არ იცვლება, მაგრამ ექვივალენტურ წერტილში ელექტროქიმიურად აქტიური $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -იონების სიჭარბისას დენის ძალა იზრდება.

მესამე შემთხვევაში (c) ელექტროქიმიურად აქტიური განსასახლვრავი იონის აქტიური გენერირებული ტიტრანტით ტიტრისას ჯაჭვში დენი ჯერ ეცემა, შემდეგ კი იზრდება. სამივე შემთხვევაში მრუდის გადახრის წერტილი შეესაბამება ექვივალენტურ წერტილს, რაც მისი ზუსტად დადგენის საშუალებას იძლევა.

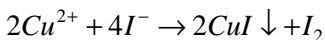
რეაქციის დასასრული ფიქსირდება ვიზუალურად ან ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით. ამ მეთოდს არაპირდაპირ მეთოდსაც უწოდებენ, რადგან ელექტროქიმიურ პროცესში მონაწილეობს არა თვით განსასახლვრავი ნივთიერება, არამედ შუალედური პროდუქტი, რომელიც შემდგომ რეაგირებს განსასახლვრავ ნივთიერებასთან.

კულონომეტრიულ ტიტრას აქვს მთელი რიგი უპირატესობა ჩვეულებრივ ტიტრირებულ მეთოდთან შედარებით, კერძოდ, არ არის საჭირო სამუშაო ხსნარების მომზადება და მათი კონცენტრაციის ზუსტად დადგენა. სამუშაო ხსნარად შესაძლებელია ისეთი ნივთიერების გამოყენება, რომელიც ჩვეულებრივ პირობებში ნაკლებად მდგრადია და ამიტომ უვარგისია სამუშაო ხსნარის მოსამზადებლად. მეთოდი გამოირჩევა მაღალი მგრძობიარობით და სიზუსტით. იგი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს არა მარტო ანალიზურ ქიმიაში, არამედ სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიურ გამოკვლევებში, კერძოდ, კინეტიკა და რეაქციის მექანიზმი, კატალიზური პროცესები, კომპლექსწარმოქმნა, ქიმიური წონასწორობა და სხვა.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. სპილენძის იონების კულონომეტრიული განსაზღვრა

მეთოდი დამყარებულია Cu^{2+} - იონების იოდის იონებით აღდგენის რეაქციაზე:



გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ თიოსულფატის ხსნარით და გატიტრის დასასრულს აღდგენენ ვიზუალურად სახამებლის ხსნარის ფერის შეცვლით, ან ინსტრუმენტული მეთოდების გამოყენებით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. KI-ის 0,2 M ხსნარი (დამხმარე რეაგენტი).
2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის 0,001 M ხსნარი.
3. საანალიზო CuSO_4 -ის 0,02 M ხსნარი.
4. სახამებლის 1% ხსნარი.
5. კულონომეტრიული დანადგარი.
6. გენერირებული პლატინის ელექტროდი ფირფიტის ზომით 1x1 სმ.

ანალიზის მსვლელობა

წინასწარ აწარმოებენ თიოსულფატის გატიტრებას, რისთვისაც 10 მლ გადააქვთ უჯრედში, უმატებენ 10 მლ დამხმარე რეაგენტს, 7 წვეთ სახამებლის ხსნარს. ხსნარში ათავსებენ გენერატორულ ელექტროდს და ტიტრავენ 5 mA დენის ძალის დროს სახამებლის ლურჯი ფერის წარმოქმნამდე, რთავენ წამმზომს და აფიქსირებენ გენერაციის დროს t_1 . სპილენძის შემცველი საკვლევი ხსნარი გადააქვთ

საზომ კოლბაში და მიჰყავთ მოცულობა ჭედემდე გამოხდილი წყლით. პიპეტით იღებენ 5 მლ ხსნარს, გადააქვთ უჯრედში, უმატებენ 10 მლ თიოსულფატის ხსნარს, 7 წვეთ სახამებლის ხსნარს და ტიტრავენ ისევე როგორც თიოსულფატის ხსნარს. აფიქსირებენ გენერაციის დროს t_2 .

სპილენძის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$x = 0.01036 \cdot I \cdot t \cdot M \cdot f \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

სადაც I არის დენის ძალა; t - გენერაციის დრო (t_1-t_2), წ: M მოლეკულური მასა სპილენძის; f - ექვივალენტობის ფაქტორი; V_k - საზომი კოლბის მოცულობა; V_n - პიპეტის მოცულობა.

სამუშაო 2. ალუმინის განსაზღვრა კულონომეტრიული მეთოდით

განსაზღვრა დამყარებულია Al^{3+} -იონების 8-ჰიდროქსიქინოლინთან კრისტალური ნალექის წარმოქმნის რეაქციაზე, რომლის მუავაში გახსნისას გამოიყოფა 8-ჰიდროქსიქინოლინის სტექიომეტრიული რაოდენობა, რომელიც იტიტრება ელექტროგენერირებული ბრომით.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. KBr -ის 0,4M და 0,1 M ხსნარები გოგირდმუავაში (დამხმარე რეაგენტი)

2. 8 - ჰიდროქსიქინოლინის 1% ხსნარი ძმარმუავაში ან ეთანოლში

3. HCl 2M ხსნარი

4. ბორატული ბუფერული ხსნარი $pH=9,5$

5. ალუმინის საანალიზო ხსნარი.

ანალიზის მსვლელობა

ალუმინის საანალიზო ხსნარი გადააქვთ საზომ კოლბაში, ანზავებენ ჭდემდე გამოხდილი წყლით და შეანჯღრევენ. პიპეტით იღებენ 10 მლ ხსნარს, გადააქვთ 100 მლ ჭიქაში, უმატებენ 10 მლ ბორატულ ბუფერულ ხსნარს და 2 მლ 8 – ჰიდროქსიქინოლისს. ხსნარს ნალექიანად აცხელებენ ადულებამდე და ათავსებენ წყლის აბაზანაზე 20 წუთის განმავლობაში, ფილტრავენ, რეცხავენ ჯერ ცხელი წყლით, შემდეგ ცივი წყლით. ნალექს ხსნიან 30 მლ ცხელ მარილმუავაში, რეცხავენ ცხელი წყლით. მიღებული ხსნარი რაოდენობრივად გადააქვთ 100 მლ საზომ კოლბაში, ანზავებენ გამოხდილი წყლით ჭდემდე და შეანჯღრევენ.

პიპეტით იღებენ 10 მლ ხსნარს, გადააქვთ კულონომეტრის უჯრედში, უმატებენ 10 მლ KBr ხსნარში ათავსებენ გენერატორულ და ინდიკატორულ ელექტროდებს, რომელსაც მიეწოდება პოლარიზებული დენი $\Delta E=200mV$ და ტიტრავენ 5 mA დენის ძალის დროს სამუშაო 1 ანალოგიურად.

მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ დამოკიდებულების გრაფიკს ინდიკატორილი ჯაჭვის დენის (mA) დამოკიდებულებას დროსთან (წ). მრუდზე გადახრის წერტილი შეესაბამება გატიტრის დასასრულს.

ალუმინის შემცველობა იანგარიშება ფორმულით:

$$x = 0,010$$

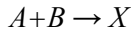
$$x = 0.01036 \cdot I \cdot t \cdot A \cdot f_{\text{კვჩა}} \cdot V_j^2 / V_j^2$$

სადაც I არის დენის ძალა; t - გენერაციის დრო, წ; A - ალუმინის ატომური მასა; V_j - საზომი კოლბის მოცულობა; V_j - პიპეტის მოცულობა.

თაზო XVI

ანალიზის კინეტიკური მეთოდები მეთოდის თეორიული საფუძვლები

ანალიზის კინეტიკურ მეთოდებში სისტემის განმსაზღვრელ თვისებას, რომლის მიხედვით მსჯელობენ ნივთიერების კონცენტრაციაზე, არის ქიმიური რეაქციის სიჩქარე, მაგალითად:



რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციაზე

$$V = \frac{dC}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_B$$

სადაც K არის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა; C_A და C_B მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაცია; V - რეაქციის სიჩქარე.

ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრის რეაქციას, რომელიც დამყარებულია რეაქციის სიჩქარის გაზომვაზე, კინეტიკური რეაქცია ეწოდება.

თუ A და B ნივთიერებების კონცენტრაციები ტოლია 1^{მოლ/ლ}, მაშინ,

$$V = \frac{dC}{dt} = K$$

რეაქციის სიჩქარე იცვლება ძალიან ფართო ზღვრებში ერთეული წამიდან რამდენიმე საათამდე. რეაქციის სიჩქარის რეგულირება შეიძლება სხვადასხვა საშუალებებით. სწრაფად მიმდინარე რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციაზე, რომლის შესუსტება შეიძლება A და B ნივთიერებების კონცენტრაციის შემცირებით და პირიქით, კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება.

რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე: კერძოდ, ტემპერატურაზე, გამსხნელის დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე, ხსნარის იონურ ძალაზე, pH და კატალიზატორზე.

რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება განისაზღვრება არენიუსის განტოლებით:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{BT^2}$$

სადაც K არის სიჩქარის მუდმივა. E - აქტივაციის ენერგია. იგი არის მინიმალური ენერგია, რომელსაც უნდა ფლობდეს მორეაგირე ნაწილაკი, რათა შევიდეს რეაქციაში. ტემპერატურის გაზრდა 10° -ით იწვევს რეაქციის სიჩქარის 2-3-ჯერ გაზრდას. მაგალითად, რეაქცია კალიუმის პერმაანატსა და მჟაუნმჟავას შორის ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ძალიან ნელა, ხოლო ხსნარის $80-90^\circ$ -მდე გაცხელება აჩქარებს რეაქციას. ხშირ შემთხვევაში კინეტიკურ რეაქციებში საჭიროა გარკვეულ მომენტში რეაქციის შენელება, ან საერთოდ შეჩერება, რაც ხორციელდება ხსნარის გაციებით.

რეაქციის სიჩქარეზე გავლენას ახდენს გამსხნელის დიელექტრიკული შეღწევადობა, რომლის გაზრდით რეაქციის სიჩქარე მცირდება. უმეტესი ორგანული ნივთიერებების დიელექტრიკული შეღწევადობა ნაკლებია, ვიდრე წყლის, ამიტომ ასეთ გამსხნელებში რეაქციის სიჩქარე მეტია, ვიდრე წყალხსნარებში.

რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება იონურ ძალაზე გამოისახება განტოლებით:

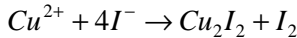
$$\lg K = \lg K_o + aZ_a \cdot Z_b \sqrt{\mu}$$

სადაც K_o არის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა გარემოში, რომელშიც A და B ნივთიერებების კონცენტრაციები ერთის ტოლია.

α - მუდმივაა, რომელიც შეიცავს დიელექტრიკულ შეღწევადობას და აბსოლიტურ ტემპერატურას. μ - ხსნარის იონური ძალაა.

Z_a და Z_b - ნაწილაკების მუხტია.

იონური ძალის გაზრდით, ანუ სარეაქციო გარემოში კარგად დისოცირებული მარილების შეყვანით რეაქციის სიჩქარე მცირდება. ეს გარემოება აიხსნება იმით, რომ გარეშე მარილების იონები მორეაგირე იონების გარშემო ქმნიან იონურ ატმოსფეროს საწინააღმდეგო მუხტის იონებით, რაც ხელს უშლის იონთა შორის ურთიერთქმედებას და მის დასარღვევად საჭიროა გარკვეული დროის დახარჯვა – პირიქით, ერთიდაიგივე ნიშნის მუხტის იონების შეყვანით რეაქციის სიჩქარე იზრდება. მაგალითად, სპილენძის იოდომეტრული განსაზღვრისას



ჯამურ რეაქციაში წყალბად – იონები არ მონაწილეობენ და არ ახდენენ გავლენას მორეაგირე ნივთიერებების ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალზე. მაგრამ ხსნარის დაბალი მჟავიანობის დროს რეაქცია მიდის ნელა და რეაქციის სიჩქარე იზრდება ხსნარის pH-ის შემცირებით.

მთელი რიგი ნელი მიმდინარე ქიმიური რეაქციების სიჩქარე გარკვეულ პირობებში იზრდება კატალიზატორის შეყვანით – მაგალითად, რეაქცია წყალბადის ზეჟანგსა და იოდს შორის მიდის ნელა:



რკინის იონების თანაობისას შუალედური რეაქცია მიდის სწრაფად, ამიტომ მთელი პროცესის სიჩქარე იზრდება. Fe^{2+} - იონები ღებულობენ მონაწილეობას რეაქციაში, მაგრამ რეაქციის დამთავრების შემდეგ მისი კონცენტრაცია საწყისი კონცენტრაციის ტოლია. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი Fe^{3+} - იონები კვლავ ღებულობენ მონაწილეობას მრავალ ჟანგვა-აღდგენის პროცესების ციკლში.

Fe^{2+} - იონები აჩქარებენ იოდის იონის წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვის რეაქციას, ანუ იგი არის ამ რეაქციის კატალიზატორი.

კატალიზატორის მონაწილეობის რეაქციებს კატალიზური რეაქციები ეწოდება. კატალიზური რეაქციების სინქარე დამოკიდებულია რეაქციაში მონაწილე ყველა იონის კონცენტრაციაზე, მათ შორის კატალიზატორზე C_j :

$$V = X C_A \cdot C_B \cdot C_k$$

სადაც X არის კატალიზური რეაქციის სინქარის მუდმივა; C_A , C_B და C_j საწყისი კონცენტრაციებია, მათ შორის კატალიზატორის.

თუ A და B ნივთიერებებს ავიღებთ კატალიზატორთან შედარებით დიდი სიჭარბით, მათი კონცენტრაციები რეაქციის პროცესში დროის რაღაც მონაკვეთში იქნება მუდმივი სიდიდე. თუ მას ავლნიშნავთ K^1 -ით, მაშინ კატალიზური რეაქციის სინქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია:

$$V_1 = K^1 C_j$$

სადაც K^1 არის პირობითი მუდმივა, რომელიც დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებების A და B ადებულ სიჭარბეზე. რეაქციის სინქარე შეიძლება გაიზომოს რეაქციის პროდუქტის x დროში ცვლილებით. რეაქციის სინქარის გამთვლით შეიძლება გამოვთვალოთ კატალიზატორის კონცენტრაცია. რეაქციას, რომლის სინქარე განისაზღვრება კატალიზატორის კონცენტრაციით, ინდიკატორული რეაქცია ეწოდება. ნივთიერებებს, რომლის კონცენტრაციის შეცვლით ზომავენ რეაქციის სინქარეს, ინდიკატორული ნივთიერებები ეწოდება.

ამიტომ იოდის წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვის რეაქციის სინქარეზე შეიძლება ვიმსჯელოთ იოდის კონცენტრაციის შეცვლით დროის ერთეულში, მაშინ

$$V = \frac{C_x^1 - C_x^0}{t_1 - t_0} = \frac{\Delta C_x}{\Delta t} = K^1 C_j \quad (1)$$

სადაც C_x^0 არის რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია რეაქციის დასაწყისში. C_x^1 - რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია გარკვეული t , დროის გავლის შემდეგ. თუ დრო აღირიცხება ყველა რეაგენტების შერევის მომენტში, მაშინ $t_0 = 0$ და (1) განტოლრბა მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$V = \frac{C_x}{t} = K^1 C_j$$

ამ განტოლების თანახმად, რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია პირდაპირპროპორციულია კატალიზატორის კონცენტრაციის და რეაქციის მსვლელობის დროზე:

$$C_x = K^1 C_j t \quad (2)$$

თუ გამოთვლითი ინდიკატორული ნივთიერების კონცენტრაციას, რომელიც წარმოიქმნება t დროის განმავლობაში, შეიძლება გამოვთვალოთ კატალიზატორის კონცენტრაცია:

$$C_j = \frac{C_x}{K^1 t}$$

რადგანაც კატალიზატორი მონაწილეობას იღებს ჟანგვა-აღდგენის მრავალ ციკლში, კატალიზური რეაქციების მგრძნობიარობა დიდია. იგი შეზღუდულია არაკატალიზური რეაქციების გავლენით, რომლებიც მიმდინარეობენ კატალიზურ რეაქციებთან ერთად. იოდ-იონის Fe^{2+} - იონების თანაობისას წყალბადის ზეჟანგით დაჟანგვის კატალიზურ რეაქციებთან ერთად მიმდინარეობს ასევე არაკატალიზური რეაქცია. ამიტომ გამოყოფილი იოდი არის კატალიზური და არაკატალიზური რეაქციებით წარმოქმნილი იოდის ჯამი. ამიტომ რეაქციის სიჩქარე V არის კატალიზური V_j და არაკატალიზური V_0 რეაქციების ჯამი:

$$V = V_j + V_0, \quad \text{აქედან}$$

$$V_j = V - V_0$$

არაკატალიზურ რეაქციებს ფონურ რეაქციებს უწოდებენ. განსაზღვრის ცდომილება მით ნაკლები იქნება, რაც მეტია სხვაობა კატალიზურ და არაკატალიზურ რეაქციებს შორის.

კატალიზატორის კონცენტრაციის გამოსათვლელად საჭიროა განისაზღვროს ინდიკატორული ნივთიერების კონცენტრაცია, რაც შეიძლება განხორციელებული იქნეს ფოტომეტრული მეთოდის გამოყენებით. მთელი რიგი კატალიზური რეაქციები მიმდინარეობს ოპტიკური სიმკვრივის შეცვლით. ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის თანახმად ოპტიკური სიმკვრივე კონცენტრაციის პროპორციულია (ნახ. 66, ა):

$$A = \epsilon h C_x \quad \text{საიდანაც} \quad C_x = \frac{A}{\epsilon h}$$

ჩავსვათ (2) განტოლებაში, მივიღებთ:

$$A = KC_j \cdot t \tag{3}$$

ე.ი. ოპტიკური სიმკვრივის ცვლილება დროში განსასაზღვრავი კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია.

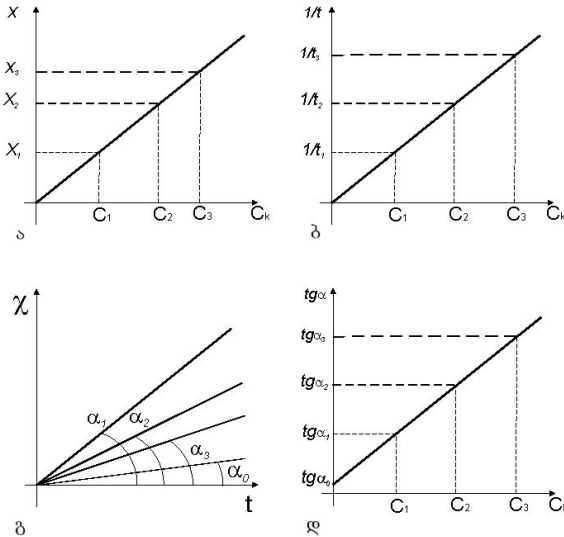
კონცენტრაციის განსაზღვრის მეთოდები

კონცენტრაციის განსაზღვრის სამი მეთოდი არსებობს: ფიქსირებული დროის t ფიქსირებული კონცენტრაციის - x და ტანგენსების მეთოდი.

ფიქსირებული დროის მეთოდით განსაზღვრისას საანალიზო ხსნარში შეყავთ კატალიზატორი და რეაქციას ატარებენ მკაცრად განსაზღვრული დროის (10, 7, 5) შუალედში. ზომავენ რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაციას x , ან მის სიდიდეს ოპტიკურ სიმკვრივეს და მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს (ნახ. 66, ბ).

გრაფიკი სწორხაზოვანია, ანუ ფიქსირებული დროის მიხედვით ($t = \text{const}$) რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია x

კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია.



ნახ. 66. კატალიზატორის კონცენტრაციის განსაზღვრა ფიქსირებული დროის მიხედვით (ა), ფიქსირებული კონცენტრაციით (ბ), ტანგენსების მეთოდით (გ, დ).

ფიქსირებული კონცენტრაციის მეთოდში ($x = \text{const}$) რეაქციას ატარებენ მანამ, სანამ რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია x თითოეულ ხსნარში არ გახდება ერთნაირი. ამისათვის საჭიროა სხვადასხვა დრო t და რაც მეტია განმსაზღვრავი კატალიზატორის კონცენტრაცია, მით ნაკლები დროა საჭირო რათა ყველა ხსნარში რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია იყოს ერთნაირი. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებულ გრაფიკს, რისთვისაც აბსცისთა ღერძზე გადაზომავენ კატალიზატორის კონცენტრაციას C_k , ხოლო ორდინატთა ღერძზე დროს $\frac{1}{t}$.

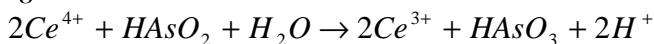
ტანგენსების მეთოდით ინდიკატორული ნივთიერების კონცენტრაციას სერიის თითოეულ ხსნარში გარკვეული დროის მონაკვეთში ზომავენ და მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს (ნახ. 66, ვ), სადაც მრუდის დახრა მით მეტია, რაც მეტია კატალიზატორის კონცენტრაცია. გრაფიკის მიხედვით ზომავენ თითოეული მრუდის დახრის კუთხის ტანგენსს და დამოკიდებულებას გამოსახავენ გრაფიკის სახით კოორდინატებში $tg\alpha - C_K$ (ნახ. 66, დ).

საკვლევე ხსნარს ამზადებენ ისევე როგორც სტანდარტულ ხსნარებს, ზომავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს იმავე დროში, გამოითვლიან $tg\alpha$ და მაგრადუირებელი გრაფიკის მიხედვით პოულობენ კატალიზატორის კონცენტრაციას.

ერთდროულად ამზადებენ შესადარებელ ხსნარს, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივს კატალიზატორის გარდა და საკვლევი ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ შესადარებელი ხსნარის მიმართ. ეს გამორიცხავს არაკატალიზური რეაქციების ოპტიკურ სიმკვრივეს.

კატალიზური ტიტვრის მეთოდი

ამ მეთოდის არსი აიხსნება ცერიუმ-არსენიტის რეაქციით, რომელიც კატალიზირდება იოდით, ოსმიუმით და რუთენიუმით:



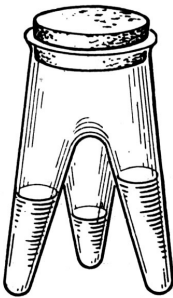
კატალიზატორის იოდიდის დამატებისას რეაქციის სიჩქარე იზრდება იოდიდის კონცენტრაციის გაზრდით. ვერცხლის იონებს ახასიათებს ინჰიბიტორული ელექტრო-კატალიზატორის ბლოკირება. ხსნარში ვერცხლის იონების შეყვანისას წარმოიქმნება AgI და იოდის იონების კონცენტრაცია ეცემა, რაც იწვევს რეაქციის სიჩქარის შემცირებას. კატალიზური ტიტვრის დროს იოდ იონის შემცველ ცერიუმ-არ-

სენიტის საანალიზო ხსნარს რამდენიმე პორციებით უმატებენ $AgNO_3$ და საზღვრავენ რეაქციის სიჩქარეს. ექვივალენტურ წერტილს ადგენენ გრაფიკის საშუალებით, რომლის კოორდინატებია $AgNO_3$ -ის მოცულობა – რეაქციის სიჩქარე. ამ მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს იოდი ძლიერ განზავებულ ხსნარებში (10^{-5} მოლ/ლ და ნაკლებიც).

ცერიუმ-არსენიტის რეაქციის ოსმიუმით და რუთენიუმით კატალიზირების ეფექტი შესაძლებლობას იძლევა განისაზღვროს ოსმიუმი და რუთენიუმი მათი ხსნარში ერთად ყოფნის დროს წინასწარი დაცილების გარეშე. კერძოდ, ცერიუმის კონცენტრაციის გაზრდით რეაქციის სიჩქარით შეიძლება განისაზღვროს რუთენიუმი, ხოლო დარიშხანოვანი მუავის კონცენტრაციის გაზრდისას რეაქციის სიჩქარით განისაზღვროს ოსმიუმი.

გამოყენებული აპარატურა

ობტკური სიმკვრივის გასაზომად გამოყენებულია ფოტოკოლორიმეტრი და სპექტროფოტომეტრი. რეაგენტების მიმატების რიგის და სიჩქარის სტაბილიზაციისათვის გამოყენებულია სპეციალური შემრვევი ჭურჭელი (ნახ. 67), რომელიც შედგება სამი ფეხისაგან. ერთში ათავსებენ A ხსნარს, მეორეში B ხსნარს, მესამეში კატალიზატორს K, ჭურჭელს ათავსებენ თერმოსტატში სითბური წონასწორობის დამყარებამდე (10-15



ნახ. 67. შემრვევი ჭურჭელი

წუთი). შემრვევ ჭურჭელს იღებენ თერმოსტატიდან, გადააბრუნებენ და შეურყევენ. გადაბრუნების მომენტიდან ჩართა-

ვენ წამშობს. ჭურჭლიდან ხსნარი გადააქეთ ფოტოკოლორიმეტრის კიუვეტაში და გარკვეული დროის მომენტში საზღვრავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს, გარდა კატალიზატორისა.

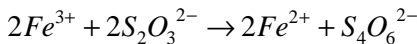
ანალიზის კინეტიკური მეთოდები ხასიათდებიან მაღალი მგრძობიარობით. მას იყენებენ სუფთა და ზესუფთა ნივთიერებებში მიკრო მინარევების განსაზღვრისათვის. კინეტიკური მეთოდების საშუალებით უმეტეს შემთხვევაში ხდება არა საერთო, არამედ მორეაგირე ნივთიერებების წონასწორული კონცენტრაციების განსაზღვრა, რაც ფართოდ გამოიყენება ხსნარებში წონასწორული პროცესების შესასწავლად (კომპლექსწარმოქმნა, მუავურ-ფუძიანი ურთიერთქმედებები და სხვ).

მეთოდი მარტივია და სწრაფი. არ მოითხოვს რთულ აპარატურას, შესაძლებელია 40-ზე მეტი ელემენტის განსაზღვრა, მაგრამ მისი ნაკლია დაბალი სპეციფიკურობა.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. სპილენძის განსაზღვრა კინეტიკური მეთოდით

სპილენძის განსაზღვრას საფუძვლად უდევს ინდიკატორული რეაქცია რკინის (III) იონებსა და თიოსულკატს შორის:



ჩვეულებრივ პირობებში რეაქცია ნელა მიდის და კატალიზირდება სპილენძის იონებით. ინდიკატორულ ნივთიერებას წარმოადგენს Fe^{3+} -იონები, რომლის თანაობას ხსნარში აკონტროლებენ როდანიდ-იონის შეყვანით. რეაქციის სინქარე შეიძლება გაიზომოს ტანგენსების, ფიქსირებული

დროის, ან ფიქსირებული კონცენტრაციის მეთოდებით. სარეაქციო ხსნარების გაუფერულება $C_{Fe^{3+}} = 0$ მახვენებელია.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი.

3,9295 გ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ხსნიან გამოხდილ წყალში და ავსებენ ერთ ლიტრამდე.

მიღებული ხსნარი შეიცავს 1 მგ/მლ (ძირითადი ხსნარი). სამუშაო ხსნარს ამზადებენ ძირითადი ხსნარის 10 და 100-ჯერ განზავებით (0,1 ან 0,01 მგ/მლ).

2. რკინის როდანიდის ხსნარი

4,8 რკინა (111) ამონიუმის შაბს ხსნიან მარილმჟავით (25 მლ $2NHCl$) შემჟავებულ ხსნარში და ავსებენ ერთ ლიტრამდე. ცალკე 100 მლ გამოხდილ წყალში ხსნიან 4 გ. NH_4CNS და ურევვენ რკინის ამონიუმის ხსნარში.

3. ნატრიუმის თიოსულფატის 0,068 M ხსნარი.

17 გ მარილს ხსნიან გამოხდილ წყალში და ავსებენ ლიტრამდე.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50 მლ საზომ კოლბებში შეყავთ სტანდარტული ხსნარის 0, 1, 3, 5, 10 მლ და გამოხდილი წყლით ავსებენ 10 მლ-მდე. თითოეულ მათგანს უმატებენ 25 მლ რკინის როდანიდის ხსნარს, 10 მლ თიოსულფატის ხსნარს, თიოსულფატის ხსნარის ყველა ფორმაში ერთდროულად შეტანა არ არის მიზანშეწონილი. უმჯობესია დაემატოს 2-3 კოლბას ერთდროულად. ხსნარის დამატებისთანავე ჩართავენ წამმზომს, კოლბებს 30 წამის განმავლობაში ერთნაირად ანჯღრევენ და ზუსტად აითვლიან კოლბაში ხსნარის გაუფერულების დროს.

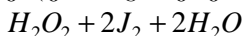
მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში კონცენტრაცია – დრო.

ანალიზის მსვლელობა

საანალიზო ხსნარის 10 მლ ათავსებენ 50 მლ-იან საზომ კოლბაში, უმატებენ 10 მლ გამოსხილ წყალს. ანალიზის შემდგომი მსვლელობა იგივეა, რაც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას. ხსნარის გაუფერულებისათვის საჭირო დროის მიხედვით მაგრადუირებელ გრაფიკზე აითვლიან საანალიზო ხსნარში სპილენძის კონცენტრაციას.

სამუშაო 2. ვოლფრამის განსაზღვრა კინეტიკური მეთოდით

ვოლფრამის კონცენტრაციის განსაზღვრას საფუძველად უდევს იოდის იონის წყალბადის ზეჟანგით დაჟანვის კატალიზური რეაქცია. მუავა გარემოში იოდის დაჟანგვა თავისუფალ იოდამდე გაცხელების გარეშე ნელა მიმდინარეობს.



კატალიზატორად გამოყენებულია H_2WO_4 ან H_2MoO_4 , რის შედეგად რეაქციის სიჩქარე მკვეთრად იცვლება.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ვოლფრამის სტანდარტული ხსნარი.
0,78 გ Na_2WO_4 , ხსნიან ერთ ლიტრ წყალში და აზავებენ 2500-ჯერ
2. კალიუმის იოდიდის 0,005 M ხსნარი.
0,8 მგ ორჯერ გადაკრისტალბულ იოდს ხსნიან ერთ ლიტრ წყალში.
3. მარილმუავას 1 M ხსნარი.

4. წყალბადის ზეჟანგის 0,01 M ხსნარი. ამზადებენ 3%-იანი სამედიცინო წყალბადის ზეჟანგისაგან.
5. სახამებლის 0,2%-იანი ახლადდამზადებული ხსნარი.
6. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50 მლ-ან საზომ კოლებში ათავსებენ ვოლფრამის სტანდარტულ ხსნარს 5; 10; 15 მლ. უმატებენ 5 მლ მარილმუავას, 5 მლ კალიუმის იოდიდს, მიჰყავთ მოცულობა 35-40 მლ-მდე, უმატებენ 5 წვეთ სახამებლის ხსნარს, კარგად შეანჯღრევენ, უმატებენ 5 მლ წყალბადის ზეჟანგს და ერთდროულად რთავენ წამმზომს. ხსნარის მოცულობას ავსებენ გამოსდილი წყლით 50 მლ-მდე და ხსნარის ნაწილი გადააქვთ ფოტოკოლორიმეტრის კიუვეტში $l = 5$ სმ.

10 წუთის განმავლობაში ყოველ წუთში (გარდა პირველი სამი წუთისა) საზღვრავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს შუქფილტრი №5 - ის გამოყენებით.

მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში ოპტიკური სიმკვრივე – დრო (წუთებში), პოულობენ შესაბამისი მრუდის დახრის კუთხის ტანგენსს და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში $tg\alpha - t$.

ანალიზის მსვლელობა

საკვლევი ხსნარის 10-20 მლ ათავსებენ 50 მლ-იან საზომ კოლბაში, ანზავებენ მცირე რაოდენობის გამოსდილი წყლით და უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას და მაგრადუირებელი გრაფიკის მიხედვით პოულობენ ვოლფრამის კონცენტრაციას.

**ნივთიერებების დაცილების და კონცენტრირების
მეთოდები**

ანალიზური ქიმიის პრაქტიკაში სპეციფიკური რეაგენტები ცოტაა. ამიტომ ნივთიერების თვისებითი და რაოდენობითი განსაზღვრისას საჭიროა რანდენიმე ელემენტის დაცილება გამოსაკვლევ ნიმუშში არსებული ხელისშემწე ელემენტებისაგან. ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება დაცილების და კონცენტრირების მეთოდები. კონცენტრირებაში იგულისხმება ნივთიერების გადაყვანა დიდი მოცულობიდან მცირე მოცულობაში. კონცენტრირებას მიმართავენ მაშინ, როდესაც ნივთიერების შემცველობა იმდენად მცირეა, რომ არსებული მეთოდებით მათი განსაზღვრა შეუძლებელია.

დაცილების და კონცენტრირების მეთოდები სხვადასხვაა, რომლებიც დამყარებულია ნივთიერების განაწილებაზე ორ ფაზას შორის. გამოსაკვლევი ნივთიერება შეიძლება იყოს მყარი ან თხევადი. პირველ შემთხვევაში კონცენტრირების ხარისხი განისაზღვრება წონათა თანაფარდობით $\frac{G_1}{G_2}$, მეორე შემთხვევაში მოცულობათა თანაფარ-

დობით $\frac{V_1}{V_2}$. ცნობილია მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ერთ ფაზაში გაყოფაზე – ელექტროლიზი, დიფუზიური მეთოდები და სხვ. ნებისმიერი დაცილების მეთოდების გამოყენებისას საჭიროა შემდეგი პროცესების ჩატარება:

- 1) ფაზების კონტაქტი და მათ შორის წონასწორობის დამყარება,
- 2) ფაზების გაყოფა.

დაცილება შეიძლება დამყარებული იყოს ფაზების ფიზიკურ ბუნებაზე, რომელთა შორის ხდება სისტემის კომპო-

ნენტების განაწილება და ფაზების ერთჯერადი ან მრავალჯერადი განაწილება, რომელიც ხდება სტატიკური, დინამიკური და ქრომოტოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით.

ფართოდ გავრცელებულია კლასიფიკაცია, დამყარებული პროცესის ბუნებაზე: ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური (ექსტრაქცია, სორბცია, თანადალექვა, ელექტროქიმიური მეთოდები) და ფიზიკური (აორთქლება, ფიზიკური გამოსხივება, კრისტალიზაცია სინჯის თერმიული დამუშავება, ორგანული ნივთიერებების დაწვა), რის შედეგად განსასაზღვრავი ნივთიერება რჩება თავისუფალ მდგომარეობაში. ყველა დაცილების ეს მეთოდები შეიძლება განხორციელდეს როგორც პირდაპირი, ისე ქიმიური ჩარევის შემდეგ.

ქიმიური ჩარევისას განსასაზღვრავი ნივთიერება გადაყავთ აქროლად მდგომარეობაში. მაგალითად, ბორის განსაზღვრისას მას უმატებენ ეთილის სპირტს, რის შედეგად იგი გადაიდევნება ეთერის სახით.

თუ ამ მეთოდის გამოყენება შეუძლებელია, საჭირო ხდება მატარებლის გადადევნა. ეს მეთოდი მარტივია, ხელმისაწვდომი, საიმედო, მაგრამ შრომატევადია, რადგან საჭიროა დიდი მოცულობის ხსნარის აორთქლება.

ფართო გამოყენება ჰპოვა ჰიბრიდულმა და კომბინირებულმა მეთოდებმა, ჰიბრიდულ მეთოდში ერთიდაიგივე ხელსაწყოში ხდება კონცენტრირება, გაყოფა და განსაზღვრა.

კომბინირებულ მეთოდებში კონცენტრირება და რაოდენობრივი განსაზღვრა ხდება სხვადასხვა ხელსაწყოში (ექსტრაქციულ – ფოტომეტრული, ექსტრაქციულ-სპექტრული და სხვ).

ასევე გამოიყენება ორგანული ნივთიერებების დამუშავება ულტრაიისფერი სხივებით, რომლებიც აინდუქციონებენ ფოტოქიმიურ ჟანგვით პროცესებს. იგი მიდის ინტენსიურად. ჰაერის და წვის ხარჯზე ხდება ატომური ჟანგბა-

დის გამოყოფა, რომელიც მოქმედებს განსასაზღვრავ ნივთიერებაზე. მეთოდი სუფთაა და ელემენტი გადადის ანალიზურად აქტიურ ფორმაში.

ექსტრაქცია

კონცენტრირების საკმაოდ დიდ ჯგუფს მიეკუთვნება მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია კომპონენტების ფაზურ განაწილებაზე: ექსტრაქცია, იონგაცვლა, სორბაცია, შენიღბვა, თანადალექვა, ელექტროქიმიური პროცესები და სხვ, რომელშიაც ხდება მიკრო და მაკრო კომპონენტების გადაყვანა სხვადასხვა ფაზაში.

ექსტრაქცია გამოყენების თვალსაზრისით წამყვანი მეთოდია. ექსტრაქცია არის დაცილების და კონცენტრირების მეთოდი, რომელსაც საფუძველად უღევს ნივთიერებების განსხვავებული ხსნადობა ან განაწილება ორ ურთიერთშეუღრვეად სითხეში, რომელთაგან ერთი არის წყლის ფაზა, მეორე ორგანული ფაზა, როგორც ჰეტეროგენული პროცესი ექსტრაქცია ემორჩილება ფაზების წესს:

$$N+F=K+2$$

სადაც N არის ფაზების რიცხვი; F - თავისუფლების ხარისხის რიცხვი; K - კომპონენტების რიცხვი.

წონასწორობის პირობებში ორივე ფაზაში განაწილებული ნივთიერება არის მუდმივი სიდიდე, რომელიც არ არის დამოკიდებული ნივთიერების საერთო კონცენტრაციაზე. ამ სიდიდეს განაწილების კოეფიციენტი $K_{გან}$ ეწოდება, რომელიც გამოისახება განაწილების კანონით:

$$\frac{C_1}{C_2} = K_{გან}$$

სადაც C_1 , და C_2 ორივე ფაზაში განაწილებული ნივთიერების წონასწორობული კონცენტრაციებია ერთიდაიგივე

ფორმაში, თუ ეს ფორმა არ იცვლება კონცენტრაციის შეცვლით.

A და B ნივთიერების დაცილების ფაქტორი გამოისახება:

$$S = \frac{D_A}{D_B}$$

ამასთან $D_A > D_B$

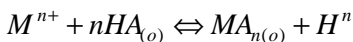
ამოწობის ხარისხი (ექსტრაქციის პროცენტი R) დაკავშირებულია განაწილების კოეფიციენტთან ფორმულით:

$$R = \frac{100D}{D + V_B/V_O}$$

სადაც V_B და V_O არის წყლის და ორგანული ფაზის წონასწორული მოცულობა თუ $V_B = V_a$, მაშინ

$$R = \frac{100D}{D + 1}$$

ექსტრაქციის პრობების შერჩევასა დიდი მნიშვნელობა აქვს ექსტრაქციის მუდმივას $-K_{ექსტ}$, რომელიც წარმოადგენს ჰეტეროგენული ქიმიური რეაქციის მუდმივას. მაგალითად, ხელატებისათვის, რომელიც მიდის შემდეგი რეაქციით:



ექსტრაქციის მუდმივა ტოლია:

$$K_{ექსტ} = \frac{[MA_n]_o \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]_o^n}$$

ექსტრაქციის ვარიანტები მრავალფეროვანია. არის შემთხვევები, როდესაც ხდება განსასახლფრავი კომპონენტის პირდაპირი ექსტრაქცია ქიმიური ჩარევის გარეშე. იშვიათად არის გამოყენებული არაორგანული საექსტრაქციო ფორმები. მაგალითად, ზოგიერთი ქლორიდები, როდანიდები ექსტრაგირდებიან ორგანული გამსხნელებით. უფრო მეტად გამოიყენება ორგანული ფორმა, რაც მდგომარეობს შემ-

დეგში: განსასაზღვრავი კომპონენტი გადაყავთ ორგანულ ფაზაში (შიდაკომპლექსური ნაერთი, დითიზონატები, ხელატები და სხვ). სათანადო პირობების შექმნის შემდეგ (pH, შემნიღბავი კომპონენტის შეყვანა ხელისშემშლელი ელემენტების შენიღბვისათვის), უმატებენ ორგანულ გამხსნელს, შეანჯღრევენ, რის შედეგად განსასაზღვრავი კომპონენტი გადადის ორგანულ ფაზაში. რაოდენობრივი განსაზღვრისას ექსტრაქციის ხარისხი უნდა იყოს 99-99,5%. ნივთიერების რაღაც ნაწილი რჩება წყალხსნარში, რისთვისაც იყენებენ ორჯერად, ან სამჯერად ექსტრაქციას ორგანული გამხსნელის ახალი ულუფების გამოყენებით. ზოგჯერ საჭიროა რეექსტრაქცია – ექსტრაქტიდან უკუგამოყოფა სხვა ელექტროლიტების გამოყენებით.

მიღებული ექსტრაქტი შეიძლება შევიყვანოთ ნებისმიერ ხელსაწყოში და მივიღოთ სათანადო სიგნალი, ეს იქნება ექსტრაქციულ ფოტომეტრული მეთოდი, ატომურ აბსორბციული, ალის ფოტომეტრია და სხვ.

ექსტრაქციის დადებითი მხარეებია: სიმარტივე, უნივერსალურობა, დიდი დიაპაზონი, ადვილი შესაძლებლობის უნარი, ჰიბრიდული მეთოდების წარმოქმნის სიადვილე. ექსტრაქციის მეთოდით ელემენტების კონცენტრირების შემდეგ დარჩენილი ხსნარი შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სხვა კომპონენტების განსაზღვრისათვის. გამოყენებული აპარატურა მარტივია – გამყოფი ძაბრი. ნაკლია ორგანული გამხსნელების გამოყენება, როგორცაა ტოლუოლი, დიეთილეთერი, ქლოროფორმი და სხვ., რისთვისაც საჭიროა მუშაობა ამწოვ კარადაში ყველა წესების დაცვით.

თანადალექვა

კონცენტრირების თანადალექვის მეთოდის გამოყენებისას საჭიროა სათანადო კოლექტორის შერჩევა, რომელიც

განსასაზღვრავ ელემენტთან წარმოქმნის ძნელად ხსნად ნალექს, რომლის იონთა კონცენტრაციების ნამრავლი ნაკლებია ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეზე და ნალექის გამოყოფა არ ხდება. თანადალექვისას კოლექტორებად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც არაორგანული, ისე ორგანული ნივთიერებები (კალიუმის კარბონატი, მძიმე ლითონების სულფიდები, ალუმინის და რკინის ჰიდროქსიდები). კოლექტორების შერჩევისას უპირატესობა ეძლევა ისეთ კოლექტორს, რომელსაც ახასიათებს გარკვეული შერჩევითობა, გამოიყენება მცირე რაოდენობით, არ უშლის ხელს გამოსაკვლევი ელემენტის განსაზღვრას, საჭიროების შემთხვევაში ადვილი იყოს მისი მოცილება. თანადალექვის შედეგად წარმოქმნილი ნალექი ადვილად გადადიოდეს ხსნარში.

თანადალექვის მექანიზმი შეიძლება იყოს სხვადასხვა: ნალექის ზედაპირზე იონმიმოცვლა, იზომორფული თანადალექვა, ფიზიკური აღსორბცია, თანადალექილი კომპონენტების მექანიკური ჩატაცება და სხვ.

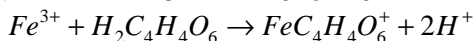
თანადალექვისას კოლექტორი შეიძლება შევიდეს რეაქციაში განსასაზღვრავ იონებთან, რის შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას ქიმიური ნაერთი, შერეული კრისტალები და სხვ. მაგალთად, ტყვიის სულფატის სტრონციუმის სულფატით თანადალექვისას წარმოიქმნება შერეული კრისტალები, რადგან ამ ელემენტების სულფატები იზომორფულია. თუ იზომორფული ნივთიერებების თანადალექვისას დამყარდება წონასწორობა, მაშინ შესაძლებელია განაწილების კოეფიციენტის განსაზღვრა, რაც მოცემულ შემთხვევაში გამოისახება ამ ორი კომპონენტის ხსნადობის ნამრავლის შეფარდებით:

$$K = \frac{b_{S,SO_4}}{b_{PbSO_4}} = \frac{32 \cdot 10^{-8}}{1,6 \cdot 10^{-8}} = 20$$

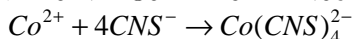
შენიღბვა

ხელისშემშლელი იონების მოცილებისათვის გამოიყენება შენიღბვა. შენიღბვა არის ქიმიური გარდაქმნის პროცესი, რომლის შედეგად ხდება ამ ნივთიერების ანალიზური რეაქციის აცილება. შემნიღბავი რეაგენტი ან მისი რეაქციის პროდუქტი არ გამოიყოფა მეორე ფაზაში. შენიღბვა არის ანალიზური რეაქციების ეფექტურობის გაზრდის საშუალება. შემნიღბავი საშუალება არის ლიგანდი, რომელიც წარმოქმნის მდგრად კომპლექსნაერთს და არ უშლის ხელს ელემენტის განსაზღვრას.

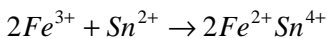
არსებობენ შენიღბვის სხვადასხვა საშუალებები, კერძოდ კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია (კომპლექსონები, პოლიამინები, ოქსიმუჟაები, პოლიფოსფატები და სხვ). მაგალითად ნიკელის განსაზღვრას დიმეთილგლიოქსიმით ხელს უშლის რკინის (III) იონები. რეაქცია მიდის ტუტე გარემოში და რკინა გამოიყოფა ჰიდროჟანგის $Fe(OH)_3$ სახით, შემნიღბავ რეაგენტის – ღვინის მჟავას დამატებისას ხდება რკინის იონების შებოჭვა მდგრად კომპლექსნაერთში, რომელიც ამიაკის წყალხსნართანაც არ რეაგირებს:



შესაძლებელია ხელისშემშლელი კომპონენტების ჟანგვითი ხარისხის შეცვლა. მაგალითად, კობალტის როდანიდული მეთოდით განსაზღვრისას ლურჯი ფერის კომპლექსის წარმოქმნას ხელს უშლის რკინა, რომელიც როდანიდთან წარმოქმნის წითელი ფერის კომპლექსს:



რკინა შეიძლება შეინიღბოს მისი ორვალენტიანამდე აღდგენით:



ორვალენტიანი რკინა როდანიდთან არ წარმოქმნის შეფერულ კომპლექსს.

ელექტროქიმიური მეთოდები

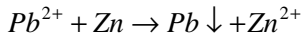
კონცენტრირების ელექტროქიმიური მეთოდებიდან აღსანიშნავია: ელექტროწონითი მეთოდი, ელექტროდიალიზი, ცემენტაცია და სხვ. ელექტროწონითი მეთოდი ყველაზე გავრცელებული მეთოდია. იგი არ მოითხოვს ქიმიური რეაგენტების დიდ დანახარჯს. ძირითად რეაგენტად გამოყენებულია დენის ძალა, რომელიც ხელმისაწვდომია ნებისმიერ ლაბორატორიაში. ელექტროლიზის მსველელობისას ელემენტის მოქმედება განისაზღვრება ელექტროქიმიური პოტენციალით, რომელიც დამოკიდებულია არა მარტო ელემენტის ბუნებაზე, მის ქიმიურ ფორმაზე, გამოყოფილი ელემენტის კონცენტრაციაზე და ელექტროლიტის საერთო შედგენილობაზე, არამედ დენის სიმკვრივეზე, ელექტროდის მასალაზე და სხვ. მრავალკომპონენტიანი ხსნარების ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები, რომელსაც თან სდევს ელექტროდის ზედაპირზე ერთი ან რამდენიმე ელემენტის გამოყოფა.

ცემენტაცია

მთელი რიგი ლითონები ხსნარებიდან თავისუფალ მდგომარეობაში შეიძლება გამოყოფილ იქნეს კონცენტრირების ყველაზე მარტივი და ხელმისაწვდომი მეთოდის – ცემენტაციის გამოყენებით. ცემენტაცია არის ხსნარში ელექტროდადებითი ლითონის მეტად ელექტროუარყოფითი ლითონით გამოძევების პროცესი. ცემენტატორებად გამოიყენება ლითონი ფხვნილის სახით საკმაოდ ელექტროუარყოფითი ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალით (თუთია, მანგანუმი, ალუმინი), რომელიც უზრუნველყოფს მრავალი ელექტროდადებითი ელემენტების გამოყოფას. ზოგიერთი დამუანგველის თანაობისას, როგორცაა აზოტმუაგა, ლითონის

ზედაპირი იფარება ლითონის ჟანგის ფენით, რაც ხელს უშლის ცემენტაციის ნორმალურ მსვლელობას. ხშირ შემთხვევაში გამოყოფილი მიკროელემენტი ძლიერი დამჟანგველის გამოყენებით შეიძლება გადაყვანილ იქნეს ხსნარში ცემენტატორის ძირითადი მასის გადაყვანის გარეშე. ამის მიღწევა შეიძლება, როდესაც მეტალცემენტატორი გადადის პასიურ მდგომარეობაში და დალექილი ლითონი არ წარმოქმნის დამცველი ჟანგის ფენას, მაგალითად, რკინის ნაწილაკებზე დალექილი სპილენძი შეიძლება გაიხსნას 1N NH₄OH და 3% H₂O₂ -ის ნარევეში, რომელშიც რკინა არ იხსნება.

განზავებული ხსნარებიდან მიკროელემენტების გამოყოფის სისრულეზე დადებით გავლენას ახდენს ინტენსიური მორევა და ხსნარის ტემპერატურის გადიდება, მაგალითად, ტყვიის მარილებიდან ბისმუტის, სპილენძის და ანთიმონის კონცენტრირებისას. ცემენტატორად გამოყენებულია ღრუბლოვანი ტყვია ძლიერ განვითარებული ზედაპირით, რომელიც მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციით:



ჩამოთვლილი ელემენტების რაოდენობრივი გამოყოფა წარმოებს 0,2M აზოტშუკავს ხსნარიდან განუწყვეტელი მორევისას 100⁰ – ტემპერატურის დროს.

სორბცია

ფართო გამოყენება ჰპოვა მიკროელემენტების კონცენტრირების და დაცილების სორბციულმა მეთოდებმა არაორგანული და ორგანული სორბენტების გამოყენებით. იგი დამყარებულია ნარევეში შემავალი კომპონენტების განაწილებაზე ორ ფაზას შორის, რომელთაგან ერთი არის საანალიზო ხსნარი, მეორე ფაზა მყარი. ამ ორი ფაზების კონტაქტისას სორბციის მექანიზმი შეიძლება იყოს სხვადასხვა, კერძოდ, იონგაცვლა, კომპლექსნაერთის წარმოქმნა,

ნალექის გამოყოფა, ან შთანთქმა ვან-დერ-ვალსის ძალების ზეგავლენით.

სორბაცია წარმოებს მინის სვეტში, რომელშიც მოთავსებულია სორბენტის გარკვეული ფენა. სორბენტის ფენაში ნარევის გატარებისას თითოეული ელემენტი სორბირდება გარკვეულ ნაწილში და წარმოქმნის ადსორბირებულ ზონებს. შემდგომ მასში შესაბამისი გამსხნეელის გატარებისას ხდება სორბირებული ელემენტების დესორბაცია, რაც დიდად არის დამოკიდებული სორბირებული ელემენტების მდგრადობის მუდმივაზე.

სორბაცია-დესორბაციის პროცესის განხორციელებისას ნივთიერების დიდი მოცულობიდან მცირე მოცულობაში გადასვლისას ხდება კონცენტრირება. განსხვავებულია დესორბაციის ტექნიკაც, კერძოდ, თუ სვეტში მოთავსებულია სორბენტის ფენა, მას სვეტოვანი ქრომატოგრაფია ეწოდება. თუ სვეტის როლს ასრულებს ქაღალდი – ქაღალდის ქრომოტოგრაფია. ნალექის წარმოქმნა გახსნასთან დაკავშირებული – დალექებითი ქრომოტოგრაფია. პროცესი დამყარებული სისტემაში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენის რეაქციის მსვლელობაზე – რედოქს ქრომატოგრაფია. დაცილება დამყარებული ხსნარში არსებული იონების შექცევად გაცვლის უნარზე – იონგაცვლითი ქრომოტოგრაფია. კომპლექსნაერთების წარმოქმნის რეაქციაზე ადსორბციულ – კომპლექსწარმომქმნელი ქრომოტოგრაფია და ბოლოს, აირების დაცილება აირმატარებელზე – გაზის ქრომოტოგრაფია და სხვ. თითოეული მეთოდი კარგად არის განხილული თავში – ქრომოტოგრაფია.

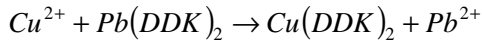
კონცენტრირების მეთოდების ობიექტური შედარებისას მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული პარამეტრები, რომლებიც მიეყენება ანალიზურ მეთოდს: განსასაზღვრავი ელემენტი, მეტროლოგიური პარამეტრები (კონცენტრირების კოეფიციენტი, ამოწობის ხარისხი, განაწილების კოეფიციენტი, დაცილების ფაქტორი), განსაზღვრის ხანგრძლი-

ვობა, სიმარტივე, შემსრულებლის პროფესიული ორიენტაცია და კვალიფიკაცია.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. მიკრორაოდენობის სპილენძის კონცენტრირება ექსტრაქციის მეთოდით

ტყვიის დიეთილდიოკარბამინატი ქლოროფორმში სპილენძის იონებთან წარმოქმნის ყვითელი ფერის მდგრად კომპლექსნაერთს:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი.

0,1 გ ელექტროლიზურ სპილენძს ხსნიან 5 მლ განზავებულ (1:1) აზოტმჟავაში, ანზავებენ გამოსხილი წყლით, ადუღებენ აზოტის ჟანგეულების სრულად მოსაცილებლად, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარი შეიცავს 0,1მგ სპილენძს ერთ მილილიტრში. (ძირითადი ხსნარი). სამუშაო ხსნარს ამზადებენ ძირითად ხსნარის 10-ჯერ განზავებით.

2. ტყვიის დიეთილდიოკარბამინატი ქლოროფორმში.

50 მლ წყალში ხსნიან 0,1მგ ტყვიის აცეტატს, უმატებენ 25-50 მლ ახლადდამზადებულ 0,1გ შემცველ ნატრიუმის დიეთილდიოკარბამინატს. გამოყოფილ თეთრ ნალექს ხსნიან გამყოფ ძაბრში 250 მლ ქლოროფორმში, ქლოროფორმის ფენას ფილტრავენ მშრალ ფილტრში 500

მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე ქლოროფორმით და კარგად შეანჯღღრევენ.

3. ქლოროფორმი.
4. ამიაკის ხსნარი განზავებული 1:1.
5. აზოტმუავას ხსნარი განზავებული 1:1.
6. უნივერსალური ინდიკატორი.
7. გამყოფი ძაბრი 50 მლ.
8. სპექტროფოტომეტრი.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

სტანდარტული ხსნარების სერიას 2, 10, 20, 30,5 მლ ათავსებენ გამყოფ ძაბრში და თანმიმდევრულად თითოეულ მათგანს უმატებენ 10 მლ წყალს, ქმნიან გარკვეულ – $\text{pH}=3-5$ უნივერსალური ინდიკატორით (თუ ხსნარი ძლიერ მუავაა, წვეთწვეთობით უმატებენ ამიაკს), უმატებენ 5 მლ ტყვიის დიეთილდითიოკარბამინატს და თითოეული მათგანის ექსტრაქციას აწარმოებენ 1-2 წუთის განმავლობაში თითოეული მათგანის ორგანული ფაზა გადააქვთ 50 მლ საზომ კოლბებში და იმეორებენ ექსტრაქციას 5 მლ რეაქტივით, რომელსაც ათავსებენ იმავე კოლბებში. ანზავებენ ქლოროფორმით ჭდემდე, შეურევენ და ზომავენ ოპტიკურ სიმკვრივეებს ფოტოკოლორიმეტრზე $\lambda = 436$ ნმ კიუვეტაში $l = 5$ სმ. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

5-10 – მლ საკვლევი ხსნარისათვის ანალოგიურ ოპერაციას ატარებენ გამყოფ ძაბრში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს ისეთივე თანმიმდევრობით, როგორც აღწერილი იყო

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას.

სამუშაო 2. მიკრორაოდენობის რკინის (III) – იონების თანადალექვა კადმიუმის ფოსფატით.

კადმიუმის იონები წარმოქმნიან მცირედხსნად ფოსფატებს, მაგრამ იგი უფრო ხსნადია, ვიდრე რკინის (III) ფოსფატები. კადმიუმის ფოსფატის დალექვისას ნალექზე ხდება რკინის ფოსფატის კონცენტრირება.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. რკინის სტანდარტული ხსნარი.

5,05გ $Fe_2(SO_4)_3$ ხსნიან წყალში. უმატებენ 5 მლ მარილმუავას 1N ხსნარს, გადააქვთ ლიტრიან კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარი შეიცავს 1 მლ-ში 1 მგ რკინას.

2. ჰიდროქსილამინის 20% ახლადმოზადებული ხსნარი.

3. ნატრიუმის აცეტატის 25% ხსნარი.

4. ორთოფენანტროლინი 0,2% ხსნარი.

5. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК - 56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50 მლ კოლბებში შეყავთ რკინის სტანდარტული ხსნარის 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 მლ. უმატებენ 5მლ ჰიდროქსილამინს და ტოვებენ 10 წუთით, უმატებენ ~4 მლ ნატრიუმის აცეტატს, 10 მლ ორთოფენანტროლინის ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. ხსნარს ტოვებენ 30 წუთის განმავლობაში.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე -- $\lambda=500$ ნმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია ხსნარი, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს, გარდა რკინისა. მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

50 მლ საზომ კოლბაში ათავსებენ საკვლევი ხსნარის გარკვეულ რაოდენობას (რკინის შემცველობის მიხედვით), უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების დროს და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ საკვლევი ხსნარის კონცენტრაციას.

სამუშაო 3. მიკრორაოდენობის ნიკელის კონცენტრირება ცემენტაციის მეთოდით

ლითონური მაგნიუმი ადვილად აღადგენს მთელ რიგ ლითონებს, მათ შორის ნიკელს ხსნარებიდან, რომელიც შეიცავს ნებისმიერი რაოდენობის მინერალურ მარილებს. ნიკელის ცემენტაცია კარგად მიდის ხსნარებში $\text{pH} = 9$.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნიკელის სტანდარტული ხსნარი.
0,46 გ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ხსნიან წყალში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანუღრევენ. მიღებული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 0,1 მკ ნიკელს.
2. ლითონური მაგნიუმი, რომელიც არ შეიცავს ნიკელს, ფხვნილის სახით, ნაწილაკების ზომით 0,05 მმ.
3. დიმეთილგლიოქსიმის 1% სპირტიანი ხსნარი.
4. მარილმჟავას 0,2 N და 2 N ხსნარები.

5. აზოტმჟავას კონცენტრირებული და 15% ხსნარები.
6. ბრომიანი წყალი.
7. ინდიკატორი მეთილნარინჯის 0,1% ხსნარი.
8. ამიაკი კონცენტრირებული.
9. გამყოფი ქაბრი (100 მლ).
- 10.15 მლ საზომი ცილინდრები კოლორიმეტრიისათვის.
11. კონცენტრატორი.

ნიკელის გამოყოფა ხსნარებიდან

კონცენტრატორში, რომლის ქვედა ნაწილში მიერთებულია მინის ფილტრი №3, ასხამენ 1 ლიტრ გამოსაკვლევ ხსნარს, უმატებენ ინდიკატორ მეთილნარინჯის 5-6 წვეთს და 2N მარილმჟავას ხსნარს ვარდისფერ შეფერილობამდე, რის შედეგად მიიღწევა განსაზღვრისათვის საჭირო pH. შემდეგ შეყავთ 0,6 გ ლითონური მაგნიუმი. 5-10 წუთის შემდეგ კონცენტრირება დამთავრებულია.

ნიკელის კოლორიმეტრული განსაზღვრა

მიღებული ნიკელის და მაგნიუმის კონცენტრატი გადააქვთ მილესილსაცობიან სინჯარაში, უმატებენ 5 მლ ბრომიან წყალს. 5 წუთის შემდეგ ხსნარს ანეიტრალებენ ამიაკით ბრომის შეფერვის მოცილებამდე, უმატებენ 0,5 მლ დიმეთილგლიოქსიმს, მიჰყავთ მოცულობა გამოსდილი წყლით 10-მდე და 10 წუთის შემდეგ აწარმოებენ კოლორიმეტრირებას.

ეტალონის სტანდარტულ სერიებს ამზადებენ სინჯის ანალოგიურად. ინტერვალით 2 მლ, საზომ სინჯარაში ასხამენ 5 მლ 15% აზოტმჟავას და გარკვეული მოცულობის სტანდარტულ ხსნარს, ბრომიან წყალს, ამიაკს და დიმეთილგლიოქსიმს, როგორც სინჯის შემთხვევაში.

**ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი
ქრომატოგრაფიის თეორიული საფუძვლები**

რთული ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების ნარევების შემადგენლობაში შემავალი ცალკეული კომპონენტების, იდენტიფიკაციის და რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის ფართოდ გამოიყენება ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი. იგი დამყარებულია ნივთიერების ორ ფაზას შორის განაწილების პროცესზე, რომელშიც ერთი არის უძრავი (სტაციონარული ფაზა), ხოლო მეორე მოძრავი ფაზა. მოძრავ ფაზად შეიძლება იყოს სითხე (საანალიზო ნივთიერების შემცველი), ან გაზი (გაზის ან ორთქლის ნარევი). უძრავ ფაზად – მყარი ნივთიერება, ან სითხე, ადსორბირებული მყარ ნივთიერებაზე, რომელსაც სორბენტი ეწოდება.

მოძრავი ფაზის გადაადგილებისას უძრავ ფაზაში სწარმოებს ნარევის კომპონენტების სორბცია. რაც უფრო მეტია კომპონენტების მსგავსება უძრავ ფაზასთან, მით უფრო ძლიერ სორბირდება, მეტად შეკავდება სორბენტის ფაზაში და მით უფრო ნაკლებია მისი გადაადგილება მოძრავ ფაზასთან ერთად. შედეგად კი ხდება კომპონენტების დაცილება.

ნებისმიერი სორბციული პროცესი ხასიათდება განაწილების კოეფიციენტით $K_{გან}$, რომელიც არის უძრავი ფაზის წონასწორული კონცენტრაციის C_1 ფარდობა მოძრავი ფაზის წონასწორულ კონცენტრაციასთან C_2 :

$$K_{გან} = \frac{C_1}{C_2}$$

განაწილების კოეფიციენტი დამოკიდებულია ნივთიერების ბუნებაზე, უძრავი და მოძრავი ფაზების ბუნებაზე, ტემპ-

პერატურზე, pH, კონცენტრაციაზე და ხსნარის იონურ ძალაზე. სორბენტის ზონაში ნივთიერების გადაადგილების სინქარე განაწილების კოეფიციენტის უკუპროპორციულია. ნებისმიერი ნივთიერებისათვის, რომლის განაწილების კოეფიციენტი სხვადასხვაა, გადაადგილდებიან სხვადასხვა სინქარით, რაც ქრომატოგრაფიული დაცილების განმსაზღვრელ ფაქტორს წარმოადგენს.

ქრომატოგრაფიული მეთოდების კლასიფიკაცია

ქრომატოგრაფიული მეთოდების კლასიფიკაციის დროს მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული მოძრავი და უძრავი ფაზების ბუნება, ურთიერთქმედება ფაზას და გასაყოფი ნივთიერების ბუნებას შორის და ექსპერიმენტის ტექნიკა.

ქრომატოგრაფიული მეთოდის კლასიფიკაცია ხდება შემდეგი ნიშნების მიხედვით:

1. სისტემის აგრეგატული მდგომარეობის მიხედვით: გაზური და თხევადი. გაზური თავის მხრივ იყოფა ორ ჯგუფად გაზ-აღსორბციული და გაზ-თხევადი. თხევადი იყოფა თხევად-აღსორბციული და თხევად-თხევადი.

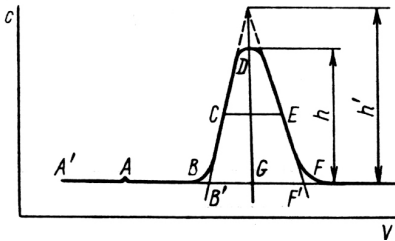
2. მექანიზმის მიხედვით: აღსორბციული, განაწილებითი, იონგაცვლითი, ნაღვექოვანი, ჟანგვა-აღდგენითი, აღსორბციულ-კომპლექსწარმომქმნელი.

3. პროცესის მსვლელობის ფორმის მიხედვით: სვეტოვანი და სიბრტყეზე. სვეტოვან ვარიანტში ქრომატოგრაფიას ატარებენ სხვადასხვა სიგრძის და სიგანის სვეტებში. სიბრტყეზე იყოფა ორ ჯგუფად: ქაღალდის და თხელფენოვანი. ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში სვეტის როლს ასრულებს ფილტრის ქაღალდი, თხელფენოვანში – მინის ან ალუმინის ფირფიტაზე დაფენილი სორბენტის თხევადი ფენა.

4. პროცესის დანიშნულების მიხედვით: ანალიზური, პრეპარატიული და სამრეწველო. ანალიზური ქრომატოგრა-

ფიის დანიშნულებაა მოხდეს რთული ნარევის როგორც თვისებითი, ისე რაოდენობითი ანალიზი. პრეპარატიული ქრომატოგრაფიის დანიშნულებაა გამოყოს რთული ნარევიდან ერთ-ერთი კომპონენტი და მოახდინოს მისი მოგროვება. სამრეწველო ქრომატიგრაფია ძირითადად გამოიყენება ქარხნებში ნივთიერების გასაწმენდად.

ქრომატოგრაფიაში შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ანალიზის ფრონტალური, გამოძევებითი და ელუენტური მეთოდები.



ნახ. 68. ქრომატოგრაფიული პიკის მახასიათებლები

ჩამოთვლილი მეთოდებიდან ყველაზე მნიშვნელოვანია ელუენტური სვეტური ქრომატოგრაფია. განვიხილოთ მეთოდის ძირითადი მახასიათებლები (ნახ. 68).

ნახაზზე წერტილი A^1 შეესაბამება საანალიზო ნივთიერების შეყვანას, A – არადისოცირებული ნივთი-

ერების გამოსვლას. მაშინ მონაკვეთი A^1AB და მის გაგრძელებას BF უწოდებენ ნულოვან ხაზს. BDF მრუდს ეწოდება ქრომატოგრაფიის პიკი, რომელიც ხასიათდება სიმაღლით, სიგანით და ფართით. პიკის სიმაღლე h არის მრუდის სიმაღლის მაქსიმუმიდან ნულოვან ხაზზე დაშვებული პერპენდიკულარი GD . h^1 არის მანძილი ნულოვანი წერტილიდან მრუდის გადახრის შემაერთებელ წერტილამდე, სიგანე არის $\mu = B^1F^1$.

ქრომატოგრაფიის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ქრომატოგრაფიის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლებიდან ძირითადია შეკავების დრო t . ქრომატოგრამაზე ეს

არის დრო ნივთიერების ადსორბენტის ფენაში შეყვანის მომენტიდან სორბენტის ფენიდან მაქსიმალური კონცენტრაციით გამოსვლისას. მოძრავი ფაზის მოცულობას, რომელიც გაივლის სორბენტის ფენაში, ეწოდება შეკავების მოცულობა $V_{შკ}$. იგი ტოლია

$$V_{შკ} = t \cdot V$$

სადაც V არის მოძრავი ფაზის მოცულობითი სიჩქარე. t არის დრო, რომელიც შეესაბამება ნივთიერების გამოსვლის პიკის მაქსიმუმს. შეკავებითი მოცულობის საშუალებით შეგვიძლია დავადგინოთ ნარევეში შემავალი კომპონენტების არსებობა, ან ჩავატაროთ თვისებითი ანალიზი.

არსებობს აგრეთვე შესწორებული შეკავებითი მოცულობა $V_{შკ}^1$ მონაკვეთი AG, რომელიც ტოლია

$$V_{შკ}^1 = V_{შკ} - V_0$$

სადაც V_0 არის არაადსორბირებული ნივთიერების შეკავებითი მოცულობა და მისი შესაბამისი შესწორებული შეკავებული დრო t^1 :

$$t^1 = t - t_0$$

სადაც t_0 არის არაადსორბირებული ნივთიერების შეკავებითი დრო. არსებობს ეფექტური შეკავებითი მოცულობა $V_{ეფ}$, რომელიც არის შესწორებული შეკავებითი მოცულობა $V_{შკ}^1$ გამრავლებული i -ზე

$$V_{ეფ} = V_{შკ}^1 \cdot i$$

სადაც i არის შესწორება წნევაზე:

$$i = \frac{3 (P_1/P_0)^2 - 1}{2 (P_1/P_0)^3 - 1}$$

სადაც P_1 არის წნევა ქრომატოგრაფიის სვეტის დასაწყისში, ხოლო P_0 წნევა სვეტის ბოლოში.

და ბოლოს აბსოლუტური ან ხვედრითი შეკავებით მოცულობა:

$$V_g = \frac{V_{ef} \cdot 273}{g \cdot T_k}$$

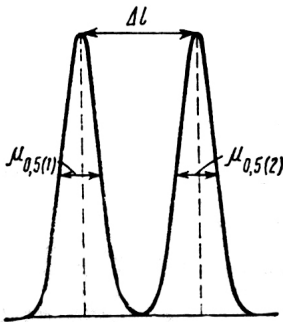
სადაც g არის ქრომატოგრაფიულ სეგმეში მოთავსებული ადსორბენტის წონა, ან 1 გრ ადსორბენტზე აღებული მოცულობა.

გაყოფის კრიტერიუმი

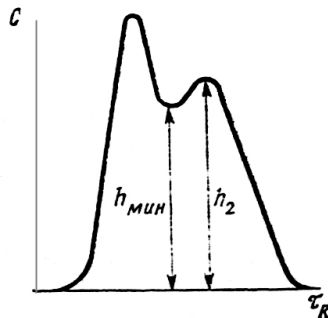
რაოდენობრივად ბინარული ნარევის გაყოფის სისრულე შეიძლება გამოისახოს კრიტერიუმით K_1 , რომელიც ტოლია: $V_{გფ}$

$$K_1 = \frac{\Delta l}{W_{0,5}^A + W_{0,5}^B} = \frac{\Delta V}{W_{0,5}^A + W_{0,5}^B}$$

სადაც Δl არის მანძილი ორი პიკის მაქსიმუმებს შორის. $W_{0,5}$ არის A და B კომპონენტების პიკის სიგანე სიმაღლის ნახევარზე (ნახ. 69).



ნახ. 69. გაყოფის კრიტერიუმის განსაზღვრის სქემა



ნახ. 70. გაყოფის ხარისხის განსაზღვრის სქემა

K_1 ყოველთვის მეტია ერთზე. რაც უფრო დიდია K_1 -ის მნიშვნელობა, მით უფრო სრულია გაყოფა.

არის შემთხვევა, როდესაც გაყოფა არ არის სრული (ნახ. 70). ამ შემთხვევაში განსაზღვრავენ გაყოფის ხარისხს:

$$K_2 = \frac{h_2 - h_{\text{აბ}}}{h_2}$$

სადაც h_2 არის დაბალი კონცენტრაციის სიმაღლე, ხოლო $h_{\text{აბ}}$ მრუდის პიკებს შორის მინიმუმის სიმაღლე.

და ბოლოს სელექტიურობის კოეფიციენტი, რომელიც განსაზღვრავს ბინარული ნარევის გაყოფას. იგი დამოკიდებულია ქრომატოგრაფიულ სვეტში მოთავსებულ ადსორბენტის ბუნებაზე:

$$K_c = \frac{V_g^2 - V_g^1}{V_g^2 + V_g^1}$$

სადაც V_g^1 და V_g^2 არის კომპონენტების აბსოლიტური შეკავებითი მოცულობა.

ქრომატოგრაფიული პროცესების თეორია

არსებობს ქრომატოგრაფიული პროცესების რამდენიმე თეორია, რომელთაგან მნიშვნელოვანია თეორიული თეფშების და კინეტიკური თეორია.

თეორიული თეფშების თეორია მოცემული იყო მარტინის და სინჯის მიერ, რომლის მიხედვით ქრომატოგრაფიული სვეტი აზრობრივად იყოფა მთელ რიგ ელემენტარულ უბნებად – „თეფშებად“. თითოეულ თეფშზე სორბენტსა და მოძრავ ფაზას შორის სწრაფად მყარდება წონასწორობა. აირმატარებლის თითოეული ახალი პორცია იწვევს ამ წონასწორობის გადანაცვლებას, რის გამოც ნივთიერების ნაწილი გადაადგილდება შემდგომ თეფშზე, რომელზედაც თავის მხრივ მყარდება ახალი წონასწორობის გადანაცვლება და ხდება ნივთიერების გადატანა შემდგომ თეფშზე. ამ პროცესის შედეგად ქრომატოგრაფიული ნივთიერება განაწილდება რამდენიმე თეფშზე. შუაში კონცენტრაცია მაქსიმალურია მეზობელ თეფშებთან შედარებით.

ექვივალენტური თეორიული თეფშების სიმაღლე H შეიძლება გამოვთვალოთ ფორმულით:

$$H = \frac{l}{n}$$

სადაც l არის სორბენტის ფენის სიგრძე, n თეორიული თეფშების რიცხვი. მაშინ თეორიული თეფშების სიმაღლე H წარმოადგენს სორბენტის ფენის სიგრძეს, რომელიც აუცილებელია გაზის ფაზისა და უძრავ მყარ ან თხევად ფაზებს შორის წონასწორობის დასამყარებლად. თეორიული თეფშების როდენობა

$$n = 16 \left(\frac{l_0}{\mu_{0,5}} \right)^2$$

სადაც l არის მანძილი ცდის დაწყებიდან პიკის მაქსიმუმამდე, $\mu_{0,5}$ -არის პიკის სიგანე სიმაღლის ნახევარზე. l მუდმივია, n -ს განვსაზღვრავთ გარკვეულ სიჩქარეზე და ვპოულობთ H -ს.

სვეტის ეფექტურობა მით მეტია, რაც მეტია თეორიული თეფშების რიცხვი და ნაკლებია ეფექტური თეფშების სიმაღლე. ამრიგად, თეორიული თეფშების თეორია საშუალებას იძლევა გამოვთვალოთ ქრომატოგრაფიული პროცესების რაოდენობრივი მახასიათებლები.

თეფშების თეორია დაფუძნებულია იმ დაშვებაზე, რომ ქრომატოგრაფიული პროცესი ითვლება საფეხურებრივ წყვეტილ პროცესად. ფაქტიურად პროცესი მიმდინარეობს უწყვეტივ. ამიტომაც თეფშების თეორია ითვლება ფორმალურად, ხოლო სიდიდეები n და H ზონის ჩამორეცხვის მახასიათებლად და არა მის გასაყოფად.

კინეტიკური თეორია

კინეტიკურ თეორიაში ყურადღება ექცევა პროცესის კინეტიკას, რომელიც აკავშირებს ექვივალენტური თეორი-

ული თევშების სიმაღლეს დიფუზიის პროცესთან, წონასწორობის შენელებულად დამყარებას და პროცესის არაერთგვაროვნობას.

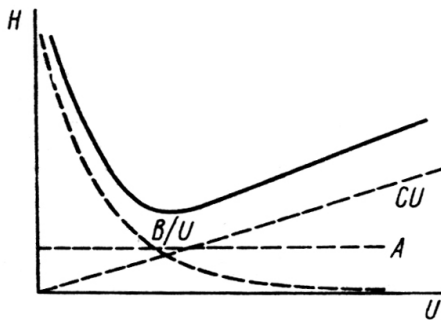
ექვივალენტური თეორიული თევშების სიმაღლის დამოკიდებულება ნაკადის სიჩქარესთან გამოსახება ვან-დეემტერის განტოლებით:

$$H = A + \frac{B}{u} + CU$$

სადაც A , B და C არის მუდმივები, \bar{U} მოძრავი ფაზის სიჩქარე.

სიდიდე A გამოხატავს ტურბულენტურ მოძრაობას ქრომატოგრაფიულ სვეტში. იგი დამოკიდებულია სვეტში ჩატვირთული ნაწილაკების ზომაზე, ერთგვაროვნობაზე. ნაწილაკების ზომა სვეტში უნდა იყოს ერთგვაროვანი და რაც შეიძლება წვრილი ზომის. განსაკუთრებით უნდა მიექცეს ყურადღება ჩატვირთვისას არ დარჩეს ღია დარები.

მეორე წევრი არის B (გრძივი დიფუზიის გამომხატველი) დიფუზიის კოეფიციენტი გაზურ ფაზაში ე.ი. სანამ მოხდებოდეს ადსორბცია. იგი დამოკიდებულია ნაწილების ფორმაზე და ხაზოვანი სიჩქარის u უკუპროპორციულია.



ნახ. 71. თეორიული თევშების სიმაღლის დამოკიდებულება მოძრავი ფაზის სიჩქარესთან

მესამე წვერი C აღწერს მასის გადაცემის კინეტიკის გავლენას H სიდიდეზე. იგი დამოკიდებულია სითხის უძრავი ფაზის სისქეზე. ეფექტურობა შეიმჩნევა თუ სვეტში არის თხევადი ფაზა ძალიან თხელი ფენით. შესაკრებების სიდიდე (A+B+C გვაძლევს ექვივალენტური თეორიული თეფშების სიმაღლეს), რომელიც გამოხატავს მასის გადაცემას, ნაკადის სიჩქარის უკუპროპორციულია (ნახ. 71). ნაჩვენებია ვან-დეემტერის განტოლების თითოეული შესაკრების გავლენა H-ის სიდიდეზე, მოძრავი ფაზის სიჩქარეზე (წყვეტილი ხაზი), ასევე მათი ჯამური ეფექტი (სწორი ხაზი). როგორც ნახაზიდან ჩანს, მაქსიმალური ეფექტურობა მიიღწევა ჯამური ეფექტის მინიმალური სიჩქარის დროს. რადგან მისი მნიშვნელობა დაბალია მრუდის მინიმუმში, ამიტომ უნდა შევარჩიოთ ისეთი სიჩქარე, რომლის დროსაც ექვივალენტური თეორიული თეფშის სიმაღლის მნიშვნელობა მინიმალურია.

ნივთიერების თვისებებითი ანალიზი

ქრომატოგრაფიულ სვეტში ნივთიერების თვისობრივი განსაზღვრის ორი მეთოდი არსებობს: შეკავებითი ხასიათისა და სხვა ანალიზური თვისებების გამოყენებით.

ქრომატოგრაფიული სვეტიდან გამოსვლისას გასაყოფი კომპონენტები გაივლიან დეტექტორს და ფიქსირდებიან ქრომატოგრამის სახით, რომელიც საფუძვლად უდევს თვისობრივ და რაოდენობრივ ანალიზს. ქრომატოგრაფიული სვეტიდან გამოყოფილი კომპონენტები შეიძლება მიმართული იყოს რომელიმე ანალიზატორში და განისაზღვროს ქიმიური ან ფიზიკური მეთოდებით.

რაოდენობრივი ქრომატოგრაფიული ანალიზი

რაოდენობრივი ქრომატოგრაფიული ანალიზი დამყარებულია პიკის სხვადასხვა პარამეტრების გაზომვაზე. კერძოდ, სიმაღლე, ფართი, შეკავებითი მოცულობა, ან შეკავებითი მოცულობის ფარდობა პიკის სიმაღლეზე. რაოდენობრივი ანალიზისათვის საჭიროა სვეტში საანალიზო ნიმუშის ყველა კომპონენტის მთლიანი შესვლა, შესაბამისად მისი აორთქლება და სრული გაყოფა.

რაოდენობრივი ანალიზი დამოკიდებულია დეტექტორის ტიპზე: დიფერენციალურია თუ ინტეგრალური. ქრომატოგრაფიულ ანალიზში უფრო მეტად იყენებენ დიფერენციალურ დეტექტორს. რადგან ჩვენ საქმე გვაქვს დიფერენციალურ დეტექტორთან საჭიროა ხელსაწყოს დაკალიბრება. შემჩნეულია, რომ ნივთიერების წონა დაკავშირებულია პიკის სიმაღლესთან h , ან პიკის ფართთან.

რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის იყენებენ როგორც პიკის სიმაღლეს, ასევე მის ფართს. ყველაზე ადვილია პიკის სიმაღლის გაზომვა სახაზავის საშუალებით. ძირითადად იყენებენ იმ შემთხვევაში, როდესაც ნიმუში არის 100 მკგ-მდე.

ფართის გაზომვის რამდენიმე მეთოდი არებობს:

1. კრემლერ-მიულერის მეთოდი. ამ მეთოდით ფართი გამოითვლება

$$S = \frac{1}{2}hb$$

სადაც h პიკის სიმაღლეა, b ფუძის სიგრძე, ზომავს როგორც სამკუთხედს. ამ ფორმულის გამოყენება შეიძლება როდესაც ქრომატოგრამა ტოლფერდა სამკუთხედის ფორმისაა.

2. წონითი მეთოდი, ქრომატოგრამიდან ამოჭრიან პიკს და მოახდენენ მის აწონვას. წინასწარ ცნობილია, რომ 1

სმ² რა რაოდენობა შეესაბამება. ეს მეთოდი არაზუსტია. იგი დამოკიდებულია ქაღალდის სისქეზე და სინოტივეზე.

3. პლანიმეტრული მეთოდი. არის ხელსაწყო პლანიმეტრი, რომლის საშუალებით შესაძლებელია პიკის ფართის გაზომვა.

4. ყველაზე გავრცელებულია ინტეგრატორი, იგი არის ავტომატური ხელსაწყო, რომელიც პიკის ჩაწერისას ზომავს ფართს და იწერება თვითნამწერზე.

5. აბსოლუტური დაკალიბრების მეთოდი.

ამ მეთოდით განსაზღვრისას საჭიროა წინასწარ დადგენა განსაზღვრული კომპონენტის რაოდენობასა და მისი პიკის (ან შესაბამისი სიმაღლის) ფართობს შორის.

ა) გამოთვლა პროპორციულობის კოეფიციენტის მიხედვით:

$$C_i = \frac{K_i S_i}{V} \cdot 100 \quad \text{ან} \quad C_i = \frac{K_i S_i}{m} \cdot 100$$

სადაც C_i – კომპონენტის რაოდენობა i ნიმუშში

S_i – პიკის ფართი

V – ნიმუშის მოცულობა

m – ნიმუშის მასა

K_i – პროპორციულობის კოეფიციენტი i კომპონენტისათვის.

განსაზღვრის მსვლელობა: ამზადებენ განსასაზღვრავი კომპონენტის ნარევის ისე, რომ ნარევისა და საანალიზო ნიმუშის შემცველობა იყოს ახლოს. ნარევის განსაზღვრული რაოდენობა შეყავთ ქრომატოგრაფიულ სვეტში. მიღებულ ქრომატოგრამაზე საზღვრავენ პიკის ფართობს და ანგარიშობენ პროპორციულობის კოეფიციენტს K_i :

$$K_i = \frac{V_i}{S_i}$$

შემდგომ იგივე მოცულობის (V) საკვლევი ნარევი, რაც K_i განსაზღვრისას იყო აღებული, შეყავთ ქრომატოგრაფში და მიღებულ ქრომატოგრაფზე საზღვრავენ პიკის ფართს.

Ki და V ცნობილია და ფორმულის მიხედვით ანგარიშობენ კომპონენტის შემცველობას საკვლევე ხსნარში.

ბ) გამოთვლა საკალიბრო გრაფიკის გამოყენებით.

ამზადებენ რამდენიმე ნარევეს, რომელშიც განსასაზღვრავი ნივთიერების შემცველობა სხვადასხვაა და ახდენენ ნარევის ქრომატოგრაფირებას. მიღებული ქრომატოგრამის საშუალებით საზღვრავენ შესაბამის პიკების ფართობს და აგებენ დამოკიდებულების გრაფიკს კოორდინატებში $S - \%$. შემდეგ სვეტში შეყავთ იგივე მოცულობის საკვლევი ნარევი. ქრომატოგრაფიების შემდეგ საზღვრავენ პიკის ფართობს და გრაფიკის საშუალებით ანგარიშობენ საკვლევე ნარევეში კომპონენტის შემცველობას.

იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია

იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია დამყარებულია ხსნარში მყოფი იონების სორბენტის შემადგენლობაში შემავალ აქტიურ იონებთან შექცევადი გაცვლის პროცესზე.

იონგაცვლით სორბენტებად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც არაორგანული ბუნებრივი წარმოშობის, ისე სინთეზური გზით მიღებული ორგანული ნაერთები, რომლებიც უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ მოთხოვნილებებს:

1. ახასიათებდეს მაქსიმალური შთანთქმის უნარი.

2. უნდა იყოს ერთგვაროვანი, გარკვეული დისპერსულობის, რომელიც უზრუნველყოფს სორბციის პროცესში გარკვეული სიჩქარით ხსნარის თანაბარი გავლის შესაძლებლობას.

3. ახასიათებდეს გარკვეული გაჯირჯეების უნარი, არ იხსნებოდეს იმ გარემოში და სითხეებში, რომლებიც გამოიყენება პროცესის დროს.

4. გამოირჩეოდეს დიდი მექანიკური და თერმული მდგრადობით.

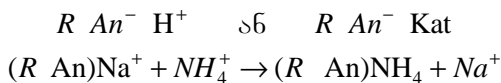
5. სორბენტის წარმოება იყოს ეკონომიური და სინთეზისათვის გამოიყენებოდეს სამამულო მარკის ნედლეული.

ბუნებრივი მინერალური სორბენტებიდან ყველაზე გავრცელებულია ალუმინის ჟანგი, პერმუტიტი, ცირკონიუმის ფოსფატი, ალუმოსილიკატები, კერძოდ, ცეოლითები, რომლებიც ხასიათდებიან კათიონების გაცვლის დიდი უნარით.

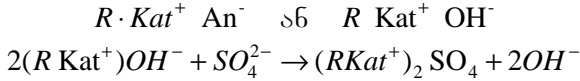
სინთეზური გზით მიღებული ორგანული იონგაცვლითი ნივთიერებები, იონგაცვლითი ფისები, აღმოჩენილ იქნა ინგლისელი მეცნიერის ადამსის და ხოლმსის მიერ 1935 წელს. ისინი წარმოადგენენ მაღალმოლეკულურ ორგანულ ნაერთებს დადებითი და უარყოფითი მუხტით, რომელიც იონური კავშირით დაკავშირებულია საწინააღმდეგო მუხტის მოძრავ იონთან. მათი მიღება ხდება ძირითადად სტიროლისა და დივინილბენზოლის პოლიმერიზაციით და პოლიკონდენსაციით. დივინილბენზოლის რაოდენობით განისაზღვრება იონიტის გაჯირჯეების უნარი.

იმის და მიხედვით, თუ რომელ მოძრავ გამცვლელ, ან ე.წ. იონოგენურ ჯგუფებს შეიცავს, იონიტები იყოფიან კათიონიტებად და ანიონიტებად.

კათიონიტი ეწოდება ისეთ იონიტს, რომლის მაღალმოლეკულურ კარკასზე ფიქსირებულია პოლივალენტური ანიონები, რომელთა მუხტები გაწონასწორებულია მოძრავი კათიონებით და აქვთ ელექტროლიტის ხსნარებთან კონტაქტის დროს ამ კათიონების გაცვლის უნარი. ზოგადად სქემატიურად ასე გამოიხატება:



ანიონიტი ეწოდება ისეთ იონიტს, რომლის მაღალმოლეკულურ კარკასზე ფიქსირებულია პოლივალენტური კათიონები, რომელთა მუხტები გაწონასწორებულია მოძრავი ანიონებით და აქვთ უნარი ელექტროლიტის ხსნარებთან კონტაქტის დროს გაცვალონ ეს ანიონები:



წყალში გაჯიჯვებისას წყლის მოლეკულა შეიძლება შევიდეს მარცვლის სტრუქტურაში და გამოიწვიოს ფუნქციონალური ჯგუფების დისოციაცია. იონოგენური ჯგუფების დისოციაციის ხარისხი გამოხატავს იონიტების მჟავურ ან ფუძე თვისებებს, რის მიხედვითაც არჩევენ:

1. ძლიერ მჟავა კათიონიტები (KY-1, KY-2), რომლებიც შეიცავენ ძლიერ დისოცირებულ მჟავურ ჯგუფებს. მაგალითად, სულფოჯგუფებს SO_3H . მათ შეუძლიათ აწარმოონ გაცვლა როგორც მჟავა, ისე ტუტე და ნეიტრალურ გარემოში.

2. სუსტი ტუტე კათიონიტები (KB-2, KB-4), რომლებიც შეიცავენ მცირედ დისოცირებულ მჟავურ ჯგუფებს. მაგალითად, კარბოქსილის, ფენოლის ჯგუფებს. გაცვლა ხდება როცა $pH > 7$.

3. ძლიერ ფუძე ანიონიტები, რომლებიც შეიცავენ პირიდინის ან მეორად ამონიუმის ფუძის აქტიურ ჯგუფებს. მათ შეუძლია გაცვლა აწარმოონ როგორც მჟავა, ისე ტუტე და ნეიტრალურ გარემოში.

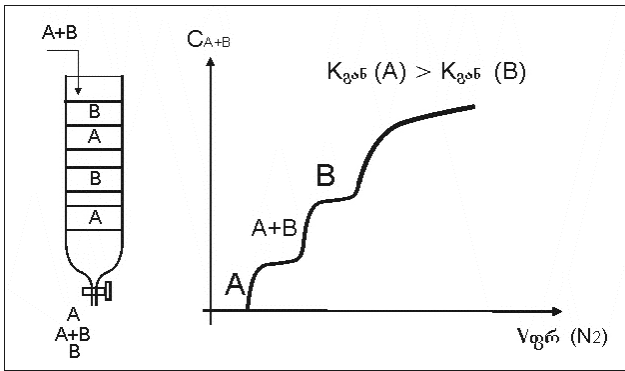
4. სუსტი ფუძე ანიონიტები, რომლებიც შეიცავენ პირველად, მეორად და მესამეულ ამინოჯგუფებს (AH-2Φ, AH-23 და სხვ.) მათ შეუძლია გაცვლა აწარმოონ $pH \leq 7$.

ის იონიტები, რომლებიც თავის სტრუქტურაში შეიცავენ მხოლოდ ერთნაირ იონოგენურ ჯგუფს, მონოფუნქციონალურს უწოდებენ. იონინეტი, რომლებიც შეიცავენ ერთდროულად სხვადასხვა იონოგენურ ჯგუფს, ეწოდება პოლიფუნქციონალური.

ცნობილია იონგაცვლის 3 ძირითადი ვარიანტი.

1. ფრონტალური მეთოდი, რომლის დროსაც A და B ნივთიერებების ნარევის ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში. მიღებულ ფილტრატს აგროვებენ გარკვეული ფრაქცი-

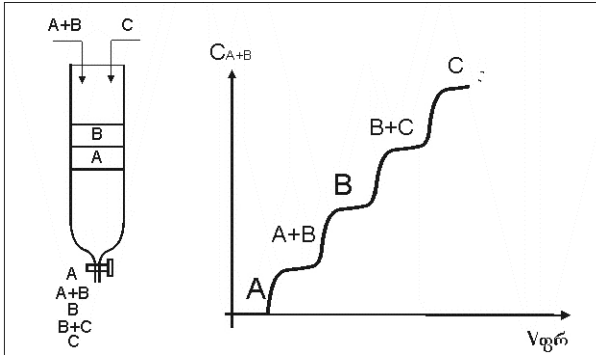
ების სახით (10მლ) და თითოეულ მათგანში საზღვრავენ A და B ნივთიერების რაოდენობას. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ ე.წ. სორბციის გამოსავალ მრუდებს კოორდინატებში კონცენტრაცია C – ფრაქციების რიცხვი, N ან მოცულობა V (ნახ. 72). როგორც ნახაზიდან ჩანს, ამ მეთოდით A და B ნივთიერებების ნაწილობრივი დაცილება ხდება, ვინაიდან მიიღება შერეული ფრაქცია A+B. ეს მეთოდი ძირითადად პრეპარატიული მიზნებისათვის გამოიყენება.



ნახ. 72. ფრონტალური მეთოდის გამოსავალი მრუდი

2. გამოძევებითი მეთოდი. ქრომატოგრაფიული სვეტის ზედა ნაწილში ატარებენ A+B ნივთიერებების ნარევის დებულობენ პირველად ქრომატოგრამას. შემდეგ სვეტში ატარებენ C ნივთიერებას ე.წ. გამოძევებლის ხსნარს, რომლის $K_{გან}(C) > K_{გან}(B) > K_{გან}(A)$ ე.ი. C ასრულებს დგუშის როლს.

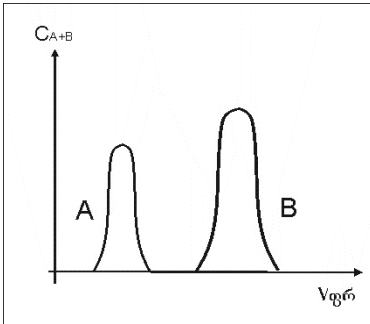
როგორც ნახ. 73-ზე ჩანს, არც ეს მეთოდი იძლევა A და B ნივთიერებების რაოდენობრივ დაცილების საშუალებას. ეს მეთოდიც გამოიყენება პრეპარატიული მიზნებისათვის.



ნახ. 73. გამოძეგვებითი მეთოდის გამოსავალი მრუდი

3. ელუენტური ქრომატოგრაფია. ამ მეთოდით მუშაობის დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში ატარებენ A და B დასაცილებელი ნივთიერებების ნარევის. შემდეგ სვეტში ატარებენ ჩამრეცხავ ნივთიერების (ელუენტს) C ხსნარს იმ პირობით, რომ

$$K_{გან}(B) > K_{გან}(A) > K_{გან}(C)$$

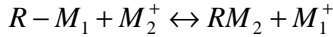


ნახ. 74. ელუენტური მეთოდის გამოსავალი მრუდი

ამ პროცესს ელუირება ეწოდება. ფრაქციებს აგროვებენ გარკვეული რაოდენობით (10მლ) და მათში საზღვრავენ A და B ნივთიერების რაოდენობას. მიღებული მონაცემების მიხედვით აგებენ A და B ნივთიერებების ელუირების მრუდებს (ნახ. 74). როგორც ნახაზზე ჩანს, ამ მეთოდით ხდება A და B ნივთიერებების სრული რაოდენობრივი დაცილება.

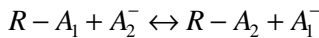
ამიტომ ეს მეთოდი გამოიყენება ანალიზურ ქიმიაში.

როდესაც იონიტები მოგვეყავს შეხებაში ელექტროლიტის ხსნართან ხდება სათანადო იონების გაცვლა მანამ, სანამ არ დამყარდება წონასწორობა, რომელიც ექვემდებარება მოქმედ მასათა კანონს და შეიძლება დავახასიათოთ წონასწორობის მუდმივით:



$$K_{\text{წონ.}} = \frac{[RM_2][M_1^+]}{[R - M_1][M_2^+]} \quad \text{კათიონური მიმოცვლა}$$

ანიონური მიმოცვლა მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



$$K_{\text{წონ.}} = \frac{[R - A_2] \cdot [A_1^-]}{[R - A_1] \cdot [A_2^-]}$$

რაც მეტია $K_{\text{წონ.}}$, მით უფრო ინტენსიურად მიდის იონგაცვლა ე.ი. მით მაღალია იონგაცვლის სელექტიურობა. იონგაცვლა ხდება ექვივალენტურად და წარმოადგენს შექცევად პროცესს, რომელიც ირღვევა მაშინ, როდესაც იონგაცვლასთან ერთად მიმდინარეობს სხვა ქიმიური პროცესებიც. მაგალითად, ჟანგვა-აღდგენის, კომპლექსწარმოქმნის, მოლეკულების ფიზიკური სორბციის პროცესები და სხვა.

სორბციის ეფექტურობა, გარდა წონასწორული მუდმივისა, განისაზღვრება ორი ძირითადი პარამეტრით:

1. განაწილების კოეფიციენტით $K_{\text{გან.}}$, რომელიც ტოლია:

$$K_{\text{გან.}} = \frac{C_{\text{უძრ. ფაზ.}}}{C_{\text{მოძრ. ფაზ.}}}$$

სადაც $C_{\text{უძრ. ფაზ.}}$ არის სორბატის წონასწორული კონცენტრაცია უძრავ ფაზაში (სორბენტის ფაზაში); $C_{\text{მოძრ. ფაზ.}}$ არის სორბატის წონასწორული კონცენტრაცია მოძრავ ფაზაში.

2. სორბციის სელექტურობის კოეფიციენტი $K_{\text{სელ.}}$

$$K_{\text{სელ.}} = \frac{K_{\text{გან(1)}}}{K_{\text{გან(2)}}} \quad K_{\text{გან(1)}} > K_{\text{გან(2)}} \text{ ე.ი. } K_{\text{სელ.}} \geq 1.$$

ე.ი. რაც უფრო მეტია $K_{\text{სელ.}}$ -ს სიდიდე, მით უფრო ეფექტურია (1) და (2) ნივთიერებათა დაცილება.

დინამიკურ პირობებში დასაცვილებელი A და B ნივთიერების სორბენტის ფაზაში გადაადგილების სინქარეები ამ ნივთიერებების განაწილების კოეფიციენტების უკუპროპორციულია:

$$V_A = f\left(\frac{1}{K_{\text{გან(1)}}}\right) \quad V_B = f\left(\frac{1}{K_{\text{გან(2)}}}\right)$$

რაც მეტია $K_{\text{გან}}$, მით უფრო ნაკლები სინქარით გადაადგილდებიან სორბენტის ფაზაში, მოხდება ნივთიერების დაცილება.

გარდა ამისა, იონიტის აქტივობა ხასიათდება იონგაცვლითი ტევადობით, რომელიც განისაზღვრება ფიქსირებული იონური ჯგუფების რიცხვით, რომელსაც შეიცავს 1 გრ ან 1 მლ მშრალი კათიონიტი H^+ – ფორმაში და 1 გრ ან 1 მლ მშრალი ანიონიტი OH^- – ფორმაში. მისი განზომილებაა მგ-ექვ/გრ ან მგ-ექვ/მლ.

ტევადობის გამომანგარიშება შეიძლება როგორც სტატიკურ, ისე დინამიკურ პირობებში პროცესის ჩატარებით. სტატიკური გაცვლითი ტევადობა განისაზღვრება გარკვეული წონის იონიტის გარკვეული მოცულობის და კონცენტრაციის ხსნარის შენჯღრევით. წონასწორობის დამყარების შემდეგ განსაზღვრავენ ხსნარში დარჩენილი იონების რაოდენობას და სხვაობით ანგარიშობენ სორბირებული იონების კონცენტრაციას:

$$C_{\text{სორბ}} = C_0 - C_{\text{დარჩ}} \text{ და } ს_{\text{გ.ტ}} = \frac{C_{\text{სორბ.}}}{G \cdot E} \text{ მგ-ექვ/გრ.}$$

სადაც $C_{\text{სორბ}}$ – სორბირებული იონების კონცენტრაციაა, მგ.

G – იონიტის წონა, გრ.

E – მოცემული იონის ქიმიური ექვივალენტი.

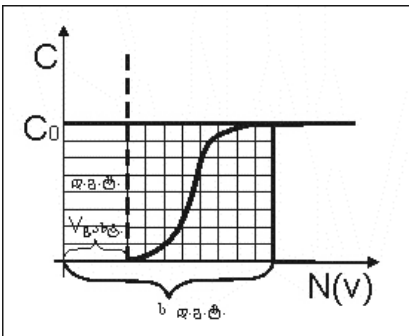
თუ მოცემულია ორი იონის ს.გ.ტ-ის მნიშვნელობები და $s.გ.ტ_1 > s.გ.ტ_2$, მაშინ შეგვიძლია განვსაზღვროთ დაცილების ეფექტურობა

$$s.გ.ტ_1 - s.გ.ტ_2 = F$$

სადაც F არის დაცილების ფაქტორი, რაც მეტია F-ის მნიშვნელობა, მით მეტია იონების დაცილების ეფექტურობა.

დინამიკური გაცვლითი ტევალობა განისაზღვრება სორბციის გამოსავალი მრუდების საშუალებით, რომელიც მიიღება დინამიკურ პირობებში ქრომატოგრაფიულ სვეტში მოთავსებულ სორბენტის გარკვეულ რაოდენობაში ხსნარის გატარებისას, რომელიც შეიცავს საკვლევ იონს ცნობილი კონცენტრაციით.

სვეტიდან გამომავალ ხსნარებს აგროვებენ ფრაქციებად 10 მლ რაოდენობით, რომელშიც საზღვრავენ სორბირებული იონის რაოდენობას. ხსნარის გატარება ხდება სორბენტის სრულ გაჯერებამდე საკვლევი იონებით, ანუ სანამ გამომავალ ხსნარში იონების კონცენტრაცია არ გაუტოლდება საწყის ხსნარში იონების კონცენტრაციას.



ნახ. 75. სორბციის გამოსავალი მრუდი

ამ მონაცემების მიხედვით აგებენ სორბციის გამოსავალ მრუდს კოორდინატებში C – სორბირებული იონების კონცენტრაცია გამომავალ ფილტრატის ფრაქციებში მგ/10მლ, V – ფილტრატის მოცულობა, მლ ან N – ფილტრატის ნომერი. ასე ვლებულობთ დინამიკურ გაცვლით ტევალობას სა-

კვლევი იონის ხსნარში გახტომამდე ($V_{\text{გახტ}}$) და სრულ დინამიკურ ტევადობას სდგტ (ნახ. 75).

დ.გ.ტ. იანგარიშება ფორმულით:

$$\text{დ.გ.ტ.} = \frac{V_{\text{გახტ}} \cdot T}{G \cdot E} \text{ მგ.ქქვ/გ}$$

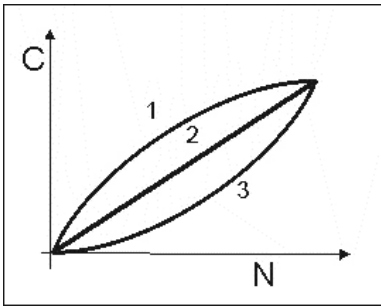
სადაც $V_{\text{გახტ}}$. არის გახტომამდე ხსნარის მოცულობა, მლ.

T – გატარებული ხსნარების ტიტრი, მგ/მლ

G – იონიტის წონა

E – ქიმიური ექვივალენტი

შეიძლება იონიტის წონა G-ს მაგივრად ავიღოთ იონიტის მოცულობა მლ-ში.



ნახ. 76. გაცვლის იზოთერმა

სორბციის გამოსავალი მრუდების ფორმა დამოკიდებულია გაცვლის იზოთერმის ტიპზე (ნახ. 76). არსებობს სამი სახის იზოთერმა: ამოზნექილი (1), სწორხაზოვანი (2), ჩაზნექილი (3), თუ მშთანთქმელ იონებს აქვს დიდი მსგავსება იონიტთან, ვიდრე იონიტის იონებს, წარ-

მოიქმნება ამოზნექილი იზოთერმა. თუ მშთანთქმელი იონები უკავშირდებიან იონიტს ნაკლებად მტკიცედ, წარმოიქმნება ჩაზნექილი იზოთერმა. თუ ორივე იონებს აქვს ერთნაირი მსგავსება, მაშინ იზოთერმას აქვს სწორხაზოვანი ფორმა.

დინამიკური გაცვლითი ტევადობა არ წარმოადგენს ზუსტად განსაზღვრულ სიდიდეს. იგი დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე:

1) ხსნარის გატარების სიჩქარეზე. რაც უფრო მცირეა გატარების სიჩქარე, მით მეტია დინამიკური გაცვლითი ტევადობა, მაგრამ უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ძალიან მცირე სიჩქარისას შეიძლება ჰქონდეს ადგილი მარცვლებს შორის თავისუფალ სივრცეში დიფუზიას, რომელიც იწვევს სორბციის გამოსავალი მრუდების ფრონტის გადარეცხვას.

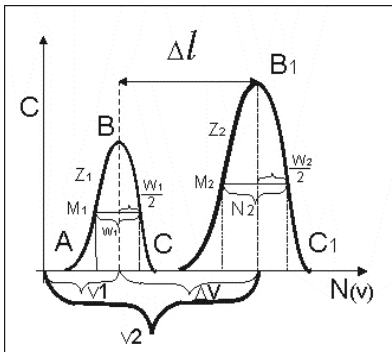
2) დიდი მნიშვნელობა აქვს დიფუნდირებული იონების მუხტს, რაც უფრო მეტია მუხტი, მით ნაკლებია დიფუზიის კოეფიციენტი.

3) არანაკლები მნიშვნელობა აქვს ხსნარის კონცენტრაციას და pH-ს, რომლის გაზრდით დინამიკური გაცვლითი ტევადობა მცირდება.

4. დიდი მნიშვნელობა აქვს სვეტის გეომეტრულ ზომებს. გარკვეული ფენის სისქისას გაცვლითი ტევადობა იზრდება სვეტის სიმაღლის გაზრდით.

5) იონიტის მარცვლის ზომებს. მისი გაზრდით იონიტის ფაზაში დიფუზია გაძნელებულია. მცირე ზომისას ადგილი აქვს ჩაჭედვას, ხსნარის გატარება გაძნელებულია.

იონთა ქიმიური გაცვლა მიმდინარეობს, როგორც წესი, სწრაფად. პროცესის სიჩქარე ლიმიტირებულია მარცვლის გარე ან შიგა დიფუზიით, ან ორივე სტადიით ერთად.



ნახ. 77. ელუირების გამოსავალი მრუდი

გაყოფის ეფექტურობა იანგარიშება ელუირების გამოსავალი მრუდების საშუალებით. იგი მიიღება ექსპერიმენტალურად ელუენტის ხსნარის გატარებისას სვეტში, რომელშიც წინასწარ სორბირებულია

გასაყოფი იონები. გამომავალ ხსნარებს იღებენ ფრაქცი-
 ებად 10 მლ რაოდენობით და მასში საზღვრავენ საკვლევო
 იონების რაოდენობას. ამ მონაცემების მიხედვით აგებენ
 ელუირების გამოსავალ მრუდებს კოორდინატებში, C
 სორბირებული იონების რაოდენობა 10 მლ ელუენტში. V –
 ელუენტის მოცულობა, მლ ან N – ფრაქციების ნომერი
 (ნახ. 77).

A, B და A', B' მონაკვეთებს ეწოდება ელუირების წინა
 ფრონტი, ხოლო B, C და B', C' – უკანა ფრონტი. A, C და
 A', C' წერტილებში კონცენტრაცია M₁ და M₂ იონებისა
 უდრის 0, ხოლო B და B' წერტილებში მაქსიმალურია, W₁
 და W₂ არის M₁ და M₂ იონების გამოსავალი მრუდების
 ფრონტის სიგანე. $\frac{W_1}{2}$ და $\frac{W_2}{2}$ მწვერვალის ნახევარი სიგანე,
 გამოსავალ მრუდების პიკებს შორის მანძილია Δl.

მიღებული მონაცემების მიხედვით ანგარიშობენ
 გაყოფის კრიტერიუმს:

$$K = \frac{\Delta V}{\Delta W_1 + \Delta W_2} \quad \text{ან} \quad K = \frac{\Delta l}{\frac{\Delta W_1}{2} + \frac{\Delta W_2}{2}}$$

რაც მეტია K, მით მეტია გაყოფის ეფექტურობა.

იონგაცვლით ფისებმა დიდი გამოყენება ჰპოვა ანალი-
 ზურ ქიმიაში ელემენტთა დაცილებისა და კონცენტრი-
 რებისათვის. იონთა დაცილების ხერხები შეიძლება დავეყოთ:

1. იონგაცვლითი მეთოდი
2. იონგაცვლით-ქრომატოგრაფული მეთოდი.

პირველ მეთოდს მიეკუთვნება სხვადასხვა ნიშნის მუხ-
 ტების ან ზომის მქონე იონების დაცილება. ამ ჯგუფს
 ეკუთვნის ე.წ. იონური საცრების მეთოდი, რაც გამოიხატება
 იმაში, რომ იონიტის შემცველ სვეტში ხსნარის გატა-
 რებისას იგი შთანთქავს მხოლოდ მცირე რაოდენობის მქონე

იონებს, დიდი რადიუსის მქონე იონები კი გავა ფილტრატში ე.ი. იონიტი ასრულებს საცრის როლს.

იონგაცვლით-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებისას იონიტზე სორბირებული იონების დაცილება ხდება ფრაქციული გამორეცხვით სხვადასხვა კონცენტრაციის და pH-ის მქონე ხსნარებით (ელუენტებით).

ელუენტებად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსნაერთები. აქ შეიძლება გვექონდეს ორი შემთხვევა:

1. როდესაც რეაგენტი ადსორბირებულ იონებთან იძლევა სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსნაერთებს. ამ შემთხვევაში იონების გამორეცხვა იონიტიდან პირდაპირპროპორციულია წარმოქმნილი კომპლექსის მდგრადობის. მაგალითად, ნიკელის და კობალტის დაცილება.

2. როდესაც კომპლექსწარმოქმნილი რეაგენტი არ იძლევა ყველა ადსორბირებულ იონებთან კომპლექსნაერთებს. ამ შემთხვევაში მდგრადი კომპლექსნაერთის დაცილება ხდება იმ იონებისაგან, რომლებიც არ იძლევიან კომპლექსნაერთებს. იონგაცვლითი ფისები აგრეთვე ფართოდ გამოიყენება ელემენტთა მიკრორაოდენობის კონცენტრირებისათვის.

კონცენტრირების მეთოდები შეიძლება გავეყოთ ორ ჯგუფად: პირველ ჯგუფს ეკუთვნის მეთოდი, რომლის დროსაც დიდი მოცულობის საკვლევი ხსნარი იფილტრება სვეტში, რომელშიც მოთავსებულია სათანადო იონიტი. ამ იონიტიდან საჭირო იონის ამოწმობა ხდება შესაბამისი ხსნარის მინიმალური მოცულობით. ეს მეთოდი შესაძლებლობას იძლევა განვსაზღვროთ ნივთიერების ის რაოდენობა, რაც კონცენტრირების გარეშე ამ ელემენტის აღმოსაჩენი რეაქტივით შეუძლებელია.

კონცენტრირების მეორე ჯგუფს ეკუთვნის ე.წ. მოძრავი ნაწილაკთა მეთოდი. ეს მეთოდიც დინამიკურია და პირველი

მეთოდისაგან განსხვავდება იმით, რომ ამ შემთხვევაში უძრავ საკვლევ ხსნარში ხდება სათანადო იონიტის 0,25-0,2 მმ ზომის მქონე ნაწილაკების ჩაძირვა, რომლის დროსაც ხდება საკვლევ ხსნარში მყოფი იონების ადსორბცია, რის შემდეგ სორბირებული იონების ამოწმობა შესაბამისი ხსნარის მინიმალური რაოდენობით და მიღებულ კონცენტრატში საკვლევ იონების განსაზღვრა. ამ მეთოდით კონცენტრირება ხდება სპეციალური ხელსაწყო კონცენტრატორის საშუალებით.

ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი მეთოდების გამოყენების წინ საჭიროა იონიტების დამუშავება.

კათიონიტის დამუშავება

კათიონიტს 24 საათის განმავლობაში ათავსებენ გამოსხივებულ წყალში, სადაც ხდება მისი გაჯირჯევა, რის შემდეგ გადააქვთ სვეტში და ამუშავებენ 5%-ნი NaOH-ის ხსნარით შეფერილი ხსნადი ორგანული ნივთიერებების და რკინის მოსაცილებლად. შემდეგ ჩარეცხავენ რამდენჯერმე გამოსხივებული წყლით და ამუშავებენ 5% HCl-ის ხსნარით, რომელსაც იგი გადაყავს H^+ -ფორმაში. რეცხავენ გამოსხივებული წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე.

ანიონიტის დამუშავება

გაჯირჯევის შემდეგ ანიონიტს ათავსებენ სვეტში და ამუშავებენ 5%-ნი HCl-ის ხსნარით რკინის და ორგანული ნივთიერების მოსაცილებლად. შემდეგ რეცხავენ გამოსხივებული წყლით და ამუშავებენ 5%-ნი NaOH-ის ხსნარით, რომელსაც იგი გადაყავს OH^- -ფორმაში. რეცხავენ გამოსხივებული წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე, რის შემდეგ იგი უკვე მზად არის სამუშაოს ჩასატარებლად.

თხევადი ქრომატოგრაფია

თხევადი ქრომატოგრაფია იყოფა ორ ჯგუფად: თხევად-აღსორბციული და თხევად-თხევადი. თხევად-აღსორბციულია, როცა ნარევი და ნივთიერება, რომლის საშუალებით ხდება გადაადგილება, არის თხევად მდგომარეობაში, სვეტში კი მყარი აღსორბენტი, რომელზედაც ხდება გაყოფა.

თხევად-თხევადია როდესაც ორივე არის თხევად მდგომარეობაში, ხოლო სვეტში არის სითხე ვარიანტში – მყარი დაფენილი სითხით, რომელიც დუღს მაღალ ტემპერატურაზე. ხსნარსა და აღსორბენტს შორის წონასწორობა ექვემდებარება ლენგმიურის აღსორბციის იზოთერმის განტოლებას. განზავებული ხსნარებისათვის იზოთერმა სწორხაზოვანია.

აღსორბენტის სელექტიურობა დამოკიდებულია აღსორბენტსა და აღსორბირებულ ნივთიერებას შორის ურთიერთქმედების ძალების ბუნებაზე. ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა დამოკიდებულია დიფუზიაზე, მასის გადაცემაზე ორივე ფაზებში და განისაზღვრება ექვივალენტური თეორიული თეფშების სიდიდით H . ექვივალენტური თეორიული თეფშების სიდიდის დამოკიდებულება მოძრავი ფაზის ხაზოვან სიჩქარესთან (u) გამოსახება ფორმულით:

$$H = 2R_r(1-R_r) Ut_s, \text{ ამასთან} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

სადაც t_m არის ნივთიერების მოლეკულების საშუალო დრო დესორბციასა და ხელმეორედ სორბციას შორის, როდესაც იგი მოძრაობს U სიჩქარით.

t_s არის საშუალო დრო მოლეკულების უძრავ ფაზაში ყოფნისას.

(1) განტოლება გვიჩვენებს, რომ მოძრავი ფაზის ხაზოვანი სინქარის გაზრდით H იზრდება, სათანადოდ სვეტის ეფექტურობა მცირდება.

უძრავ ფაზაში მოლეკულების არსებობის დრო t_s დამოკიდებულია ფორების დიამეტრზე d და დიფუზიის კოეფიციენტზე D , რომელიც გამოისახება ვაინშტეინის განტოლებით:

$$d^2 = 2Dt_s$$

თუ ჩავსვამთ (1) განტოლებაში, მივიღებთ

$$H = \frac{Rr(1-Rr)ud^2}{D}$$

რაც მეტია d , მით მეტია H და ნაკლებია სვეტის ეფექტურობა.

თანამედროვე ქრომატოგრაფიაში ფართოდ გამოიყენება ზედაპირულად-ფოროვანი ადსორბენტები, ეს არის სვერიული ფოროვანი მასალები, რომლის ზედაპირზე დაფენილია მაღალ ფოროვანი (-1მმ) ადსორბენტის თხელი ფენა. მას არა აქვს ღრმა ფორები, რაც იწვევს H -ის შემცირებას და სათანადოდ სვეტის ეფექტურობის გაზრდას.

ზედაპირულად ფოროვანი ადსორბენტების მინის ბურთულები იფარება სილიკაგელით, ალუმინის ჟანგით, ან რომელიმე პოლიმერით. დიდი ყურადღება ექცევა მოძრავ ფაზას-გამხსნელს, რომელშიც კარგად უნდა იხსნებოდეს საანალიზო ნივთიერების ყველა კომპონენტი, ახასიათებდეს ქიმიური ინერტიულობა გახსნილი ნივთიერების, ადსორბენტის და ჰაერის ჟანგბადის მიმართ, არ შეიცავდეს მინარევებს და იყოს ხელმისაწვდომი.

თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი

თხევად-ადსორბციულ ქრომატოგრაფიაში მსგავსად გაზ-ადსორბციული ქრომატოგრაფიისა ნივთიერების იდენ-

ტიფიკაცია ხდება შეკავების მახასიათებლების მიხედვით, ხოლო რაოდენობრივი ანალიზი დამოკიდებულია ქრომატოგრაფიის პიკის სიმაღლის, ან ფართის გაზომვაზე. გარდა ამისა, გამოიყენებენ ქრომატოგრაფიული სვეტიდან გამოძავალი ფრაქციების ანალიზს სხვადასხვა ქიმიური ან ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით.

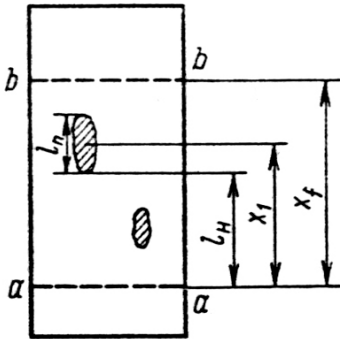
თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში უძრავი ფაზა თხელი ფენის სახით დაფენილია მინის, ლითონის ან პლასტმასის ფირფიტაზე. ფირფიტის ნაპირიდან 2-3 სმ დაშორებით სასტარტო ხაზზე ათავსებენ საანალიზო ხსნარს და ფირფიტას ჩაძირავენ გამხსნელში, რომელიც მოქმედებს როგორც თხევადი ადსორბციული ქრომატოგრაფიის მოძრავი ფაზა.

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში სორბციული პროცესის მახასიათებლად შემოღებულია სიდიდე მოძრაობის უნარი (ძვრადობა) R_f , რომელიც განისაზღვრება ექსპერიმენტალურად განტოლებით:

$$R_f = \frac{x_1}{x_2}$$

სადაც x_1 არის მანძილი სასტარტო ხაზიდან ზონის ცენტრამდე (ნახ. 78) x_2 - იმავე დროის განმავლობაში გამხსნელის მიერ გავლილი მანძილი ცდის ბოლომდე. x_1 არ შეიძლება იყოს მეტი x_2 -ზე, ამიტომ R_f მდებარეობს 0-დან 1-მდე საზღვრებში. სხვადასხვა ნივთიერებისათვის x -ის მნიშვნელობა სხვადასხვაა და R_f -იც იქნება სხვადასხვა. ამიტომ R_f შეიძლება ჩაითვალოს სისტემის სორბციულ მახასიათებლად, რომელიც მოცემული ცდის პირობებში მუდმივი სიდიდეა.



ნახ. 78. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის სქემა

R_f -ის სიდიდეზე გავლენას ახდენს სორბენტის ხარისხი და აქტიუობა, მისი სინოტივე, ფენის სისქე, გამხსნელის ხარისხი და სხვ. მოცემული ნივთიერების ძვრადობა შეიძლება შევადაროთ ცნობილი ნივთიერების (სტანდარტის) ძვრადობას, მაშინ

$$R_{f,omH} = \frac{R_{f,x}}{R_{f,cm}}$$

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში თეორიული თევშების რიცხვი n გამოთვლება ფარდობით:

$$n = 16 \left(\frac{L_H}{L_{II}} \right)^2$$

სადაც L_H არის მანძილი მოცემული ნივთიერების სასტარტო საზიდან ამ ნაერთების წარმოქმნილი ლაქის ქვედა ზღვრამდე.

L_{II} - მანძილი ლაქის ქვედა და ზედა საზღვრამდე. (ნახ. 78).

მაშინ ექვივალენტური თეორიული თევშების სიმაღლე H იქნება ტოლი;

$$H = \frac{L_H}{n} = \frac{L_n^2}{16L_H}$$

თხელ ფენაში გაყოფის კოეფიციენტის K_f კავშირი თეორიული თევშების რიცხვთან და ძვრადობებთან R_f , გამოისახება ფორმულით:

$$K_f = \frac{R_{f,x_1} - R_{f,x_2}}{\sqrt{R_{f,x_1}} - \sqrt{R_{f,x_2}}} \sqrt{n}$$

სადაც R_{f,x_1} და R_{f,x_2} არის გასაყოფი ნარევის ორი მეზობელი კომპონენტის ძვრადობები.

K_f – გაყოფის კოეფიციენტი თხელ ფენაში, რომელიც ახასიათებს ნარევის ორი მეზობელი კომპონენტის გაყოფის ხარისხს.

$$\text{თუ } R_{f,x_1} = R_{f,x_2}, \text{ მაშინ } K_f = 0$$

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში სორბენტად გამოყენებულია სილიკაგელი, ალუმინის ქანგი, კრახმალი, ცელულოზა და სხვა მადალი ადსორბციული თვისებების მქონე ნივთიერებები. გამსხნელის შერჩევა დამოკიდებულია სორბენტის ბუნებაზე და საანალიზო ნივთიერების თვისებებზე. ხშირ შემთხვევაში გამოიყენებენ ორი ან სამ გამსხნელის ნარევეს.

თვისებები და რაოდენობითი ანალიზი

ყველაზე ადვილია იდენტიფიკაცია, თუ ქრომატოგრაფიაზე განსასაზღვრავი ნივთიერების ლაქას აქვს დამახასიათებელი შეფერილობა, ან იგი იძლევა შეფერვას სპეციფიკური რეაგენტების გამოყენებისას. უმეტეს შემთხვევაში თვისებითი ანალიზის ჩასატარებლად აწარმოებენ ფირფიტის სინჯის გამორეცხვას და იდენტიფიკაციას სათანადო ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებით. საიმედო შედეგს იძლევა ე.წ. მოწმის მეთოდი. თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში მნიშვნელოვან მგრძობიარე მახასიათებელს წარმოადგენს R_f . სასტარტო ხაზზე საანალიზო ნიმუშთან ერთად ათავსებენ ინდივიდუალურ ნივთიერებას, რომელიც შეესაბამება სათანადო ნარევის კომპონენტებს. სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა ყველა ნივთიერებებზე იქნება ერთნაირი. ამიტომ R_f -ის დამთხვევა მოწმესთან შეიძლება გამოყენებული იქნეს იდენტიფიკაციისათვის. თუ R_f

არ დაემთხვევა, ეს ნიშნავს, რომ სინჯში ნივთიერება არ არსებობს.

რაოდენობრივ განსაზღვრას აწარმოებენ უშუალოდ ფირფიტაზე, ან მისი ფირფიტიდან მოცილების შემდეგ. უშუალოდ ფირფიტაზე განსაზღვრისას ზომავენ ლაქის ფართს პლანიმეტრით ან მილიმეტრიანი კალკის საშუალებით და წინასწარ აგებული მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ნივთიერების შემცველობას.

კარგ შედეგს იძლევა ფირფიტის სპექტროფოტომეტრირება სპეციალური ხელსაწყოების დენსიტომეტრის ან ფლუორომეტრის გამოყენებით. შედეგზე დიდ გავლენას ახდენს ლაქის ხასიათი და ინტენსივობა, ლაქის ფენის სისქე. ამიტომ ყველა განსაზღვრები უნდა ჩატარდეს ერთნაირ პირობებში.

ნივთიერების ფირფიტიდან მოცილების ორი მეთოდი არსებობს:

1) ნივთიერების გამორეცხვა გამსხნელის საშუალებით, სითხის შეგროვება ფრაქციებად და მასში ნივთიერების შემცველობის განსაზღვრა ამა თუ იმ ანალიზური მეთოდით.

2) უმეტეს შემთხვევაში ნივთიერების სორბენტიდან გამოყოფას აწარმოებენ მას შემდეგ, რაც ლაქის შეღებვის ან წარმოქმნილი ფლუორესცენციით განსაზღვრავენ მის ფართს. სორბენტიდან ნივთიერების ექსტრაქციას აწარმოებენ სპეციალური გამსხნელით, ან ცენტრიფუგირებით, რის შემდეგ აწარმოებენ მის ანალიზს.

ამრიგად, თხელფენოვან ქრომატოგრაფიაში რაოდენობრივი განსაზღვრა შესაძლებელია სხვადასხვა საშუალებით, რაც დამოკიდებულია ექსპერიმენტის კონკრეტულ პირობებზე, მიზანზე და ლაბორატორიის ტექნიკურ შესაძლებლობაზე.

ქაღალდის ქრომატოგრაფია

ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში სვეტის როლს ასრულებს ფილტრის ქაღალდი, ამიტომ მიიღო მეთოდმა დასახელება ქაღალდის ქრომატოგრაფია. იგი ბევრ რამეში გავს თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას. ქაღალდის ქრომატოგრაფიაში, მსგავსად თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიისა, მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს R_f (ძვრადობა) რომელიც ტოლია:

$$R_f = \frac{x}{x_1}$$

სადაც x არის კომპონენტის ზონის გადანაცვლება, x_1 გამსხნელის ფრონტის გადანაცვლება.

ცდის დასაწყისში სასტარტო ხაზზე ათავსებენ ნიმუშს, რის შემდეგ მასზე მოქმედებენ გამსხნელის მოძრავი ფაზით. თუ კომპონენტები შეფერილია ქრომატოგრამაზე წარმოიქმნა შეფერილი ლაქები. პირველი კომპონენტის

$$R_{f,1} = \frac{x_1}{x_f}, \text{ მეორე კომპონენტისათვის } R_{f,2} = \frac{x_2}{x_f}$$

იდეალურ შემთხვევაში კოეფიციენტი R_f განისაზღვრება მარტო ნივთიერების ბუნებით, ქაღალდის პარამეტრებით და გამსხნელის ბუნებით, მაგრამ არ არის დამოკიდებული ნივთიერების კონცენტრაციაზე. პრაქტიკულად კი აღმოჩნდა, რომ R_f დამოკიდებული არმოჩნდა ამ ფაქტორებზე და ექსპერიმენტის ტექნიკაზე. თუ ცდას ჩავატარებთ მკაცრად ფიქსირებულ სტანდარტულ პირობებში, კოეფიციენტი რჩება მუდმივი და შესაძლებელია გამოყენებული იქნეს ნივთიერების იდენტიფიკაციისათვის.

ქრომატოგრაფიული ქაღალდი უნდა იყოს სუფთა, ნეიტრალური და ინდიფერტული ხსნარის კომპონენტების და მოძრავი გამსხნელის მიმართ, ერთგვაროვანი, გარკვეული სიმკვრივის. მნიშვნელოვანია აგრეთვე ქაღალდში ცე-

ღულოზის მოლეკულების სტრუქტურა, გაჯირჯევა და სხვ., რომლებიც მოქმედებენ გამხსნელის მოძრაობის სინქარეზე და პროცესის მახასიათებლებზე.

წყლის ორთქლის ატმოსფეროში ქაღალდი შთანთქავს გარკვეული რაოდენობის სინესტეს (მთელი მასის 20-25%). ამიტომ, როდესაც უძრავ თხევად ფაზად არის წყალი, ქაღალდის დამატებითი დასველება არ არის საჭირო.

შერჩეულ გამხსნელებში სინჯის კომპონენტებს უნდა ჰქონდეს სხვადასხვა ხსნადობა, წინააღმდეგ შემთხვევაში გაყოფა არ მოხდება. გამხსნელში, რომელიც წარმოადგენს მოძრავ ფაზას, თითოეული კომპონენტის ხსნადობა უნდა იყოს ნაკლები, ვიდრე უძრავი ფაზის გამხსნელში, ამავდროს არ უნდა იყოს მნიშვნელოვანი სიდიდე. ეს აიხსნება იმით, რომ, თუ ნივთიერების ხსნადობა იქნება დიდი, იგი გადაადგილდება გამხსნელის ფრონტთან ერთად. თუ ხსნადობა იქნება ძალიან მცირე, ნივთიერება დარჩება საწყის ხაზზე.

წყალში ხსნადი ნივთიერებებისათვის მოძრავ ფაზად იყენებენ ორგანულ გამხსნელებს, უძრავ ფაზად წყალს. თუ ნივთიერება იხსნება ორგანულ გამხსნელში, წყალი გამოიყენება მოძრავ ფაზად და ორგანული გამხსნელი უძრავ ფაზად. ამ მეთოდს ეწოდება შემობრუნებული ფაზები.

გამხსნელები უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს: მოძრავი და უძრავი ფაზების გამხსნელი უნდა იყოს ურთიერთშეუპრევადი, ქრომატოგრაფიის პროცესში გამხსნელი არ უნდა იცვლებოდეს, ქაღალდიდან გამხსნელის მოცილება უნდა იყოს ადვილი, ინდიფერენტული და ადამიანისთვის უვნებელი.

ინდივიდუალური გამხსნელები ქრომატოგრაფიაში გამოიყენება იშვიათად. უმთავრესად იყენებენ ნივთიერებების ნარეუს. მაგალითად, ბუთილის და ამილის სპირტი ბუთილის ან ეთილის სპირტთან, ფენოლის ნაჯერი წყალ-

ხსნარი და სხვ., რაც საშუალებას იძლევა თანაბრად შეეცვალოს R_f , რაც ქმნის გაყოფისათვის ხელსაყრელ პირობებს.

ტექნიკაში გამოყენებულია ქაღალდის ქრომატოგრაფიის სახეები: ერთჯერადი, ორჯერადი, წრიული და ელექტროფორეზული. ორჯერადი ქრომატოგრაფიის მისაღებად ქრომატოგრაფირებას აწარმოებენ ორჯერ ორი ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულებით. სინჯის ერთი გამხსნელით დამუშავების შემდეგ ქრომატოგრაფიას შემოაბრუნებენ 90° -ით და აწარმოებენ ხელმეორედ ქრომატოგრაფირებას სხვა გამხსნელის გამოყენებით. ეს იძლევა კომპონენტების უფრო მკაფიოდ დაცილების შესაძლებლობას.

კარგ შედეგს იძლევა ქრომატოგრაფიის შერწყმა ელექტროფორეზთან, ანუ ელექტროფორეზული ქრომატოგრაფია ქაღალდზე. ელექტროფორეზული ველი შეიძლება გამოყენებული იქნას ქრომატოგრაფიასთან ერთად, ან ჩატარდეს მიმდევრობით, ჯერ ჩატარდეს ელექტროფორეზი და შემდეგ ქრომატოგრაფია.

თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი

სინჯის თვისობრივი შედგენილობა, მსგავსად თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიისა, შეიძლება დადგინდეს ცალკეული ლაქების შეფერილობის, ან თითოეული კომპონენტის R_f -ის რიცხვითი მნიშვნელობით.

რაოდენობრივი განსაზრვრა სრულდება ან ქრომატოგრაფიული მახასიათებლების (ქრომატოგრაფიაზე ლაქის ფართი და მისი ინტენსიურობა), ან გამორეცხვის საშუალებით. ხშირ შემთხვევაში ქრომატოგრაფიას ჭრიან ცალკეულ ნაწილებად ლაქების რიცხვის მიხედვით. თითოეულ ლაქას ამუშავებენ სათანადო ექსტრაგენტით და რაოდენ-

ნობას საზრვრავენ შესაფერისი მეთოდით: ფოტომეტრული, პოლაროგრაფიული და სხვ.

ნივთიერების შემცველობა შეიძლება განისაზრვროს სკალის მეთოდით. ქრომატოგრამაზე ღებულობენ უცნობი კონცენტრაციის ხსნარის და რამოდენიმე სტანდარტული ხსნარის ღაქებს. უცნობი ხსნარის კონცენტრაციას პოულლობენ მათი ღაქის ფართობის და ინტენსივობის შეღარებით.

უფრო ზუსტია მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება კორდინატებში S-IgC, საღაც S არის ღაქის ფართი, C-კონცენტრაცია. აღნიშნულ კორდინატებში გრაფიკი სწორხაზოვანია, რომლის საშუალებით პოულლობენ კონცენტრაციას.

აირქრომატოგრაფია

აირქრომატოგრაფია ითვლება ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ მეთოღად, რომელშიც საანალიზო ნარევის კომპონენტების განაწილება ხდება გაზისებურ და მყარ ან თხევად ფაზებს შორის. უღრავი ფაზის მიხედვით აირქრომატოგრაფია იყოფა აირ-აღსორბციულ და აირ-თხევად ქრომატოგრაფიად. აირ-აღსორბციული, როცა საანალიზო ნარევი და ის ნივთიერება, რომლის მიხედვითაც ხდება გადაადგილება არის ორთქლისებურ მღგომარეობაში. სვეტში ჩატვირთულია აღსორბენტი მყარ მღგომარეობაში.

ანალიზის ჩატარებისას გარკვეულ ტემპერატურაზე გამთბარი აირმატარებელი შეყავთ საანალიზო ნიმუშში. ნიმუშში შემავალი კომპონენტები ორთქლდებიან და აირის ნაკადთან ერთად შეღიან თერმოსტატირებულ სვეტში, რომელიც შეიცავს უღრავ ფაზას (აღსორბენტს). გასაყოფი ნარევის თითოეული კომპონენტის განაწილება ხდება უღრავ და მოღრავ ფაზებს შორის მათი თვისებების შესაბამისად,

კერძოდ ადსორბციის უნარის ან ხსნადობის მიხედვით. რთული ნარევის გაყოფა განისაზღვრება ადსორბციის კოეფიციენტით, ან საანალიზო ნივთიერების განაწილებით ფაზებს შორის.

აირქრომატოგრაფიაში აირმატარებლის შერჩევა განპირობებულია ორი ფაქტორით: სვეტის ეფექტურობით და მგრძობიარობით, ასევე დეტექტორის მოქმედების პრინციპით. ამა თუ იმ აირის გამოყენება აირმატარებელად განისაზღვრება მისი ფიზიკური და ქიმიური თვისებებით, როგორცაა დიფუზიის კოეფიციენტი, სიბლანტე, ქიმიური ინერტულობა, სორბციული ხასიათი. აირმატარებელად იყენებენ ჰელიუმს, აზოტს, წყალბადს, არგონს, იშვიათად ჰაერს, კრიპტონს, მეთანს და სხვ. ბოლო ხანებში აირმატარებელად იყენებენ წყლის ორთქლს. აირმატარებლის მოქმედება სვეტის ეფექტურობაზე სხვადასხაა, საიდანაც გამომდინარეობს, რომ ექვივალენტური თეორიული თევშების სიმაღლე H დამოკიდებულია აირის მოლეკულური დიფუზიის კოეფიციენტზე D და აირის ნაკადის სიჩქარეზე.

აირ-ადსორფციულ ქრომატოგრაფიაში ძირითადად იყენებენ პოლარულ ადსორბენტებს, როგორცაა სილიკაგელი და გააქტივირებული ალუმინის ჟანგი. არაპოლარული ადსორბენტებიდან აქტივირებულ ნახშირს და გრაფიტის მურს. გაზების ნარევების გასაყოფად იყენებენ ცეოლითებს.

აირ-თხევადი არის სახე, როცა საანალიზო ნარევი და ნივთიერება, რომლის საშუალებით ხდება გადაადგილება, არის ორთქლისებურ მდგომარეობაში. ამისათვის მყარ ნივთიერებებს გაჟღენთავენ სითხით და ათავსებენ სვეტში. ამ შემთხვევაში კომპონენტებთან რეაგირებს სითხის თხელი აპკი. გაყოფის ეფექტურობა განისაზღვრება არა აირის ადსორბცია-დესორბციის პროცესით, არამედ აირის გახსნის პროცესით თხევად აპკზე. აირების განსხვავებული ხსნადობა აღმოჩნდა უფრო მნიშვნელოვანი, ვიდრე მათი ად-

სორბციის თვისებები. ამიტომ აირ-თხევად ქრომატოგრაფიამ ფართო გამოყენება ჰპოვა მრავალკომპონენტიანი ნარეგების გასაყოფად, შესაძლებელია მუშაობა კონცენტრაციის ფართო ზღვრებში.

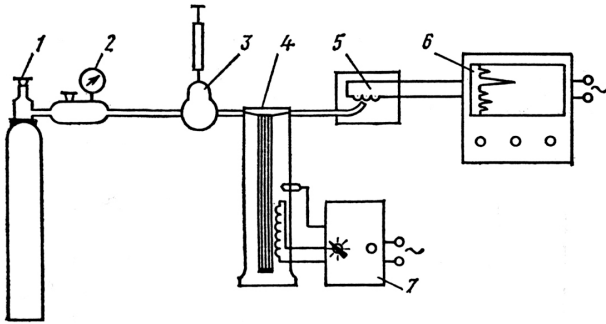
აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის გაყოფის ეფექტურობა დამოკიდებულია რამდენად სწორად არის შერჩეული თხევადი ფაზა. თხევად ფაზას მიეყენება შემდეგი მოთხოვნები: მაღალი სელექტურობა, ქიმიური ინერტულობა მყარი მატარებლის და ნარევის კომპონენტების მიმართ, იყოს თერმიულად მდგრადი, მცირე სიბლანტის და არა-აქროლადი.

ფართო გამოყენება ჰპოვა შერეული ფაზების სვეტებმა. ეფექტური გამოდგა შერეული სვეტები ან ე.წ. რთული სორბენტები. საანალიზო ნარევის მიმდევრობით ატარებენ რამდენიმე სვეტში, რომელიც შეიცავს სხვადასხვა მოძრავ ფაზას, თხევადი ფაზის რაოდენობა დამოკიდებულია სისტემის თვისებებზე.

მყარ მატარებლად გამოყენებულია ინერტული ნივთიერებები განვითარებული ზედაპირით, მცირე ფორიანობით, რათა თავიდან იქნეს აცილებული ადსორბცია ზედაპირზე, როგორცაა დიატომიტი. რთული ნაერთების დასააცილებლად გამოიყენება ტეფლონი.

აირის ქრომატოგრაფიის მიღწევები დამოკიდებულია არა მარტო სორბენტის სწორად შერჩევაზე და მის მუშაობაზე, არამედ გამოყენებული აპარატურის კონსტრუქციაზე. აირის ქრომოტოგრაფი წარმოადგენს რთულ ავტომატიზირებულ დანადგარს. გამოყენებულია სხვადასხვა მარკის აირის და აირ-თხევადი ქრომატოგრაფებში (ХЛ-4; ХЛ-6; ХЛ-60; „ЦБЕТ“, „ЛУЧ“ და სხვ).

აირქრომატოგრაფის პრინციპული სქემა მოცემულია ნახ. 79-ზე.



ნახ. 79. აირქრომატოგრაფის სქემა

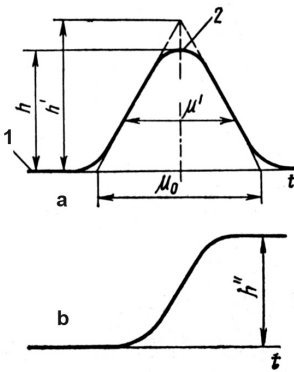
აირმატარებლის მუდმივი წყარო (1). აირმატარებელი მიეწოდება აირის ბალონიდან რედუქტორის (2) საშუალებით. რედუქტორიდან გამოსულ აირს აქვს მუდმივი წნევა და სინქარე. აირის გაწმენდის და გაშრობისათვის დოზატორის წინ ათავსებენ ა-ს მაგვარ მილს, რომელიც შევსებულია უწყლო მაგნიუმის ქლორიდით, ფოსფორის (v) ანჰიდრიდით, კალციუმის ქლორიდით, ან სილიკაგელით.

სვეტში საანალიზო აირის შესაყვანად გამოყენებულია სხვადასხვა მოცულობის, კონსტრუქციის და მოქმედების პრინციპით დოზატორები (3). აირის მოცულობა არის 1-დან 100 მლ-მდე, თხევადი ნარევების მოცულობა 1-დან 5 მლ-მდე. თხევადი სინჯის ასაღებად გამოყენებულია სპეციალური მიკროშპრიცი, რომლითაც იღებენ სინჯს და შეყავთ ამპორთქლებელში. თხევად სინჯს სწრაფად აორთქლებენ და აირები შეყავთ სვეტში. მყარი ნივთიერების სინჯი შეყავთ გაღვლილ, ან გამსხნელში გახსნილ მდგომარეობაში, დოზირება და სინჯის შეყვანა არის მნიშვნელოვანი ოპერაცია.

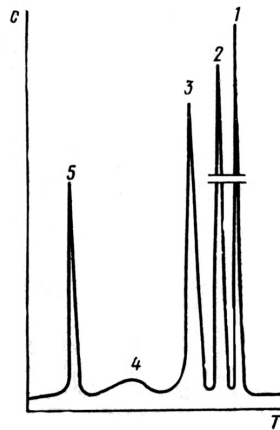
ქრომატოგრაფიულ სვეტს (4) ამზადებენ სპილენძისაგან, აგრეთვე იყენებენ უჟანგავ ფოლადს, ალუმინს, მინას, კვარცს. ყველაზე ხელსაყრელია სპირალური ფორმის სვე-

ტი, რათა თერმოსტატში მოთავსდეს კომპაქტურად. მნიშვნელოვანია სვეტის შევსების საკითხი, რის შემდეგ ხდება მისი განბერვა აირმატარებლით. პრაქტიკაში იყენებენ 1-3 მ სიგრძის სვეტს, დიამეტრით 3-6 მმ-მდე. სვეტის სიგრძის გაზრდით იზრდება შეკავებითი მოცულობის სიდიდე და გაყოფის კრიტერიუმი. მაგრამ სვეტის სიგრძის გაზრდა იწვევს წნევის დაცემის ზრდას. დიდი მნიშვნელობა აქვს მუდმივ ტემპერატურას, რისთვისაც სვეტს ათავსებენ თერმოსტატში.

აირქრომატოგრაფის მნიშვნელოვან ნაწილს წარმოადგენს დეტექტორი (5). იგი რეაგირებს აირის გამოსვლისას ფაზის შემადგენლობის ცვლილებაზე და ამ მონაცემებს გადასცემს ავტომატურ თვითნამწერს მილივოლტამპერმეტრს (6). დეტექტორები შეიძლება იყოს ინტეგრალური და დიფერენციალური (ნახ. 80).



ნახ. 80. დიფერენციალური (a) და ინტეგრალური (b) ქრომატოგრაფია



ნახ. 81. ნახშირწყალბადების ქრომატოგრაფია. 1-მეთანი; 2-ეთანი; 3-ეთილენი; 4-პროპანი; 5-პროპილენი + მძიმე ნახშირწყალბადები.

აირკრომატოგრაფიაში უმეტესად იყენებენ დიფერენციალურ დეტექტორებს, რომლის მუშაობა დამყარებულია: ა) განსასახლვრავი კომპონენტების და მოძრავი ფაზის სითბოგამტარობის გაზომვაზე – თერმოკონდუქტორმეტრული დეტექტორი – კატარომეტრი; ბ). საანალიზო ნივთიერების კომპონენტების იონიზაციისას ელექტროგამტარობის ცვლილებაზე – იონიზირებული დეტექტორი; გ). აირის და სინჯის სიმკვრივის სხვაობაზე – დენსიტომეტრული დეტექტორი; მონოქრომატული სხივის შთანთქმის გაზომვაზე – სპექტროფოტომეტრული დეტექტორი და სხვ. მგრძობიარე დეტექტორის რეგისტრაციისას მიიღება დეტექტორის სიგნალის აირმატარელის მოცულობასთან V, ან მის ხანგრძლივობასთან t დამოკიდებულების მრუდი, რომელსაც ქრომოტოგრამა ეწოდება, ნარევის ქრომოტოგრამას აქვს საფეხურისებური სახე (ნახ. 81). რამდენიმე პიკი, რომელიც მიეკუთვნება თითოეული კომპონენტის რაოდენობრივ ელჟირებას.

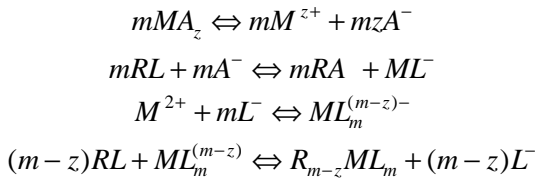
ადსორბციულ-კომპლექსწარმომქმნელი ქრომატოგრაფია

ადსორფციულ-კომპლექსწარმომქმნელი ქრომატოგრაფია არის ერთ-ერთი ახალი პერსპექტიული მიმართულება იშვიათი და გარდამავალი ელემენტების რთული ნარევეების დაყოფისათვის. იგი დამყარებულია ჰეტეროგენულ სისტემაში სორბციის პროცესში ფაზათა შორის ნივთიერების განაწილებაზე, რომელიც არ შეიცავს კომპლექსწარმომქმნელ რეაგენტებს. ელემენტების სორბცია ძირითადად ხორციელდება ქრომოტოგრაფიულ ხსნარში არსებული ლითონების ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსნაერთების წარმომქმნით.

სორბაციის მექანიზმი სვეტოვან თხევად ქრომატოგრაფიაში წლების განმავლობაში შემუშავებულ იქნა სპი-ს

ანალიზური ქიმიის კათედრაზე და მიიღო კომპლექსწარმომქმნელი – ადსორბციული ქრომოტოგრაფიის სახელწოდება ლიგანდებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე. შესწავლილი იქნა სორბციის და ელუირების მექანიზმი განხილულ ქრომატოგრაფიულ სისტემებში M^Z -RL და ძირითადი ფაქტორები, რომლებიც მოქმედებენ პირველადი ფორონტალური ქრომატოგრაფიის დინამიკაზე, ქრომატოგრაფიული ზონების განლაგებაზე და გადაადგილებაზე მათი სორბციული თვისებების მიხედვით.

მეტალთა კათიონების სორბციის მექანიზმი სისტემაში $M^Z - RL$ ანიონიტებზე, მოდიფიცირებული არაორგანული, ან ორგანული ლიგანდებით L^{n-} , რომელიც არ წარმოქმნის ხელატური ტიპის კომპლექსნაერთებს, შეიძლება წარმოდგენილ იქნეს შემდეგი სქემით:



სადაც M^{z+} არის სორბირებული ლითონის კათიონი (მუხტით Z^+);

A^- - ანიონი, რომელიც ახლავს M^{z+} კათიონს საწყის ქრომატოგრაფიულ ხსნარში და არ წარმოქმნის ამ კათიონთან ანიონურ კომპლექსს;

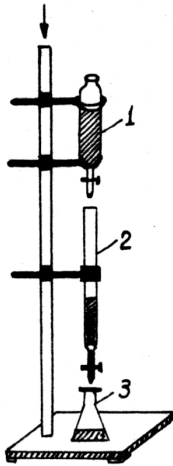
mL^- ლიგანდების რიცხვი ანიონურ კომპლექსში $ML_m^{(m-z)-}$, რომელიც წარმოიქმნება იმ პირობით, თუ $m>z$;

RL - ანიონიტი, მოდიფიცირებული L^- ლიგანდით;

R^+ - ანიონიტის მაკროკათიონი, რომელიც შედის მის პოლიმერული მატრიცის შემადგენლობაში.

ძირითადი ფაქტორები, რომლებიც ახდენენ გავლენას პირველადი ქრომატოგრაფიის ფორმირების დინამიკაზე, არის

მოცემულ სისტემაში წარმოქმილი კომპლექსის ეფექტური უმდგრადობის მუდმივა და გადაადგილების სიჩქარე.



ნახ. 82. ქრომატოგრაფიის დანადგარი
 1 - გამყოფი ძაბრი ქრომატოგრაფიული ხსნარით;
 2 - ქრომატოგრაფიული სვეტი;
 3 - ფილტრატის შემგროვებელი ჭურჭელი.

დაცილება ხორციელდება დასაცილებელი ელემენტების ნარევის წინასწარი სორბციით ქრომატოგრაფიულ სვეტში მოთავსებულ ლიგანდებით მოდიფიცირებულ სამამულო მარკის ანიონიტებზე AB-16 და AB-17 (ქრომატოგრაფიული ხსნარის სიჩქარე 0,5-2,5,5 მლ/წ, სორბენტის სიმაღლე 9-15 სმ, დიამეტრი 1,6სმ). შემდგომი ელუირება წარმოებს სხვადასხვა კონცენტრაციის და pH-ის მქონე შესაბამისი ელუენტებით. დაცილების შედეგად გამოყოფილი ელემენტების განსაზღვრა წარმოებს

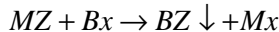
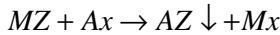
თანამედროვე ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით (ნახ. 82).

ექსპერიმენტურად მიღებული ფართო ეფექტური მასალის ინტერპრეტაციის საშუალებით შემუშავებული იქნა იშვიათი და გარდამავალი ლითონების დაცილების ახალი ქრომატოგრაფიული მეთოდები, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება რთული ნარეგების ანალიზის დროს.

დალექვითი ქრომატოგრაფია

დალექვით ქრომატოგრაფიაში ძირითად ფაქტორს, რომელიც განსაზღვრავს ელემენტთა დაცილებას, წარმოადგენს სხვადასხვა ხსნადობის ძნელადხსნადი ნალექების თანმიმდევრობითი წარმოქმნა. ძნელადხსნადი ნალექების გამოყოფა ხდება იმ მიმენტში, როდესაც იონთა კონცენტრაციების ნამრავლი აღემატება ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეს. ქრომატოგრაფიის ფორმირება ხდება წარმოქმნილი ნალექების მრავალგზის დალექვის და გახსნის პროცესში.

დალექვითი ქრომატოგრაფიის ძირითადი მახასიათებელია ხსნადობა და ხსნადობის ნამრავლი. წარმოქმნილი ნალექის ზონების განლაგება დამოკიდებულია ქრომატოგრაფიის მიღებაზე. მაგალითად, საანალიზო ნარევეში შემავალი Ax და Bx კომპონენტების MZ დამლექავის შემცველი სორბენტის ფენასთან შეხებისას წარმოიქმნება AZ და BZ ნალექები:



ნაჯერ ხსნარში A და B ნივთიერებების კონცენტრაციის ფარდობა ტოლია წარმოქმნილი ნალექების ხსნადობის ნამრავლის ფარდობის:

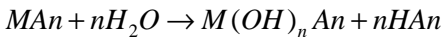
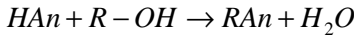
$$\frac{[A^+]}{[B^+]} = \frac{K_{AZ}}{K_{BZ}}$$

როგორც განტოლებიდან ჩანს, სორბენტის ფენაში ნალექების განლაგება შეიძლება გამოითვალოს, თუ ცნობილია წარმოქმნილი ნალექების ხსნადობის ნამრავლი და ნალექის წარმოქმნაში მონაწილე იონების მუხტი. ზედა ფენებში განლაგდება ძნელადხსნადი ნალექი, ქვედა ზონაში ადვილადხსნადი ნალექი.

ქრომატოგრაფიულ სვეტში ხსნარის ახალი ულუფების გატარებისას, რომელიც წარმოქმნის განსაზღვრავ კომპო-

ნენტებთან ძნელად ხსნად ნალექს, გამოაძევებს ადვილად ხსნად კომპონენტს, რომელიც გამხსნელის ნაკადით გადაადგილდება და კვლავ გამოიყოფა ნალექში სვეტის იმ ნაწილში, სადაც არის თავისუფალი გამხსნელი, ან სხვა კომპონენტების უფრო ადვილად ხსნადი ნალექები.

ამავე დროს, ზოგიერთ მოდიფიცირებულ სორბიტებზე (OH₂-CO₃-ფორმებზე) ადვილად ჰიდროლიზირებული ელემენტები Fe, Al, Ti, Zr სორბირდებიან არა ლითონის კათიონის დამლექავ იონთან ურთიერთქმედებით, არამედ მათი მარილების ჰიდროლიზის შედეგად, ანუ ჰიდროლიზური მექანიზმით. ეს გამოწვეულია საანალიზო ხსნარის სორბენტთან შეხებისას pH-ის შეცვლით, რომელიც მიდის შემდეგი რეაქციით:



დალექვითი ქრომატოგრაფის მიღებისას მნიშვნელოვან პირობას წარმოადგენს ნალექების დამაგრება წარმოქმნის ადგილზე, რადგან ხსნარის გატარებისას ნალექი შეიძლება ჩაცურდეს სვეტში მატარებლის ფენის სიგრძეზე და გაყოფა არ მოხდება. ნალექის დამაგრებაზე გავლენას ახდენს როგორც მატარებლის ბუნება, ასევე მისი დისპერსულობა, დალექვითი ქრომატოგრაფის ტიპი, გამოყენებული მატარებლის სორბციული ტევადობა. დიდ ტევადობას შეუძლია გამოიწვიოს გაყოფის გაუარესება.

გარკვეულ გავლენას ახდენს დამლექავის ბუნება და კონცენტრაცია. დამლექავი უნდა აკმაყოფილებდეს ორ ძირითად მოთხოვნილებას: სორბირდებოდეს მატარებელზე და განსასახლვრავ საანალიზო ნივთიერებასთან წარმოქმნას ძნელად ხსნადი ნალექი, მათი ხსნადობის ნამრავლი უნდა განსხვავდებოდეს სამი რიგით. დამლექავის კონცენტრაცია არ ახდენს გავლენას ნალექების ზონების თან-

მიმდევრობაზე, მაგრამ გავლენას ახდენს ნალექების ფორმირებაზე, მის სიმკვრივეზე და დამაგრებაზე.

დამლექავად შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც არაორგანული, ისე ორგანული ნივთიერებები. დამლექავები წარმოქმნიან ძნელადხსნად მარილებს, კომპლექსურ ნაერთებს, ასევე ნივთიერებებს, რომლებიც მონაწილეობენ ქანგვა-ადღენის რეაქციებში. ნალექების ხსნადობა გამოყენებულ გამხსნელში უნდა იყოს მინიმალური, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ხსნარის pH.

დალექვით ქრომატოგრაფიაში ექსპერიმენტის ჩატარება შესაძლებელია სამ ვარიანტში: სვეტოვანი, თხელ ფენაში და ქაღალდზე.

ქრომატოგრაფიას აწარმოებენ მცირე ზომის მინის სვეტში (დიამეტრი 3-5 მმ, სიგრძე 100-150 მმ). ექსპერიმენტის მომზადების ყველაზე საპასუხისმგებლო ნაწილს წარმოადგენს მყარი ფაზის-მატარებლის მომზადება, რისთვისაც მას წინასწარ ამუშავებენ 5%-იანი NaOH და HCl-ით ორგანული ნივთიერებების და რკინის მოსაცილებლად. გამოხდილი წყლით ჩარეცხვის შემდეგ სვეტში ატარებენ 3N ნატრიუმის კარბონატის ხსნარს სორბენტის კარბონატულ ფორმაში გადასაყვანად, რის შემდეგ მასში ატარებენ გარკვეული რაოდენობით დასაცილებელი ელემენტების ნარევს. ქრომატოგრაფიულ სვეტში წარმოიქმნება ძნელადხსნადი ნალექების ზონები. ფილტრაციის დამთავრების შემდეგ სვეტს რეცხავენ სუფთა გამხსნელით, რომელიც სელექტიურად რეცხავს ერთ ნივთიერებას და მეორეს არა, ფილტრატში საზღვრავენ ელემენტის შემცველობას.

უნდა აღინიშნოს, რომ აღსორბციული და იონოგაცვლითი ქრომატოგრაფიისაგან, განსხვავებით დამლექავის შეუქცევადი ხარჯის გამო სვეტის განმეორებითი გამოყენება არ შეიძლება.

თვისებით ანალიზს სვეტოვან ქრომატოგრაფიაში ატარებენ სამი გზით:

1. მიღებული ნალექის შეფერვით და ზონების განაწილების მიხედვით. ამ შემთხვევაში მატარებელი უნდა იყოს უფერო.

2. თუ ნალექი უფეროა, მაშინ ნალექის წარმოქმნის შემდეგ შეყავთ ხსნარი, რომელიც დალექილ იონებთან იძლევა სუბიექტურად შეფერილ ნაერთებს. ამ შემთხვევაში მატარებელი უნდა იყოს უფერო.

3. თუ მიღებულ ნალექებს აქვს ერთნაირი შეფერილობა, ან არ არის შეფერილი და მატარებელი შეფერილია, ანალიზს აწარმოებენ ნალექის ქრომატოგრაფიულ ფილტრატში გამოყოფის შემდეგ. რაოდენობრივი განსაზღვრა წარმოებს მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებით, კოორდინატებში D-C.

ლაბორატორიული სამუშაოები

სამუშაო 1. ნიობიუმის ქრომატოგრაფიული დაცილება რკინისაგან იონგაცვლით-ქრომატოგრაფიული მეთოდით ანიონიტ AB-16-ის გამოყენებით

ნიობიუმის დაცილება რკინისაგან წარმოებს ღვინის-მუავა ხსნარებიდან დინამიკურ პირობებში ანიონიტ AB-16-ის ფტორ-ფორმაზე.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნიობიუმის სტანდარტული ხსნარი.
0,143გ სუფთა Nb₂O₅-ს შეაღებენ 2-3გ კალიუმის პიროსულფატთან. ნაღვლებს ხსნიან გაცხელებით 200მლ 15%-

იან ღვინის მუავაში. გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 1მლ შეიცავს 0,1მგ Nb.

2. რკინის სტანდარტული ხსნარი.

0,1გ სუფთა რკინის მავთულს ხსნიან 20მლ მარილ-მუავაში (ხვ.წ. 1,19), გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 1მლ შეიცავს 0,01მგ რკინას.

3. ღვინის მუავა 15% და 3%-ნი ხსნარები.

4. კალიუმის პიროსულფატი

5. ნატრიუმის ფტორიდის 3%-ნი ხსნარი

6. მარილმუავას კონცენტრირებული და 1:1 განზავებული ხსნარები

7. ალუმინის ქლორიდის $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20%-ნი ხსნარი

8. ფოტოკოლორიმეტრი $\Phi\Xi\text{K} - 56$

ანალიზის მსვლელობა

ნიობიუმის რკინისაგან დაცილების მიზნით ქრომატოგრაფიულ სვეტში დიამეტრით 1,6სმ, რომელშიც მოთავსებულია 6,5სმ სიმაღლით ანიონიტი AB-16 ფტორ-ფორმაში, ატარებენ ნარევის, რომელიც შეიცავს თითო მილიგრამ ნიობიუმს და რკინას, ფილტრაციის სიჩქარით 5მლ/წთ. სვეტს რეცხავენ 15-20მლ გამოსხილი წყლით და მასში ატარებენ 5მლ/წთ სიჩქარით 100მლ 0,5 N HCl (რკინის დესორბცია), მიღებულ ელუატს აგროვებენ 100მლ საზომ კოლბაში, რის შემდეგ იმავე ფილტრაციის სიჩქარით 150მლ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 5გ/ლ ნატრიუმის ფტორიდს და 2,5 N მარილმუავას ხსნარს (ნიობიუმის დესორბცია).

მიღებულ ელუატს აგროვებენ 200მლ საზომ კოლბაში, რომელშიც საზღვრავენ ნიობიუმის შემცველობას.

ნიობიუმის ფოტომეტრული განსაზღვრა მჟავური ქრომიისფერი K გამოყენებით

ნიობიუმი მარილმჟავა გარემოში ღვინის მჟავას თანაობისას (ნიობიუმის ჰიდროლების აღმოსაფხვრელად) მჟავურ ქრომიისფერ K–თან წარმოქმნის მოწითალო-იისფერ მდგრად კომპლექსს.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნიობიუმის სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ 0,0715გ Nb₂O₅-ს შეაღებენ 2-3გ კალიუმის პერსულფატთან. მიღებულ შენაღებს ხსნიან 100მლ 15%-ან ღვინის მჟავაში, გადააქეთ 500მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ ჭდემდე მოცულობა გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.
2. კალიუმის პერსულფატი
3. ღვინის მჟავა 15% და 3%-ნი ხსნარები
4. აცეტონი
5. მარილმჟავა (1:1)
6. მჟავური ქრომ იისფერი K 0,02%-ნი ხსნარი აცეტონში
7. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК – 56, ან სპექტროფოტომეტრი СФ – 16

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

რამდენიმე 100მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 0-3,5 მლ ნიობიუმის სტანდარტულ ხსნარს, ათანაბრებენ მოცულობას

5მლ-მდე 3%-ნი ღვინის მჟავით. უმატებენ 15მლ მარილ-მჟავას, 15მლ მჟავეურ ქრომიისფერ K-ს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

40 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრზე N6 შუქ-ფილტრის გამოყენებით 5სმ კიუვეტში.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუი-რებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

150 მლ ელუატი (ნიობიუმის ელუირების შემდეგ) გადააქვთ 250 მლ საზომ კოლბაში, ანზავებენ მოცულობას ჭდემდე 3%-ნი ღვინის მჟავით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 5-10მლ გადააქვთ 100მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს იმავე თანმიმდევ-რობით, როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას.

40 წუთის შემდეგ ზომავენ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვ-რივეს ფოტოკოლორიმეტრზე და მაგრადუირებელი გრა-ფიკის საშუალებით პოულობენ ნიობიუმის კონცენტრაციას საკვლევე ხსნარში.

რკინის ფოტომეტრული განსაზღვრა ორთოფენანტროლინის გამოყენებით

რკინის ფოტომეტრული განსაზღვრა დამყარებულია ორვალენტიანი რკინის იონების სუსტ მჟავა გარემოში ორთოფენანტროლინთან ნარინჯისფერი-მოწითალო კომპ-ლექსის წარმოქმნაზე.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. რკინის სტანდარტული ხსნარი 0,01მგ/ვლ

0,1გ სუფთა რკინის მავთულს ხსნიან 20მლ მარილ-მუავაში (სვ.წ 1,19), გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

2. ნატრიუმის ფტორიდი, 3%-ნი ხსნარი
3. ღვინის მუავა 15% და 3%-ნი ხსნარები
4. ალუმინის ქლორიდი 25%-ნი ხსნარი
5. ნატრიუმის აცეტატი 25%-ნი ხსნარი
6. ორთოფენანტროლინი 0,2%-ნი ხსნარი
7. მარილმუავა ჰიდროქსილამინი 20%-ნი ხსნარი
8. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК – 56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

რამდენიმე 50მლ საზომ კოლბაში ათავსებენ რკინის სტანდარტულ ხსნარს (0,1მგ/მლ) 10-დან 100მგ, უმატებენ 5მლ 3%-ან ნატრიუმის ფტორიდს, 5მლ 3% ღვინის მუავას, 10მლ 20% ალუმინის ქლორიდს, 5მლ 20% ჰიდროქსილამინს და ტოვებენ 10 წუთით. უმატებენ წვეთწვეთობით 25% ნატრიუმის აცეტატს კონგოს ქაღალდის ფერის შეცვლამდე და კიდევ 2-3მლ. (~4მლ), რის შემდეგ უმატებენ 10მლ 0,2% ორთოფენანტროლინს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე $\lambda=500\text{ნმ}$, კიუვეტში 10მმ, შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს რკინის გარდა და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

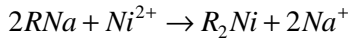
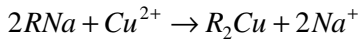
100მლ რკინის ელუატიდან იღებენ ალიკვოტურ ნაწილს რკინის შემცველობის მიხედვით, გადააქვთ 50მლ საზომ

კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც მაგრად უირებელი გრაფიკის აგებისას. მიჰყავთ მოცულობა ჭდე-
მდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფო-
ტოკოლიმეტრზე და მაგრად უირებელი გრაფიკის საშუალებ-
ებით პოულობენ რკინის კონცენტრაციას საკვლევე ობიექტში.

სამუშაო 2. სპილენძის და ნიკელის ქრომატოგრაფიული დაცილება ცეოლითების გამოყენებით

სპილენძის და ნიკელის იონთა ნარევის წინასწარი
სორბცია ხდება ნატრიუმის იონებით მოდიფიცირებულ საქარ-
თველოს საბადოს ბუნებრივ ცეოლითზე – კლინოპტილო-
ლიტზე, რომელიც მიმდინარეობს იონგაცვლითი მექანიზმით:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი, 0,1მგ/მლ
0,393გრ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ხსნიან გამოხდილ წყალში, გადა-
აქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდე-
მდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.
2. ნიკელის სტანდარტული ხსნარი, 0,1მგ/მლ
0,48გრ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ხსნიან გამოხდილ წყალში, გადა-
აქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდე-
მდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.
3. ნატრიუმის ქლორიდის 1 N ხსნარი
4. ნატრიუმის თიოსულფატის 0,5 N ხსნარი
5. ამონიუმის და ნატრიუმის ოქსალატის 1%-ნი ხსნა-
რები
6. მარილმუავას 1 N ხსნარი

7. ნატრიუმის ტუტის 1 N ხსნარი
8. იოდის 0,05 N ხსნარი
9. დიმეთილგლიოქსიმის 1%-ნი სპირტიანი ხსნარი
10. მინის ქრომატოგრაფიული სვეტი ($\alpha = 1,6$ სმ, $h=25$ სმ)
11. ცეოლითი-კლინოპთილოლიტი (ფენის სიმაღლე 6,5სმ, მარცვლის ზომა 0,25-1,0მმ)
12. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК – 56.

სორბენტის მომზადება

ცეოლითებთან მუშაობის მნიშვნელოვან ეტაპს წარმოადგენს მათი მომზადება ექსპერიმენტისათვის, რისთვისაც ცეოლითს აქუცმაცებენ, ცრიან სპეციალურ საცერში, იღებენ მარცვლებს ზომით 0,25-1მმ და ამუშავებენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით ცეოლითის ნატრიუმის ფორმაში გადასაყვანად ფილტრაციის სიჩქარით 1მლ/წთ.

სპილენძის ნიკელისაგან დაცილების მიზნით ფილტრაციის სიჩქარით 1მლ/წთ მინს ქრომატოგრაფიულ სვეტში ატარებენ ხსნარს, რომელიც შეიცავს თითო მილიგრამ სპილენძს და ნიკელს. შემდგომ ფილტრაციის სიჩქარით 5მლ/წთ ატარებენ 150მლ 0,5% ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარს (სპილენძის დესორბცია), ხოლო შემდგომ იმავე ფილტრაციის სიჩქარით 200მლ 1% ამონიუმის ან ნატრიუმის ოქსალტის ხსნარს (ნიკელის დესორბცია).

შესაბამისი ფილტრატების შეგროვება ხდება ცალცალკე საზომ კოლბებში, რომელშიც სპილენძის და ნიკელის განსაზღვრა ხდება ფოტომეტრული მეთოდებით.

სპილენძის ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრა

დიეთილდითიოკარბამინატი წარმოქმნის სპილენძის იონებთან ყვითელი ფერის კომპლექსს 0,5 N მუავა გარემოში, ასევე ტუტე გარემოში, როდესაც $pH=10-12$.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ
2. ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი 0,1% ხსნარი
3. უელატინის 1% ხსნარი

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

150 მლ სპილენძის ელუატი გადააქვთ 200მლ საზომ კოლბაში, ანზავებენ გამოხდილი წყლით ჭდემდე და კარგად შეანჯღრევენ.

რამდენიმე 50მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ სპილენძის სტანდარტულ ხსნარებს 0,1-დან 1მლ-მდე უმატებენ 1მლ უელატინს, 5მლ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე შუქფილტრი N 5 გამოყენებით, კიუვეტში 1-30მმ და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივს, გარდა სპილენძისა.

ანალიზის მსვლელობა

სპილენძის ელუატიდან იღებენ ალიკვოტურ ნაწილს სპილენძის შემცველობის მიხედვით, გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე და მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუა-

ლებით პოულობენ სპილენძის კონცენტრაციას საკვლევ ობიექტში.

ნიკელის ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრა

ნიკელის ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრა დამყარებულია დიმეთილგლიოქსიმთან წითელი ფერის კომპლექსის წარმოქმნაზე, დამუხანგველად გამოყენებულია იოდი.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ნიკელის სტანდარტული ხსნარი, 0,1მგ/მლ
2. მარილმჟავის 1 N ხსნარი
3. ნატრიუმის ტუტის 1 N ხსნარი
4. ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი, 1% ხსნარი
5. იოდის 0,05 M ხსნარი

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

რამდენიმე 50მლ საზომ კოლბაში ათავსებენ 0,1-1,0მლ ნიკელის სტანდარტულ ხსნარებს, ანზავებენ გამოსხილი წყლით ~25მლ-მდე, უმატებენ 2-3 წვეთ მარილმჟავას, 0,5მლ იოდის ხსნარს, 0,5მლ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატს, 2,5მლ ნატრიუმის ტუტეს, მიჰყავთ მოცულობა ჰდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე შუქფილტრი № 5 (4706მ) გამოყენებით, კიუვეტში $l=10\text{მმ}$ და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

ნიკელის ელუატიდან იღებენ ალიქვოთურ ნაწილს ნიკელის შემცველობის მიხედვით, გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივს, როგორც მაგრადუირებული გრაფიკის აგებისას. მიჰყავთ მოცულობა გამოსდილი წყლით ჭდემდე და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე და მაგრადუირებული გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ნიკელის კონცენტრაციის საკვლევი ობიექტში.

სამუშაო 3. ჩამდინარე წყლებში დიმეთილფორმამიდის და ეთილაცეტატის განსაზღვრა გაზის ქრომატოგრაფიული მეთოდით

გაზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს წყლის, დიმეთილკარბამიდის და ეთილაცეტატის ნარევიში შემცველი კომპონენტები კონცენტრაციის ფართო ინტერვალში.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. საანალიზო ხსნარი: წყლის სინჯი, რომელიც შეიცავს დიმეთილკარბამიდის და ეთილაცეტატს
2. წყლის ნიმუში, ეთილაცეტატის და დიმეთილკარბამიდის შემცველი
3. მყარი მატარებელი – ცელიტი 545 მარცვლის ზომით 0,25-0,315მმ უძრავი ფაზა პოლიეთილენგლიკოლი 2000 (მყარი მატარებლის 15%)
4. ბალონი შეკუმშული გაზით
5. აირმატარებლის ხარჯთაღმრიცხავი

6. წამმზომი
7. ქრომატოგრაფი ნებისმიერი მარკის, სითბოტევადობის დეტექტორით
8. ქრომატოგრაფიული სვეტი 1მ სიგრძის, დიამეტრით 4მმ
9. მიკროშპრიცი

ანალიზის მსვლელობა

ხელსაწყოს რთავენ ინსტრუქციის მიხედვით. სვეტის თერმოსტატს აყენებენ 80°C , დეტექტორის ტემპერატურას 160°C , ამორთქლებელს 170°C . სვეტში აირმატარებელს ატარებენ 85მლ/წთ სიჩქარით, რომლის ხარჯს აკონტროლებენ ხარჯთაღმრიცხავით. დენის მიწოდება ხდება 130 mA. მგრძნობიარობის სკალას აყენებენ 1 : 4 მდგომარეობაში. ქრომატოგრაფზე სტაბილური ნულოვანი ხაზის დაყენების შემდეგ ამორთქლებელში მიკროშპრიცით შეყავთ 0,5-1,0მლ საანალიზო სინჯი ($V_{\text{ნ.ა.}}$). ქრომატოგრაფზე დებულობენ 3 პიკს. ანალიზს იმეორებენ 3-ჯერ.

ქრომატოგრაფზე ზომავენ სამივე კომპონენტის t_{R_i} და V_m - ანგარიშობენ ფორმულით:

$$V_R = t_R \cdot V \quad (1)$$

სადაც V არის მოძრავი ფაზის მოცულობითი სიჩქარე.

შემდეგ მიმდევრობით აწარმოებენ წყლის, დიმეთილფორმამიდის და ეთილაცეტატის ქრომატოგრაფირებას. ზომავენ თითოეული კომპონენტის t_R (1) ფორმულით, ადარებენ ნარევის t_R -ს ინდივიდუალური ნიმუშის V_m , ახდენენ პიკების იდენტიფიკაციას ნარევის ქრომატოგრაფზე. ანგარიშობენ ნარევის კომპონენტების რაოდენობას X_i პიკის ფართობები მიხედვით S_i ($S=1/2$ ჩაი; $S=h\mu_{0,5}$), რისთვისაც ქრომატოგრაფის ამორთქლებელში შეყავთ მიმდევრობით 0,2; 0,4; 0,6; 0,8მლ წყალი, დიმეთილკარბამიდი და ეთილაცეტატი. გან-

საზღვრას აწარმოებენ 3-ჯერ. საშუალო მნიშვნელობის მიხედვით აგებენ სამივე კომპონენტის მაგრადურიბელ გრაფიკს კოორდინატებში პიკის ფართობი – ქრომატოგრაფირებულ რაოდენობასთან $S=f(q)$ და პოულობენ თითოეული კომპონენტის მასას ნარევიში. X_i კომპონენტის შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით:

$$X_i = 1000gi/v_i$$

სადაც gi არის ნივთიერების რაოდენობა სინჯში, g ; v_i ქრომატოგრაფირებული სინჯის მოცულობა.

სამუშაო 4. რკინის, კობალტის და ნიკელის დაცილება ქადალდის ქრომატოგრაფიული მეთოდით და რკინის რაოდენობრივი განსაზღვრა

რკინის, კობალტის და ნიკელის დაცილება დამყარებულია ქლორიდ-იონებთან სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექს იონების წარმოქმნაზე და ანიონების სხვადასხვა ძვრადობაზე სისტემაში მოძრავ-უძრავი გამხსნელი.

რკინის ქლორიდული კომპლექსი $[FeCl_4]$ გადაადგილდება პრაქტიკულად გამხსნელის ფრონტთან ერთად, მას მისდევს კობალტის და შემდეგ ნიკელის იონები.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. რკინის სტანდარტული ხსნარი

0,858გ რკინა ამონიუმის შაბს ხსნიან კონცენტრირებულ აზოტმუავაში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 1მლ შეიცავს 0,1მგ რკინას.

2. საანალიზო ხსნარი Fe^{3+} , Ni^{2+} და Co^{2+} ნარევი, რომელიც შეიცავს 9,5მგ/მლ თითოეულ იონს.

3. მოძრავი გამსხნელი: N-ბუთანოლი, აცეტონი, კონცენტრირებული აზოტმჟავა და წყალი (4:3:2:1)

4. გამომჟავნებელი: 1) ამონიუმის როდანიდის ნაჯერი ხსნარი აცეტონში; 2) დიმეთილგლიოქსიმის 1%-ნი ხსნარი 10%-ან ამონიუმის ჰიდროქსიდში.

5. ამონიუმის როდანიდის 4 M ხსნარი

6. ქრომატოგრაფიული ქაღალდი (11x11) მარკა „C”

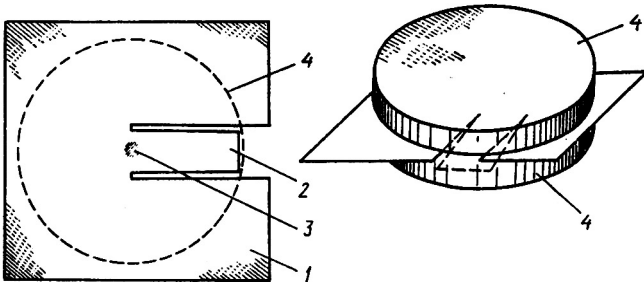
7. პულვერიზატორი

8. ფოტოკოლორიმეტრი

9. პეტრის ჯამი

ანალიზის მსვლელობა

სტანდარტული ქრომატოგრაფიული ქაღალდისაგან გამოჭრიან 1სმ სიგანის ზოლს („კუდი“) და ამოკლებენ 1,5 სმ-ით (ნახ 83). საანალიზო ხსნარის 8-10მლ 2-3 ულუფად მიკროშპრიცის საშუალებით ათავსებენ ქაღალდის ცენტრში. თითოეული ულუფის დამატების შემდეგ ლაქას აშრობენ. ლაქის დიამტერი ქაღალდზე არ უნდა აღემატებოდეს 3სმ. პეტრის ჯამის ძირზე ასხამენ 10-15მლ მოძრავ გამსხნელს. ქრომატოგრაფირებულ ქაღალდის „კუდს“ სინჯიანად ათავსებენ პეტრის ჯამში და ახურავენ ისეთივე პეტრის ჯამს.



ნახ. 83. სამუშაოსთვის მომზადებული ქრომატოგრაფიული ქაღალდი

გამსხნელი „კუდით“ ადის ფურცელზე და რადიალურად გადაადგილდება. ასევე რადიალურად გადაადგილდება დასაცვილებელი ელემენტების ზონები. როდესაც გამსხნელი ქაღალდზე გაივლის პეტრის ჯამის კედლებამდე $2/3$ გზას, ქრომატოგრამის განვითარებას აჩერებენ. ქრომატოგრამას იღებენ ჯამიდან და აშრობენ ბოქსში ამწოვ კარადაში. ქრომატოგრამის გამოსამუდავებლად პულვერიზატორით ასხურებენ ამონიუმის როდანიდის აცეტონიან ნაჯერ ხსნარს. რკინის ზონა შეიღებება მოწითალო-რუხ ფერად, ხოლო კობალტის ზონა ცისფრად. ქრომატოგრამის გაშრობის შემდეგ ზომავენ რკინის და კობალტის R_f რის შემდეგ ფუნჯის საშუალებით ქაღალდის მონაკვეთს კობალტის ზონასა და სასტარტო ხაზს შორის (ცდილობენ არ შეეხონ ლურჯ ზონას) ასველებენ დიმეთილგლიოქსიმის ამიაკური ხსნარით. წარმოიქმნება ნიკელის ზონა, შეფერილი ჟოლოსფრად. ქრომატოგრამის გაშრობის შემდეგ საზღვრავენ ნიკელის R_f -ს ფორმულით:

$$R_f = l / L$$

სადაც l არის მანძილი სტარტის ხაზიდან ზონის შუამდე, სმ;

L – გამსხნელის მიერ განვლილი მანძილი სტარტის ხაზიდან ფრონტის ხაზამდე, სმ.

რკინის იონების რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის რკინის შეფერილ ზონას ამოჭრიან მაკრატლით ლაქის საზღვრიდან 3სმ დაშორებით და ათავსებენ 50მლ-ან ჭიქაში. უმატებენ 10მლ აცეტონის, 3 წვეთ $2M$ HCl და ტოვებენ 5-10 წუთით გაუფერულებამდე. ქაღალდს პინცეტით იღებენ ჭიქიდან და ხსნარი ძაბრის საშუალებით გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში. ქაღალდს ჭიქაში კიდევ ორჯერ რეცხავენ გამოხდილი წყლით 10-10მლ რაოდენობით და ჩამრეცხ წყლებს უერთებენ ძირითად ხსნარს უმატებენ 5მლ $4 M$

როდანიდის ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

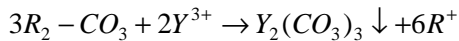
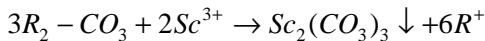
ფოტომეტრიებისათვის ამზადებენ შესადარებელ ხსნარს, რისთვისაც 50მლ-ან საზომ კოლბაში შეყავთ 10მლ აცეტონი, 2 წვეთი 2M HCl, 5მლ 4 M როდანიდის ხსნარი, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

50მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 2-დან 5მლ-მდე რკინის სტანდარტულ ხსნარებს, უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც შესადარებელი ხსნარის მომზადებისას, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

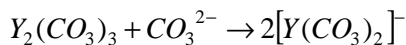
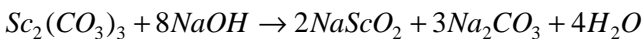
მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე შესადარებელი ხსნარის მიმართ კიუვეტაში $l=50$ მმ, ლურჯი შუქფილტრის გამოყენებით და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C. გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ზონაში რკინის (III) შემცველობას.

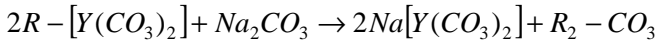
სამუშაო 5. სკანდიუმის და იტრიუმის კათიონების დაცილება დაღვეკვითი ქრომატოგრაფიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია სკანდიუმის და იტრიუმის კათიონების სორბციაზე ანიონიტ AB-17 CO_3 -ფორმაზე.



რის შემდეგ სკანდიუმის დესორბცია ხდება ნატრიუმის ჰიდროქსიდით, ხოლო იტრიუმის დესორბცია წარმოებს ჭარბი კარბონატით კარბონატული კომპლექსის წარმოქმნით:





გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სკანდიუმის ქლორიდის სტანდარტული ხსნარი 0,5მგ/მლ
2. იტრიუმის ქლორიდის სტანდარტული ხსნარი 0,2მგ/მლ
3. HCl 1 N ხსნარი
4. NaOH 10 N ხსნარი
5. Na₂CO₃ 3N ხსნარი
6. ქრომოტოგრაფიული მინის სვეტი ანიონიტ AB-17 CO₃-ფორმით

10მლ სკანდიუმის სტანდარტული ხსნარის ნარევი 5მლ იტრიუმის სტანდარტულ ხსნართან გადააქვთ 25მლ საზომ კოლბაში, შეამუშავენ 0,5მლ 0,5 N HCl-ით, ანზავებენ ჭდეძვე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებულ ნარევს 1მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ ქრომოტოგრაფიულ სვეტში, სვეტს რეცხავენ 10მლ გამოხდილი წყლით, რის შემდეგ მასში ატარებენ 5მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით 220მლ 10 N NaOH (სკანდიუმის დესორბცია) და 200მლ 3 N Na₂CO₃ -ს (იტრიუმის დესორბცია).

სკანდიუმის და იტრიუმის ელუატებს აგროვებენ 250მლ საზომ კოლბებში.

სკანდიუმის განსაზღვრა ფოტომეტრული მეთოდით ქსილენის ნარინჯის გამოყენებით

სკანდიუმი სუსტ მჟავა გარემოში ქსილენის ნარინჯთან წარმოქმნის მოწითალო-იისფერ კომპლექსს.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. სკანდიუმის ქლორიდის სტანდარტული ხსნარი 1მგ/მლ და 0,1მგ/მლ
2. ქსილენის ნარინჯი 0,05%-ნი წყალხსნარი
3. ბუფერული ხსნარი $\text{pH}=1,5$
(263 მლ 0,2 N მარილმჟავას შეურევენ 500მლ 0,2 N კალიუმის ქლორიდს).
4. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК – 56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

ექვს 50მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 1,2,3,4,5მლ სკანდიუმის სტანდარტულ ხსნარებს (კონცენტრაციით 0,1მგ/მლ), უმატებენ 5მლ ბუფერულ ხსნარს, 5მლ ქსილენს ნარინჯის ხსნარს, ანზავებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღღრევენ.

20 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრზე მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს სკანდიუმის გარდა (მეექვსე კოლბა) და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

220მლ ელუატი, მიღებული სკანდიუმის დესორბციის შემდეგ, გადააქვთ 250მლ საზომ კოლბაში, ანზავებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღღრევენ.

მიღებული ხსნარის 2მლ გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას და ზომავენ მიღებულ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს. მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუა-

ლებით პოულობენ საკვლევ ხსნარში სკანდიუმის კონცენტრაციას.

იტრიუმის ფოტომეტრული განსაზღვრა არსენაზო III-ის გამოყენებით

იტრიუმი სუსტ მჟავა გარემოში არსენაზო III-თან წარმოქმნის მწვანე ფერის წყალში ხსნად კომპლექსს.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. იტრიუმის სტანდარტული ხსნარი კონცენტრაციით 0,2მგ/მლ
2. არსენაზო III, 0,05%-ნი წყალხსნარი
3. ბუფერული ხსნარი pH=3,0
(0,2 M CH₃COOH-ს ანეიტრალებენ pH=3 ამიაკით)
4. სპექტროფოტომეტრი CΦ-16.

მაგრადღიურებელი გრაფიკის აგება

სუთ 50მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 2,4,6 და 8მლ იტრიუმის სტანდარტულ ხსნარებს, უმატებენ 2მლ არსენაზო III და ანზავებენ ჭდემდე ბუფერული ხსნარით. 20-30 წუთის შემდეგ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ სპექტროფოტომეტრზე ($\lambda = 656$ ნმ) შესადარებელ ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს. გარდა იტრიუმისა (მეხუთე კოლბა) და აგებენ მაგრადღიურებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

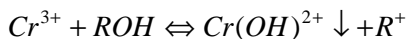
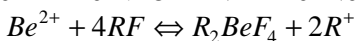
200მლ ელუატი იტრიუმის დესორბციის შემდეგ გადააქვთ 250მლ საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდეძდე გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარის 5მლ გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში და ატარებენ ყველა ოპერაციას როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების დროს.

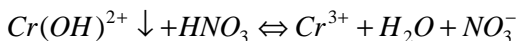
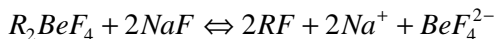
ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვის შემდეგ მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით პოულობენ იტრიუმის კონცენტრაციას საკვლეე ხსნარში.

სამუშაო 6. ბერილიუმის და ქრომის (III) დაცილება ანიონტ AB-16-ზე აბსორბციულ-კომპლექსწარმომქმნელი ქრომტოგრაფიული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია ბერილიუმის და ქრომის (III) კათიონების სორბციაზე ფტორ-იონებით მოდიფიცირებულ ანიონტ AB-16-ზე, რომელიც მიდის შემდეგი რეაქციით:



რის შემდეგ ბერილიუმის ელუირება ხდება 1%-იანი NaF, ხოლო ქრომის 1N აზოტმჟავას ხსნარით:



გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ბერილიუმის სულფატის სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ
2. ქრომის ნიტრატის სტანდარტული ხსნარი 0,5მგ/მლ
3. აზოტმჟავა, 1 N ხსნარი

4. ნატრიუმის ფტორიდი, 1%-ნი ხსნარი

5. ქრომატოგრაფიული სვეტი ანიონიტ AB-16 ფტორ-ფორმაში

10მლ ბერილიუმის სტანდარტულ ხსნარს და 2 მლ ქრომის სტანდარტულ ხსნარს ათავსებენ 50მლ საზომ კოლბაში, შეამჯავებენ 0,5მლ 1 N აზოტმჟავით, ანზავებენ ჭდეძდე გამოსდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებულ ხსნარს 5მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში მოთავსებულ (9სმ) ანიონიტ AB-16 ფტორ-ფორმაში. სვეტს რეცხავენ 20მლ წყლით და მასში ატარებენ 5მლ/წთ სიჩქარით 120მლ 1%-ან ნატრიუმის ფტორიდის ხსნარს (ბერილიუმის დესორბცია). მიღებულ ელუატს ათავსებენ 250მლ საზომ კოლბაში, რის შემდეგ იმავე ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ 40მლ აზოტმჟავას (ქრომის დესორბცია), მიღებულ ელუატს აგროვებენ 100მლ კოლბაში, რომელშიც საზღვრავენ ქრომის შემცველობას.

ბერილიუმის ფოტომეტრიული განსაზღვრა ბერილონ II-ით

მეთოდი დამყარებულია ბერილიუმის ბერილონ II-თან იისფერი ან ლურჯი ფერის კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ბერილიუმის სულფატის სტანდარტული ხსნარი 1მგ/მლ

2. NaOH 10%-ნი ხსნარი

3. ბერილონ II 0,01%-ნი ხსნარი

4. H₂SO₄ (1:1)

5. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56Н

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

ათ 50მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 2,5-25მლ (ინტერვალით 2,5მლ) ბერილიუმის სტანდარტულ ხსნარს, უმატებენ თითოეულ კოლბას 1მლ 10%-ან NaOH და 2მლ ბერილონ II, ანზავენებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. 10-15 წუთის შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრზე წითელი შუქფილტრის გამოყენებით 50მლ კიუვეტში შესადარებელი ხსნარის მიმართ, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს გარდა ბერილიუმისა.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში ბერილიუმის კონცენტრაცია C – ოპტიკური სიმკვრივე D.

ანალიზის მსვლელობა

120მლ ელუატი (ბერილიუმის დაცილების შემდეგ) გადააქვთ 250მლ საზომ კოლბაში, ანზავენებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარის 5მლ გადააქვთ 50მლ ქიმიურ ჭიქაში, უმატებენ 5მლ $H_2SO_4(1:1)$ და აორთქლებენ ორჯერ მშრალ ნაშთამდე, ხსნიან 20-30მლ გამოსხილ წყალში, გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, შეყავთ ყველა რეაქტივები როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას. საანალიზო ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვის შედეგ მასში ბერილიუმის (C_x) შემცველობას პოულობენ მაგრადუირებელი გრაფიკის მიხედვით.

ქრომის (III) ფოტომეტრული განსაზღვრა კომპლექსონ III-ით

მეთოდი დამყარებულია ქრომის (III) კომპლექსონ III-თან სუსტ მუავა გარემოში იისფერი კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე.

გამოყენებული რეაქტივები და აპარატურა

1. ქრომის ნიტრატის სტანდარტული ხსნარი 0,5მგ/მლ
2. NaOH 10%-ნი ხსნარი
3. კომპლექსონ III 2,5% ხსნარი
4. HNO₃ 0,1 N ხსნარი
5. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56H

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

ექვს 150მლ ჭიქაში ათავსებენ 0,5; 1,0; 2; 3; 4 და 5მლ ქრომის სტანდარტულ ხსნარებს, უმატებენ 0,5მლ აზოტ-მუავას, 35მლ გამოსხილ წყალს და 5მლ კომპლექსონ III-ს. მიღებულ ხსნარს აცხელებენ ადუღებამდე, აჩერებენ 2 წუთის განმავლობაში, აცივებენ, გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბებში, ანზავებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე ყვითელი შუქფილტრის გამოყენებით, 50მლ კიუვეტში. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია წყალი.

მიღებული შედეგების მიხედვით აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში ქრომის კონცენტრაცია C – ოპტიკური სიმკვრივე D.

ანალიზის მსვლელობა

40მლ ელუატს, რომელიც მიღებულია 1N აზოტმჟავით დესორბციის შემდეგ ანეიტრალეზს ~ 16 მლ 10%-იანი ნატრიუმის ტუტით (ინდიკატორული ქაღალდის საშუალებით) და აორთქლებენ 30-40 მლ-მდე. მიღებულ ნარევეს შეამჟავებენ 0,1N აზოტმჟავით (დაახლოებით 0,5მლ) სუსტ მჟავა რეაქტივამდე ($\text{pH}=4-5$), უმატებენ 5მლ კომპლექსონ III-ის ხსნარს. კოლბას ხსნარით აღუვსებენ ნელ ცეცხლზე 3 წთ-ის განმავლობაში, აცივებენ, გადააქვთ 50მლ საზომ კოლბაში, აზავებენ ჭედმდე გამოსხილი წყლით და მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ იმავე პირობებში, როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების დროს. გრაფიკის მიხედვით პოულობენ ქრომის შემცველობას ელუატში.

სამუშაო №7. ნიკელის და კობალტის ქრომატოგრაფიული დაცილება

ნიკელის და კობალტის იონთა დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდი დამყარებულია მათ მიერ ლიმონმჟავასთან სხვადასხვა მდგრადობის კომპლექსურ ანიონების წარმოქმნაზე.

ნიკელის ლიმონმჟავა კომპლექსი უფრო მდგრადია, ვიდრე კობალტის. ამიტომ, თუ სათანადო კათიონიტის მქონე სვეტში მოვახდენთ ნიკელის და კობალტის იონთა ნარევის სორბციას, შემდეგ ამ სვეტს ჩავრეცხავთ სათანადო pH-ის მქონე ლიმონმჟავათი, ფილტრატში პირველ რიგში გამოირეცხება ნიკელის, ხოლო შემდეგ კი კობალტის ლიმონმჟავა კომპლექსები.

ამ სამუშაოს შესრულების დროს იონიტად გამოიყენება NH_4^- – ფორმაში მყოფი მონოფუნქციონალური სულფოკა-

თიონიტი KY-2 და ელუენტად კი ლიმონმავას 5%-ნი ხსნარი, რომლის pH წინასწარ დაყვანილია 4-მდე ამონიუმის ტუტის საშუალებით.

სამუშაოს შესრულება

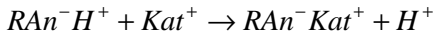
მინის იონგაცვლით სვეტში, რომელიც შეიცავს NH_4^- – ფორმაში მყოფ კათიონიტ KY-2-ს, ატარებენ გამოსდილ წყალს და მომჭერის საშუალები აყენებენ ფილტრაციის სინქარეს 10მლ/წ., რის შემდეგ სვეტში ატარებენ კობალტის და ნიკელის იონთა ნარევის შემცველ საკვლევ ხსნარს. ამ დროს ნიკელის და კობალტის იონები სორბირდებიან კათიონიტის ზედა ნაწილში რუხი ფერის შრის სახით. ფილტრაციის შეუწყვეტლად სვეტში იმავე სინქარით ატარებენ გამოსდილ წყალს 50 მლს. სვეტს უერთებენ მარიოტის ჭურჭელს, რომელშიაც ჩასხმულია გამომრეცხი სითხე და იწყებენ ნიკელის და კობალტის თანმიმდევრობით გამორეცხვას (ელუირებას). ამ დროს მიღებული ფილტრატის ფრაქციებს აგროვებენ 10-10 მლ რაოდენობით სინჯარებში. 40 ფრაქციის აღების შემდეგ შეწყვეტენ გამორეცხვას და მიღებულ ფრაქციებში თანმიმდევრობით აწარმოებენ ნიკელის აღმოჩენას, რისთვისაც უმატებენ ჩუგაგვის რეაქტივს (დიმეთილგლიოქსიმის სპირტხსნარს) ფრაქციების მწკრივის იმ სინჯარაში, სადაც ნიკელი არ აღმოჩნდება. იგი მთლიანად გამორეცხილია სვეტიდან.

ამის შემდეგ აწარმოებენ კობალტის აღმოჩენას, რისთვისაც ერთ-ერთ სინჯარაში და შემდგომ ყველა სინჯარაში უმატებენ ფოგელის რეაქტივს (ამონიუმის როდანიდის ნაჯერი ხსნარი აცეტონში). აღგენენ ცხრილს.

იმ ფრაქციებში, სადაც აღმოჩნდება სათანადო იონი, ცხრილში წერენ პლუსს, წინააღმდეგ შემთხვევაში კი მინუსს.

სამუშაო №8. ხსნარში მარილის რაოდენობის განსაზღვრა იონგაცვლითი მეთოდით

კათიონიტში საკვლევი ხსნარის (მარილის) გატარებისას მარილის კათიონი გაიცვლება კათიონიტის წყალბად იონზე და გამოყოფილი წყალბადიონების რაოდენობა ექვივალენტური იქნება მარილის კათიონთა იმ რაოდენობის, რომელიც გადასულია ხსნარიდან კათიონიტში:



გამოყოფილი მჟავას ტუტით გატიტვრით განისაზღვრება ხსნარში მჟავას ექვივალენტური მარილის რაოდენობა.

სამუშაოს შესრულება

საანალიზო ხსნარის 10 მლ, სიჩქარით 2მლ/წუთ ატარებენ H^+ – ფორმაში მეოფ KY-2 კათიონიტის შემცველ სვეტში. სვეტიდან გამოსულ ხსნარს აგროვებენ კონუსურ კოლბაში და ფილტრაციის შეუწყვეტლად სვეტს რეცხავენ 100 მლ წყლით და ჩამრეცხ წყალს აგროვებენ იმავე კოლბაში. სვეტიდან გამოსულ ჩამრეცხი სითხის ბოლო წვეთებს ამოწმებენ მჟავას ჩარეცხვის სისრულეზე მეთილნარინჯით (საათის მინაზე). ხსნარს, რომელიც მიღებულია კათიონიტში საანალიზო ხსნარის გატარების და ჩარეცხვის შემდეგ, უმატებენ ინდიკატორ მეთილნარინჯს და ტიტრავენ 0,1N NaOH-ის ხსნარით.

საკვლევი მარილის შემცველობა საანალიზო ხსნარში გამოიანგარიშება ფორმულით:

$$q = VN E_q \cdot 100$$

სადაც q არის საკვლევი მარილის რაოდენობა მგ/ლ

V – 0,1N NaOH-ის ხსნარის მოცულობა, რომელიც დახარჯულია საანალიზო ხსნარის გატიტვრაზე.

N – NaOH-ის ნორმალობა

E_d – საკვლევი მარილის ექვივალენტური წონა.

სამუშაო 9. სპილენძის და ზოგიერთი გარდამავალი ლითონების შემცველი ნარევის ქრომატოგრაფიული გაყოფა კლინოპტილოლიტზე

სპილენძის, ქრომი (III), ქრომი (VI) და რკინის (III) დაცილება დამყარებულია იმაზე, რომ ქრომი (VI), რომელიც ხსნარში იმყოფება ოქსონიუმის იონის სახით, არ სორბირდება კლინოპტილოლიტზე, მაშინ როდესაც ქრომი (III), სპილენძი და რკინა სორბირდება და მათი დაცილება ხდება სათანადო ელუენტების გამოყენებით.

გამოყენებული რეაგენტები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი, 1მგ/მლ;
2. ქრომი (III) სტანდარტული ხსნარი, 1მგ/მლ;
3. რკინის (III) სტანდარტული ხსნარი, 1მგ/მლ;
4. ქრომი (VI) სტანდარტული ხსნარი, 1მგ/მლ;
5. ქრომატოგრაფიული სვეტი.

ანალიზის მსვლელობა

40 მლ ნარევის, რომელიც შეიცავს თითო მგ სპილენძს, ქრომს (III), ქრომს (VI) და რკინას (III), 5მლ/წთ ფილტრაციის სიჩქარით ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელშიაც მოთავსებულია კლინოპტილოლიტი მოდიფიცირებული ნატრიუმის იონებით 6,5 სმ ფენის სისქით. სპილენძი, ქრომი (III) და რკინა (III) სორბირდება კლინოპტილოლიტზე, ხოლო ქრომი (VI) ოქსონიუმის იონის სახით გადის ფილტრატში. სორბირებული სპილენძის, ქრომი (III) და

რკინის (III) დახილება წარმოებს სათანადო ელუენტების გამოყენებით შემდეგი სქემის მიხედვით:

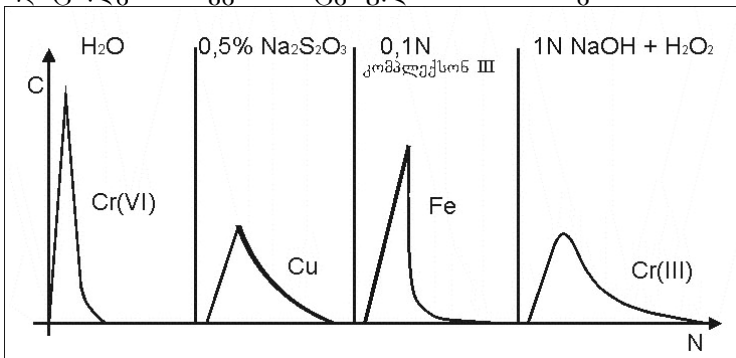
ქრომი (VI)-ის დესორბცია – 50 მლ H_2O ;

სპილენძის დესორბცია – 200 მლ 0,5% ნატრიუმის თიოსულფატი;

რკინა (III) დესორბცია – 0,1 კომპლექსონ (III)-ის ხსნარი;

ქრომი (III) დესორბცია – წყალბადის ზეჟანგის შემცველი ნატრიუმის ტუტე.

დაცილების სქემა მოცემულია ნახ. 84-ზე.



ნახ. 84. ქრომის (VI), ქრომის (III), სპილენძის და რკინის (III) დაცილება კლინიპტილოლიტზე.

მიღებული ელუატები გადააქვთ 250 მლ საზომ კოლბებში, მიყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. სპილენძის, ქრომი (III), ქრომი (VI) და რკინის (III) განსაზღვრა წარმოებს ფოტომეტრული მეთოდებით.

ქრომის (VI) იონების განსაზღვრა დიფენილკარბაზიდის გამოყენებით

დიფენილკარბაზიდი ქრომის (VI) იონებთან მჟავა გარემოში წარმოქმნის იისფერი შეფერილობის ნაერთს.

გამოყენებული რეაგენტები და აპარატურა

1. ქრომის (VI) სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ. 0,283 გ გადაკრისტალებულ $K_2Cr_2O_7$ ხსნიან გამოხდილ წყაში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ;
2. გოგირდმჟავა, განზავებული 1:10;
3. დიფენილკარბაზიდის ახლად მომზადებული 0,25% ხსნარი;
4. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50 მლ საზომ კოლბებში შეჰყავთ 1-დან 10 მლ-მდე ქრომის (VI) სტანდარტული ხსნარი, უმატებენ 2,5 მლ გოგირდმჟავას (1:10), კოლბის კედლებს ჩარეცხავენ გამოხდილი წყლით, უმატებენ 1 მლ 0,25% დიფენილკარბაზიდის ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

10 წთ შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრზე მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით კიუვეტაში 10 მმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია გამოხდილი წყალი და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

250 მლ საზომ კოლბიდან (ქრომის დესორბციის შემდეგ) ჰიერვენ 5-10 მლ ხსნარს, გადააქვთ 50 მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს, როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგების დროს, ზომავენ ხსნარის

ოპტიკურ სიმკვრივეს და გრაფიკის საშუალებით პოულობენ ქრომი (VI) შემცველობას ნარევეში.

რკინის (III) იონების განსაზღვრა როდანიდული მეთოდით

მეთოდი დამყარებულია რკინის (III) იონების მჟავა გარემოში როდანიდთან წითელი ფერის კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციაზე.

გამოყენებული რეაგენტები და აპარატურა

1. რკინის (III) სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ. 0,503 გ $Fe_2(SO_4)_3$ ხსნიან გამოხდილ წყაში, უმატებენ 5 მლ 1N HCl, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ;

2. აზოტმჟავა, კონცენტრირებული;
3. კალიუმის როდანიდი, 30% ხსნარი;
4. ამონიუმის პიროსულფატი, 20% ხსნარი;
5. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

50 მლ საზომ კოლბებში შეჰყავთ 1-დან 10 მლ-მდე რკინის (III) სტანდარტული ხსნარი, უმატებენ 1 მლ აზოტ-მჟავას, 5 მლ კალიუმის როდანიდის ხსნარს, ანზავებენ ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით კიუვეტაში 50 მმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია გამოხდილი წყალი და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

250 მლ საზომ კოლბიდან (რკინის (III) იონების დაცილების შემდეგ) იღებენ 10 მლ ხსნარს, ათავსებენ ქიმიურ ჭიქაში, უმატებენ 50 მლ ამონიუმის პიროსულფატს, 3-5 წვეთ აზოტმჟავას და აორთქლებენ მშრალ ნაშთამდე, აცივებენ, ხსნიან 1 მლ აზოტმჟავაში 5 მლ წყალთან. მიღებული ხსნარი გადააქვთ 50 მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ 5 მლ კალიუმის როდანიდის ხსნარს, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე მწვანე შუქფილტრის გამოყენებით კიუვეტაში 50მმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია ნულოვანი ხსნარი, რომელიც შეიცავს ყბელა რეაქტივს, გარდა რკინისა.

სპილენძის იონების ფოტოკოლორიმეტრული განსაზღვრა დიეთილდითიოკარბამინატის გამოყენებით

დიეთილდითიოკარბამინატი 0,5 N მჟავა გარემოში სპილენძის იონებთან წარმოქმნის ყვითელი ფერის კომპლექსს.

გამოყენებული რეაგენტები და აპარატურა

1. სპილენძის სტანდარტული ხსნარი 0,1მგ/მლ. 0,993 გ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ხსნიან გამოხდილ წყაში, გადააქვთ ლიტრიან საზომ კოლბაში, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოხდილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ;

2. ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი, 0,1% ხსნარი;
3. ელვატინის 1% ხსნარი;
4. ფოტოკოლორიმეტრი ФЭК-56.

მაგრადუირებელი გრაფიკის აგება

რამდენიმე 50 მლ საზომ კოლბებში ათავსებენ 1-დან 10 მლ-მდე სპილენძის სტანდარტულ ხსნარს, უმატებენ 1 მლ ეელატინს, 5 მლ ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატის ხსნარს, ანზავებენ ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ.

მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე შუქფილტრ №5-ის გამოყენებით კიუვეტაში 30 მმ, შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულია ნულოვანი ხსნარი, რომელიც შეიცავს ყველა რეაქტივებს, გარდა სპილენძისა და აგებენ მაგრადუირებელ გრაფიკს კოორდინატებში D-C.

ანალიზის მსვლელობა

250 მლ ელუატიდან (სპილენძის დესორბციის შემდეგ) იღებენ 5-10 მლ ხსნარს, გადააქვთ 50 მლ საზომ კოლბაში, უმატებენ ყველა რეაქტივებს, როგორც მაგრადუირებელი გრაფიკის აგებისას, მიჰყავთ მოცულობა ჭდემდე გამოსხილი წყლით და კარგად შეანჯღრევენ. მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოკოლორიმეტრზე შუქფილტრ №5-ის გამოყენებით კიუვეტაში 30მმ. მაგრადუირებელი გრაფიკის საშუალებით პოულობენ სპილენძის შემცველობას ნარევეში.

ლიტერატურა

ძირითადი ლიტერატურა:

1. ანდრონიკაშვილი თ., ამირხანაშვილი კ., ბურკიაშვილი ნ. ქრომატოგრაფიის საწყისები. თბილისი, 2006.
2. ბროუნიკი ფ., ლუდუშაური ც. ანალიზის ფოტომეტრული მეთოდები. თბილისი. ტ.უ. 2000.
3. ერისთავი, ცინცაძე გ., ბროუნიკი ფ. ხუციშვილი ც. ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. თბილისი, სპი, 1972.
4. Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. М., Высшая школа, 1983.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1989. т2.
6. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М., Химия, 1990, т2.
7. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. М, Высшая школа, 1982, т 2.
8. Практикум по физико-химическим методам анализа. Под. ред. О.М. Петрухина. М., Химия, 1987.
9. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. Под ред. И.П. Алимарина., В.М Иванова. М., МГУ, 1987.
10. Физико-химические методы анализа. Под ред. Алесковского Л. Химия, 1988.

დამატებითი ლიტერატურა:

1. ბაბკო ა. კ. პიატნიცკი ი. ვ. რაოდენობითი ანალიზი. თსუ., 1975.
2. Аганян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический анализ. М., Химия, 1984.
3. Аивазов Б.В. Введение в хроматографию . М., Высшая школа. 1983.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., Мир, 1972.

5. Бабко А.К., Дубовская Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. Киев, Техника, 1966.
6. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. М, Химия, 1974.
7. Барковский В.Ф., Гонопольский В.И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М., Химия, 1969.
8. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1966.
9. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М., Химия, 1983.
10. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ., М., Мир, 1976.
11. Броучек Ф.И., Эристави В.Д. Осадочная комплексообразовательно-сорбционная хроматография на модифицированных анионитах. Тбилиси . ГПИ, 1977.
12. Булатов М.И., Калинина И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия., 1986.
13. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М., Химия, 1978.
14. Гиошон Ж., Гиомен К. Количественная газовая хроматография. Пер. с англ. под ред. Ларионова В.Г. М., Химия, 1991.
15. Голберг К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовой хроматографию. М., Мир, 1990.
16. Головина А.П., Левина А.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1978.
17. Горюшина В.Е., Гайлис Е.Я. Заводская лаборатория. т 21, №6, 1955.
18. Гудушаури Ц.Н., Броучек Ф.И. Исследование процессов десорбции ниобия из фтор-форм анионов. Сообщения АН ГССР, т 70, №1, 1973.

19. Гудушаури Ц.Н., Броучек Ф.И. Хроматографическое отделение меди (II) от кобальта (II) и никеля (II) на клиноптилолите. Воронеж, 1976.
20. Гудушаури Ц.Н., Броучек Ф.И. Хроматографическое отделение ниобия от железа на фтор-форме анионита АВ -16. Известия АН ГССР серия химическая, т 1, №1. 1975.
21. Гудушаури Ц.Н., Броучек Ф.И. Хроматографическое разделение на клиноптилолите смесей, содержащих медь (II) и некоторые переходные металлы. Изд. АН ГССР, серия химическая, Т3, №3, 1977.
22. Гурвич Я.Н. Химический анализ. М., Высшая школа, 1985.
23. Добкина Б.М., Малютина Т.М. Заводская лаборатория, 1958, №24
24. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия физико-химические методы анализа. М. Высшая школа, 1979.
25. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1991.
26. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М., Химия, 1971.
27. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982.
28. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Вольтампериметрия переменного тока. – М., Химия, 1980.
29. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М. Вольтамперометрия переменного тока. М., Химия, 1985.
30. Кокотов Ю.А., Пасечник В.Л. Равновесие и кинетика ионного обмена. Изд. Химия, 1970.
31. Константинова – Шлезингер М.А. Люминесцентный анализ. Л., Изд-во АН СССР. 1948.
32. Лакович Дж. Основы флюоресцентной спектроскопии. Перевод с англ. под. ред. Л.Г.Кузьмина. М., 1986.
33. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.

34. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М., Химия, 1974.
35. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., Мир 1971.
36. Набиванец В.И., Линник П.Н., Калабина Л.Б. Кинетические методы анализа природных вод. Киев, Наукова Думка, 1981.
37. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. М., Химия, 1980.
38. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Практикум по хроматографическому анализу. М., Высшая школа., 1970.
39. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М. Высшая школа, 1982.
40. Петерс Д., Хайес Д., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М., Химия, 1978, т 2.
41. Пешкова В.М., Громова А.Т. Фотометрический анализ. М., Высшая школа, 1976.
42. Пешкова В.М., Громова М.И., Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., Высшая школа, 1976.
43. Полес М.З., Душечкина И.Н. Аналитическая химия. М., Медицина, 1987.
44. Полуектов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., ТОНТИХЛ, 1959.
45. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. под ред. Львова Б.В. М., Мир, 1976.
46. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Березкина В.Г. М., Высшая школа, 1983.
47. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., Химия, 1980.
48. Сенявин М.М. Ионный обмен. М., Наука, 1981.
49. Скуг Д., Уест Д. Основы аналитической химии. М., Мир, 1972, т 2.
50. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Перевод с англ. М., Химия, 1971.

51. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1967.
52. Терек П., Мика И., Гегуш Е. Эмиссионный спектральный анализ. Перевод с англ. М., Мир, 1976.
53. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического анализа. М., Химия, 1976.
54. Шарло Г. Методы аналитической химии. М, Л, Химия, 1965.
55. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М., Мир, 1989.
56. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М., Химия, 1967.