



METALL IONLARINI POTENSIOMETRIK TITRLASH USULI YORDAMIDA ANIQLASH

Matmuratov Shavkat Atamuratovich Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti, Tabiiy va qishloq xo'jaligi fanlari fakulteti, "Kimyo" kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi

Annotatsiya

Mazkur maqolada metall ionlarini aniqlashda elektrokimyoviy usullarning, xususan, potensiomertik titrlashning afzalliklari va qo'llanishi ko'rib chiqiladi. Tadqiqotda Cu^{2+} , Zn^{2+} va Fe^{3+} ionlarini aniqlash uchun potensiomertik titrlash usuli sinovdan o'tkazildi. Natijalar usulning yuqori sezuvchanlik, aniqlik va qayta takrorlanuvchanlik kabi ustun jihatlarini namoyon etdi.

Kalit so'zlar: Elektrokimyo, potensiomertik titrlash, metall ionlari, ion-selektiv elektrod, EDTA, analitik kimyo, ekvivalentlik nuqtasi, aniqlik, selektivlik.

Kirish. Zamonaviy analitik kimyo sohasida metall ionlarini aniqlash muhim ahamiyatga ega bo'lib, atrof-muhit monitoringi, farmatsevtika, oziq-ovqat xavfsizligi va sanoat jarayonlarida keng qo'llaniladi. An'anaviy kimyoviy usullar ko'pincha ko'p vaqt va reaktiv talab qiladi, hamda ba'zida past aniqlikka ega bo'ladi. Shu sababli, elektrokimyoviy usullar, ayniqsa potensiomertik titrlash, sezuvchanlik va operativlik jihatidan dolzarb alternativ hisoblanadi.

Metallurgiya sanoati, avtotransport chiqindi gazlari, kimyoviy o'g'itlar va boshqa sabablarga ko'ra (texnogen manbalar) o'simliklarda og'ir metallarning yuqori konsentratsiyasi yig'iladi. Bu toksik metallar (toksikantlar) insonlarga oziq ovqat mahsulotlari, hayvonlarga esa o'simliklar orqali o'tadi. Ushbu olimlar gorox o'simligida og'ir metallarning yig'ilishi va inson salomatligiga ta'sirini o'rgangan. Olib borgan izlanishlarga ko'ra og'ir metallarning o'simliklarda yig'ilishi 4 guruhga bo'lingan: 1) Cd, Cs, Rb-ko'p miqdorda to'planadi; 2) Zn, Mo, Cu, Pb, As, Co-o'rtacha darajada yig'iladi; 3) Mn, Ni, Cr-kam miqdorda to'planadi; 4) Se, Fe, Ba, Te-juda kam miqdorda to'planadi [1]. Og'ir metallar atrof muhitda tabiiy ravishda mavjud bo'lgan elementlardir [2]. Bugungi kunda sanoat korxonalarini tez suratlarda rivojlanib





borishi natijasida atrof-muhit, suv, havo va tuproqni turli xil chiqindilar tarkibiga kiradigan og'ir metallar bilan ifloslanishi asosiy muammolardan biridir [3;4;5]. Og'ir metallar birikmalari, barqarorligi yuqori, bioakkumulyatsiyaga ega bo'lgan yuqori toksik moddalar hisoblanadi. Shu sababli og'ir metallar ekotizimdagi eng zararli ifloslantiruvchi moddalar qatoriga kiritilgan [6]. Organik ifloslantiruvchi moddalardan farqli ravishda og'ir metallarni ekologik tizimdan tabiiy ravishda ajratib olib bo'lmaydi. Ular toksik darajaga ega bo'lib, biotik va abiotik muhitda to'planish xususiyati adabiyotlardan ma'lum [7;8]. Bugungi kunga kelib D.I. Mendeleyev davriy sistemasidagi 40 dan ortiq elementlar og'ir metallar qatoriga kiradi. Elementlar davriy jadvalida og'ir metallar guruhiga zichligi 10 g/sm^3 dan yuqori bo'lgan, atom massasi 50 dan oshgan, ya'ni vanadiydan boshlab atom massasi 238 bo'lgan urangacha bo'lgan elementlar bilan tugaydi. Ushbu qatorda atom massasi 138,9 bo'lgan lantan va lyutetsiygacha bo'lgan barcha lantanoidlar, barqaror izotoplari bo'lmagan metallar chiqarib tashlanganda hammasi bo'lib og'ir metallar guruhiga 58 ta element kiradi [9;10]. Atrof-muhitni o'rganish bilan bog'liq bo'lgan asosiy og'ir metallarga Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni, Ag va boshqalar kiradi [11].

Potensiometrik titrlash — bu elektrodda hosil bo'layotgan potentsial o'zgarishlarini o'lchash orqali titrlash jarayonini kuzatishga asoslangan usul bo'lib, ayniqsa metall ionlarining aniqligi va selektivligi yuqori bo'lgan tahlil usuli sifatida tanilgan. Bu maqolada aynan ushbu usul orqali ayrim metall ionlari aniqligi va qo'llanilishi tadqiq etildi.

Metodika. Kislota-asos xususiyatlarini o'rganish va potensiometrik usulda titrlash pH-340 rusumli pH-metrida va shunga o'xshash pH-metr modifikatsiyalarida amalga oshirildi. Taqqoslash elektrodi sifatida suvda, etil va izopropil spirtlarida (suvsiz va aralash eritmalarida ishlaganda) kaliy xloridning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan EVL-1M3.1, kumush xlorid elektrodidan foydalanildi. Indikator elektrodi sifatida ESL-43-07 rusumli shisha vodorod selektiv elektrod (kislota-asosli titrlashda) va EPV-1 rusumli platinalanilgan platina elektrod (oksidimetrik titrlashda) qo'llanildi.

Eritmaning doimo aralashib turilishini ta'minlash maqsadida MM3M rusumli magnit aralashtirgichdan foydalanildi. Magnit aralashtirgichning tayoqchasi diametri 3-4 mm va temir sterjnl, uzunligi 25 mm va diametri 15-20 mm bo'lgan har ikki tomondan muhrlangan polietilen naychadan yasalgan.





Tadqiqot uchun olingan karbon, aminokarbon va aproton kislotalar “k.t.” yoki “a.u.t.”, malakalarga ega bo‘lib, ular [12] ishda keltirilgan ma'lum usullar bilan qo‘shimcha tozalashdan o‘tkazilgandir. Tahlilda ishlatilgan erituvchilar “k.t.”, “a.u.t.” va “t” malakalariga ega bo‘lib, ular ham [13] ishda tasvirlangan usullarga muvofiq tozalangan.

Potensiometrik titrlash-bu tekshiriladigan modda eritmasi va unga botirilgan elektrod orasida yuzaga keladigan potentsiallarni o‘lchashga asoslangan miqdoriy tahlil usuli bo‘lib, shaffof, rangli va loyqa eritmalarini, shuningdek moddalarning past konsentratsiyali eritmalarini tahlil qilish va turli xil farmakologik preparatlarni va boshqa moddalarni miqdoriy tahlil qilishga asoslangan elektrokimyoviy tahlil usullaridan biridir. Undan foydalanib, ya’ni yanada ob’ektiv va ishonchli tarzda tahlil o‘rnatish mumkin, shuning uchun u, ayniqsa, zavod laboratoriyalarida va tezkor tahlilda keng amaliy foydalanishda qulaydir. Analitik maqsadlardan tashqari, ushbu usul kimyoviy va elektrokimyoviy jarayonlarning kinetikasini o‘rganishda ham qo‘llanilishi mumkin.

Potensiometrik titrlash tekshiriladigan modda eritmasiga qo‘shilgan titrant hajmiga ko‘ra titrlashning ekvivalent nuqtasi yaqinida indikator elektrodi potentsialining keskin o‘zgarishi (sakrash) sodir bo‘lishi tufayli elektrod potentsialni o‘lchashga asoslangan. Bunday sakrash reaksiya komponentlari elektrod jarayonining bevosita ishtirokchilari bo‘lganida kuzatiladi.

Kislota-asosli jarayonlarga asoslangan potensiometrik titrlash shisha elektrod bilan amalga oshiriladi, kumush xlorid elektrod esa taqqoslash elektrodi sifatida ishlatiladi. Potensiometrik titrlashda, boshqa aniqlash usullaridagi kabi, komponentlarning o‘zaro ta’sir reaksiyalari qat’iy stexiometrik tarzda sodir bo‘lishi kerak, shu bilan birga yuqori tezlikka ega bo‘lishi va iloji bo‘lsa, oxirigacha va to‘liq davom etishi kerak. Potensiometrik titrlashning asosiy xususiyatlaridan biri bu har xil turdagi elektrodlardan foydalanish bo‘lib, ularni tanlash tadqiqot davomida olingan natijalarning aniqligiga bevosita bog‘liqdir. Shuning uchun elektrodlarning quyidagi xususiyatlarini hisobga olish kerak:

- elektr qarshiligi pastroq bo‘lgan elektrodlarga ustunlik (yuqori elektr o‘tkazuvchanlik) berilsa, bu aralashma tarkibiy qismlarining elektrostatik o‘zaro



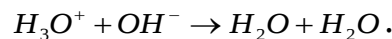


ta'sirini kamaytiradi va shu bilan potensiometrlik o'lchovlarni aniqroq, tezroq va qulayroq bo'lishiga olib keladi;

- ishqoriy metallar, ayniqsa natriy ionlari ko'p bo'lgan eritmalarini tahlil qilishda yuqori impedansli elektrodlardan foydalanish kerak;

- yuqori haroratli (50° C dan yuqori) eritmalarini tahlil qilish uchun yuqori impedansli elektrodlar afzal hisoblanadi, chunki bu sharoitda ularning qarshiligi sezilarli darajada pasayadi va bu past impedansli elektrodlar ijobiy xususiyat- larga ega bo'ladi va kengroq o'lchov diapazoni va ish resursiga egadir.

Kislota-asosli potensiometrlik titrlash (atsidimetriya va alkalimetriya) suvning H_3O^+ va OH^- ionlari orasidagi o'zaro bog'lanisga asoslanadi:

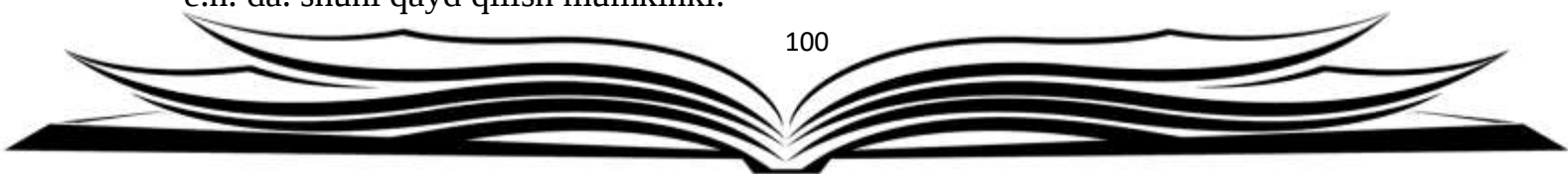


Kislota-asos titrlashda indikator elektrod sifatida odatda sanoat sohasida ishlab chiqarilgan pH-metrlar to'plamiga kiritilgan shisha elektrod ishlatiladi. Potensiometrlik titrlash usuli, dissotsiatsiya konstantalari kamida ikki-uch birlikka farq qiluvchi kislotalar aralashmalarining tarkibiy qismlarining miqdorini aniqlashga imkonini beradi.

Natijalar va ularning muhokamasi. Biz kislota-asosli titrlashning turli holatlari uchun olingan nazariy egri chiziqlarni ko'rib chiqdik, ularning shakli eksperimental egri chiziqlarga yaqin. Biroq, qoida tariqasida, eksperimental egri chiziqlar ko'pincha ularga nisbatan nazariy egri chiziqlar bilan mos kelmaydi, chunki ularni tuzish termodinamik kattalik bo'lgan a-aktivlik bilan emas, balki konsentratsiyalar bilan ifodalanadi.

Nazariy egri chiziqlarni o'rganish shuni ko'rsatadiki, pH ni potensiyometrik aniqlashning kichik xatosi t.o.n. ni o'rnatishda unchalik katta ahamiyatga ega emas.

Potensiometrlik kislota-asosli titrlash, ayniqsa, bir asosli va ko'p asosli kislotalar va asoslarning aralashmalarini tahlil qilishda qulaydir, chunki bu t.o.n. ning alohida o'rnatilishiga erishishga imkon beradi. Potensiometrlik titrlash egri chiziqlari asosida ta'sirlashuvchi moddalarning dissotsiatsiya konstantalari qiymatlarini ham aniqlash mumkin. Nazariy jihatdan, bu qiymatni titrlash egri chizig'ining istalgan nuqtasida aniq hisoblash mumkin va uni oddiyroq va soddaroq bo'lgan titrlashning e.n. da (suv muhitida) pH qiymatlaridan hisoblab topish mumkin. HA-kuchsiz kislalani titrlashda e.n. da. shuni qayd qilish mumkinki:





$$[HA] = [A^-] \text{ bo'lib, } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+] \text{ bo'lgani uchun } pK_a = pH.$$

Shuni ta'kidlash kerakki, shu tarzda topilgan dissotsiatsiya konstantalari (kislotalilik yoki asoslilik) jadvallar va ma'lumotnomalarda, monografiyalarda va boshqa manbalarda keltirilganlardan farq qiladi, chunki ular aktivlik va konsentratsiyani o'z ichiga oladi. Dissotsiatsiya konstantalarining aniqroq ifodalarini quyidagi ifodadan olish mumkin:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot [A^-] f_{A^-}}{[HA] f_{HA}}. \quad (1);$$

bu ifodagi $[HA] = [A^-]$ deb qabul qilindi, shuning uchun dissotsiatsiya konstantasini quyidagi ko'rinishda ifodalanadi:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot [A^-] f_{A^-}}{[HA] f_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (2).$$

Tenglamaning ikkala tomonini ham logarifmlansa quyidagi tenglama yuzaga keladi:

$$-\lg K_a = -\lg a_{H_3O^+} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}. \quad (3).$$

Ba'zi konversiyalar amalga oshirilgandan so'ng, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$pK_{a(\text{экен})} = pH = pK_a + \lg a_{H_3O^+} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (4).$$

Shunday qilib, pK_a ning haqiqiy qiymati eksperimental qiymatidan aktivlik koeffitsiyentlari nisbati o'nli logarifmi qiymatiga farq qiladi. Odatda, titrlashda ion kuchi 0,1 yoki undan katta bo'ladi, shuning uchun f_{A^-}/f_{HA} nisbati kamida 0,75 yoki undan katta bo'ladi agar, HA zaryadlanmagan bo'lsa.

Yagona potensiyometrik titrlashda ekvivalent massaning qiymatini, shuningdek noma'lum kislota namunasining dissotsiatsiya konstantasining taxminiy qiymatini olish mumkin; ko'pincha bunday ma'lumotlar uni aniqlash uchun ham yetarlidir.

Potensiyometrik titrlashda t.o.n. ni aniqlash uchun turli xil usullar qo'llaniladi. Ulardan eng oddiylaridan biri bu integral usul bo'lib, bunda potentsial yoki pH qiymatining titrlash reagenti hajmiga bog'liqligini ifodalovchi egri chizig'i chiziladi. Bunda titrlash egri chizig'ining grafik tarzda ifodalanishida potentsial sakrashning





o'rtasiga mos keladigan egri chiziqning o'rta nuqtasini vizual ravishda aniqlanadi va uni t.o.n. deb qabul qilinadi. Titrlashda e.n. ni o'rnatishning turli usullari mavjud bo'lib, ular usulning aniqligini kam darajada bo'lsada oshirmaydi. Yana bir usul borki u ham bo'lsa, differentsial usul bo'lib reaktiv hajmining o'zgarishi birligiga asosan potentsialning o'zgarishini hisoblashdan iboratdir ($\Delta E/\Delta V$). Ushbu parametr yordamida hajm funktsiyasi asosida tuzilgan grafik e.n. da keskin maksimal darajaga ega bo'ladi.

Lingeyn titrlashning e.n. ni qanchalik aniq o'rnatilsa, reagent hajmini shunchalik aniqroq aniqlash mumkinligini ko'rsatdi va bunda hajm bo'yicha potentsialning ikkinchi hosilasi ($\Delta^2 E/\Delta^2 V$) nolga teng boladi. Agar e.n. yaqinida reaktiv eritmasining teng qismlari qo'shilsa, bu hisob-kitoblar murakkab bo'lmaydi.

Yuqorida ma'lumotlarga tayangan holda potentsiometrik aniqlash usulining boshqa titrlash usullariga nisbatan bir nechta asosiy afzalliklarini ajratib ko'rsatish mumkin, bu usulda e.n. ni vizual ko'rsatkichlar yordamida o'rnatiladi. Potensiometrik aniqlash usulining boshqa titrlash usullariga nisbatan afzalliklariga quyidagilarni keltirish mumkin.

1. Potensiometrik titrlash usuli o'rtacha aniqlik va ekspressivlik bilan ajralib turadi, uning yordamida indikatorlar yordamida eritmalarga qaraganda ko'proq suyultirilgan eritmalarda tahlillar o'tkazish mumkin.

2. Potensiometrik tahlil eritmada bir necha moddalarni miqdolarini eritmani oldindan ajratmasdan, shuningdek loyqa va rangli eritmalarining ham tarkibini titrimetrik aniqlash imkoniyatiga egadir.

3. Suvsiz erituvchilardan foydalangan holda suvda parchalanadigan yoki undagi beqarorlik va suvda erimaydigan moddalarni tahlil qilishga imkon beradi. Bu usul kerakli erituvchilarni tanlash asosida, elektrolitning kuchini o'zgartirish va suvli eritmada alohida titrlanmaydigan tarkibiy qismlarning tarkibini aniqlash imkoniyatini beradi.

Kislotalik konstantalarini baholash. Turli xil eritmalaridagi kislotalilik konstantalarini potentsiometrik baholash uchun Genderson usulidan foydalanish qulay, ya'ni ma'lum bir erituvchida ma'lum kislotalilik konstantasiga ega bo'lgan kislota va tekshiriladigan kislotani parallel titrlash amalga oshiriladi va bunda ikkala titrlash ham bir xil sharoitda amalga oshiriladi. Keyinchalik, integral titrlash egri chiziqlari tuziladi





va ular yordamida har ikkala kislota uchun titrlashning yarim potentsialining qiymatlari aniqlanadi. Olingan qiymatlarga ko'ra, kislotalik konstantalarining ko'rsatkichlari quyidagi formula bo'yicha baholanadi:

$$pK_x = pK_o \pm \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^o}{\theta} \quad (5),$$

bu yerda: pK_x – tekshiriladigan kislotaning kislotalik konstantasi;

pK_o – standartning kislotalik konstantasi;

$E_{1/2}^x$ - tekshiriladigan kislota yarim titrlash potentsiali;

$E_{1/2}^o$ - standart kislota yarim titrlash potentsiali;

$\theta = \frac{RT}{F} \lg$ - bu haroratga bog'liq kattalik bo'lib, 25 °C da bu kattalik qiyma jihatidan 0,059 V ga va 20 °C da esa 0,058 V ga teng.

Elektrolitlar eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'rganish orqali tahlil qilinadigan moddalarning kislotalilik konstantalarini baholash mumkin. Elektr o'tkazuvchanligi va konsentrasiyaga bo'liq aktivlik koeffitsientlari, shuningdek dissotsiatsiya konstantalarining qiymatlari bo'yicha barcha erituvchilarni uch guruhga bo'lish mumkin:

1) yuqori dielektrik o'tkazuvchanlikka ega erituvchilar – ($\epsilon > 25$) ya'ni dielektrik o'tkazuvchanligi 25 dan katta;

2) o'rtacha dielektrik o'tkazuvchanlikka ega erituvchilar – ($10 < \epsilon < 25$) ya'ni 10 dan yuqori, 25 dan past;

3) quyi dielektrik o'tkazuvchanlikka ega erituvchilar – ($\epsilon < 10$) ya'ni 10 dan past.

Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki [7], ϵ dielektrik o'tkazuvchanligi yuqori bo'lgan kuchli elektrolitik ta'sir ko'rsatadigan erituvchilarda ionlar assotsiatsiyasi deyarli sodir bo'lmaydi. Ushbu erituvchilarda elektrolitlarning aktivlik koeffitsiyenti (γ) quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\lg \gamma = -A' \sqrt{\mu} \text{ yoki } \lg \gamma = -\frac{A' \sqrt{\mu}}{1 + aB' \sqrt{\mu}} \quad (6),$$

elektr o'tkazuvchanligi bo'lsa, Kolraush tenglamasiga bo'ysunadi





$$\lambda = \lambda_o - B' \sqrt{\mu} \quad (7),$$

bu erda A' , B' va a empirik koeffitsiyentlardir; eritmaning μ - eritma ion kuchi; λ va λ_o berilgan konsentratsiyada va cheksiz suyultirilgandagi ionlarning molyar elektr o'tkazuvchanligi.

Xuddi shu erituvchilarda kuchsiz elektrolitlar (karbon, aminokarbon va aproton kislotalar) keltirilgan bog'lanishlarga bo'ysunmaydi. Yuqori konsentratsiyalarda va ϵ dielektrik o'tkazuvchanligi pastroq muhitda ionlar assotsiatsiyasi sodir bo'ladi, bu elektrolitlarning xususiyatlariga bir xil ta'sir qiladi. Ikkala holatda ham ionlar va molekulalar o'rtasidagi muvozanatni binar elektrolit uchun quyidagi shaklga ega bo'lgan doimiy yordamida hisobga olish kerak:

$$K = \frac{\alpha^2 \gamma^2 c}{1 - \alpha} \quad (8).$$

Ko'rinib turganidek, bu tenglamada Ostvaldning suyultirish qonunining oddiy tenglamasidan farqli o'laroq, nafaqat dissotsiatsiya darajasini, balki ion faolligi koeffitsientlari ham hisobga olinadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlarning faollik koeffitsientlari taxminan birga yaqindir va shuning uchun ularni e'tiborga olmaslik ham mumkin. Dissotsiatsiya konstantasi 10^{-5} ga teng bo'lgan bunday elektrolitlar uchun dissotsiatsiya darajasini

quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin: $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$. Bunday hollarda α dissotsiatsiya darajasining baholangan qiymatiga ko'ra, birinchi yaqinlashishda Ostvald tenglamasidan dissotsiatsiya konstantasini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (9).$$

Dissotsiatsiya darajasi bo'quyidagi nisbat bo'yicha hisoblanadi: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o}$.

Buning uchun λ_o qiymatni topish kerak va λ qiymat bo'lsa, elektr o'tkazuv- chanlikni o'lchash natijalaridan aniqlanadi. Ko'pincha λ_o qiymati Kolraushning kation va





anionlarning mustaqil harakatchanligi to'g'risidagi qonuni (λ_k va λ_a) asosida hisoblanadi: $\lambda_o = \lambda_k + \lambda_a$ (6) formula kuchli elektrolitlar ionlarining harakatchanligiga asoslangandir. Ammo bu faqat kuchli elektrolitlarning λ_o qiymatlari ma'lum bo'lgan holatlarda mumkin, va λ_o qiymatlari ma'lum bo'lmagan hollarda esa ular tekshirilayotgan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi asosida eksperimental ravishda quyidagi tenglama bo'yicha topiladi:

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o} = \frac{\lambda c}{\lambda_o^2 K} = \frac{c}{\lambda_o K} \quad (10).$$

Ushbu tenglamada $1/\lambda_o$ va $\lambda_o K$ doimiy bo'lganligi sababli, $1/\lambda_o - f(\lambda c)$ koordinatalarida bog'liqlikni $1/\lambda_o K$ burchak koeffitsiyenti asosida to'g'ri chiziq tenglamasidan topish mumkin. Dissotsiatsiya konstantalari 10^{-5} va undan kam bo'lgan elektrolitlar uchun eksperimental ma'lumotlarga ko'ra, eritma λ_o -molyar elektr o'tkazuvchanligi va c -konsentratsiya o'rtasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\lg \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c$$

Kuchli elektrolitlar uchun dissotsiatsiya konstantasining qiymati $10^{-2}10^{-3}$ oralig'ida bo'lib, bu hisoblashlarda $\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o} = \frac{c}{\lambda_o K}$ tenglama bilan ancha mos keladi, λ_o va K qiymatlari grafik ravishda topiladi.

λ va α miqdorlarni o'lchash asosida olingan har xil konsentratsiyalardagi eritmalarida K qiymatlari biroz farq qiladi, chunki Ostvald tenglamasida faollik koeffitsienti hisobga olinmaydi. Bundan tashqari, α kattalikning haqiqiy qiymati, to'liq dissotsialangan elektrolitning eksperimental ravishda topilgan elektr o'tkazuvchanligi asosida aniqlanadi. Dissotsiatsiya darajasi α qiymatni aniqlash uchun yuqoridagi Kolraush tenglamasiga muvofiq berilgan konsentratsiyali eritmada λ_k ba λ_a larni topish kerak. Shunday qilib, konstantalarni aniqlashda ionlarning elektr o'tkazuvchanligi va ularning aktivlik koeffitsiyentlarining o'zgarishi bilan bog'liq xatolar yuzaga keladi. Eritmalar konsentratsiyasi pasayganda, ikkala xususiyat bo'yicha yuzaga keladigan xato ham nolga teng-lashadi. Agar, $\lg K$ ning $\sqrt{\mu}$ ga bog'liqlik grafigini tuzilsa, bunda eritmani suyultirish bilan to'g'ri chiziqqa





aylanadigan egri chiziq grafigi olinadi. Ushbu egri chiziqning nol konsentratsiyaga ekstrapolyatsiyasi K_0 -nol ion kuchida konstantaning kattaligini, ya'ni termodinamik dissotsiatsiya konstantasining kattaligini oladi. Egri chiziqlardagi joylarni ekstrapolyatsiya qilish zarurati suyultirilgan eritmalarda eksperimental xatolar katta ekanligi bilan izohlanadi.

Suvli va ayniqsa suvsiz eritmalarda o'rtacha kuchdagi elektrolitlar uchun dissotsiatsiya konstantalarini aniqlash ancha qiyin. Bunday hollarda elektrolit- larning xossalari ham to'liq bo'lmagan dissotsiatsiyaga, ham aktivlik ko'effitsiyentlarini e'tiborsiz qoldirib bo'lmaydigan tarkibiy qismlarning faollik ko'effitsiyentlari o'rtasidagi sezilarli farqqa bog'liq bo'ladi, shuning uchun ham nol ion kuchiga ekstrapolyatsiya qilish mumkin emas. Bunday elektrolitlar uchun konstantalar (doimiylar)ni aniqlash juda qiyin vazifa bo'lib tuyuladi, ya'ni α va γ ni to'g'ri baholash uchun ionlarning konsentratsiyasini bilish kerak. Agar faqat elektr o'tkazuvchanligi ma'lumotlaridan foydalanilsa, u holda α qiymatni aniqlash uchun dissotsiatsiya konstantasi qiymatining ham e'tiborga olish kerak-dir, bu quyidagi tenglamani ko'rib chiqish bilan aniq bo'ladi:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 - B\sqrt{\alpha \cdot c}} \quad (11).$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, α ni aniqlash uchun α va λ ning qiymatlarini bilishingiz kerak. Tenglamadagi α -ning o'rniga uning $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ qiymatini almashtirish bilan tenglamani o'zgartirib, quyidagi (12) tenglama hosil qilinadi:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 \left(1 - \left(B \sqrt{\frac{\lambda c}{\lambda_0^3}} \right) \right)} \quad (12).$$

Bu ifoda to'liq aniq emas, chunki α -qiymat jihatidan $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ nisbatga emas, balki quyida (13) tenglamadagi ifodaga teng.





$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o \left(1 - B \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda_o} c} \right)} \quad (13).$$

Bunday nomuvofiqlikni bartaraf etish uchun Fuoss va Kraus o'z ishlarida uni almashtirish bilan o'zgartirdilar: $Z = B \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda_o} c}$ tarkibida $1 - B \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda_o} c} = F(Z)$. Shularni hisobga olgan holda, yuqoridagi keltirilgan (2.13) tenglamani quyidagi ko'rinishda

yozish mumkin bo'ladi:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o F(Z)} \quad (14),$$

bu yerda $F(Z)$ quyidagiga teng bo'ladi $F(Z) = 1 - Z \{ 1 - Z [1 - Z (\dots)^{-1/2}]^{-1/2} \}^{-1/2}$. Ushbu tenglamada $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o F(Z)}$ tegishli qiymatlar almashtirilib o'gartirilsa, quyidagi tenglama yuzaga keladi:

$$1 - \left[\frac{\lambda}{\lambda_o F(Z)} \right] = \frac{\lambda \gamma_{\pm}^2 c}{K \lambda_o^2 [F(Z)]^2}. \text{ Bu tenglamani quyidagi } \frac{\lambda}{F(Z)} \text{ ga}$$

nisbatlash asosida Fuoss-Kraus formulasini olishga erishiladi:

$$\left[\frac{F(Z)}{\lambda} \right] - \frac{1}{\lambda_o} = \frac{\lambda \gamma_{\pm}^2 c}{K \lambda_o^2 [F(Z)]} \quad (15).$$

$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o} = \frac{c}{\lambda_o K}$ tenglamalarni taqqoslash shuni ko'rsatadiki, u $F(Z)$ va λ^2 , funktsiyalarining kattaliklari bilan farq qiladi va Z funktsiya λ_o qiymatiga bog'liq. Shuning uchun, λ_o ni topish uchun Z bilish kerak. Ushbu tenglamani echish uchunavval $\frac{1}{\lambda}$ ning $c\lambda$ ga bog'liqlik grafigini tuzing va keyin miqdorning taxminiy qiymatini toping. Birinchi yaqinlashishda topilgan λ_o ning qiymatiga ko'ra Z qiymati hisoblab chiqiladi va Fuoss-Kraus formulasi bo'yicha $F(Z)$ qiymati topiladi. B qiymat Onzager (2.16) tenglamasi bilan hisoblanadi:

$$B = \alpha^* \lambda_o + \beta^* \quad (16),$$

bu erda α^* va β^* erituvchining xossasi va haroratiga bog'liq koeffitsientlardir:





$$\alpha^* = \frac{1,97 \cdot 10^6 \cdot 0,2929 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{\varepsilon T^3}} \omega' W; \quad \beta^* = \frac{28,98 \cdot 2\sqrt{2}}{\eta \sqrt{\varepsilon T^3}} \omega^*;$$

$$W = \frac{q}{0,2929(1 + \sqrt{q})}; \quad \omega^* = \frac{|z_1 + z_2|}{2} \sqrt{\frac{v|z_1 z_2|}{2}}; \quad \omega' = |z_1 z_2| \sqrt{\frac{v|z_1 z_2|}{2}},$$

formuladagi z_1 va z_2 lar ionlarning zaryadlaridir. Onzager tenglamasining tegishli qiymatlarini quyida 1-jadvaldan olish mumkin.

1-jadval

Onzager tenglamasining ifodasiga kiritilgan doimiylarning qiymatlari haroratga bog'liq suvli eritmalar uchun

t, °C	$\frac{\alpha^*}{\varepsilon'W}$	$\frac{\beta^*}{\omega^*}$	$10^3 \eta$	t, °C	$\frac{\alpha^*}{\varepsilon'W}$	$\frac{\beta^*}{\omega^*}$	$10^3 \eta$
0	0,2198	29,47	17,938	30	0,2299	67,15	8,004
5	0,2205	34,87	15,188	35	0,2322	74,81	7,208
10	0,2220	40,56	13,097	40	0,2348	82,79	6,536
15	0,2237	46,53	11,447	45	0,2374	90,99	5,970
18	0,2249	50,31	10,603	50	0,2401	99,28	5,492
20	0,2257	52,95	10,087	55	0,2431	107,93	5,072
25	0,2277	59,86	8,949	60	0,2461	116,98	4,699

$F(Z)$ qiymatini bilgan holda, α ning taxminiy qiymatini hisoblab toppish mumkin, bu bizga γ -faollik koeffitsiyentini hisoblash imkonini beradi, so'ngra esa ushbu ma'lumotlardan $F(Z) - \lambda \gamma^2 c / F(Z)$ ning grafigini tuzish va λ_0 qiymatini aniqlashning imkoni yaraladi. Agar λ_0 ning hisoblangan qiymati topilganga to'g'ri kelsa, u holda hisoblash to'xtatiladi va agar u oldindan topilgan qiymatidan farq qilsa, u holda olingan λ_0 qiymatini asl qiymati sifatida qabul qilib, hisoblash qayta-qayta takrorlanadi. Ketma-ket hisoblashlar grafikda to'g'ri chiziq olinmagunga qadar takrorlanadi (korrelyatsiya koeffitsiyenti 0,9999 ga yetguncha). Bunday holda, ordinata o'qidagi kesma $1/\lambda_0$ ni, burchak koeffitsiyenti esa $1/\lambda_0^2 K$ qiymatini va tegishli ravishda shuning uchun termodinamik konstantaning K qiymatini beradi.

Xulosa. O'tkazilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, potensiometrlik titrlash metall ionlarini aniqlashda ishonchli, tezkor va iqtisodiy jihatdan samarali usul hisoblanadi.





Mazkur usul analitik laboratoriyalar va sanoat monitoringi uchun tavsiya etilishi mumkin. Keyingi tadqiqotlarda aralash ionli muhitlarda selektivlikni oshirishga qaratilgan elektrod dizayniga e'tibor qaratish maqsadga muvofiq.

Adabiyotlar ro'yxati

1. Файзуллаев О.Ф., Файзуллаев О.О., Тангриев А.М. (2000). Оценка содержания тяжёлых металлов в мясных и молочных продуктах. Проблемы биологии и медицины, №4, с. 86–89.
2. Fayzullaev O., Fayzullaev O.O. (2000). About chemical composition of water in the Zarafshon valley. The Pittsburgh Conference, p. 1974.
3. Fayzullaev O.O., Fayzullaev O. (2000). Titrimetrical determination of the metal ions in environmental objects. The Pittsburgh Conference, Pittsburgh, p. 2245.
4. Файзуллаев О. (2001). Гўшт ва сут махсулотларидаги оғир металларни аниқлаш. СамДУ Илмий тадқиқотлар ахборотномаси, №1.
5. Fayzullaev O., Uralov M., Fayzullaev O.O. (2001). Determination of heavy metals in natural objects. Pittcon, p. 2021.
6. Файзуллаев О., Файзуллаев О.О. (2002). Титриметрическое определение свинца. В: Актуальные проблемы аналитической химии, Конф. Москва.
7. Fayzullaev O. (2002). Determination of copper in meat and meat products. Pittcon, p. 1552.
8. Файзуллаев О.О., Қаршиев З. (2002). Анализ некоторых ингредиентов, содержащихся в сточных водах. Кимёгар, с. 35.
9. Файзуллаев О.Ф., Утаев Г., Файзиева Ф. (2002). Титриметрическое определение висмута в водных и водно-смешанных растворах. Кимёгар.
10. Файзуллаев О.Ф., Норова Н.Т. (2002). Титриметрическое определение свинца в водных и водно-смешанных растворах. Кимёгар, с. 34.
11. Fayzullaev O.O., Fayzullaev O.F. (2003). Titrimetrical determination of lead ions. Pittcon.
12. Гармаш А.В., Воробьева О.Н. (1998). Проверка правильности результатов при потенциометрическом анализе полиэлектролитов методами рК-спектроскопии. Журнал аналитической химии, Т. 53, №3, с. 258–264.
13. De Backer B.L., Nagels L.J. (1996). Potentiometric detection for capillary electrophoresis: Determination of organic acids. Analytical Chemistry, 68(24), pp. 4441–4445.

