

ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნინო კიკნაძე

ანალიზური ქიმია

გამომცემლობა

„შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი“

ბათუმი-2012

UDC (უაკ) 543(075 8)

კ-499

ანალიზური ქიმიის მეთოდები ფართოდაა დანერგილი ქიმიასა და სხვა საბუნებისმეტყველო მეცნიერებებში. წიგნზე მუშაობისას, ავტორი მიზნად ისახავდა ანალიზური ქიმიის თეორიული საფუძვლების, ქიმიური ანალიზის მეთოდების თავმოყრას, რომლებიც ხელს შეუწყობს ქიმიკოს-ანალიტიკოსს პროფესიონალ სპეციალისტად ჩამოყალიბებაში. წიგნი “ანალიზური ქიმია” განკუთვნილია უმაღლესი სასწავლებლების ქიმიის სპეციალობის, საბუნებისმეტყველო, სამედიცინო, აგრარული, საინჟინრო-ტექნოლოგიური დარგის სტუდენტებისთვის. ის მნიშვნელოვანი შენამენი იქნება აგრეთვე ამ სფეროებში მოღვაწე სპეციალისტთა ფართო წრისათვის.

რედაქტორი: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, პროფესორი, ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პ.მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის მთავარი მეცნიერ-მუშაკი, საქართველოს რესპუბლიკის დამსახურებული მოღვაწე, ჯორჯ სოროსის სახელობის საერთაშორისო სამეცნიერო ფონდის საპატიო პროფესორი – **თ.ანდრონიკაშვილი**

რეცენზენტები: ქიმიის დოქტორი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სრული პროფესორი – **ა.მანაგაძე**
ქიმიის დოქტორი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზუსტი და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის მიმართულების ლაბორატორიის გამგე **ნ.ლაბარტყავა**

ტექნიკის დოქტორი, საქართველოს ეკოლოგიურ და საინჟინრო მეცნიერებათა აკადემიების აკადემიკოსი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის სრული პროფესორი, შპს. “ანალიზხელსაწყოს” სამეცნიერო-ტექნიკური მრჩეველი – **ვ.ფადიურაშვილი**

ISBN 978-9941-434-03-7

“შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი” – 2012

წინასიტყვაობა

ანალიზურ ქიმიას უწოდებენ მეცნიერებას ნივთიერებათა ქიმიური შედგენილობის, მათი სტრუქტურის განსაზღვრისა და იდენტიფიკაციის შესახებ. ნივთიერების შედგენილობას კი საზღვრავენ თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის მეშვეობით, რომლის ამოცანებს წარმოადგენს: სინჯის შერჩევა და მისი საანალიზოდ მომზადება; ანალიზის ჩატარება; ანალიზის შედეგების გაანგარიშება და მათი დამუშავება ნორმატივების შესაბამისად. თვისებით და რაოდენობით ანალიზს ფართო გამოყენება აქვს საწარმოო და კვლევით ლაბორატორიებში, ტექნოლოგიური პროცესების შემუშავებასა და კონტროლში; მეცნიერებისა და სახალხო მეურნეობის თითქმის ყველა დარგში, წარმოებაში, სოფლის მეურნეობაში, მედიცინაში, მეტალურგიაში, ეკოლოგიაში, კოსმოსურ კვლევებში და სხვ. ამრიგად, ქიმიური ანალიზი წარმოადგენს გამოყენებით ანალიზურ ქიმიას, რომლის მთავარი ამოცანაა ქიმიური ანალიზის თეორიის, ზოგადი მეთოდების და კერძო მეთოდების შემუშავება.

ამრიგად, ანალიზური ქიმია წარმოადგენს ერთ-ერთ აუცილებელ დისციპლინას, რომლის შესწავლითაც იქმნის ცოდნის მყარ საფუძველს მომავალი ქიმიკოსი, ბიოლოგი, ეკოლოგი, ექიმი, ფარმაცევტი, ტექნოლოგი, ინჟინერი, ექსპერტი. აქედან გამომდინარე, წინამდებარე წიგნი, პირველ რიგში, განკუთვნილია უმაღლესი სასწავლებლების ქიმიის სპეციალობის სტუდენტებისთვის. იგი ასევე გამოადგება საბუნებისმეტყველო, სამედიცინო, საინჟინრო-ტექნოლოგიური, სასოფლო-სამეურნეო ფაკულტეტების სტუდენტებს, პედაგოგებს, ანალიტიკოსებს, შესაბამის სფეროში დასაქმებულ სპეციალისტებს და ამ მეცნიერებით დაინტერესებულ პირებს.

წიგნი შედგება 3 ნაწილისგან.

I ნაწილში გაშუქებულია შემდეგი საკითხები: ექსპერიმენტის დაგეგმვა და ჩატარება; ქიმიური რეაქციების მგრძნობიარობა და ხსნარში იონთა აღმოჩენის პირობები; ნიმუშის დაშლისა და ნივთიერების აღმოჩენის მეთოდები; მოქმედ მასათა კანონი (მმკ), როგორც თვისებითი ანალიზის საფუძველი;

II ნაწილში განხილულია კათიონთა მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაცია; წყლის იონური ნამრავლი; ბუფერული სისტემები; მოქმედ მასათა კანონი და ჰეტეროგენული სისტემები; თანამედროვე წარმოდგენები მჟავებსა და ფუძეებზე ბრენსტედ-ლოურის პროტოლიტური თეორიის საფუძველზე;

III ნაწილი შეიცავს რაოდენობითი ანალიზის თეორიულ საფუძვლებს, მისი ჩატარების პირობებს და ოპერაციებს; რაოდენობითი ანალიზის ძირითად ქიმიურ, ფიზიკურ და ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებს, რომელშიც კლასიკური ქიმიური მეთოდების პარალელურად, აღწერილია თანამედროვე ინსტრუმენტული მეთოდები: ელექტროქიმიური, ფოტომეტრული, ატომურ-აბსორბციული, ქრომატოგრაფიული.

წიგნზე მუშაობისას, მთავარ მიზანს წარმოადგენდა არა მარტო ანალიზური ქიმიის თეორიული საფუძვლებისა და ნივთიერებათა ქიმიური შედგენილობის ანალიზის მეთოდების გაცნობა, არამედ ხელშეწყობა ქიმიკოს-ანალიტიკოსისათვის აუცილებელი უნარ-ჩვევების გამომუშავებასა და პროფესიონალ სპეციალისტებად ჩამოყალიბების საპასუხისმგებლო საქმეში.

მიმაჩნია, რომ წიგნის გამოქვეყნება მნიშვნელოვან როლს შეასრულებს როგორც ქიმიკოს-ანალიტიკოსების, ასევე საბუნებისმეტყველო, სამედიცინო, საინჟინრო-ტექნოლოგიური, აგრარული დარგების სტუდენტების მცოდნე სპეციალისტებად ჩამოყალიბების საქმეში; იგი ასევე გამოადგება ქიმიის სფეროში დასაქმებულ პირებს.

რედაქტორისგან

შესავალი

1. ანალიზური ქიმიის საგანი, ამოცანები, პრაქტიკული როლი მეცნიერებისა და სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგის განვითარებაში

ანალიზური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც შეისწავლის ნივთიერებების, ან მათი ნარეგების ქიმიური შედგენილობისა და სტრუქტურის განსაზღვრის პრინციპებს და მეთოდებს.

ანალიზური ქიმიის საგანია—ქიმიური ანალიზის თეორიის პრობლემების გადაწყვეტა, არსებული მეთოდების დახვეწა და ახალი, ექსპრესიული და ზუსტი მეთოდების შემუშავება. კერძოდ, თანამედროვე ანალიზური ქიმიის, როგორც მეცნიერების, სახეს განსაზღვრავს ატომურ-აბსორბციული, რენტგენული, ქრომატოგრაფიული, ბირთვულ-ფიზიკური, იონომეტრიული და სხვა მეთოდების ფართოდ დანერგვა; ლითონების დაყოფისა და განსაზღვრის მიზნით, ორგანული რეაგენტების გამოყენება, ინფორმაციის კომპიუტერიზაცია.

ანალიზური ქიმიის ამოცანაა—ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების თეორიების, პროცესებისა და ოპერაციების განვითარება და დახვეწა.

ნებისმიერ წარმოებაში ქიმიური ანალიზი უნდა უნდა წყვეტდეს შემდეგ ამოცანებს:

- ნედლეულის ხარისხის განსაზღვრა;
- წარმოების პროცესების კონტროლი;
- გამოშვებული პროდუქციის ხარისხის შეფასება;
- წარმოების ნარჩენების ანალიზი, მათი უტილიზაციისა და გარემოს დაცვის მიზნით.

ანალიზური ქიმია იყოფა ორ ძირითად ნაწილად: თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზი. ანალიზური ქიმიის მეთოდოლოგიური და ტერმინოლოგიური საკითხების მიმართ თანამედროვე მიდგომით, საჭიროა დავაზუსტოთ ცნებები “ანალიზური ქიმია” და “ქიმიური ანალიზი”, რომლებსაც ხშირად აიგივებენ ერთმანეთში. *ანალიზური ქიმია*—არის მეცნიერება ანალიზის მეთოდების შესახებ, ხოლო *ქიმიური ანალიზის* მეშვეობით დგინდება საკვლევი ნივთიერებების ქიმიური შედგენილობა პრაქტიკაში აპრობირებული მეთოდების მეშვეობით. ანალიზური ქიმიის პროგრესი ეყრდნობა იმ თეორიულ საფუძვლებს, რომლებიც მჭიდრო კავშირშია სხვა ქიმიურ დისციპლინებთან (ზოგადი, არაორგანული, ორგანული, ფიზიკური ქიმიის შესაბამის ნაწილებთან).

ანალიზისადმი წაყენებული ძირითადი მოთხოვნებია: ანალიზის შედეგების სიზუსტე; მათი სიახლოვე საკვლევი ნივთიერების ჭეშმარიტ მნიშვნელობასთან; ანალიზის განმეორებადობა (პარალელური ცდები); ანალიზის მგრძნობიარობა (დაბალი ცდომილება); ანალიზის ექსპრესიულობა; ეკონომიურად მომგებიანობა; მეთოდის შერჩევითობა.

აქედან გამომდინარე, *ანალიზური ქიმიის წინაშე მდგარი ამოცანებია:* ა) ანალიზის სიზუსტის მაქსიმალურად გაზრდა; ბ) ნივთიერების აღმოჩენის ზღვრის (მინიმალური კონცენტრაციების) შემცირება; გ) მეთოდის ექსპრესიულობის გაზრდა; დ) დისტანციური ანალიზის მეთოდების შემუშავება და ლოკალური (არადესტრუქციული) ანალიზის განვითარება, რომელიც არ მოითხოვს ნიმუშის დაშლას.

დიდია *ანალიზური ქიმიის პრაქტიკული გამოყენება* სახალხო მეურნეობის ცალკეული დარგების და სხვა მეცნიერებების განვითარებაში. უპირველეს ყოვლისა, აუცილებელია ანალიზური ქიმიის როლის აღნიშვნა ზოგადი და არაორგანული ქიმიის განვითარებაში. სწორედ ქიმიური ანალიზის მეთოდების მეშვეობით იქნა აღმოჩენილი ნივთიერების შედგენილობის მუდმივობის კანონი, ჯერად ფარდობათა კანონი, განისაზღვრა ელემენტთა ატომური მასები, ქიმიური ექვივალენტები, დადგენილ იქნა სხვადასხვა ნაერთთა ქიმიური ფორმულები. თვისებით ანალიზს იყენებს გეოლოგია მთის ქანების და მინერალების ქიმიური შედგენილობის დასადგენად. მედიცინაში, განსაკუთრებით, პათო-

ლოგიაში ხშირად საჭიროა ცალკეული ორგანოების ან ქსოვილების ანალიზი. სასამართლო მედიცინა და ტოქსიკოლოგია სარგებლობენ ტოქსიკოლოგიური ქიმიის მიღწევებით, რომელშიც ანალიზს გააჩნია გადამწყვეტი მნიშვნელობა. ანალიზურ ქიმიას იყენებს მედიცინა სამკურნალო პრეპარატების დასამზადებლად და მათი შედგენილობის დასადგენად. ყოველ საწარმოს გააჩნია ქიმიური ლაბორატორია, რომელშიც ანალიზი უტარდება როგორც შემოსულ ნედლეულს, ასევე დამზადებულ პროდუქციას. ქიმიურ ანალიზს იყენებს სოფლის მეურნეობა ნიადაგის, მინერალური სასუქების, შხამქიმიკატების, მცენარეთა ზრდის სტიმულატორების ქიმიური შედგენილობის გასარკვევად. ფართოდ იყენებს ქიმიურ ანალიზს მეტალურგია, ქიმიური ტექნოლოგია, ქიმიური მრეწველობა და სხვა დარგები, ისინი მისი საშუალებით ამზადებენ მაღალი სისუფთავის პროდუქციას, რომლებიც შეესაბამებიან ეროვნულ და საერთაშორისო სტანდარტებს.

დიდია ანალიზური ქიმიისა და ქიმიური ანალიზის როლი როგორც საბუნების-მეტყველო, ასევე სხვა მეცნიერებების განვითარებაში: ბიოლოგიაში, ფიზიკაში, მათემატიკაში, მინერალოგიაში, გეოლოგიაში, გეოქიმიაში, აგროქიმიაში, გეოგრაფიაში, მედიცინაში. სწორედ თანამედროვე ანალიზური ქიმიის ინსტრუმენტალური და ექსპრესიული მეთოდების გამოყენებით დგინდება ზემოთაღნიშნულ დარგებში საანალიზო მასალის შედგენილობა და სტრუქტურა.

2. ანალიზური ქიმიის განვითარების ისტორიული ეტაპები

თვისებითი ანალიზის ზოგიერთი რეაქცია ცნობილი იყო ჯერ კიდევ შორეულ წარსულში. ეგვიპტის პირამიდებში ნაპოვნი პაპირუსები შეიცავენ ოქროს, ვერცხლის და სხვა კეთილშობილი მეტალის დამზადებისა და შემოწმების აღწერილობებს. თუმცა, ანალიზური ქიმია მეცნიერებად იქცა მხოლოდ მე-19 საუკუნის მეორე ნახევარში. მანამდე იგი უფრო ემსგავსებოდა ხელოვნებას. **1801 წელს დაწერილი სვეერგინის** სახელმძღვანელო ანალიზურ ქიმიაში ასე იწოდებოდა: “სინჯარული ხელოვნება, ანუ მეტალური მადნებისა და სხვა სასარგებლო წიაღისეულის შემოწმების სახელმძღვანელო”. ზოგადი ქიმიის განვითარებამ თეორიული და მეცნიერული დასაბუთება მისცა ანალიზური ქიმიის პრაქტიკულად გამომუშავებულ “რეცეპტებსა” და ხერხებს, რის შემდეგაც იგი ხელოვნებიდან მეცნიერულ დისციპლინად გადაიქცა. ეს მოხდა **1860 წელს, როცა ქიმიკოსთა საერთაშორისო ყრილობაზე კარლსრუეში** შემუშავდა ატომურ-მოლეკულური მოძღვრება და 1869 წლის 1 მარტს დ.ი.მენდელეევი აღმოაჩინა პერიოდულობის კანონი.

ანალიზური ქიმიის მეცნიერულ დისციპლინად ჩამოყალიბებას წინ უძღოდა მთელი რიგი ფუნდამენტალური აღმოჩენები ქიმიის დარგში:

1748 წელს მ.ვ.ლომონოსოვმა აღმოაჩინა მასის მუდმივობის კანონი. მან შექმნა რუსეთში მეცნიერებათა აკადემიასთან პირველი ქიმიური ლაბორატორია, სადაც ამუშავებდა კეთილშობილური მეტალების განსაზღვრის მეთოდებს. მანვე შეიმუშავა ე.წ. სინჯითი ანალიზი. არსებობს პეტრე I-ის პირადი ჩანაწერები, ლომონოსოვის მიერ სინჯითი ანალიზით შესრულებული სამუშაოების შესახებ. პირველი რუსული წიგნი, სადაც ეს საკითხები არის განხილული, დაწერილია ივანე შლატერის მიერ და ასე იწოდება: “ამოცანები, რომლებიც მონეტების ხელოვნებას ეხება”;

ტ.ე.ლოვიცმა პირველად (1757-1804 წწ.) შეისწავლა კავშირი კრისტალთა ფორმასა და მათ ქიმიურ შედგენილობას შორის, რითაც საფუძველი ჩაუყარა **მიკროკრისტალოსკოპიურ ანალიზს**. მანვე აღმოაჩინა ხის ნახშირის ადსორბციის უნარი;

ანალიზის ფიზიკური მეთოდების სახეობებია:

ა) **სპექტრალური თვისებითი ანალიზი**—იგი დაფუძნებულია საკვლევი ნივთიერების მიერ გამოსხივებული, ან შთანთქმული სპექტრების შესწავლაზე. ამა თუ იმ ელემენტის არსებობაზე მსჯელობენ სპექტრში იმ მონოქრომატული გამოსხივებით, რომელიც მოცემული ელემენტისთვისაა დამახასიათებელი. ანალიზი ექსპრესიულია და მისი საშუალებით შეიძლება 10^{-6} – 10^{-8} გრამი ნივთიერების აღმოჩენა. სპექტრალური ანალიზით დადგენილი იქნა მზისა და ვარსკვლავების ქიმიური შედგენილობა.

ბ) **ლუმინესცენციული (ფლუორესცენციული) თვისებითი ანალიზი**—იგი დაფუძნებულია ულტრაიისფერი სხივებით წინასწარ დასხივებული საანალიზო ნივთიერების ლუმინესცენციაზე (ცივ ნათებაზე). ამ მეთოდით შეიძლება 10^{-10} – 10^{-13} გრამი ნივთიერების აღმოჩენა.

ხშირად ვერ ხერხდება ზუსტი ზღვარის დადგენა კვლევის ფიზიკურსა და ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებს შორის, ამიტომ მათ აერთიანებენ საერთო სახელწოდებით —ინსტრუმენტალური მეთოდები.

ანალიზის მეთოდებს, რომლებიც დაფუძნებულია ქიმიური რეაქციების მსვლელობისას საანალიზო ნივთიერების მიერ გამოვლენილი ფიზიკური თვისების შესწავლაზე, ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები ეწოდება. ამ დროს ატარებენ ნივთიერებაზე ქიმიურ რეაქციას და რეაქციის შედეგს საზღვრავენ ინსტრუმენტალურად.

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების სახეობებია:

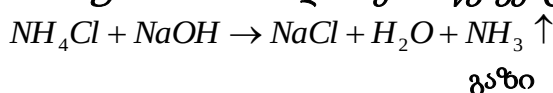
ა) **კოლორიმეტრიული თვისებითი ანალიზი**—იგი დაფუძნებულია საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების შეფერილობის შედარებაზე;

ბ) **ქრომატოგრაფიული თვისებითი ანალიზი**—იგი დაფუძნებულია საანალიზო ნარევის ცალკეული კომპონენტების დაყოფაზე, მათი არაერთნაირი ადსორბციის უნარის გამო შესაბამის ადსორბენტზე.

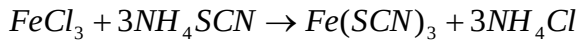
ანალიზის მეთოდებს, რომლებიც დაფუძნებულია ნივთიერებათა მონაწილეობის უნარზე თვისებით ანალიზურ ქიმიურ რეაქციებში, ანალიზის ქიმიური მეთოდები ეწოდება. ამ დროს საანალიზო ნივთიერებას უმატებენ ე.წ. **აღმომჩენ რეაგენტს**, რომელიც იწვევს ახალი ნივთიერების წარმოქმნას და ამ უკანასკნელს ახასიათებს განსაზღვრული სპეციფიკური თვისება (სპეცეფექტი), მაგალითად: განსაზღვრული ფიზიკური მდგომარეობა (ნალექი, სითხე, გაზი); ხსნადობა გამხსნელებში; დამახასიათებელი ფერი; კრისტალური თუ ამორფული სტრუქტურა; სუნი და ა.შ. ამდენად, ასეთი სახის რეაქციებს თვისებით, ანუ აღმოჩენის რეაქციებსაც უწოდებენ. უმეტესად შეარჩევენ ისეთ რეაქტივებს, რომლებიც წარმოქმნიან რეაქციის ძნელადხსნად პროდუქტებს, ანუ ნალექებს. ამ ხერხს გააჩნია უპირატესობა ანალიზის სხვა მეთოდებთან შედარებით, კერძოდ: ნალექის წარმოქმნით შეიძლება მსჯელობა ხსნარში განსაზღვრულ იონთა არსებობაზე; ნალექის გარეგნული სახით შეიძლება გარკვეული დასკვნების გაკეთება იონის არსებობაზე ($Ag_2S \downarrow$ — შავი ფერისაა, $Ag_2CrO_4 \downarrow$ — მოწითალო-მურა, $Ag_3AsO_4 \downarrow$ — შოკოლადისფერი, $AgCl \downarrow$ — თეთრი). სხვა შემთხვევაში იყენებენ ისეთ რეაქტივებს, რომლებიც იძლევიან საანალიზო ხსნარის დამახასიათებელ შეფერვას, ან საანალიზო ნივთიერებებთან რეაგირებისას გამოყოფენ გაზებს.

განვიხილოთ აღმოჩენის რეაქციის რამდენიმე მაგალითი:

1) **ამონიუმის იონის აღმოჩენა მწვავე ტუტეებით:**

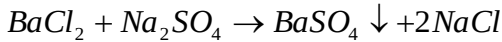


2) რკინის (III) იონის აღმოჩენა როდანიდ-იონით:



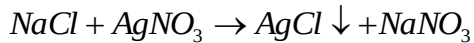
(წითელი
ფერის)

3) ბარიუმის იონის აღმოჩენა სულფატ-იონით:



ნალექი

4) ქლორიდ იონის აღმოჩენა ვერცხლის იონით:



ნალექი

აღმოჩენი რეაქტივების გამოყენების *მთავარი პირობაა – მათი სისუფთავე*, ანუ გარეშე მინარევების მინიმალური არსებობა მათში. ქიმიური სისუფთავის მიხედვით, რეაქტივები იყოფა: ა) ქიმიურად სუფთა; ბ) ანალიზისათვის სუფთა; გ) სუფთა; დ) ტექნიკურად სუფთა. თვისებითი ანალიზური რეაქტივების უმრავლესობისათვის იყენებენ ანალიზისათვის სუფთა რეაქტივებს. აბსოლუტურად სუფთა რეაქტივი არ არსებობს, მაგრამ მინარევების შემცველობა იმდენად უმნიშვნელო უნდა იყოს მასში, რომ ამან არ გამოიწვიოს ანალიზის დასაშვებზე მეტი ცდომილება.

4. რაოდენობითი ანალიზის საგანი, ამოცანები და მეთოდები

რაოდენობითი ანალიზის საგანი–იმ მეთოდების შესწავლა, რომლებიც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნივთიერების, ან ნივთიერებათა ნარევის ქიმიური და რაოდენობითი შედგენილობა.

რაოდენობითი ანალიზის ამოცანა–ქიმიური ელემენტის, ან იონის რაოდენობითი განსაზღვრა მათივე ნაერთებში.

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები მრავალრიცხოვანია და ისინი გაერთიანებული არიან *3 ძირითად ჯგუფში*:

1) ქიმიური მეთოდები; 2) ფიზიკური მეთოდები; 3) ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.

ქიმიური რაოდენობითი მეთოდი მოიცავს ანალიზის 3 სახეობას:

ა) *წონითი, ანუ გრავიმეტრიული ანალიზი* – მას საფუძვლად უდევს შედგენილობის მუდმივობის კანონი, რომლის თანახმად, ნივთიერების შემადგენლობაში შემავალი ელემენტების წონითი თანაფარდობები ყოველთვის ერთნაირია. წონითი ანალიზის არსი მდგომარეობს შემდეგში: იღებენ ზუსტად განსაზღვრული რაოდენობის საანალიზო ნიმუშს, გადაჰყავთ ხსნარში და საკვლევ ელემენტს დალექავენ. ნალექს გამოაშრობენ, აწონიან და გაიანგარიშებენ ჯერ–ნალექში, შემდეგ კი–საანალიზო ნივთიერების ნიმუშში საკვლევ ელემენტის პროცენტულ შემცველობას. გრავიმეტრიული მეთოდი სათავეს იღებს ჯერ კიდევ მ.ვ.ლომონოსოვიდან. მეთოდი კლასიკურია და დღემდე ფართოდ აპრობირებული, თუმცა შეზღუდულია იმით, რომ პრაქტიკულად უხსნადი არაორგანული ნაერთების რიცხვი ძალზე მცირეა, ამიტომ დამლექავების სახით ორგანული ნაერთების გამოყენებამ მნიშვნელოვნად გააფართოვა ამ მეთოდის გამოყენების სფეროები. ამ დარგში უდიდესი როლი ითამაშა ჩუგაევის შრომებმა.

ბ) მოცულობითი, ანუ ტიტრიმეტრიული ანალიზი–მისი არსი მდგომარეობს შემდეგში: იღებენ განსაზღვრული მოცულობის (V_1) საანალიზო ხსნარს და გაზომვენ ბიურეტით დამატებული რეაქტივის მოცულობას (V_2). რეაქტივის კონცენტრაცია წინასწარ ცნობილია (C_2). საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციის (C_1) განსაზღვრისათვის იყენებენ ფორმულას:

$$V_1 \cdot C_2 = V_2 \cdot C_1, \quad \text{აქედან:} \quad C_1 = \frac{V_1 \cdot C_2}{V_2}$$

ხსნარი, რომლის კონცენტრაცია ზუსტადაა ცნობილი, იწოდება **სტანდარტულ ხსნარად**. გატიტვრის დასასრული გამოიცნობა ინდიკატორების მეშვეობით.

გ) გაზური ანალიზი –იგი დაფუძნებულია საკვლევი გაზისებრი ნივთიერების მოცულობის გაზომვაზე. საანალიზო ნიმუშის მოცულობის გაზომვას აწარმოებენ მისი მყარი ან თხევადი შთანთქმელების მიერ შთანთქმის შემდეგ, ან გაზთა ნარევის დაწვის შემდეგ. იმისდა მიხედვით, თუ რა რაოდენობითაა აღებული გაზთა ნარევი ანალიზის დროს, ასხვავებენ: მაკრო– (100 მლ გაზი); ნახევრადმიკრო– (2-10 მლ); მიკრომეთოდებს (<1 მლ).

ფიზიკური რაოდენობითი მეთოდი დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების ისეთი ფიზიკური თვისების რაოდენობით განსაზღვრაზე, როგორიცაა: სიმკვრივე; სიბლანტე; ელექტრო-და თბოგამტარობა; სხივის გარდატეხის კოეფიციენტი; ლღობისა და დუღილის ტემპერატურა; რადიოაქტიურობა და ა.შ.

ფიზიკური მეთოდის სახეებია:

ა) სპექტრალური რაოდენობითი ანალიზი – იგი დაფუძნებულია საკვლევი ნივთიერების მიერ გამოსხივებული, ან შთანთქმული სპექტრების რაოდენობით განსაზღვრაზე;

ბ) ნიშანდებულ ატომთა მეთოდი – იგი დაფუძნებულია ელემენტის მიერ რადიაქტიური გამოსხივების გაზომვაზე. ნებისმიერი ელემენტის რადიაქტიური იზოტოპები ამჟღავნებენ ისეთ ქიმიურ თვისებებს, როგორსაც ამ ელემენტის სტაბილური იზოტოპების ნარევი. ობიექტში რადიაქტიული იზოტოპების შემცველობა შეიძლება ზუსტად განისაზღვროს გამომთვლელი აპარატების მიერ, რომლებიც ზომავენ გამოსხივების ამა თუ იმ სახეს. ეს მეთოდი გამოირჩევა მაღალი მგრძნობიარობით, მისი მეშვეობით ადვილად და ჩქარა ისაზღვრება რადიაქტიური იზოტოპის შემცველობა საანალიზო ნიმუშში;

გ) ლუმინესცენციული რაოდენობითი ანალიზი – იგი დაფუძნებულია ულტრაიისფერი სხივებით წინასწარ დასხივებული საანალიზო ნივთიერების ლუმინესცენციის რაოდენობით განსაზღვრაზე;

დ) რენტგენოსპექტრალური რაოდენობითი ანალიზი – იგი დაფუძნებულია ნივთიერების აგებულების დადგენაზე რენტგენის სხივების გამოყენებით. მაღალი ენერგიის მატარებელი რენტგენის სხივების ზემოქმედებით ვაკანტურ ორბიტალებზე გადასული ელექტრონები იძლევიან დამახასიათებელ რენტგენულ გამოსხივებას, რომელიც იზომება. ანალიზის მგრძნობიარობა შეადგენს 10^{-6} გრამს.

ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდი დაფუძნებულია ქიმიური რეაქციების დროს საანალიზო ხსნარის ფიზიკური ცვლილებების დათვალიერებაზე და მათ რაოდენობით განსაზღვრაზე.

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდის სახეობებია:

ა) ელექტროქიმიური რაოდენობითი ანალიზი – იგი გამოიყენება ფერადი მეტალების, მათი შენადნობების რაოდენობითი განსაზღვრისათვის. თავის მხრივ, მეთოდი იყოფა შემდეგ სახეობებად:

ელექტროწონითი (ელექტროგრაჰიმეტრიული) ანალიზი;

ელექტრომოცულობითი ანალიზი (პოტენციომეტრია, კონდუქტომეტრია, პოლაროგრაფია, ამპერომეტრიული გატიტვრა, კულონომეტრია).

ბ) ოპტიკური მეთოდი – იგი მოიცავს სპექტრალურ მეთოდებს, რომლებიც დაფუძნებულია ნივთიერებათა მიერ შთანთქმადი, გამოსხივებადი და გაფანტვადი სპექტრების გამოკვლევაზე. ოპტიკური მეთოდის სახეობებია:

კოლორიმეტრია; ფოტოკოლორიმეტრია; ნეფელომეტრია; ტურბიდიმეტრია; სპექტროფოტომეტრიული ანალიზი; ემისიური სპექტრალური ანალიზი; რეფრაქტომეტრია.

გ) ქრომატოგრაფიული რაოდენობითი მეთოდი – იგი იყოფა შემდეგ სახეობებად:

ადსორბციული, იონმიმოცვლითი, დალექვითი; გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია.

5. თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის ძირითადი ოპერაციები

თვისებითი ანალიზის ძირითადი ოპერაციებია:

ა) გახურება და აორთქლება – სინჯარებს აცხელებენ წყლის აბაზანაზე. ხსნარს ადუღებენ ქიმიურ ჭიქაში ან ფაიფურის ტიგელში. ხსნარის აორთქლება უმჯობესია ქვიშის აბაზანაზე. ნალექის გამოწვა ხდება გაზქურაზე ან მუფელის ღუმელში. ცხელი ფაიფურის ტიგელის გადმოღება ხდება მაშების მეშვეობით;

ბ) დალექვა – მას აწარმოებენ ცენტრიფუგის (კონუსურ) სინჯარებში. მასში ათავსებენ საანალიზო ხსნარის 1-2 მლ, უმატებენ აღმომჩენი რეაგენტის საჭირო მოცულობას და შეურევნენ წკირით. იონების დასაყოფად, მიღებულ ნალექს აცენტრიფუგირებენ (შესაძლოა რამდენიმეჯერ);

გ) ცენტრიფუგირება – ხდება ხელის ან ელექტროცენტრიფუგებში. ნალექის თავზე მომდგარ გამჭვირვალე ხსნარს ეწოდება ცენტრიფუგატი;

დ) გაფილტვრა – წარმოებს ფილტრის ქაღალდზე ან ბამბაში;

ე) ნალექის გარეცხვა და გახსნა – ნალექს რეცხავენ დისტილირებული წყლით ფილტრის ქაღალდზე. ნალექის გახსნა წარმოებს სინჯარაში, სადაც მას უმატებენ გამხსნელს (ელექტროლიტთა ხსნარები) და ურევნენ მინის წკირით.

რაოდენობითი ანალიზის ძირითადი ოპერაციებია:

ა) აწონვა – მას აწარმოებენ ანალიზური სასწორის მეშვეობით 0,0001 გრამის სიზუსტით. ასაწონ წონავს ათავსებენ ბიუქსში ან საათის მინაზე. ასაწონ ნივთიერებას ათავსებენ მარცხენა თევზზე, წონაკებს კი – მარჯვენა თევზზე. სასწორის ნულოვან წერტილს ამოწმებენ ყოველი აწონის წინ და შემდეგ. სითხეების აღება ხდება ბიურეტის, პიპეტის, საზომი კოლბების ან საზომი ცილინდრების მეშვეობით (0,01–0,02 სმ³ სიზუსტით);

ბ) გატიტვრა – მიმდინარეობს ბიურეტის საშუალებით, რომელიც შევსებულია სტანდარტული ხსნარით (ტიტრანტი) ნულოვან დანაყოფამდე. საანალიზო ხსნარს პიპეტით გადაიტანენ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ ინდიკატორის 3–4 წვეთს და ტიტრავენ, თან კოლბას განუწყვეტლივ ანჯღრევნენ. ეკვივალენტობის წერტილთან მიღწევისას, ტიტრანტს ამატებენ ხსნარზე წვეთობით. გატიტვრას წყვეტენ საანალიზო ხსნარის ფერის აშკარა შეცვლის შემდეგ. პარალელურად აყენებენ საკონტროლო ცდას, რომელშიც იტიტრება იმავე მოცულობის ინდიკატორ დამატებული დისტილირებული წყალი;

გ) გაფილტვრა – მას აწარმოებენ ნალექის გამოსაყოფად დედა-ხსნარისგან, ქაღალდის ან მინის ფილტრების მეშვეობით, ვაკუუმში ან მის გარეშე. ქაღალდის ფილტრებით გამოყოფენ ამორფულ ნალექებს, ხოლო მინის ფილტრებით – კრისტალურს. როგორც ნალექი, ასევე ხსნარი გადააქვთ ფილტრის ქაღალდზე მინის წკირით. ნარჩენ ნალექს უმატებენ გამხსნელს ან წყალს და კვლავ გადააქვთ ფილტრზე;

დ) ნალექის გარეცხვა – წარმოებს ელექტროლიტთა ხსნარებით, რომლებიც გაშრობისას მთლიანად ორთქლდებიან (HCl , HNO_3 , ამონიუმის მარილები, ორგანული ნაერთები). ნალექის გარეცხვა აუცილებელია: პეპტიზაციის, ჰიდროლიზისა და ნალექის გახსნის თავიდან ასაცილებლად. ნალექის სრული გარეცხვა ხერხდება 6–8 ჩარეცხვის შემდეგ.

I ნაწილი

თავი I. ექსპერიმენტის დაგეგმვა და ჩატარება

I.1. ანალიზური რეაქციები

ნივთიერებების და მათი შემადგენელი ნაწილების თვისებებს, რომელთა მეშვეობით ატარებენ ქიმიურ ანალიზს, უწოდებენ *ანალიზურ თვისებებს*. ანალიზური თვისებები შეიძლება იყოს დამახასიათებელი ნივთიერებათა მხოლოდ ერთი ან მცირე ჯგუფისათვის (მაგალითად, სპილენძის (II) სულფატის მოცისფრო-ლურჯი ფერი). ან ეს თვისებები შეიძლება იყოს არადამახასიათებელი, ანუ დამახასიათებელი მრავალი ნივთიერებისთვის (მაგალითად, თეთრი ფერი გააჩნია მრავალ ნივთიერებას).

თუ ნივთიერებას არ გააჩნია დამახასიათებელი ანალიზური თვისება, მასზე ატარებენ ქიმიურ რეაქციას ისეთი პროდუქტის მისაღებად, რომელსაც გააჩნია ანალიზური თვისება. ასეთ რეაქციებს *ანალიზური რეაქციები* ეწოდება, ხოლო რეაქციის შედეგს – ანალიზური (სპეციფიური) ეფექტი. რეაქციების ანალიზურ ეფექტებს მიეკუთვნება: ფერადი ნაერთების მიღება; გაზების გამოყოფა; ნალექების წარმოქმნა. მაგალითად, სპილენძის (II) იონები ამიაკის დამატებისას წარმოქმნიან სპილენძის ამიაკატის ლურჯ კომპლექსს; მეტალთა სულფიდების აღმოჩენა ხდება მათ ხსნარზე მინერალური მჟავას დამატებით, რომლის შედეგადაც გამოიყოფა სპეციფიური სუნის მქონე გაზი – გოგირდწყალბადი.

ანალიზური რეაქციები უნდა მიმდინარეობდეს სრულად, უნდა იყოს მგრძნობიარე და სპეციფიური – ანუ დამახასიათებელი განსაზღვრული ნივთიერებებისათვის.

ანალიზური რეაქციები კლასიფიცირდება ქიმიზმის მიხედვით:

- ა) მჟავა-ფუძური რეაქციები – მჟავებისა და ფუძეების ურთიერთქმედება;
- ბ) კომპლექსწარმოქმნითი რეაქციები – კომპლექსების წარმოქმნა;
- გ) მიმოცვლითი რეაქციები – უფრო ხშირად ნალექების წარმოქმნა;
- დ) ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები – მჟანგველებისა და აღმდგენელების ურთიერთქმედება.

ანალიზური რეაქციები კლასიფიცირდება ანალიზური ეფექტის მიხედვით:

- ა) ფერადი რეაქციები – შეფერილი ნაერთების წარმოქმნა;
- ბ) დალექვის რეაქციები – ნალექების წარმოქმნა;
- გ) გაზწარმოქმნის რეაქციები – გაზების წარმოქმნა;
- დ) მიკროკრისტალოსკოპიური რეაქციები – განსაზღვრული ფორმისა და ფერის კრისტალთა წარმოქმნა.

ანალიზური რეაქციები კლასიფიცირდება შესრულების ტექნიკის მიხედვით:

- ა) სინჯარული რეაქციები;
- ბ) წვეთური რეაქციები;
- გ) ალური (ალის შეფერვის) რეაქციები;
- დ) გასრესის რეაქციები.

I.2. ქიმიური ანალიზის ძირითადი ეტაპები

ნებისმიერი ქიმიური ანალიზის მსვლელობაში გამოიყოფა შემდეგი ძირითადი ეტაპები:

1. წარმომადგენლობითი სინჯის შერჩევა და მისგან საშუალო ნიმუშის აღება;
2. ლაბორატორიული (ანალიზური) წონაკის აღება;
3. ნიმუშის დაშლა (გახსნა);
4. ნიმუშის დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად;
5. საკვლევი კომპონენტის რაოდენობითი განსაზღვრა;
6. ანალიზის შედეგების გაანგარიშება და მათემატიკური დამუშავება.

ანალიზის ჩატარების მეთოდიკებში ძირითადად ხდება ამ ეტაპების რეალიზება. თუმცა, თანამედროვე, ზუსტი და ექსპრესიული მეთოდების შემუშავებამ განაპირობა ის, რომ ხშირად არ არის აუცილებელი ნიმუშის წინასწარი გახსნა, ან მისი კომპონენტებად დაყოფა. ეს ეტაპები გამოირიცხება მაგალითად, მეტალებისა და მათი შენადნობების ემისიური სპექტრალური ანალიზის მსვლელობისას, ასევე რადიომეტრიულ მეთოდებში.

ქიმიური ანალიზის ჩატარებისას, მნიშვნელოვანი მომენტი – მეთოდიკის შერჩევა. ეს დამოკიდებულია საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაციაზე, ხელისშემშლელ მინარევებზე, ცდომილების შესაძლო სიდიდეზე, ანალიზის შესრულების სიჩქარეზე, აუცილებელი ხელსაწყოების არსებობაზე და სხვა ფაქტორებზე. ყოველთვის ცდილობენ შეარჩიონ ისეთი მეთოდი, რომელიც აკმაყოფილებს სიზუსტის, ექსპრესიულობის (სიჩქარის) და ეკონომიური მომგებიანობის მოთხოვნილებებს.

წარმომადგენლობითი სინჯის შერჩევა და საშუალო ნიმუშის აღება

ნებისმიერ წარმოებაში ქიმიური ანალიზის ძირითად ამოცანას წარმოადგენს შემოსული ნედლეულის საშუალოდ მდგომარეობის დადგენა. ლაბორატორიაში საანალიზოდ უნდა შევიდეს *წარმომადგენლობითი სინჯი*, რომელიც საშუალებას იძლევა ანალიზის შედეგები გავრცელდეს შემოსული ნედლეულის მთელ პარტიაზე (ათასობით ტონა, მ³, ლიტრი და ა.შ.) შედარებით ადვილია წარმომადგენლობითი სინჯის აღება გაზისებრი ან თხევადი ნივთიერებების შემთხვევაში (ჰომოგენური სისტემები). გაცილებით რთულია ამ ოპერაციის შესრულება მყარი ნივთიერებების შემთხვევაში (ჰეტეროგენული სისტემები). შემოსული ნედლეულის დიდი პარტიიდან წარმომადგენლობითი სინჯის სწორად ასაღებად შემუშავებულია სპეციალური მეთოდიკები. მაგალითად, ერთ-ერთი გავრცელებული ხერხია – საანალიზო ნივთიერების მთელი მოცულობის სხვადასხვა უბნებიდან სისტემატური, თანაზომიერი შერჩევა.

ლაბორატორიაში შემოსული წარმომადგენლობითი სინჯი არის შედარებით დიდი მასის. მას აქუცმაცებენ და იღებენ საშუალო ნიმუშს “კვარტირების” მეთოდით. *საშუალო ნიმუში* – ეწოდება საკვლევი ნივთიერების მცირე პორციას, რომელშიც ყველა კომპონენტის რაოდენობითი შემცველობა შეესაბამება მათ შემცველობას მოცემული ნივთიერების მთელ მასაში. *“კვარტირების” მეთოდი* მდგომარეობს შემდეგში: ნიმუშს განალაგებენ კვადრატის სახით და ყოფენ 4 ტოლგვერდა სამკუთხედად. ორ საპირისპირო სამკუთხედს მოაცილებენ, დანარჩენ ორს კი – აერთებენ. შემდეგ ისევ იმეორებენ ამ ოპერაციას და ეხლა იცილებენ იმ ორ საპირისპირო სამკუთხედს, რომელიც წინა შემთხვევაში არ იქნა მოცილებული. ასე ხდება ნიმუშის თანაზომიერი გამოხშირვა მანამ, სანამ მისი მასა არ დაიყვანება რამდენიმე ათეული გრამიდან 1 გრამამდე. შემდეგ ნიმუში ქუცმაცდება, იცრება შესაბამისი დიამეტრის საცერში და თავსდება მიხეხილსაცობიან ქილაში.

ლაბორატორიული (ანალიზური) წონაკის აღება

მომზადებული საშუალო ნიმუშიდან იღებენ ზუსტ წონაკს ანალიზურ სასწორზე, რომელზეც არ შეიძლება აიწონოს 200 გ-ზე მეტი ტვირთი. მყარი ნივთიერების წონაკი იდება საათის მინაზე, თხევადი და აქროლადი ნივთიერებების წონაკები – ბიუქსებში. მყარი ნივთიერების წონაკს იღებენ შპატელით. მინის, პლასტმასის ან ფაიფურის კოვზებით. თხევადი ნივთიერებების წონაკებს იღებენ პიპეტებით. წონაკის მასა ყოველთვის მითითებულია მეთოდიკაში. მაგალითად, გრავიმეტრიულ ანალიზში წონაკს იღებენ იმ ანგარიშით, რომ გამომწვარი ნალექის მასამ შეადგინოს 0,05–0,3 გრამი. ნივთიერებათა ტენიანობისა და ნაცრიანობის განსაზღვრისას, მათი გამოწვის შემდეგ მიღებული მასა უნდა შეადგენდეს 1–2 გრამს. წინასწარ გარეცხილი და მშრალი ჭურჭელი აიწონება ანალიზურ სასწორზე. შემდეგ იღებენ მიახლოებით ნაანგარიშევ ნივთიერების წონაკს ტექნიკურ სასწორზე, გადააქვთ აწონილ ჭურჭელში და უკვე ზუსტად წონიან ანალიზურ სასწორზე. იციან რა ცარიელი ჭურჭლისა და ნივთიერებიანი ჭურჭლის მასები, სხვაობით პოულობენ ნივთიერების ზუსტ წონაკს.

ნიმუშის დაშლა (გახსნა)

ამ ოპერაციის ჩასატარებლად, ნიმუშის ყველა შემადგენელი კომპონენტი უნდა გადავიდეს ხსნარში და მინიმალურად უნდა იქნეს შემცირებული მათი დანაკარგი გახურების, გახსნის და სხვა შემთხვევებში.

მყარი ნივთიერების გასახსნელად ხშირად იყენებენ მინერალურ მჟავებს ან მჟავათა ნარევის და პარალელურად ნიმუშს ახურებენ სილის ან წყლის აბაზანებზე. სულფიდურ მადნებს ამუშავებენ ჯერ HCl -ით (გახურების პირობებში), შემდეგ კი HNO_3 -ით და HCl -ის ახალი პარტიით. დაშლას ასრულებენ H_2SO_4 -ის მეშვეობით (გახურებით). ასევე იქცევიან მადნებში ტყვიის, სპილენძის ან სხვა მეტალების განსაზღვრისას. კალას, დარიშხანის და გერმანიუმის განსაზღვრისას ერიდებიან ნიმუშის დამუშავებას HCl -ით და საერთოდ ერიდებიან გახურებას. და თუ გახურება აუცილებელია, მას აწარმოებენ უკუმაცივრის მეშვეობით, რომ არ მოხდეს აქროლადი ნაერთების დანაკარგი.

არაორგანული ანალიზი ხშირად რთულდება ნიმუშში ბუნებრივი წარმოშობის ორგანული ნაერთების არსებობისას, რადგანაც მათ შეუძლიათ წარმოქმნან კომპლექსები საკვლევ კომპონენტთან. ამ შემთხვევაში ანალიზი ითხოვს ორგანული ნაწილის სრულად დაშლას (დაწვას) – “მშრალი” (ალზე, მუფელის ღუმელში, ჟანგბადის ნაკადში), ან “სველი” (გამხსნელებით დამუშავება) მეთოდებით.

სილიკატების დაშლისას, ნიმუშის გასახსნელად, აწარმოებენ შელღობას სხვადასხვა მლღობელებთან (ტუტე მეტალთა ნაერთები: კარბონატები; ბორატები; პეროქსიდები; ჰიდროსულფატები; პიროსულფატები). შელღობისას საანალიზო ნივთიერება იშლება და მისი კომპონენტები იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით. გალღობის შემდეგ ნიმუში საბოლოოდ იშლება წყალში ან განზავებულ მინერალურ მჟავებში.

ნიმუშის დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად

ნიმუშის დაყოფის მეთოდს ირჩევენ საკვლევი ნაერთის ბუნების და ხელისშემშლელი ფაქტორების გათვალისწინებით. აქედან გამომდინარე, იმისდა მიხედვით, თუ ანალიზის რომელი მეთოდია წარმოდგენილი (გრავიმეტრიული, ტიტრიმეტრიული თუ სხვა), იყენებენ **ნიმუშის დაყოფის ფიზიკურ, ქიმიურ და ფიზიკო-ქიმიურ მეთოდებს**.

დაყოფის ფიზიკურ მეთოდებს მიეკუთვნება: გადადენა; გაღებობა და სხვა.

დაყოფის ქიმიურ მეთოდს მიეკუთვნება: დალექვა.

დაყოფის ფიზიკო-ქიმიურ მეთოდებს მიეკუთვნება: ექსტრაქცია; იონმიმოცვლა; ქრომატოგრაფია და სხვა.

საკვლევი კომპონენტის რაოდენობითი განსაზღვრა

რაოდენობრივი განსაზღვრისას ხდება **ანალიზური “სიგნალის”** ინტენსივობის განსაზღვრა, რომელიც დაკავშირებულია საკვლევი კომპონენტის შემცველობასთან. მაგალითად, გრავიმეტრიულ ანალიზში ანალიზური “სიგნალის” ინტენსივობაში იგულისხმება გამომწვარი ნალექის მასა, ტიტრიმეტრულ ანალიზში – გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა, ფოტომეტრიაში – ხსნარის შეფერილობის ინტენსივობა და ა.შ. დამოკიდებულება ანალიზური სიგნალის ინტენსივობასა და საანალიზო კომპონენტის კონცენტრაციას შორის გამოისახება ზოგადი განტოლებით:

$P = f(C)$, სადაც:

P – არის ანალიზური სიგნალის ინტენსივობა;

C – არის საანალიზო კომპონენტის კონცენტრაცია;

f – არის კავშირი (ფუნქცია) მათ შორის.

ანალიზის შედეგების გაანგარიშება და მათემატიკური დამუშავება

ეს არის ანალიზის ჩატარების დასკვნითი ეტაპი, რომელიც დაფუძნებულია ფორმულების გამოყენებაზე და პრინციპული გართულებები აქ მოსალოდნელი თითქოს არ უნდა იყოს. თუმცა, ანალიზის ეს ეტაპი მოითხოვს დიდ ყურადღებას, რადგანაც უმნიშვნელო ცდომილებამაც კი შეიძლება მიგვიყვანოს არასწორ შედეგებამდე, ისევე როგორც ანალიზის რომელიმე სხვა ოპერაციის არასწორმა შესრულებამ.

I.3. ანალიზის მწარმოებლურობა (შემთხვევითი შეცდომები) და ანალიზის სიზუსტე (სისტემატური შეცდომები)

როგორი გულმოდგინებითაც არ უნდა ჩატარდეს ანალიზი, მის შედეგებში მაინც იქნება შეცდომები. ამ შეცდომების შესამცირებლად, ანალიზურ განსაზღვრებს იმეორებენ და ამას **ცდის პარალელურობა (პარალელური ცდები)** ეწოდება. პარალელური განსაზღვრების შედეგები ერთმანეთს არ ემთხვევა, მაგრამ მიახლოებულია ერთმანეთთან.

ანალიზის შედეგები ხასიათდება ორი სიდიდით:

1. მწარმოებლურობა;

2. სიზუსტე.

მწარმოებლურობა – არის ცალკეული განსაზღვრების გადახრა მოცემულ სერიაში მათი საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობისგან. მწარმოებლურობას ხშირად **შემთხვევით**

შეცდომებსაც უწოდებენ, რადგანაც ისინი შემთხვევითი მიზეზებითაა გამოწვეული (თერმოსტატში ან მუფელის ღუმელში ტემპერატურის შემთხვევითი ცვლილება, ხსნარში უცხო სხეულების მოხვედრა და სხვა). ასეთი შეცდომების წინასწარ გათვალისწინება და თავიდან აცილება შეუძლებელია, ამიტომ მათ შესამცირებლად ზრდიან პარალელური ცდების რიცხვს.

სიზუსტე – ეწოდება ცდის შედეგის სიახლოვეს ნივთიერების ნამდვილ შემცველობასთან ნიმუშში, ანუ ეს არის საშუალო არითმეტიკულის გადახრა ნივთიერების ნამდვილი შემცველობისგან. სიზუსტეს ხშირად **სისტემატიურ შეცდომებსაც** უწოდებენ, რადგანაც ისინი განპირობებულია მუდმივი მიზეზებით და შეიძლება განმეორდნენ პარალელურ ცდებშიც. ასეთი შეცდომების წინასწარ გათვალისწინება ხშირ შემთხვევაში შესაძლებელია.

თავის მხრივ, **სისტემატიური შეცდომები იყოფა:**

- ა) **მეთოდურ შეცდომებად**—ისინი განპირობებულია არჩეული მეთოდის ნაკლოვანებებით;
- ბ) **ოპერატიულ შეცდომებად**—ისინი დამოკიდებულია ქიმიკოსის კვალიფიკაციაზე და ცალკეული ოპერაციის ჩატარების პროფესიონალიზმზე;
- გ) **ინდივიდუალური (ფსიქოლოგიური) შეცდომები**—ისინი განპირობებულია ქიმიკოსის სუბიექტური თავისებურებებით, რომელიც მდგომარეობს სასურველი შედეგის მიღების სურვილში. მაგალითად, თუ ანალიტიკოსი განმეორებითი აწონისას ან გატიტვრისას სასწორის ან ბიურეტის სკალაზე იღებს არა იმ დანაყოფს, რომელიც ახლოსაა მასისა თუ მოცულობის გაზომვის სიზუსტესთან, არამედ იმას, რომელიც ახლოსაა წინა პარალელური ცდების შედეგებთან, მაშინ ანალიზის სიზუსტე მცირდება;
- დ) **აბსოლუტური შეცდომები D_a** – ეს არის სხვაობა ანალიზით ნაპოვნ შედეგსა და ნივთიერების ნამდვილ შემცველობას შორის ნიმუშში;
- ე) **ფარდობითი შეცდომა D_g** – ეს არის აბსოლუტური შეცდომის შეფარდება საკვლევი კომპონენტის ნამდვილ შემცველობასთან, გამოსახული პროცენტებში.

I.4. ანალიზის შედეგების მათემატიკური დამუშავება

პარალელური ცდების ჩატარებისას, ანალიტიკოსი იღებს რამდენიმე შედეგს, ხოლო საკვლევი ნივთიერების ნამდვილი შემცველობა ნიმუშში უცნობია. ამიტომ ანალიზის შედეგების სარწმუნოობის დასადგენად, მათ მათემატიკურად ამუშავებენ. ეს საშუალებას იძლევა, მოინახოს ის საზღვრები, რომლებშიც სარწმუნო ფარგლებში იმყოფება სიდიდის ჭეშმარიტი მნიშვნელობა. ეს საზღვრები იწოდება **სარწმუნოობის ინტერვალად – a** .

ანალიზის შედეგების მათემატიკური დამუშავება მოიცავს შემდეგ ეტაპებს:

1. **საშუალო არითმეტიკულის გამოთვლა** – იგი წარმოებს პარალელური ცდების რიცხვიდან გამომდინარე:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}, \text{ სადაც:}$$

$X_1, X_2, X_3 \dots X_n$ – არის პარალელური ცდების შედეგები;

n – არის პარალელური ცდების რიცხვი.

2. ცალკეული შედეგის გადახრის გამოთვლა – იგი მიიღება სხვაობით ცალკეული ცდის შედეგსა და საშუალო არითმეტიკულს შორის:

$$d_1 = X_1 - \bar{X}; \quad d_2 = X_2 - \bar{X}; \quad d_3 = X_3 - \bar{X}; \quad \dots \quad d_n = X_n - \bar{X};$$

3. ცალკეული გადახრების კვადრატების გამოთვლა:

$$d_1^2; d_2^2; d_3^2 \dots d_n^2;$$

4. სტანდარტული გადახრის, ანუ საშუალო კვადრატული შეცდომის გამოთვლა:

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}};$$

5. საშუალო არითმეტიკულის სტანდარტული გადახრის გამოთვლა:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}};$$

6. საშუალო არითმეტიკულის სტანდარტული გადახრის შეცდომის (საშუალო შედეგის შეცდომის) გამოთვლა:

$$\varepsilon_{\alpha} = S_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha} K, \text{ სადაც: } t_{\alpha} K - \text{არის ნორმირებული გადახრების კოეფიციენტი.}$$

იგი იძებნება საცნობარო ცხრილში α -ალბათობისა და n -პარალელური ცდების რიცხვის გადაკვეთაზე (ცხრილი 1). ეს კოეფიციენტი მიუთითებს მიღებული შედეგების გარკვეული ალბათობის სარწმუნო ხარისხზე. როგორც წესი, ანალიზური განსაზღვრების დროს, ალბათობის მნიშვნელობას თვლიან მუდმივად ($\alpha = 0,95$, ანუ 95%-ს). ფარდობით შეცდომას შეიძლება გააჩნდეს როგორც დადებითი, ასევე უარყოფითი მნიშვნელობა, ამიტომ გადახრების საზღვრების აღნიშვნისას, სარგებლობენ $\pm$ ნიშნით.

ცხრილი 1

ნორმირებული გადახრების კოეფიციენტები
(დაკვირვებების მცირე რიცხვისათვის)

n	სარწმუნო ალბათობა, α		
	0,90	0,95	0,99
3	2,9	4,30	9,93
4	2,4	3,18	5,84
5	2,1	2,78	4,60
6	2,0	2,57	4,03
7	1,9	2,45	3,71
8	1,9	2,37	3,50
9	1,9	2,31	3,36
10	1,8	2,26	3,25

7. განსაზღვრავი სიდიდის სარწმუნოების ინტერვალის გამოთვლა:

$$a = \bar{X} \pm \varepsilon_{\alpha}$$

მაშასადამე, $\alpha = 95\%$ ალბათობისას, საძიებელი შედეგი იმყოფება შემდეგ საზღვრებში:

$$\bar{X} - \varepsilon_{\alpha} - \text{დან } \bar{X} + \varepsilon_{\alpha} - \text{მდე.}$$

თავი II. ჭიმოური რეაქციების მგრძნობიარობა. ხსნარში იონთა აღმოჩენის პირობები

II.1. ანალიზური რეაქციების მგრძნობიარობა და მასზე მოქმედი ფაქტორები

რეაქციის მგრძნობიარობა – ეწოდება ნივთიერების (იონის) იმ უმცირეს რაოდენობას, რომელიც შეიძლება აღმოჩენილი იქნას საანალიზო ხსნარში მოცემული რეაგენტით.

რაოდენობრივად რეაქციის მგრძნობიარობა ხასიათდება 3 ურთიერთდაკავშირებული სიდიდით:

1. იონის აღმოსაჩენი მინიმუმი; 2. ზღვრული კონცენტრაცია; 3. ზღვრული განზავება.

აღმოსაჩენი მინიმუმი (m) – ეწოდება ნივთიერების ან იონის იმ უმცირეს რაოდენობას, რომელიც განსაზღვრულ პირობებში შეიძლება აღმოვაჩინოთ მოცემული რეაქტივით. აღმოსაჩენი მინიმუმის სიდიდე გამოისახება მიკროგრამებში (მკგ).

მაგალითად, Ca^{2+} -იონზე ჩაატარეს მიკროკრისტალოსკოპიური რეაქცია აღმომჩენი რეაქტივის H_2SO_4 -ის მოქმედებით. ამ რეაქციის დროს Ca^{2+} -ის აღმოსაჩენი მინიმუმი შეადგენდა 0,04მკგ-ს. ეს იმას ნიშნავს, რომ H_2SO_4 -ის მოქმედებით საანალიზო ხსნარში შეიძლება 0,04მკგ Ca^{2+} -ის აღმოჩენა. ხოლო, თუ საანალიზო ხსნარში Ca^{2+} -ის ნაკლები შემცველობაა, რეაქცია აღარ მიდის, ანუ აღარ წარმოიქმნება $\text{CaSO}_4 \downarrow$ -ის თეთრი კრისტალური ნალექი. მაშასადამე, რაც უფრო ნაკლებია იონის აღმოსაჩენი მინიმუმი, მით უფრო მგრძნობიარეა ანალიზური რეაქცია და მით უფრო სწრაფად მიდის იგი.

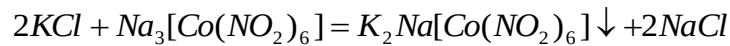
ზღვრული ან მინიმალური კონცენტრაცია (C_{ზღვ.}) – ეწოდება საანალიზო იონის ერთეული მასის შეფარდებას გამხსნელის მაქსიმალურ რაოდენობასთან იმავე ერთეულებში. რადგანაც უმეტეს შემთხვევაში, ჩვეულებრივ გამხსნელს წარმოადგენს დისტილირებული წყალი, ამიტომ წყლის მასა, გამოსახული გრამებში, შეიძლება შევცვალოთ მილილიტრებით. ასეთ შემთხვევაში C_{ზღვ.} გვიჩვენებს, თუ როგორი ზღვრული განზავებისას გვაძლევს კიდევ მოცემული რეაქტივი დადებით შედეგს საანალიზო ხსნარში. მაშასადამე, C_{ზღვ.} გვიჩვენებს საკვლევი იონის 1 გრამის შეფარდებას გამხსნელის (წყლის) მაქსიმალურ მოცულობასთან მილილიტრებში. ზღვრული კონცენტრაცია (C_{ზღვ.}) გამოისახება გ/მლ.

ზღვრული კონცენტრაციის საპირისპირო სიდიდეს ეწოდება ზღვრული განზავება.

ზღვრული განზავება (V_{ზღვ.}) – არის სიდიდე, რომელიც გვიჩვენებს იმას, თუ საანალიზო ხსნარის რა რაოდენობა (მლ) შეიცავს საკვლევი იონების 1 გრამს. ზღვრული განზავება (V_{ზღვ.}) გამოისახება მლ/გ.

მაგალითი:

K^+ -იონების ზღვრული კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის, დამზადებული იქნა KCl -ის ხსნარი, რომლის 1 ლიტრი შეიცავდა 1 გრამ-იონ K^+ -ს, ანუ 1,9069 გრამ KCl -ს 1 ლიტრში. შემდეგში ექსპერიმენტით ნაპოვნი იქნა, რომ KCl -ის ხსნარის 50-ჯერ განზავებისას, K^+ -ის იონზე ნატრიუმის ჰექსანიტრიტოკობალტის მოქმედებისას, ნალექი წარმოიქმნებოდა 100 შემთხვევიდან 50 შემთხვევაში, ანუ 50%-ით, ხოლო დანარჩენ შემთხვევაში ნალექი არ წარმოიქმნებოდა:



ყვითელი
კრისტალური
ნალექი

გამოითვალეთ KCl -ის ხსნარის $C_{ზღ.}$ და $V_{ზღ.}$

$$C_{ზღ.} = K^+ \text{ წონა(გ)} : \text{წყლის წონა(გ)} = 1 : (1000 \times 50) = 1 : 50000 \text{ გ/მლ.}$$

რადგანაც 1 გრამი წყალი იკავებს 1 მლ მოცულობას, ამიტომ:

$$C_{ზღ.} = 1 : 50000 \text{ გ/მლ.}$$

რადგანაც $V_{ზღ.}$ არის $C_{ზღ.}$ -ის საპირისპირო სიდიდე, ამიტომ:

$$V_{ზღ.} = 1 : C_{ზღ.} = 1 : (1 : 50000) = 50000 \text{ მლ/გ.}$$

საკვლევ ხსნარს, რომელშიც აღმოჩენის რეაქცია მიდის 50%-მდე, ზღვრულად განზავებული ხსნარი ეწოდება, ხოლო მის კონცენტრაციას—ზღვრული, ანუ მინიმალური კონცენტრაცია. ხსნარის შემდგომი განზავებით უარყოფითი შედეგების რიცხვი იზრდება და საბოლოოდ რეაქცია აღარ მიდის.

ანალიზური რეაქცია მით უფრო მგრძნობიარეა, რაც უფრო მცირე $C_{ზღ.}$ და რაც უფრო მეტია $V_{ზღ.}$

ზღვრულად განზავებული ხსნარის მინიმალური მოცულობა ($V_{ან.}$) – ეწოდება ხსნარის მოცულობას, რომელიც შეიცავს საკვლევ იონების აღმოსაჩენ მინიმუმს.

რეაქციის მგრძნობიარობა დამოკიდებულია *მრავალ ფაქტორზე და პირველ რიგში, საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციაზე ხსნარში.* რეაქციის მგრძნობიარობა იზრდება აღმოსაჩენი იონის კონცენტრაციის გაზრდით, ამიტომ მგრძნობიარობის გასაზრდელად, აუცილებელია *ხსნარის “გამდიდრება” აღმოსაჩენი იონით, რაც მიიღწევა სხვადასხვა ხერხით:*

- ა) ქიმიურად სუფთა რეაქტივების გამოყენებით;
- ბ) ხელისშემშლელი იონების შენიღბვით;
- გ) იონმიმოცვლითი მეთოდით;
- დ) ნივთიერების ექსტრაგირებით ორგანული გამხსნელების მეშვეობით;
- ე) თანდალექვის მეთოდით.

იონმიმოცვლითი მეთოდით საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაციის გასაზრდელად, იყენებენ იონმიმოცვლით ფისებს (იონიტებს). თუ იონიტი ადსორბირებს ხსნარიდან მხოლოდ კათიონებს, მას კათიონიტი ეწოდება, ხოლო თუ ადსორბირებს მხოლოდ ანიონებს – ანიონიტი.

ფაიფურის ტიგელში ათავსებენ საკვლევი ხსნარის 2–3 მლ-ს და უმატებენ კათიონიტის ან ანიონიტის 35–40 მარცვალს. ტიგელიდან ხსნარს გადასხამენ, ხოლო იონიტის მარცვალს, რომელზეც ადსორბირებულია საკვლევი იონი, ათავსებენ აღმოსაჩენი რეაქტივის წვეთზე, დააკვირდებიან წარმოქმნილი კრისტალების ფორმასა და ფერს.

ექსტრაგირების მეთოდი – არის ნივთიერების ფაზური დაყოფის ერთ-ერთი სახეობა. ექსტრაგენტებად იყენებენ ისეთ ორგანულ გამხსნელებს, რომლებსაც გაჩნიათ უნარი წყალთან შეურევლად გამოაძევეონ წყალხსნარიდან ნაერთში შემავალი საკვლევი კომპონენტი. ექსტრაგირებისათვის არჩევენ ისეთ ორგანულ გამხსნელებს, რომლებშიც კარგად იხსნება საკვლევი კომპონენტი, ხოლო დანარჩენი კომპონენტები პრაქტიკულად უხსნადია. მაგალითად, Fe^{3+} -ის იონების ექსტრაქციას ახდენენ დიეთილის ეთერით ($C_2H_5O-C_2H_5$), რომლის დროსაც მიიღება ყვითელი ფერის რკინაქლორწყალბადმჟავა – $H[FeCl_4]$. ეს საშუალებას იძლევა გამოვყოთ რკინა სხვა ელემენტებისგან, რომლებიც მის მსგავსად არ წარმოქმნიან ქლორიდულ კომპლექსებს.

თანდალექვის მეთოდი – ყველაზე მარტივი და ეფექტური საშუალებაა იონთა დასაკონცენტრირებლად, როცა საკვლევი იონის შემცველ ხსნარში შეჰყავთ გარეშე კათიონი ან ანიონი, რომელსაც ლექავენ შესაბამისი რეაქტივით. ამ დროს ხდება საკვლევი ნივთიერების კვალის თანდალექვაც. ამრიგად, ნალექი თამაშობს კოლექტორის როლს, რომელიც აგროვებს საკვლევ იონებს. დადგენილია, რომ თანდალექვა ეფექტურად გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როცა აღმოსაჩენი იონი იმყოფება ხსნარში “კვალის” სახით. ანალიზურ ქიმიამი იყენებენ როგორც არაორგანულ თანდამლექველებს $[Al(OH)_3, Fe(OH)_3, FePO_4]$, ასევე ორგანულ თანდამლექველებს (მეთილნარინჯს $(CH_3)_2NC_6H_4N=NC_6H_4SO_3Na$, დიმეთილამინობენზოლს, ანუ დიმეთილის ყვითელს $C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2$). უპირატესობა ენიჭება ორგანულ თანდამლექველებს, რადგანაც ისინი გამოირჩევიან მაღალი სელექტიურობით და მგრძნობიარობით (10^{-3} გრამი).

II.2. მათემატიკური ურთიერთკავშირი ანალიზური რეაქციების მგრძნობიარობის პარამეტრებს შორის

აღმოსაჩენ მინიმუმს, ზღვრულ კონცენტრაციას, ზღვრულ მოცულობას და ზღვრულად განზავებული ხსნარის მინიმალურ მოცულობას შორის არსებობს განსაზღვრული თანაფარდობები და მათემატიკური ურთიერთკავშირი, რადგანაც სამივე პარამეტრი განსაზღვრავს ანალიზური რეაქციის ერთ თვისებას – მგრძნობიარობას.

ეს კავშირი გამოისახება ფორმულებით:

$$1. m = C_{ზღვ.} \times V_{ზღვ.} \times 1 \times 10^6,$$

სადაც: 10^6 – არის გრამის გადასაყვანი კოეფიციენტი მიკროგრამებში.

თუ $C_{ზღვ.}$ -ის ნაცვლად, მოცემულია $V_{ზღვ.}$, მაშინ:

$$2. m = (V_{ზღვ.} \times 1 \times 10^6) : V_{ზღვ.}$$

1-ლი ფორმულიდან შეიძლება გამოვთვალოთ $C_{ზღვ.}$:

$$3. C_{ზღვ.} = m : (V_{ზღვ.} \times 1 \times 10^6)$$

თუ მოცემულია $V_{ზღვ.}$, მაშინ:

$$4. C_{ზღვ.} = 1 : V_{ზღვ.}$$

მე-2 ფორმულიდან შეიძლება გამოვთვალოთ $V_{ზვ.}$:

$$5. V_{ზვ.} = (V_{მონ.} \times 1 \times 10^6) : m$$

თუ მოცემულია $C_{ზვ.}$, მაშინ:

$$6. V_{ზვ.} = .1 : C_{ზვ.}$$

მე-2 ფორმულიდან შეიძლება ასევე გამოვთვალოთ $V_{მონ.}$:

$$7. V_{მონ.} = (m \times V_{ზვ.}) : 10^6$$

მე-3 ფორმულიდან შეიძლება გამოვთვალოთ $V_{მონ.}$:

$$8. V_{მონ.} = m : (C_{ზვ.} \times 1 \times 10^6)$$

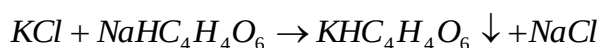
II.3. ხსნარში იონთა აღმოჩენის პირობები

საანალიზო ხსნარში იონთა აღმოჩენისას, საჭიროა შემდეგი პირობების დაცვა:

1. კონცენტრაცია

ამ ფაქტორის მნიშვნელობას ჩვენ უკვე გავეცანით ანალიზური რეაქციების მგრძნობიარობის განხილვისას (კერძოდ, აღმოსაჩენი მინიმუმის განხილვის დროს).

2. pH – ანუ საანალიზო ხსნარის რეაქციის იმ ინტერვალის დაცვა, რომელიც მითითებულია მეთოდიკაში. მაგალითად, KCl -სა და $NaHC_4H_4O_6$ -ს შორის რეაქცია მიდის ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა გარემოში, როცა $pH = 4-7$. სხვა შემთხვევაში არ წარმოიქმნება კალიუმის ჰიდროტარტრატის თეთრი კრისტალური ნალექი:



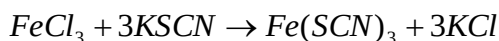
კალიუმის

ჰიდროტარტრატი

3. ტემპერატურა

ზოგიერთი იონი აღმოიჩინება ოთახის ტემპერატურაზე, ზოგიერთის აღმოსაჩენად, საჭიროა მაღალი ან დაბალი ტემპერატურა. მაგალითად :

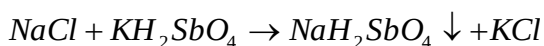
Fe^{3+} -იონის აღმოჩენა კალიუმის როდანიდით ხდება ოთახის ტემპერატურაზე, წარმოიქმნება წითელი ფერის რკინის როდანიდი:



რკინის

როდანიდი

Na^+ -იონის აღმოჩენა კალიუმის დიჰიდროანთიმონატით ტარდება სიცივეში, წარმოიქმნება თეთრი კრისტალური ნალექი – ნატრიუმის დიჰიდროანთიმონატი.

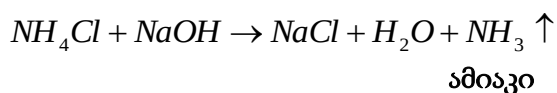


ნატრიუმის

დიჰიდრო-

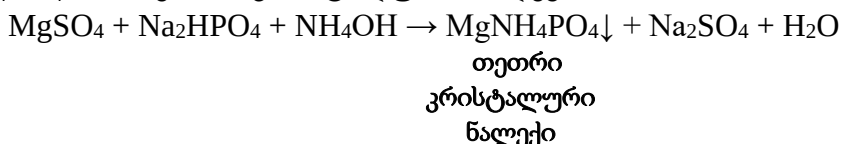
ანთიმონატი

NH_4^+ – იონის აღმოჩენა მწვავე ტუტეებით ხდება მაღალ ტემპერატურაზე, წარმოიქმნება სპეციფიური სუნის მქონე გაზი – ამიაკი.



4. ანალიზის ჩატარების თანმიმდევრობა

თუ ანალიზის ჩატარებისას არ იქნა დაცული მეთოდულაში მითითებული თანმიმდევრობა, მაშინ მიიღება სხვა ეფექტი, ანუ წარმოიქმნება სხვა ნაერთი. მაგალითად, Mg^{2+} -იონის აღმოჩენა ხდება ნატრიუმის ჰიდროფოსფატით, რომლის დროსაც გამოიყოფა $MgNH_4PO_4$ -ის თეთრი კრისტალური ნალექი:



თუმცა, ეს ნალექი გამოიყოფა იმ შემთხვევაში, თუ მაგნიუმის მარილის ხსნარს დავამატებთ NH_4Cl -ს იმდენს, რომ შემდგომში NH_4OH -ის მიმატებამ არ გამოიწვიოს $Mg(OH)_2$ -ის თეთრი ამორფული ნალექის წარმოქმნა. ამის შემდეგ წვეთობით უმატებენ NaH_2PO_4 -ის განზავებულ ხსნარს. თეთრი კრისტალური ნალექის წარმოქმნა მიუთითებს იმაზე, რომ მივიღეთ $MgNH_4PO_4 \downarrow$. სხვა შემთხვევაში წარმოიქმნება $Mg(OH)_2 \downarrow$ ან $Mg_3(PO_4)_2 \downarrow$, თუ $pH=10$.

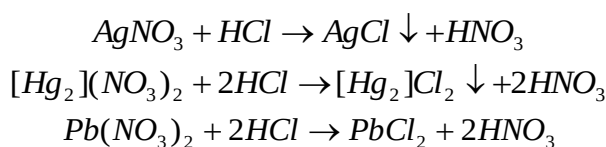
5. ხელისშემშლელი იონების გავლენა

Ni^{2+} -იონების აღმოჩენა დიმეთილგლიოქსიმით $[CH_3C(=NO)C(=NOH)CH_3]$ ტარდება ამიაკის გარემოში. რეაქციის ჩატარებას ხელს უშლის Fe^{3+} -იონები, რომლებიც წარმოქმნიან NH_4OH -თან მუქ წითელ ნალექს – $Fe(OH)_3 \downarrow$. ამიტომ, Ni^{2+} -ის აღმოსაჩენად, თავდაპირველად, ხსნარს უმატებენ NaF -ს, რომელიც Fe^{3+} -თან წარმოქმნის უფერულ კომპლექსს – $Na_3[FeF_6]$. ასეთ კომპლექსში არსებული რკინა ხელს ვეღარ შეუშლის ნიკელის აღმოჩენას. ამის შემდეგ ხსნარს უმატებენ დიმეთილგლიოქსიმს და ღებულობენ ჟოლოსფერ შიგაკომპლექსურ ნაერთს – ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატს.

II.4. ჯგუფობრივი, სელექტიური, სპეციფიკური რეაგენტები

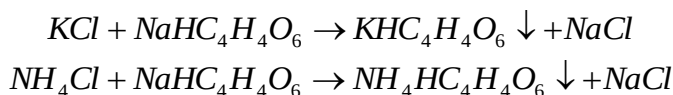
ანალიზის ქიმიური მეთოდები დაფუძნებულია ქიმიურ გარდაქმნებზე, რომლებიც მიმდინარეობენ ხსნარებში და იწვევენ ნალექების, შეფერილი ნაერთების ან გაზების წარმოქმნას. ანალიზური რეაქტივები ტარდება საანალიზო ობიექტებზე განსაზღვრული რეაგენტების (რეაქტივების) მოქმედებით. ანალიზური რეაქტივები ყოველთვის მიმდინარეობს გარეგნული ეფექტებით.

ზოგჯერ ერთი რეაქტივი ლეჟავს რამდენიმე იონს – ასეთ რეაქტივს **ჯგუფობრივი რეაქტივი** ეწოდება. მაგალითად, HCl -ით ილექება მჟავა-ტუტოვანი კლასიფიკაციის მე-2 ჯგუფში შემავალი კათიონები: $Ag^+, [Hg_2]^{2+}, Pb^{2+}$; H_2SO_4 -ით ილექება III ჯგუფის კათიონები: $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ და ა.შ.

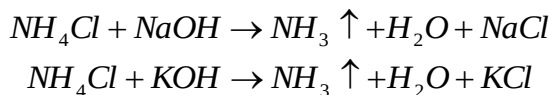


ჯგუფობრივი რეაქტივების გამოყენებით, კათიონებისა და ანიონების განსაზღვრის რთული ამოცანა დაიყვანება რამდენიმე მარტივ ამოცანად, რითაც კეთდება ეკონომია დროზე, შრომაზე, რეაქტივზე.

რეაქტივს, რომელიც აღმოაჩენს იონთა შეზღუდულ რაოდენობას (არანაკლებ 2-ს და არაუმეტეს 3-ს), ეწოდება **სელექტიური (დამახასიათებელი) რეაქტივი**. მაგალითად, ასეთი რეაქტივია ნატრიუმის ჰიდროტარტრეატი (ღვინისმჟავა ნატრიუმი), რომელიც აღმოაჩენს ერთდროულად კალიუმის და ამონიუმის იონებს, თეთრი კრისტალური ნალექების წარმოქმნით:



რეაქტივს, რომელიც საშუალებას იძლევა მოცემული იონის აღმოსაჩენად მაშინაც კი, როცა ხსნარში მონაწილეობენ სხვა იონები, **სპეციფიკური რეაქტივი** ეწოდება. მაგალითად, ამონიუმის იონის აღმომჩენი სპეციფიკური რეაქტივებია – მწვავე ტუტეები:



ამიაკი შეიძლება მიღებული იქნას მხოლოდ ამონიუმის მარილებიდან, ამიტომ ამონიუმის აღმოჩენა ტუტეებით სპეციფიურია და იგი მიმდინარეობს ხსნარში სხვა იონების მონაწილეობის პირობებშიც.

უნდა აღინიშნოს, რომ მკაცრად სპეციფიური რეაქტივების რიცხვი ძლიერ შეზღუდულია. უმრავლეს შემთხვევაში, ნარევი არსებული სხვა იონები ასევე შედიან რეაქციაში მოცემულ რეაქტივთან, ან ბოჭავენ აღმოსაჩენ იონს კომპლექს-ნაერთებში.

II.5. ანალიზური შენიღბვა. შემნიღბავი რეაგენტები

ხელისშემშლელი იონების თავიდან მოცილება ხდება სპეციფიური ხერხით, რომელსაც “შენიღბვა” ეწოდება, რომლის დროსაც მიმდინარეობს მათი შებოჭვა კომპლექსწარმოქმნელების, დამჟანგველების ან აღმდგენელების მეშვეობით.

არაორგანულ შემნიღბავ რეაგენტებს მიეკუთვნება: ამონიუმისა და ტუტე მეტალების ციანიდები, როდანიდები, ფტორიდები, ფოსფატები, ოქსალატები.

ორგანულ შემნიღბავ რეაგენტებს მიეკუთვნება: თიოშარდოვანა – NH_2CSNH_2 ; ღვინის მჟავა – $H_2C_4H_4O_6$; ლიმონმჟავა – $HOOC(OH)(CH_2COOH)_2$; მჟაუნმჟავა – $H_2C_2O_4$; სალიცილის მჟავა – HOC_6H_4COOH და სხვადასხვა კომპლექსონები.

სხვა იონების გავლენა აღმოსაჩენი იონისთვის დამახასიათებელ რეაქციაზე დამოკიდებულია ამ იონთა კონცენტრაციაზე და რეაქციის ჩატარების პირობებზე. სხვა იონის კონცენტრაციის გავლენა მოცემულ რეაქციაზე ხასიათდება ზღვრული თანაფარდობით:

ზღვრული თანაფარდობა = $C_{\text{აღმოსაჩენი იონი}} : C_{\text{სხვა იონი}}$

მაგალითად, მიკროკრისტალოსკოპიური რეაქცია Pb^{2+} -ზე KI -ის მოქმედებით, Cu^{2+} -იონების მონაწილეობისას ხსნარში, მიმდინარეობს იმ პირობით, რომ $C_{Cu} > C_{Pb}$ 25-ჯერ. მაშასადამე, ზღვრული თანაფარდობა $C_{Pb} : C_{Cu} = 1 : 25$. ხსნარში Cu^{2+} -ის იონების უფრო მაღალი კონცენტრაციისას, რეაქცია ხდება არასაიმედო, რადგანაც $PbI_2 \downarrow$ -თან ერთად, გამოილექება $CuI \downarrow$ და გამოიყოფა ასევე $I_2 \uparrow$. თუ სხვა იონების მონაწილეობისას რეაქცია არ მიმდინარეობს იმის გამო, რომ ამ იონების კონცენტრაცია ზღვრულ თანაფარდობაზე მეტია, მაშინ ეს უკანასკნელნი “ინიღბებიან” (შებოჭვის გზით) მტკიცე კომპლექს-ნაერთებად.

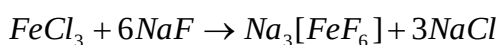
კომპლექსწარმოქმნით სხვა იონების ხელისშემშლელი გავლენის თავიდან აცილებას, იონის ანალიზური შენიღბვა ეწოდება.

მაგალითად, ამონიუმის როდანიდი წარმოქმნის კობალტთან მუქი ლურჯი ფერის კომპლექსს – ამონიუმის ტეტრაროდანოკობალტატს:



ამონიუმის
ტეტრაროდანო-
კობალტატი

იგივე რეაგენტი რკინის იონებთან იძლევა სისხლისფრად წითელ ნაერთს – რკინის როდანიდს. მაშასადამე, რკინა ხელს უშლის კობალტის აღმოჩენას. ამიტომ, საანალიზო ხსნარს თავდაპირველად უმატებენ ნატრიუმის ფტორიდს, რომელიც ბოჭავს რკინას მტკიცე კომპლექს-ნაერთის სახით:



ამ კომპლექსში შენიღბული რკინა აღარ რეაგირებს ამონიუმის როდანიდთან. მაშასადამე, ნატრიუმის ფტორიდი “ნიღბავს” რკინის იონებს. შემნიღბავ ლიგანდს არჩევენ კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტას მიხედვით. თუ კომპლექსი წარმოიქმნება როგორც შესანიღბ, ასევე, საკვლევ იონთან, მაშინ კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტა ხელისშემშლელ იონთან უნდა იყოს რამდენიმეჯერ მეტი, ვიდრე კომპლექსის

მდგრადობის კონსტანტა საკვლევ იონთან. რადგანაც $[FeF_6]^{-3}$ -ის მდგრადობის კონსტანტა $\beta=1,1 \cdot 10^{14}$, ხოლო $Fe[SCN]_3$ -ის მდგრადობის კონსტანტა $\beta=4 \cdot 10^5$ (ე.ი. გაცილებით ნაკლებია), ამიტომ რკინის იონები იბოჭება ფტორიდულ კომპლექსში. ანალიზური შენიღბვა ფართოდ გამოიყენება ანალიზის წილადურ მეთოდში და წვეთური რეაქციების ჩატარებისას. ეს ხერხი აჩქარებს და ამარტივებს ანალიზის პროცესს და საშუალებას იძლევა იონის აღმოსაჩენად, მაშინაც კი, როცა ხსნარში მონაწილეობენ სხვა (ხელისშემშლელი) იონები.

თავი III. ნიმუშის ღაშლისა და ნივთიერების აღმოჩენის მეთოდები

III.1. მაკრო-, ნახევრადმიკრო- და მიკროანალიზი

საანალიზო ნივთიერების რაოდენობის, ხსნარის მოცულობისა და ცალკეული ოპერაციების შესრულების ტექნიკის მიხედვით, თვისებითი ანალიზის მეთოდები იყოფა: მაკრო-, ნახევრადმიკრო- და მიკროანალიზებად. გამოყოფენ ასევე ულტრამიკრო- და სუბმიკროანალიზებს. 1955 წელს საერთაშორისო გაერთიანების ანალიზური ქიმიის სექციამ მიიღო ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაციის ახალი აღნიშვნები (ცხრილი 2).

ცხრილი 2

ანალიზის მეთოდების კლასიფიკაცია

ძველი დასახელება	ახალი დასახელება	საკვლევ ნივთიერების რაოდენობა	
		გრამი	მილილიტრი (მილიგრამი)
მაკროანალიზი	გრამ-მეთოდი	1 – 10	10 – 100
ნახევრადმიკრო-ანალიზი	სანტიგრამ-მეთოდი	10^{-2} – 10^{-1}	1 – 10
მიკროანალიზი	მილიგრამ-მეთოდი	10^{-3} – 10^{-6}	10^{-1} – 10^{-3}
ულტრამიკრო-ანალიზი	მიკროგრამ-მეთოდი	10^{-6} – 10^{-9}	10^{-3} – 10^{-6}
სუბმიკრო-ანალიზი	ნანოგრამ-მეთოდი	10^{-9} – 10^{-12}	10^{-6} – 10^{-12}

მაკროანალიზის დროს რეაქციებს ატარებენ სინჯარაში და ნალექს ფილტრავენ ქაღალდის ფილტრზე. ნახევრადმიკროანალიზს გარდამავალი ადგილი უჭირავს მაკრო- და მიკროანალიზებს შორის. ამ დროს 10–20-ჯერ ნაკლები რაოდენობის (მოცულობის) ნივთიერება აიღება საანალიზოდ, ვიდრე მაკროანალიზის დროს, იყენებენ მიკრო-სინჯარებს და პატარა ზომის ხელსაწყოებს. ნალექს აცილებენ დედა-ხსნარს ცენტრიფუგირებით ან მიკროფილტრების საშუალებით. ხსნარის გასაცხელებლად სინჯარას ათავსებენ წყლის აბაზანაზე, ამოშხეფების თავიდან აცილების მიზნით. ხსნარის აორთქლება ხდება მცირე ზომის ტიგლებში. ცალკეული იონების აღმოჩენა ხდება 2–5 მლ მოცულობის სინჯარებში, საათის მინაზე, სასაგნე მინაზე ან ფაიფურის პატარა ფირფიტაზე.

მიკრომეთოდით შესრულებული ანალიზი მოითხოვს საკვლევი ხსნარის 100-ჯერ ნაკლებ მოცულობას და საანალიზო ნივთიერების 100-ჯერ ნაკლებ მშრალ წონას. ანალიზის დროს გამოიყენება სპეციალური აპარატურა, ანალიზი მიმდინარეობს ძირითადად ფიზიკურ-ქიმიური (ინსტრუმენტალური) მეთოდებით. კრისტალთა ფორმას, ზომებს, აღნაგობას, ფერს აკვირდებიან მიკროსკოპში.

III.2. ნიმუშის დაშლის “მშრალი” მეთოდები

ქიმიური მეთოდები დაფუძნებულია ქიმიურ რეაქციებზე, რომლებიც საშუალებას იძლევიან ქიმიური ელემენტის ან იონის აღმოსაჩენად. ამ დროს ანალიზი მიმდინარეობს “მშრალი” ან “სველი” გზით.

“მშრალი” ეწოდება ქიმიური ანალიზის მეთოდს, რომელიც ტარდება საანალიზო ნივთიერების გაუხსნელად. ანალიზის “მშრალი” მეთოდი ტარდება ორი ხერხით:

1) გახურებით (პიროქიმიური ანალიზი); 2) გახურების გარეშე (გასრესის მეთოდი).

თავის მხრივ, პიროქიმიური ანალიზი იყოფა რამდენიმე სახეობად:

ა) ნატრიუმის ტეტრაბორატის შეფერვა

ანალიზი დაფუძნებულია იმაზე, რომ საკვლევი ნივთიერება და ნატრიუმის ტეტრაბორატის ჰიდრატი ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) შეაქვთ გახურის ალში პლატინის ან ნიქრომის მავთულის მეშვეობით და შეადნობენ. ამის შედეგად წარმოიქმნება შეფერილი ალები, რომლებსაც გააჩნიათ მოცემული იონისათვის დამახასიათებელი ფერი. მაგალითად, Cu^{2+} -ის მარილები ალის ცხელ, დამჟანგველ უბანში იძლევიან ლურჯ ფერს, ხოლო ალის ცივ, აღმდგენელ უბანში – წითელ ფერს (ცხრილი 3).

ცხრილი 3

ნატრიუმის ტეტრაბორატის შეფერვა ზოგიერთი ელემენტით

საკვლევი ელემენტი	ალის შეფერვა	
	დამჟანგველ უბანში	აღმდგენელ უბანში
Ni	მოწითალო-მურა	მოიისფრო-ნაცრისფერი
Co	ლურჯი	მუქი ლურჯი
Fe	მოწითალო-ყვითელი	მწვანე
Mn	იისფერი	უფერო
Cr	ზურმუხტისებრ მწვანე	მომწვანო-ყვითელი
Cu	ლურჯი	მურა წითელი

ბ) ალის შეფერვის რეაქციები

ზოგიერთი მეტალის აქროლადი მარილები [NaCl , KCl , BaCl_2 , CuCl_2 , Li_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] ცეცხლის ალში შეტანისას, ალს ანიჭებენ მათთვის დამახასიათებელ შეფერილობას. ეს გამოწვეულია ამ მეტალთა გარე ორბიტალებზე მყოფი ელექტრონების “აღზნებით” და მათი გადასროლით უფრო მაღალ (ვაკანტურ) ენერგეტიკულ დონეებზე, რომლის დროსაც ისინი იძლევიან გარკვეული ფერის გამოსხივებას (ნათებას). ალის შეფერვის რეაქციები ტარდება შემდეგნაირად: პლატინის ან ნიქრომის მავთულს წინასწარ გამოწვავენ ცეცხლის ალში, შემდეგ ასუფთავებენ კონცენტრირებულ მარილმჟავაში და კვლავ გამოწვავენ სრულ

გავარვარებამდე. გახურებულ მავთულს სწრაფად შეიტანენ მეტალის მარილის კრისტალებში, რომლებიც მიეკვრებიან მას. კრისტალებიანი მავთული სწრაფადვე შეაქვთ ცეცხლის ალში, რომელიც შეიფერება გარკვეულ ფერად. ამ ფერის მიხედვით ხდება მეტალის იდენტიფიკაცია. მე-4 ცხრილში წარმოდგენილია ზოგიერთი მეტალის აქროლადი მარილებისათვის დამახასიათებელი ფერი.

ცხრილი 4

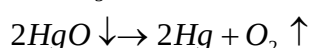
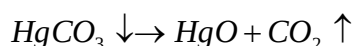
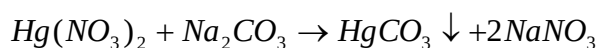
ალის შეფერვა ზოგიერთი ელემენტით

მეტალთა აქროლადი მარილები	ცეცხლის ალის ფერი
$NaCl$	ინტენსიურად ყვითელი
KCl	იისფერი
$BaCl_2$	მოყვითალო-მომწვანო
$CaCl_2$	აგურისფერ-წითელი
$CuCl_2$	მოცისფრო-მომწვანო
Li_2CO_3	წითელი
$Pb(NO_3)_2$	ღია ცისფერი

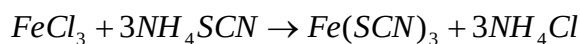
პიროქიმიურ ანალიზს ყოველთვის არ მოაქვს სასურველი შედეგი, რადგანაც ხელის-შემშლელ ფაქტორად აქ გვევლინება გახურების ხარისხი და სხვა ნივთიერებების მინარევების არსებობა. ამიტომ თვისებითი ანალიზის დასაჩქარებლად, მიმართავენ “მშრალ” მეთოდს გახურების გარეშე. ასეთ მეთოდს მიეკუთვნება გასრესის მეთოდი.

გ) აქროლადობაზე დაფუძნებული “მშრალი” მეთოდი

ზოგიერთი ნივთიერების თვისებითი შედგენილობის დასადგენად, გამოიყენება მისი აქროლადობის უნარი გახურებისას. მაგალითად, სინჯარაში ვერცხლისწყლის მარილის შელღობისას სოდასთან, მიმდინარეობს მარილის დაშლა, ხოლო სინჯარის ცივ კედლებზე წარმოიქმნება ნაცრისფერი სარკე, რომელიც შედგება მეტალური ვერცხლისწყლის უწყრილესი წვეთებისგან:



დ) გასრესის მეთოდი – იგი შემუშავებულია 1898 წელს რუსი მეცნიერის ფლავიცკის მიერ. მისი არსი მდგომარეობს შემდეგში: ფაიფურის როდინში ან სასაგნე მინაზე ათავსებენ საანალიზო ნივთიერებას და მის აღმომჩენ რეაქტივს და იწყებენ მათ გასრესას ფილთაქვით ან მინის წკირით. გასრესის შედეგად წარმოიქმნება გარკვეული ფერის ან სპეციფიური სუნის მქონე ნაერთი, რომლის მეშვეობითაც ხდება ელემენტის ან იონის აღმოჩენა:

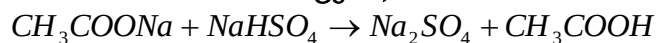


რკინის

როდანიდი

(წითელი

ფერი)



მმარმეავა

სპეციფიკური

სუნი)

გასრესის მეთოდის მგრძნობიარობა შეადგენს 10^{-6} გრამს.

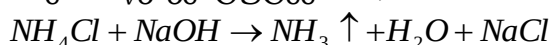
III.3. ნიმუშის დაშლის “სველი” მეთოდები

თვისებით ანალიზში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება “სველი” მეთოდით ჩატარებულ რეაქციებს. ამ დროს საკვლევი ნივთიერება წინასწარ უნდა გაიხსნას, რათა მისი შემადგენელი კომპონენტები გადაყვანილი იქნეს ხსნარში. წყალხსნარში ელექტროლიტები დისოცირდებიან იონებად, ამიტომ ანალიზური რეაქციები მიმდინარეობს გაცილებით სწრაფად, ისინი პრაქტიკულად შეუქცევადია და მათ თან ახლავს გარეგნული (სპეციფიკური) ეფექტები: ნალექის წარმოქმნა; ფერის შეცვლა; გაზის გამოყოფა და ა.შ.

საკვლევი ნივთიერების ქიმიურ ანალიზს, რომელიც მიმდინარეობს ხსნარში, ანალიზის “სველი” მეთოდი ეწოდება. ხშირად ამ რეაქციებს “აღმოჩენის” რეაქციებსაც უწოდებენ, რადგანაც მათი მეშვეობით აღმოაჩენენ ხსნარში არსებულ იონებს.

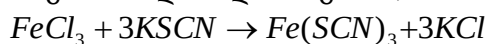
“სველი” მეთოდის მაგალითებია:

ამონიუმის იონის აღმოჩენა მწვავე ტუტეებით;



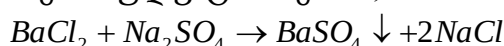
სპეციფიკური სუნი
(გაზი)

რკინის იონების აღმოჩენა როდანიდ-იონებით;



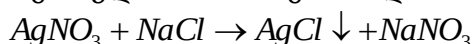
წითელი
ფერი

ბარიუმის იონების აღმოჩენა სულფატ-იონებით;



ნალექი

ვერცხლის იონების აღმოჩენა ქლორის იონებით და ა.შ.



ნალექი

მაშასადამე, “სველი” მეთოდის უპირატესობებია:

- ა) რეაქციები მიმდინარეობს სწრაფად;
- ბ) რეაქციები პრაქტიკულად შეუქცევადია;
- გ) რეაქციები მიმდინარეობს სპეციფიკურად.

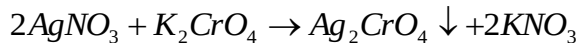
III.4. ანალიზის წვეთური მეთოდი

მიკროანალიზის დროს რეაქციებს ატარებენ ორი ძირითადი წესით: 1) წვეთური ანალიზი; 2) მიკროკრისტალოსკოპიური ანალიზი.

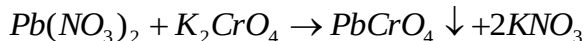
წვეთური ანალიზი შემუშავებულია რუსი ქიმიკოსის – ტანანაევის მიერ და მისი ჩატარების ტექნიკა მდგომარეობს შემდეგში: საშუალო სიმკვრივის ფილტრის ქაღალდის ცენტრში მიკროპიპეტით ათავსებენ საანალიზო ხსნარის 1 წვეთს. მისი გაწოვის შემდეგ ისევ ცენტრში აწვეთებენ აღმომჩენი რეაგენტის 1 წვეთს. წარმოიქმნება ფერადი ლაქა, რომლის შეფერილობის მიხედვით, ხდება ელემენტის ან იონის იდენტიფიკაცია. ეს მეთოდი

მაღზე მგრძნობიარეა და მისი მეშვეობით შესაძლებელია 2-3 ნივთიერების ერთდროულად აღმოჩენა.

მაგალითი: თუ ფილტრის ქაღალდზე დავიტანთ $AgNO_3$ -ის და $Pb(NO_3)_2$ -ის ხსნარების ნარევის 1 წვეთს და აქვე დავამატებთ K_2CrO_4 -ის 1 წვეთს, წარმოიქმნება მოყავისფრო-ყვითელი ლაქა, რომელიც ერთდროულად შეიცავს $Ag_2CrO_4 \downarrow$ -ის და $PbCrO_4 \downarrow$ -ის ნალექებს.

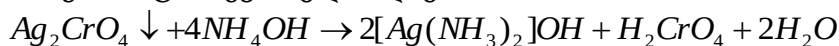


ყავისფერი



ყვითელი

მაგრამ, ვერცხლის ქრომატის მუქი ფერი შენიღბავს ტყვიის ქრომატის ყვითელ ფერს. ამიტომ მომდევნო ეტაპზე ხდება ტყვიის იონების გამჟღავნება, ანუ იდენტიფიკაცია, რისთვისაც ფერად ლაქაზე აწვეთებენ NH_4OH -ის ხსნარის 1 წვეთს, რომელშიც გაიხსნება ვერცხლის ქრომატის ყავისფერი ნალექი და წარმოიქმნება უფერული ვერცხლის ამიაკატის კომპლექსი. ამის შედეგად, ფილტრის ქაღალდზე მუქი ფერი გაქრება და ნათლად გამჟღავნდება ტყვიის ქრომატის ყვითელი ლაქა:



უფერული

ვერცხლის

ამიაკატი

III.5. მიკროკრისტალოსკოპიური რეაქციები

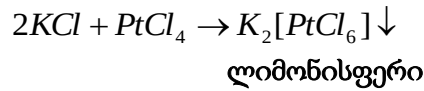
მიკროკრისტალოსკოპიური მეთოდის ფუძემდებელია რუსი ქიმიკოსი – ლოვიცი (1798წ.) მეთოდი ემყარება იონთა აღმოჩენას გამოყოფილი კრისტალების ფორმითა და ფერით. ყოველ კრისტალურ ნივთიერებას მყარ მდგომარეობაში გააჩნია კრისტალთა განსაზღვრული ფორმა.

ანალიზი ტარდება შემდეგნაირად: სასაგნე მინაზე მიკროპიპეტით ათავსებენ საანალიზო ხსნარის 1 წვეთს, მის გვერდით კი – აღმომჩენი რეაგენტის 1 წვეთს. ორი წვეთის შეხების საზღვარზე წარმოიქმნება ნალექის კრისტალები. წარმოქმნილ კრისტალებს აკვირდებიან მიკროსკოპში. სწორედ აქედან მიიღო მეთოდმა მიკროკრისტალოსკოპიურის სახელწოდება.

კრისტალებს შეიძლება გააჩნდეთ შემდეგი ფორმა: კუბური; ტრიგონალური; ტეტრაგონალური; მონოკლინური; ტრიკლინური; რომბული; ოქტაედრული და ა.შ. მიკროკრისტალოსკოპიური ანალიზი სპეციფიური და მგრძნობიარეა, მისი საშუალებით შესაძლებელია 0,1 მკგ ნივთიერების აღმოჩენა.

მიკროკრისტალოსკოპიაში იყენებენ რთული სტრუქტურის რეაქტივებს, რაც ზრდის კრისტალთა დამახასიათებლობას. მაგალითად, ღვინისმჟავას ($H_2C_2H_4O_6$) მარილებს, ფოსფორმჟავას მარილებს, კომპლექს-ნაერთებს და სხვ.

მაგალითი: საანალიზო ხსნარში K^+ -ის იონების აღმოსაჩენად, სასაგნე მინაზე აწვეთებენ KCl -ის ხსნარის 1 წვეთს და მის გვერდით ტეტრაქლორპლატინის – $PtCl_4$ ხსნარის 1 წვეთს. წარმოიქმნება კალიუმის ჰექსაქლორპლატინის კრისტალები, რომლებიც ლიმონისფერია და ოქტაედრული ფორმა გააჩნიათ. კრისტალებს აკვირდებიან მიკროსკოპში:

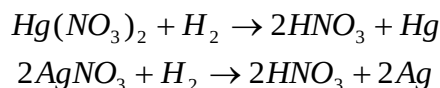


თავი IV. მოქმედ მასათა კანონი (მმკ) როგორც თვისებითი ანალიზის საფუძველი

IV.1. ქიმიური წონასწორობა. მმკ-ს მისადაგება შექცევადი რეაქციებისადმი ჰომოგენურ სისტემებში

ანალიზური ქიმიის მნიშვნელოვანი კანონია მოქმედ მასათა კანონი (მმკ), რომელიც ამყარებს კავშირს ქიმიური რეაქციის სიჩქარესა და მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებს შორის. ანალიზური რეაქციები მიმდინარეობენ სხვადასხვა სიჩქარით, რომელიც გვიჩვენებს დროის გარკვეულ ერთეულში რეაქციაში შესული ნივთიერებების რაოდენობას (რაც მეტი რაოდენობით შევა რეაქციაში ნივთიერებები დროის გარკვეულ ერთეულში, მით მეტია რეაქციის სიჩქარე). როგორც ცნობილია, ქიმიური რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია შემდეგ ფაქტორებზე: მორეაგირე ნივთიერებათა ბუნებაზე; მათ კონცენტრაციაზე; ტემპერატურაზე; კატალიზატორზე; წნევაზე.

პირველად ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების გავლენა შეისწავლა ხარკოვის უნივერსიტეტის პროფესორმა – **ბეკეტოვმა. 1865 წელს** მან დაიცვა დისერტაცია თემაზე: “ერთი მეტალის მეორე მეტალით გამოძევების მოვლენათა გამოკვლევა”. დისერტაციის დაცვისას, მან დაამტკიცა, რომ წყალბადი მაღალი წნევის ქვეშ აძევებს ვერცხლისწყალსა და ვერცხლს მათივე მარილების წყალხსნარებიდან. ამავე დროს, რაც მეტია წყალბადის წნევა, მით უფრო სწრაფად და სრულად წარმოებს მეტალთა გამოძევება:



ბეკეტოვის შრომების გამოქვეყნებიდან ორი წლის შემდეგ, **1867 წელს ორმა ნორვეგიელმა ქიმიკოსმა – კ. გულდბერგმა და კ. ვააგემ ექსპერიმენტულად დაამტკიცეს, რომ ქიმიური რეაქციის სიჩქარე პირდაპირ პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებების მოლური კონცენტრაციების ნამრავლისა. ამ დებულებამ მიიღო მოქმედ მასათა (მმკ) კანონის სახელწოდება.**

მაგალითად, მოცემულია ზოგადი სახის რეაქცია $A + B \rightleftharpoons C$.

ამ რეაქციის სიჩქარე, მოქმედ მასათა კანონის საფუძველზე, გამოითვლება ფორმულით:

$$V = K \times [A] \times [B], \text{ სადა:}$$

V – არის ქიმიური რეაქციის სიჩქარე;

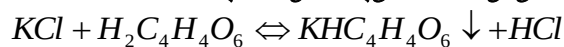
K – არის რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა, ანუ მუდმივა;

$[A]$ და $[B]$ – არის მორეაგირე ნივთიერებების მოლური კონცენტრაციები.

თვისებითი ანალიზის მთელი თეორია არის მმკ-ს მისადაგება ქიმიური პროცესების სხვადასხვა სახეობებისადმი. თითქმის ყველა ანალიზური რეაქცია წარმოადგენს შექცევადს, ე.ი. ისეთს, რომელიც მიმდინარეობს ერთდროულად ორი ურთიერთსაპირისპირო მიმართულებით. თუმცა, ზოგიერთი რეაქციის შექცევადობა იმდენად უმნიშვნელოა, რომ პრაქტიკულად ის შეიძლება ჩაითვალოს შეუქცევადად, ანუ ბოლომდე მიმდინარე რეაქციად.

შექცევადი რეაქციების ტიპური მაგალითებია:

K^+ -ის იონის აღმოჩენა ღვინის მჟავათი



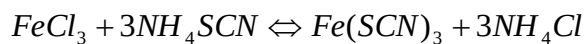
თეთრი

კრისტალური

ნალექი

HCl -ის ჭარბად დაგროვების შემთხვევაში, იგი კვლავ შედის რეაქციაში $KHC_4H_4O_6$ -თან და წარმოიქმნება საწყისი ნივთიერებები.

შექცევად რეაქციებს მიეკუთვნება:

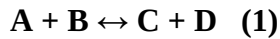


შექცევადი რეაქციები ბოლომდე არ მიდიან, არამედ მყარდება ქიმიური წონასწორობა, რომლის დროსაც ხსნარში იმყოფებიან როგორც საწყისი, ასევე საბოლოო პროდუქტები. ქიმიური წონასწორობის დამყარების პროცესში, თითქოს რეაქცია ჩერდება, რადგან ყველა თვალსაჩინო ცვლილება წყდება. სინამდვილეში, მიმდინარეობს ერთდროულად ორივე რეაქცია, რომლებიც ერთმანეთს აბათილებენ.

მორეაგირე ნივთიერებათა სისტემის ისეთ მდგომარეობას, რომლის დროსაც პირდაპირი და შექცევადი რეაქციების სიჩქარეები ერთმანეთის ტოლია, ქიმიური წონასწორობა ეწოდება. რადგანაც ქიმიური წონასწორობა არ არის მოსვენებითი, ამიტომ მას მოძრავ, ანუ **დინამიკურ წონასწორობასაც** უწოდებენ.

მივუსადაგოთ მმკ შექცევად რეაქციებს ჰომოგენურ სისტემებში. **ჰომოგენური ეწოდება სისტემას**, რომლის ყველა უბანში ნივთიერების ქიმიური და ფიზიკური თვისებები ერთნაირია, ანუ საქმე გვაქვს ერთფაზიან სისტემასთან. ჰომოგენურ სისტემებში არ არის გამყოფი ზედაპირი და ამის მაგალითია ხსნარები. მრავალი კათიონისა და ანიონის აღმოჩენა ხდება ჰომოგენურ სისტემებში. ჰომოგენურ სისტემებში ცვლილებები ხდება **ლე-შატელიეს პრინციპის** თანახმად, რომლის მიხედვით: თუ სისტემა განიცდის რაიმე გარეგან ქმედებას, მასში მიდინარეობს ცვლილებები, რომლებიც ასუსტებენ ამ ქმედებას. მაგალითად, თუ სისტემაზე დავამატებთ საწყის პროდუქტებს, ამ დროს ექვივალენტურად იზრდება საბოლოო პროდუქტების რაოდენობაც, რის შედეგად სისტემაში ქიმიური წონასწორობა აღდგება.

მაგალითისათვის განვიხილოთ ზოგადი სახის შექცევადი რეაქცია:



რადგანაც სახეზეა ორი რეაქცია (პირდაპირი და უკურეაქცია), ამიტომ უნდა გამოვთვალოთ ორივე რეაქციის სიჩქარე.

პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე ტოლია:

$$V_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (2), \text{ სადაც:}$$

V_1 – არის პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე;

K_1 – არის პირდაპირი რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა;

$[A]$ და $[B]$ – არის საწყისი ნივთიერებების მოლური კონცენტრაციები.

უკურეაქციის სიჩქარე ტოლია:

$$V_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (3), \text{ სადაც:}$$

V_2 – არის უკურეაქციის სიჩქარე;

K_2 – არის უკურეაქციის სიჩქარის კონსტანტა;

$[C]$ და $[D]$ – არის საბოლოო პროდუქტების მოლური კონცენტრაციები.

რეაქციის დაწყებისას, A და B ნივთიერებების კონცენტრაციები დიდია, ამიტომ V_1 იქნება მაღალი, ხოლო $V_2 = 0$. რეაქციის მიმდინარეობის პროცესში, $[A]$ და $[B]$ თანდათან შემცირდება, ხოლო $[C]$ და $[D]$ გაიზრდება, ამიტომ გაიზრდება V_2 . დადგება მომენტი, როცა პირდაპირი და უკურეაქციების სიჩქარეები გაუტოლდება ერთმანეთს და ამ დროიდან დამყარდება ქიმიური წონასწორობა, როცა $V_1 = V_2$.

თუ წონასწორობის მდგომარეობაში პირდაპირი და უკურეაქციების სიჩქარეები ერთმანეთის ტოლია, მაშინ მათი მნიშვნელობებიც ტოლი იქნება:

$$K_1 \cdot [A] \cdot [B] = K_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (4)$$

თუ მე-4 ტოლობის მარჯვენა მხარეს გავყოფთ მარცხენაზე და მუდმივებს დავაჯგუფებთ ცალ მხარეს, მივიღებთ:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{K_1}{K_2} \quad (5)$$

მე-5 ტოლობის მარჯვენა ნაწილში გვაქვს ორი მუდმივას ფარდობა, ამიტომ იგი შეიძლება გამოვსახოთ ერთი სიმბოლოთი – K , მაშინ მივიღებთ:

$$\frac{K_1}{K_2} = K \quad (6), \text{ მაშინ: } \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K \quad (7), \text{ სადაც } K - \text{ არის ქიმიური წონასწორობის}$$

მუდმივა.

K –ს რიცხვითი მნიშვნელობა იცვლება ტემპერატურის ცვლილებით, მაგრამ არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციებზე. K –ს ფიზიკური არსის გაგება არ არის ძნელი, თუ გავიხსენებთ, რომ იგი ტოლია $\frac{K_1}{K_2}$ და გვიჩვენებს, თუ რამდენ-

ჯერ მეტია პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე უკურეაქციის სიჩქარეზე, როცა მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები და ტემპერატურა ერთნაირია. თუ $K > 1$, მაშინ უფრო სწრაფად მიმდინარეობს პირდაპირი რეაქცია, ხოლო თუ $K < 1$, მაშინ უფრო სწრაფად მიმდინარეობს უკურეაქცია. თუ $K = 10^3$, ეს იმას ნიშნავს, რომ პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე 1000-ჯერ მეტია უკურეაქციის სიჩქარეზე.

თუ რეაქციაში შედის ორი ან მეტი ნივთიერება, მაშინ მმკ-ს ტოლობაში ყველა ნივთიერების მოლური კონცენტრაციები უნდა იყოს გათვალისწინებული. მაგალითად, თუ გვაქვს ზოგადი სახის რეაქცია: $A + B + C \leftrightarrow D + E$, მაშინ

$$K = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B] \cdot [C]} \quad (8)$$

თუ რეაქციაში მონაწილეობს ნივთიერების ორი ან მეტი მოლი, მაშინ მმკ-ს ტოლობაში მოლელების რიცხვი აიყვანება შესაბამის ხარისხში.

მაგალითად, თუ გვაქვს ზოგადი სახის ტოლობა: $2A + B \leftrightarrow C + D$,

ამ შემთხვევაში
$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A]^2 \cdot [B]} \quad (9)$$

მაშასადამე, ზოგადად რეაქციისათვის: $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$,

ქიმიური წონასწორობის ტოლობა გამოისახება ასე:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (10)$$

მე-10 ტოლობა არის *მმკ-ს მათემატიკური გამოხატულება* წონასწორობის მდგომარეობისათვის და იგი ასე გამოითქმის: მიღებული პროდუქტების კონცენტრაციების ნამრავლის შეფარდება საწყისი პროდუქტების კონცენტრაციების ნამრავლთან მუდმივი სიდიდეა.

IV.2. იონიზაცია და დისოციაცია

წყლის პოლარული მოლეკულების გავლენით, მრავალი ნივთიერება ხსნარებში იშლება იონებად: $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$. ამ პროცესს ელექტროლიტური დისოციაცია ეწოდება, ხოლო ნივთიერებებს, რომლებიც დისოცირდებიან – ელექტროლიტები. წარმოდგენა ელექტროლიტისა და არაელექტროლიტის შესახებ ჩამოაყალიბა *ფარადეიმ XIX საუკუნის 30-იან წლებში*. ელექტროლიტის ხსნარი ან ნალღობი ატარებს ელექტროდენს, რადგანაც მასში ნივთიერებები დაშლილია იონებად. *ელექტროლიტებს მიეკუთვნება*: მჟავების, ტუტეების, მარილების წყალხსნარები ან მათი ნალღობები. არაელექტროლიტები ელექტროდენს არ ატარებენ, რადგანაც არ შეიცავენ იონებს. *არაელექტროლიტებს მიეკუთვნება*: ორგანული ნაერთები (ცილები, სპირტები, ალდეჰიდები, ეთერები, ნახშირწყლები და ა.შ.).

ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის ფუძემდებელია შვედი მეცნიერი სვანტე არენიუსი, რომლის მიხედვით: თეორიას, რომელიც გახსნილ ან გაღვლილ მდგომარეობაში ელექტროლიტის განსაკუთრებულ თვისებებს მათი იონებად დაშლით ხსნის, *ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია ეწოდება*. ამ თეორიის ძირითადი შინაარსი შეიძლება *3 დებულების* სახით ჩამოვაყალიბოთ:

1. ელექტროლიტები წყალში გახსნისას იშლებიან დადებითად (კათიონები) და უარყოფითად (ანიონები) დამუხტულ იონებად, რომლებიც წარმოიქმნება ექვივალენტური რაოდენობით, ამის გამო ხსნარში მათი მუხტების ჯამი ერთმანეთის ტოლია და ხსნარი ელექტრონეიტრალურია.

2. ხსნარში ან ნალღობში ელექტროდენის გატარებისას, კათიონები იწყებენ მიზანმიმართულ მოძრაობას უარყოფითი ელექტროდისაკენ – კათოდისაკენ და განიმუხტებიან მასზე. უარყოფითი იონები კი წარიმართებიან დადებითი ელექტროდისაკენ – ანოდისაკენ და განიმუხტებიან მასზე. კათიონები იძენენ კათოდზე ელექტრონებს – ეს არის კათოდური აღდგენა, ხოლო ანიონები გადასცემენ ელექტრონებს ანოდს – ეს არის ანოდური დაჟანგვა.

3. ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია, რომლის პარალელურად მიმდინარეობს საპირისპირო პროცესი – ასოციაცია (იონთა ურთიერთმოქმედება), ამიტომ ელექტროლიტური დისოციაციის განტოლებაში ტოლობის ნიშნის ნაცვლად იწერება შექცევადობის ნიშანი $\leftrightarrow$.

ელექტროლიტებს, არაელექტროლიტებისგან განსხვავებით, გააჩნიათ შემდეგი თვისებები:

- ა) ელექტროლიტები ატარებენ ელექტროდენს;
- ბ) ელექტროლიტთა წყალხსნარები დულს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე არაელექტროლიტების წყალხსნარები;
- გ) ელექტროლიტთა წყალხსნარები იყინებიან უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე არაელექტროლიტების წყალხსნარები;
- დ) ელექტროლიტთა წყალხსნარებს გააჩნიათ მაღალი ოსმოსური წნევა;
- ე) ყველა ელექტროლიტის ხსნარი იქცევა ისე, თითქოს იგი შედგებოდეს ორი დამოუკიდებელი კომპონენტისაგან (კათიონებისა და ანიონებისაგან).

ამრიგად, ყველა ამ თვისების გათვალისწინებით, *ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია გამოითქმება ასე: მყავათა, ტუტეთა და მარილთა მოლეკულები, წყალში გახსნისას, დისოცირდებიან იონებად, რომლებიც ხსნარებში იქცევიან, როგორც დამოუკიდებელი ერთეულები და მონაწილეობენ ქიმიურ რეაქციებში იმისდა მიუხედავად, არსებობენ თუ არა ხსნარში სხვა იონები და მოლეკულები.*

ელექტროლიტთა წყალში გახსნისას, მიმდინარეობს ორი პროცესი:

1) *დისოციაცია* – ეს არის იმ ელექტროლიტთა წყალში გახსნა, რომელთაც გააჩნიათ იონური ან ჰეტეროპოლარული კრისტალური სტრუქტურა და ამ დროს ხსნარში გადადის ელექტროლიტის კრისტალური მესრის შემადგენლობაში მყოფი იონები ($KCl, NaCl, BaCl_2$).

2) *იონიზაცია* – ეს არის იმ ელექტროლიტების გახსნა, რომლებსაც არ გააჩნიათ თავისუფალი იონები, რადგანაც გახსნის პროცესში მთლიანად იშლებიან იონებად (HCl, H_2S). იონიზაციის პროცესი შექცევადია, თუმცა მკაცრი ზღვარი დისოციაციასა და იონიზაციას შორის არ არსებობს.

IV.3. იონიზაციის კონსტანტა და იონიზაციის ხარისხი

იონიზაციის პროცესი შექცევადია, ამიტომ ხსნარში დაშლილ მოლეკულებთან ერთად, მონაწილეობენ არაიონიზირებული მოლეკულებიც. აქედან გამომდინარე, იონიზაციის პროცესს შეიძლება მივუყენოთ მოქმედ მასათა კანონი და გამოვთვალოთ იონიზაციის კონსტანტა და ხარისხი. თუ ელექტროლიტის ფორმულას გამოვსახავთ

KtAn, სადაც: **Kt** –კათიონია, ხოლო **An** –ანიონი, მაშინ იონიზაციის ტოლობა ჩაიწერება ასე: $KtAn \leftrightarrow Kt^+ + An^-$.

მმკ–ს მიხედვით, იონიზაციის კონსტანტა გამოითვლება ფორმულით:

$$K_{\text{იონიზაციის}} = \frac{[Kt^+] \times [An^-]}{[KtAn]}, \text{ სადაც:}$$

$[Kt^+]$ და $[An^-]$ – არის იონების (კათიონების და ანიონების) მოლური კონცენტრაციები;

$[KtAn]$ – არის ელექტროლიტის არაიონიზირებული მოლეკულების კონცენტრაცია.

მაშასადამე, *იონიზაციის კონსტანტა – არის ელექტროლიტის დაშლილი იონების კონცენტრაციების ნამრავლის შეფარდება ელექტროლიტის არაიონიზირებული მოლეკულების კონცენტრაციასთან.*

რაც მეტია $K_{\text{იონიზაციის}}$, მით მეტად იშლება ელექტროლიტი იონებად.

იონიზაციის კონსტანტა არის ელექტროლიტის ხსნარის იონიზაციის ერთ-ერთი ძირითადი მახასიათებელი. მეორე მახასიათებელს წარმოადგენს იონიზაციის ხარისხი – α , რომელიც რაოდენობრივად ახასიათებს ელექტროლიტის წონასწორობულ მდგომარეობას.

იონიზაციის ხარისხი α – არის რიცხვი, რომელიც გვიჩვენებს, თუ გახსნილი ელექტროლიტის საერთო რაოდენობის მოლეკულებიდან, რამდენი ნაწილია დაშლილი იონებად:

α ტოლია იონიზირებული მოლეკულების რიცხვის შეფარდებისა გახსნილი მოლეკულების საერთო რიცხვთან.

α – არის უსაზღვრო სიდიდე და იგი გამოისახება %-ში. მაგალითად, როცა ამბობენ, რომ CH_3COOH -ის 0,1 M ხსნარის იონიზაციის ხარისხი $\alpha = 0,0135$, ეს იმას ნიშნავს, რომ მმარმყავს გახსნილი მოლეკულების საერთო რიცხვიდან მხოლოდ 1,35% იმყოფება იონიზირებულ მდგომარეობაში, ხოლო დანარჩენი 98,65% – არაიონიზირებული მოლეკულებია.

α –ს მიხედვით, ყველა ელექტროლიტი იყოფა:

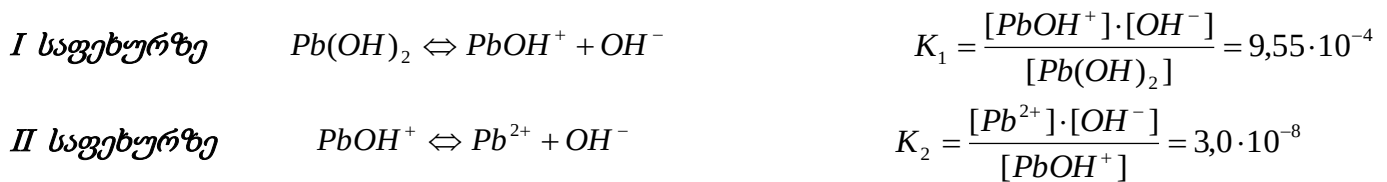
ა) ძლიერ ელექტროლიტებად – ისინი ხსნარებში პრაქტიკულად მთლიანად იონიზირდებიან (ძლიერი მჟავები, ტუტეები და მარილები, რომელთაც გააჩნიათ იონური კრისტალური მესერი);

ბ) სუსტი ელექტროლიტები – ისინი წყალხსნარებში უმნიშვნელოდ არიან იონიზირებული, ესენია: სუსტი მჟავები, სუსტი ფუძეები, მარილები, რომელთა მოლეკულებში კოვალენტურ პოლარული ბმაა $[HgCl_2, Hg(CN)_2, Fe(SCN)_3]$.

ორი და მრავალფუძიანი მჟავების, ასევე ორი და მრავალმჟავური ფუძეების იონიზაცია მიმდინარეობს საფეხურიანად. ყოველი საფეხურისათვის დამახასიათებელია თავისი იონიზაციის კონსტანტა და ხარისხი.

მაგალითად:





იონიზაციის ხარისხი შეიძლება გამოისახოს რამდენიმე ხერხით, უფრო ხშირად მას გამოსახვენ **არენიუსის ფორმულით**:

$$\alpha = \Lambda_V : \Lambda_\infty, \text{ სადაც:}$$

α – არის იონიზაციის ხარისხი;

Λ_V – არის ხსნარის ექვივალენტური ელექტროგამტარობა მისი მოცემული განზავებისას;

Λ_∞ – არის ხსნარის ექვივალენტური ელექტროგამტარობა მისი “უსასრულო” განზავებისას.

როგორც ფორმულიდან ჩანს, Λ_V პირდაპირპროპორციულია α -სი. რადგანაც “უსასრულო” განზავებისას ელექტროლიტი ხსნარში მთლიანად იშლება იონებად, ამიტომ $\Lambda=1$. თუ ამას გავითვალისწინებთ, მივიღებთ:

$$\text{როცა } \Lambda_\infty \rightarrow 1, \text{ მაშინ } \Lambda_V \rightarrow \alpha.$$

არენიუსის ფორმულა გამოითქმის ასე: ელექტროლიტის ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი ხსნარის მოცემული განზავებისას ტოლია ექვივალენტური ელექტროგამტარობის ფარდობისა ექვივალენტურ ელექტროგამტარობასთან ხსნარის “უსასრულო” განზავებისას.

IV.4. ოსტვალდის განზავების კანონი, როგორც კავშირი სუსტი ელექტროლიტის იონიზაციის ხარისხსა და კონსტანტას შორის

იონიზაციის ხარისხი და მუდმივა ახასიათებენ ერთსა და იმავე პროცესს – იონიზაციას, ამიტომ ერთი მათგანის სიდიდე შეიძლება გამოისახოს მეორით. თუ ელექტროლიტის მოლურ კონცენტრაციას აღვნიშნავთ სიმბოლოთი – C , ხოლო იონიზაციის ხარისხს – α სიმბოლოთი, მაშინ თითოეული იონის კონცენტრაცია ტოლი იქნება $C \times \alpha$, ხოლო არაიონიზირებული მოლეკულების კონცენტრაცია ტოლი იქნება $[KtAn] = C - C\alpha$.

როგორც ცნობილია, იონიზაციის ტოლობა შეიძლება ჩავწეროთ შემდეგნაირად:



$$\text{ამ შემთხვევაში, } K_{\text{იონიზაციის}} = \frac{[Kt^+] \times [An^-]}{[KtAn]}$$

ჩავსვათ ზემოთ მოცემული მნიშვნელობები იონიზაციის კონსტანტას ტოლობაში, მივიღებთ: $K = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C - C\alpha}$

$$\text{რადგანაც } C - C\alpha = C\alpha \times C\alpha, \quad \text{ამიტომ } K = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{მაშასადამე, } K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

ეს ტოლობა გამოხატავს *განზავების კანონს*, რომელიც გამოიყვანა გერმანელმა ქიმიკოსმა *ვილჰელმ ოსტვალდმა*. ეს კანონი ამყარებს კავშირს სუსტი ელექტროლიტის (მაგ., CH_3COOH) იონიზაციის ხარისხსა და მის კონცენტრაციას შორის.

თუ ელექტროლიტი სუსტია და მისი ხსნარი ძლიერ არაა განზავებული, მაშინ მისი α დაბალია და $1-\alpha$ მიახლოებულია 1 – თან.

$$\text{მაშასადამე, თუ } 1-\alpha = 1, \text{ მაშინ } K = \frac{C\alpha^2}{1} = C\alpha^2,$$

$$\text{აქედან } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

ეს განტოლება წარმოადგენს *განზავების კანონის მათემატიკურ გამოხატულებას*, რომელიც ასე გამოითქმის: *თუ რომელიმე სუსტ ელექტროლიტს განვაზავებთ 4-ჯერ, მისი იონიზაციის ხარისხი გაიზრდება 2-ჯერ*.

განზავების კანონი საშუალებას იძლევა გამოვითვალოთ სუსტი ელექტროლიტის იონიზაციის ხარისხი, თუ ცნობილია იონიზაციის მუდმივა და ელექტროლიტის კონცენტრაცია და, პირიქით, გამოვითვალოთ K , თუ ცნობილია α .

IV.5. იონის აქტივობა. ხსნარის იონური ძალა

ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია სამართლიანია მხოლოდ სუსტი ელექტროლიტების განზავებული ხსნარებისადმი (იდეალური ხსნარები), რადგანაც ამ დროს მყარდება ქიმიური წონასწორობა, რომელსაც გააჩნია წონასწორობის მუდმივა – K . ძლიერი ელექტროლიტების შემთხვევაში შეიმჩნევა სულ სხვა სურათი, რადგანაც მათი სხვადასხვა კონცენტრაციების შემთხვევაში, იონიზაციის კონსტანტების მნიშვნელობებიც განსხვავებულია. თუ ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარს განვაზავებთ, მისი იონიზაციის ხარისხი – α გაიზრდება, ხოლო იონიზაციის კონსტანტა – K შემცირდება, რაც არ ეთანხმება ოსტვალდის განზავების კანონის ფორმულირებას. ძლიერი ელექტროლიტების ხსნარებისადმი მმკ-ს მიყენება არ შეიძლება, რადგანაც მმკ მიყენება მხოლოდ იდეალურ ხსნარებს.

1907 წელს ლუისმა შემოიღო მეცნიერებაში იონის აქტივობის ცნება.

იონის აქტივობა – a არის იონის ეფექტური (მოქმედი) კონცენტრაცია, რომლის ნიადაგზეც იონები ქიმიურ პროცესებში მონაწილეობენ როგორც რეალურად მოქმედი მასები.

უსაზღვროდ განზავებული ხსნარებისთვის $a = C$.

იონის აქტივობა გამოისახება სიდიდით g -იონი/ლ. იონის აქტივობა სხვანაირად შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ძლიერი ელექტროლიტის ნაწილაკების ბმულობის ხარისხი.

იონის აქტივობა გამოითვლება ფორმულით $a = C \cdot f$, სადაც:

a – არის იონის აქტივობა;

C – არის იონის მოლური კონცენტრაცია;

f – არის აქტივობის კოეფიციენტი.

როგორც ვხედავთ, აქტივობასთან მჭიდრო კავშირშია ცნება *აქტივობის კოეფიციენტის* შესახებ – ეს არის მაჩვენებელი, რომელიც ახასიათებს რეალური ხსნარების გადახრის ხარისხს იდეალური ხსნარების თვისებებისგან და რიცხობრივად ტოლია აქტივობის შეფარდებისა იონის საერთო მოლურ კონცენტრაციასთან: $f = \frac{a}{C}$.

აქტივობის კოეფიციენტი დამოკიდებულია არა მხოლოდ იონის მოლურ კონცენტრაციაზე, არამედ ელექტროლიტის ხსნარში არსებული სხვა გარეშე იონების კონცენტრაციებზეც. ამისათვის *1921 წელს ლუისისა და რენდელის მიერ შემოღებული იქნა ხსნარის იონური ძალის ცნება*.

ხსნარის იონური ძალა – არის ამ ხსნარის ელექტრული ველის სიდიდე, რომელიც წარმოადგენს ხსნარში მონაწილე ყველა იონს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების საზომს. ხსნარის იონური ძალა გამოისახება სიმბოლოთი $-\mu$ და გამოითვლება ფორმულით:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) ,$$
 სადაც:

$C_1, C_2, C_3 \dots C_n$ – არის ხსნარში მონაწილე ყველა იონის მოლური კონცენტრაციები;

$Z_1^2, Z_2^2, Z_3^2 \dots Z_n^2$ – არის ამ იონთა მუხტების კვადრატები.

არაიონიზირებულ მოლეკულებს მუხტი არ გააჩნიათ, ამიტომ ხსნარის იონური ძალის გაანგარიშების ფორმულაში ისინი არ შედიან.

ზოგადად ხსნარის იონური ძალის ფორმულა შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

მაშასადამე, ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარის იონური ძალა არის ნახევარჯამი ხსნარში არსებული ყველა იონის კონცენტრაციებისა, გამრავლებული მათივე მუხტების კვადრატებზე.

II ნაწილი

თავი V. კათიონთა მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაცია

V.1. ანალიზის სისტემატური და წილადური მსვლელობა

კათიონთა აღმოჩენის თვისებითი რეაქციების ჩატარებისას, საანალიზო ხსნარში შეიძლება იმყოფებოდეს რამდენიმე კათიონი ერთად. ამას გარდა, ზოგიერთი კათიონი შედის რეაქციაში საკვლევი კათიონის აღმომჩენ რეაქტივთან, რითაც ხელს უშლის მის აღმოჩენას. მაგალითად, ნატრიუმის ჰიდროტარტრატი ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) ურთიერთქმედებს არა მარტო K^+ -იონთან არამედ NH_4^+ -იონთანაც. ასე რომ, NH_4^+ -იონის არსებობა ხსნარში ხელს შეუშლის K^+ -იონის აღმოჩენას. მაშასადამე, თავდაპირველად საჭიროა იმის გაგება, არის თუ არა ხსნარში NH_4^+ -იონები და თუ არის, საჭიროა ხსნარიდან მათი მოცილება. აქედან გამომდინარე, არ შეიძლება ნებისმიერი თანმიმდევრობით აღმოვაჩინოთ ცალკეული იონები.

იმ ქიმიურ რეაქციათა თანმიმდევრულ ერთობლიობას, რომლებიც საშუალებას იძლევიან ხსნარიდან მოცილებული იქნას ხელისშემშლელი იონები, რათა აღმოჩენილი იქნას საკვლევი იონები, ეწოდება ანალიზის სისტემატური მსვლელობა.

შეიძლება არა მარტო ერთი, არამედ ხელისშემშლელი იონების მთელი ჯგუფის აღმოჩენა და მოცილება, რაც ხორციელდება ჯგუფობრივი რეაქტივით. მაგრამ, ჯგუფობრივი რეაქტივების მეშვეობით კათიონთა მოცილება დაკავშირებულია შრომატევად ქიმიურ ოპერაციებთან: დალექვასთან; გაფილტვრასთან; ჩარეცხვასთან; განმეორებით გახსნასთან და ა.შ. ამიტომ უფრო მოსახერხებელია ანალიზის წილადური რეაქციების ჩატარება.

იმ რეაქციების ერთობლიობას, რომელთა საშუალებით შეიძლება ჩვენთვის სასურველი იონის აღმოჩენა სხვა იონების მონაწილეობის დროსაც კი, ანალიზის წილადური მსვლელობა ეწოდება.

ასეთი რეაქციების ჩასატარებლად საჭიროა სპეციფიური ან სელექტიური რეაქტივების გამოყენება, რომლებიც გაცილებით მცირერიცხოვანია. აქედან გამომდინარე, იონების აღმოჩენას აწარმოებენ ორ ეტაპად:

- 1) თავდაპირველად, სათანადო რეაქციებით გამოყოფენ საკვლევ იონს, ან შენიღბავენ ხელისშემშლელ იონებს;
- 2) შემდეგ ეტაპზე, დამახასიათებელი რეაქციით რწმუნდებიან საკვლევი იონის ხსნარში არსებობაში და მიახლოებით საზღვრავენ მის რაოდენობას (მალიან ბევრი, ბევრი, მცირე, კვალი).

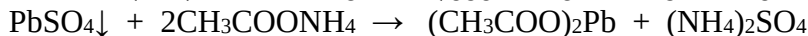
წილადური ანალიზის ფუძემდებელია რუსი ქიმიკოსი ტანანაევი, რომელმაც 1950 წელს გამოსცა სახელმძღვანელო “წილადური ანალიზი”. წილადური ანალიზი გაცილებით სწრაფია და შედარებით არაშრომატევადი. მისი საშუალებით აღმოიჩინება ნარევში არსებული იონების შეზღუდული (მცირე) რაოდენობაც და ის შეიძლება გავიმეოროთ რამდენჯერმე.

მაგალითი:

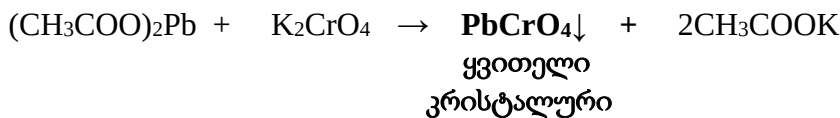
საანალიზო ხსნარში Pb^{2+} -იონების K_2CrO_4 -ით აღმოჩენა წილადური მეთოდით ხორციელდება შემდეგნაირად:

ვთქვათ, ხსნარში არის კიდევ შემდეგი იონები: Ag^+ ; Hg_2^{2+} ; Hg^{2+} ; Ba^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} , რომლებიც ასევე წარმოქმნიან ნალექებს K_2CrO_4 -თან (ქრომატებს). ამ შემთხვევაში იქცევით შემდეგნაირად:

1) საანალიზო ხსნარზე ამატებენ განზავებულ გოგირდმჟავას, რომელიც ლექავს ხელისშემშლელ იონებს და მათ შორის ტყვიასაც. საერთო ნალექს გამოყოფენ გაფილტვრით, და ჩარეცხავენ. შემდეგ ნალექს ამუშავებენ ამონიუმის აცეტატით, რომელშიც გაიხსნება მხოლოდ $PbSO_4$, სხვა ნალექები კი არ გაიხსნება:



2) მომდევნო ეტაპზე ხსნარს გაფილტრავენ და ფილტრატში K_2CrO_4 -ით აღმოაჩენენ ტყვიის იონებს:



წილადური ანალიზის უპირატესობებია: მისი სიჩქარე და მაღალი მგრძნობიარობა.

V.2. კათიონთა სულფიდური კლასიფიკაცია

მე-19 საუკუნის მეორე ნახევარში რუსმა ქიმიკოსმა ნ.ამენშუტკინმა კათიონები დაჰყო 5 ჯგუფად და ამ სისტემას საფუძვლად დაუდო მათი დამოკიდებულება გოგირდწყალბადთან – H_2S , რომელთანაც ისინი წარმოქმნიან სხვადასხვა ხსნადობის ნალექებს – *სულფიდებს*. აქედან გამომდინარე, ამ კლასიფიკაციას *სულფიდური კლასიფიკაცია* ეწოდა (ცხრილი 5).

ცხრილი 5

კათიონთა სულფიდური კლასიფიკაცია

ჯგუფი	კათიონები	ჯგუფობრივი რეაქტივი	ნალექთა ხსნადობა
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$	–	–
II	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$, [NH_3 და NH_4Cl -ის თანაობისას]	არ ილექებიან $(NH_4)_2S$ -ით. ნალექები: კარბონატები, რომლებიც უხსნადია წყალში და ხსნადია HCl -ში
III	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+,3+}, Al^{3+},$ $Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$	$(NH_4)_2S$, [NH_3 და NH_4Cl -ის თანაობისას]	სულფიდები ხსნადია HCl -ში. ნალექები - სულფიდები და ჰიდროქსიდები: $Al(OH)_3, Fe_2O_3, Cr(OH)_3,$ MnS, CoS, NiS
IV	$Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+},$ $As^{3+,5+}, Sb^{3+,5+}, Sn^{2+,4+}$	H_2S , [HCl -ის თანაობისას]	ნალექები – სულფიდები: $Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}$ -ის სულფიდები უხსნადია Na_2S -ში; $As^{3+,5+}, Sb^{3+,5+}, Sn^{2+,4+}$ -ის სულფიდები იხსნებიან Na_2S -ში, თიომარილების წარმოქმნით

V	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	2N HCl	ნალექები – ქლორიდები, რომლებიც უხსნადია წყალში და განზავებულ მჟავებში.
---	---	--------	---

სულფიდურ კლასიფიკაციას გააჩნია თავისი ნაკლოვანებები, კერძოდ:

- 1) მის ჩატარებას სჭირდება 25-30 საათი, რაც არ პასუხობს თანამედროვე ქიმიური წარმოების მოთხოვნებს;
- 2) ანალიზის მსვლელობისას გამოიყენება მომწამვლელი გაზი – გოგირდწყალბადი, ამიტომ ანალიზის ჩატარება მოითხოვს სპეციალურად მოწყობილი ოთახის არსებობას.

V.3. კათიონთა I-II-III ანალიზური ჯგუფების დახასიათება

სულფიდური კლასიფიკაციის ნაკლოვანებებმა დღის წესრიგში დააყენა ისეთი კლასიფიკაციის შემუშავება, სადაც გამოყენებული არ იქნებოდა გოგირდწყალბადი. ასეთი კლასიფიკაცია შექმნა მოსკოვის პედაგოგიური ინსტიტუტის პროფესორმა *ს.დ.ბესკოვმა და კათიონთა ამ სისტემას მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაცია ეწოდა, რადგანაც მას საფუძვლად უდევს კათიონების დამოკიდებულება მჟავებთან ან ტუტეებთან.*

სისტემა კათიონთა 6 ჯგუფს მოიცავს და იგი მჭიდრო კავშირშია ელემენტთა მდებარეობასთან დ.ი.მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში და ელემენტთა ელექტრონული გარსების აღნაგობასთან (ცხრილი 6).

ცხრილი 6

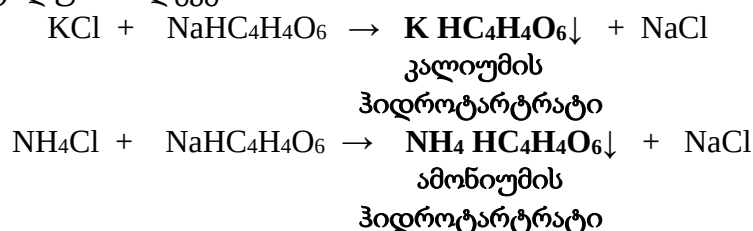
კათიონთა ჯგუფები მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაციის მიხედვით

ჯგუ- ფი	კათიონები	ჯგუფის დახასიათება	ჯგუფობ- რივი რეაქტივი	ნალექის შემად- გენლობა	ნალექის ხსნადობა
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	ქლორიდები, სულფატები, ჰიდროქსიდები ხსნადია წყალში	–	–	–
II	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	ქლორიდები უხსნადია წყალში და განზავებულ მჟავებში	2N HCl	MCl_n	უხსნადია NaOH-ში, HCl-ში
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	სულფატები არ იხსნებიან წყალში და მჟავებში	H_2SO_4	MSO_4	უხსნადია HCl-ში, NaOH-ში
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Sn}^{2+,4+}, \text{As}^{3+,5+}$	ჰიდროქსიდები ამფოტერულია, იხსნებიან ჭარბ ტუტეებში	KOH NaOH	M(OH)_n	ხსნადია ჭარბ NaOH-ში

V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+,3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+,5+}$	ჰიდროქსიდები არამფოტერულია, არ იხსნებიან ჭარბ ტუტეებში	NH_4OH NaOH	$\text{M}(\text{OH})_n$	უხსნადია NaOH -ში
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	ჰიდროქსიდები წარმოქმნიან ხსნად ამიაკატებს	ჭარბი NH_4OH	$\text{M}(\text{OH})_n$	ხსნადია ჭარბ NH_4OH -ში

I ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$. მათ გააჩნიათ შემდეგი საერთო თვისებები:

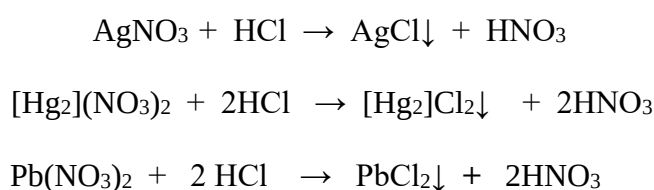
- 1) მათი მარილები უფერო, კრისტალური ნაერთებია, წყალში კარგად იხსნებიან;
- 2) I ანალიზური ჯგუფის კათიონებს არ გააჩნიათ ჯგუფობრივი რეაქტივი. K^+ -იონისა და NH_4^+ -იონების სელექტიური რეაქტივია $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, რომელიც მათთან იძლევა თეთრი ფერის წვრილ, კრისტალურ ნალექებს:



- 3) I ანალიზური ჯგუფის კათიონები ტუტე მეტალებია;
- 4) I ანალიზური ჯგუფის კათიონები იმყოფებიან მენდელეევის პერიოდული სისტემის **IA** ჯგუფში;
- 5) I ანალიზური ჯგუფის კათიონები მიეკუთვნებიან S^1 -ელემენტებს და ეს ერთადერთი S ელექტრონი განლაგებულია შიდა ქვეშრეზე;
- 6) I ანალიზური ჯგუფის კათიონები წარმოქმნიან სფეროსებრი სიმეტრიის კათიონებს, რომლებიც განაპირობებენ მათი ნაერთების სიმტკიცეს, უფერობას და სუსტ პოლარიზაციას.

II ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: $\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$. ისინი მდებარეობენ პერიოდული სისტემის **IA**, **IIB** და **IVA** ჯგუფებში. მაგრამ, მიხედვად ამისა, ისინი გაერთიანებული არიან მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაციის ერთ ჯგუფში შემდეგი საერთო თვისებების საფუძველზე:

- 1) ყველა კათიონი ძლიერი პოლარიზატორია;
- 2) მათი მარილების უმრავლესობა წყალში უხსნადია;
- 3) მათ გააჩნიათ ჯგუფობრივი რეაქტივი – განზავებული HCl , რომელთანაც ისინი წარმოქმნიან თეთრ კრისტალურ ნალექებს ქლორიდების სახით:



4) II ანალიზური ჯგუფის კათიონები წარმოქმნიან კომპლექსურ ნაერთებს.

ვერცხლს გააჩნია S^1 ელექტრონი შიდა შრეზე, მაგრამ მისი თვისებები მკვეთრად განსხვავდება I ანალიზური ჯგუფის კათიონების თვისებებისგან. ეს აიხსნება იმით, რომ S-ელექტრონის გაცემის შემდეგ, ვერცხლი იღებს $3d^{10}$ და $4d^{10}$ კონფიგურაციებს, რაც განაპირობებს ვერცხლის უნარს, წარმოქმნას სხვადასხვა დაჟანგულობის ხარისხის მქონე იონები და გამოავლინოს კარგი კომპლექსწარმომქმნელის თვისებები.

ვერცხლისწყალი მიეკუთვნება S^2 ელემენტს და $6S^2$ -ელექტრონები მიეკუთვნებიან ინერტულ წყვილს, ამიტომ Hg^+ ძნელად იჟანგება $[Hg_2]^{2+}$ -მდე.

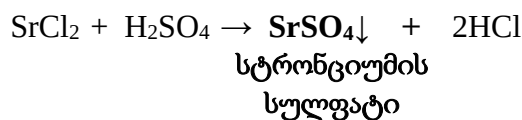
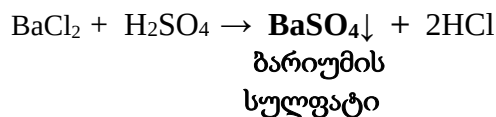
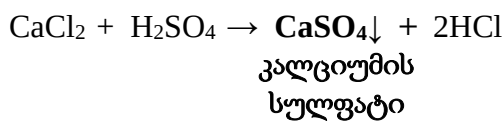
ტყვია ასევე შეიცავს ინერტულ წყვილს – $6S^2$, მაგრამ უფრო ადვილად წარმოქმნის ორმუხტიან იონს.

III ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . ისინი მდებარეობენ პერიოდული სისტემის **IIA** ჯგუფში და გაერთიანებული არიან მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაციის ერთ ჯგუფში შემდეგი საერთო თვისებების მიხედვით:

1) მე-III ანალიზური ჯგუფის კათიონები წარმოადგენენ ტუტე მეტალებს;

2) მათ გააჩნიათ შემდეგი ელექტრონული კონფიგურაციები: $4S^2$, $5S^2$, $6S^2$, ამიტომ S^2 -ელექტრონების გაცემის შემდეგ იჟანგებიან ორმუხტიან იონებამდე, რომლებსაც გააჩნიათ ინერტული გაზების ელექტრონული კონფიგურაცია (8 ელექტრონით შიდა შრეზე). ეს იწვევს მათ მდგრადობას, სუსტ პოლარიზაციას;

3) მე-III ანალიზური ჯგუფის კათიონების ჯგუფობრივი რეაგენტია – განზავებული H_2SO_4 , რომელთანაც ისინი წარმოქმნიან თეთრ კრისტალურ *ნალექებს სულფატების სახით*:



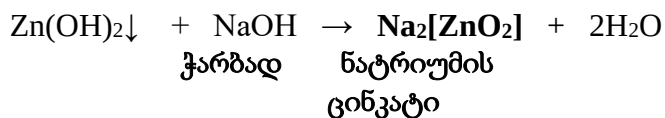
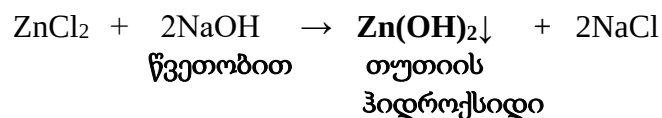
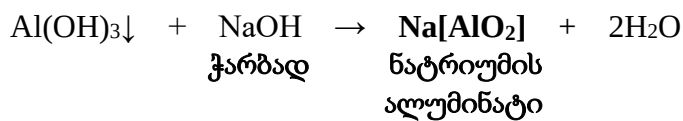
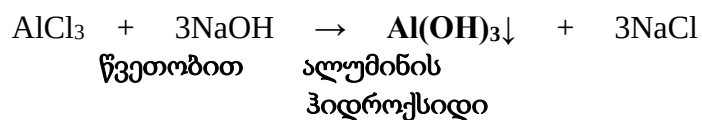
4) მე-III ანალიზური ჯგუფის კათიონების ჰიდროქსიდები ძლიერი ტუტეებია: $Ca(OH)_2$; $Ba(OH)_2$; $Sr(OH)_2$.

V.4. კათიონთა IV-V-VI ანალიზური ჯგუფების დახასიათება

IV ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $Sn^{2+,4+}$, $As^{3+,5+}$.

მათი საერთო ნიშან-თვისებებია:

1) მათი ჯგუფობრივი რეაგენტებია მწვავე ტუტეები – $NaOH$ და KOH , რომელთა წვეთობით დამატებისას ისინი წარმოქმნიან ამფოტერულ ჰიდროქსიდებს, რომლებიც კვლავ იხსნებიან ჭარბ ტუტეებში და მიიღება ხსნადი მარილები:



2) ამ ელემენტთა ამფოტერულობა გამოწვეულია იმით, რომ ისინი მიეკუთვნებიან **P-** და **d-** ელემენტებს და ეს **P-** და **d-** ორბიტალები ვაკანტურია, ამიტომ ისინი შეიძლება შეივსონ ელექტრონებით;

3) ამფოტერული ელემენტები პერიოდულ სისტემაში იკავებენ შუა ადგილებს და განლაგებული არიან დიაგონალურად.

V ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: Mg^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+,5+}$.

მათი საერთო ნიშან-თვისებებია:

1) მათი უმრავლესობა ავლენს ცვალებად დაჟანგულობის ხარისხს, რადგანაც შეუვსებელი აქვთ როგორც ბოლო, აგრეთვე ბოლოსწინა ორბიტალები;

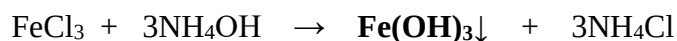
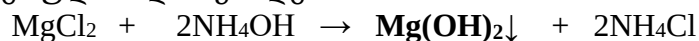
2) ზემოაღნიშნულის გამო, ეს ელემენტები აქტიურად მონაწილეობენ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში;

3) მათი ნაერთების უმეტესობა შეფერილია;

4) მათ გააჩნიათ ნაწილობრივ შევსებული **P-** და **d-** ორბიტალები;

5) ისინი გარდამავალი ელემენტებია, რომლებსაც გააჩნიათ კარგად გამოხატული კომპლექსწარმოქმნის უნარი;

6) მათი ჯგუფობრივი რეაგენტებია NH_4OH და NaOH , რომლებთანაც ისინი წარმოქმნიან არამფოტერულ ჰიდროქსიდებს:

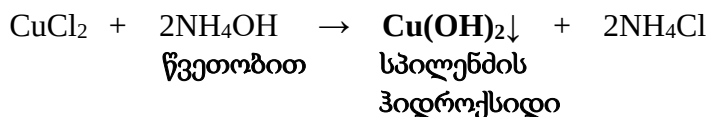


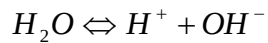
VI ანალიზური ჯგუფის კათიონებია: Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

მათი საერთო ნიშან-თვისებებია:

1) ისინი გარდამავალი ელემენტებია, რომლებშიც მიმდინარეობს **d-** ქვეშრის შევსება;

2) მათი ჯგუფობრივი რეაქტივია ჰარბი NH_4OH , რომლის წვეთობით დამატებისას, ისინი წარმოქმნიან ჰიდროქსიდებს, ხოლო მის სიჰარბეში ისევ იხსნებიან და მიიღება ხსნადი კომპლექსური მარილები, რომლებსაც ამიაკატები ეწოდება:





წყლის იონიზაცია შექცევადი პროცესია, ამიტომ თუ მას მივუყენებთ მმკ-ს, შეიძლება წყლის იონიზაციის კონსტანტას გამოთვლა:

$$\frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = K_a, \quad \text{სადაც: } K_a - \text{ არის წყლის იონიზაციის თერმოდინამიკული კონსტანტა.}$$

ექსპერიმენტულად ნაპოვნია, რომ როცა $t = 25^\circ\text{C}$, $K_a = 1,8 \times 10^{-16}$. წყლის 1 ლიტრი შეიცავს: $1000 : 18 = 55,5$ მოლს, ანუ $[H_2O] = 55,5$ მოლი/ლ. აქედან იონებად დისოცირდება წყლის მოლეკულების უმნიშვნელო რაოდენობა: ყოველი 555 მილიონი მოლეკულიდან – მხოლოდ ერთი. ე.ი. იონიზირებული H^+ -ის და OH^- -იონების კონცენტრაცია ძალზე მცირეა, იგი შეადგენს 1×10^{-7} გ-იონი/ლ. წყლის დანარჩენი რაოდენობა იმყოფება არაიონიზირებული მოლეკულების სახით. რადგანაც არაიონიზირებული მოლეკულების კონცენტრაცია 555 მილიონით აღემატება იონიზირებული მოლეკულების რიცხვს, ამიტომ a_{H_2O} ითვლება მუდმივ სიდიდედ.

წყლის იონიზაციის კონსტანტას ტოლობა შეიძლება შემდეგნაირად გარდაიქმნას:

$$a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_a \times a_{H_2O} = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,5 = 1 \times 10^{-14}.$$

წყალბად- და ჰიდროქსილ-იონების აქტივობების ნამრავლი მუდმივი სიდიდეა, მას ეწოდება წყლის იონური ნამრავლი, აღინიშნება K_{H_2O} და $t = 25^\circ\text{C}$ -ზე იგი ტოლია 1×10^{-14} . რადგანაც $[H^+]$ და $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ გ-იონი/ლ, ამიტომ მათი აქტივობები პრაქტიკულად მათი კონცენტრაციების ტოლია: $a_{H^+} \times a_{OH^-} = [H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$, როცა $t = 25^\circ\text{C}$.

მაშასადამე, სუფთა წყლისთვის და ძლიერ განზავებული ელექტროლიტებისთვის $[H^+]$ და $[OH^-]$ –იონების კონცენტრაციების ნამრავლი პრაქტიკულად ტოლია წყლის იონური ნამრავლისა:

$$[H^+] \times [OH^-] = K_{H_2O}$$

წყლის იონიზაცია ენდოთერმული პროცესია, ამიტომ ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, ტემპერატურის გაზრდით იონიზაციის წონასწორობა გადაინაცვლებს წყლის წარმოქმნის მხარეს და K_{H_2O} იზრდება, ხოლო ტემპერატურის შემცირებით – K_{H_2O} მცირდება. $[H^+]$ და $[OH^-]$ უკუპროპორციულად არიან დაკავშირებული ერთმანეთთან, მაგრამ არასოდეს არ არიან 0-ის ტოლი: $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$ და $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$.

ნეიტრალურ ხსნარებში: $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ გ-იონი/ლ;
 მჟავა ხსნარებში: $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$ გ-იონი/ლ;
 ტუტე ხსნარებში: $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$ გ-იონი/ლ.

VI.2. წყლის იონური ნამრავლი. წყალბადის მაჩვენებელი – pH და ჰიდროქსილის მაჩვენებელი – pOH

ხსნარების მჟავიანობის გამოსახვა $[H^+]$ -ით იწვევს გარკვეულ უხერხულობას, რადგანაც მისი სიდიდე ძალიან მცირეა და შეადგენს 1×10^{-7} , ანუ 0,0000001-ს, ამიტომ წყალბად-იონის კონცენტრაციის გამოსახვისათვის, სარგებლობენ წყალბადის მაჩვენებლით, ანუ pH-ის სიდიდით.

pH-ის სიმბოლო წარმოდგება ორი ლათინური სიტყვის პირველი ასოებისგან: **P**ondus-მაჩვენებელი; **H**ydrogenium-წყალბადი.

pH - არის წყალბად-იონების კონცენტრაციის გამომსახველი რიცხვის უარყოფითი ათობითი ლოგარითმი:

$$pH = -\lg[H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]}$$

ნეიტრალური ხსნარებისთვის: $pH = -\lg 10^{-7} = 7$.

როცა მცირდება $[H^+]$, მაშინ pH იზრდება და პირიქით. რაც უფრო მაღალია pH, მით უფრო ტუტეა ხსნარი.

როგორც ცნობილია, წყლის იონური ნამრავლი ტოლია:

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \quad (1)$$

(1) განტოლების გალოგარითმებით მივიღებთ: $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14}$ (2)

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14 \quad (3)$$

-14 რომ გავხადოთ დადებითი რიცხვი, (3) განტოლების ყველა წევრი გავამრავლოთ -1 -ზე, მივიღებთ: $-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14$ (4)

$-\lg[OH^-]$ –არის $[OH^-]$ -ის უარყოფითი ათობითი ლოგარითმი, მას ეწოდება ჰიდროქსილის მაჩვენებელი და აღინიშნება pOH სიმბოლოთი.

$$\text{მაშასადამე: } pOH = -\lg[OH^-] = \lg \frac{1}{[OH^-]}$$

ჩავსვათ pH-ის და pOH-ის სიმბოლოები (4) ტოლობაში:

$$pH + pOH = 14 \quad (5)$$

(5) განტოლებას გააჩნია დიდი მნიშვნელობა ხსნარების რეაქციის დასახასიათებლად, კერძოდ:

თუ $pH = 7$, მაშინ $pOH = 7$ და ხსნარი ნეიტრალურია;

თუ $pH < 7$, მაშინ $pOH > 7$ და ხსნარი მჟავაა;

თუ $pH > 7$, მაშინ $pOH < 7$ და ხსნარი ტუტეა.

**VI.3. თანაფარდობა წყალბად-იონის კონცენტრაციას,
pH-სა, pOH-სა და ხსნარის რეაქციას შორის**

ცხრილი 7

№	ძლიერი მჟავას კონცენტრაცია (გ-ექვ/ლ)	1 10 ⁻¹ 10 ⁻² 10 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	– – –	– – –
1	ძლიერი ტუტის კონცენტრაცია (გ-ექვ/ლ)	– – – –	– – –	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴	10 ⁻³ 10 ⁻² 10 ⁻¹
2	[H ⁺] (გ-იონი/ლ)	1 10 ⁻¹ 10 ⁻² 10 ⁻³	10 ⁻⁴ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸ 10 ⁻⁹ 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹² 10 ⁻¹³ 10 ⁻¹⁴
3	ხსნარის pH	0 1 2 3	4 5 6	7	8 9 10	11 12 13 14
4	ხსნარის pOH	14 13 12 11	10 9 8	7	6 5 4	3 2 1 0
5	ხსნარის რეაქცია	მჟავა	სუსტი მჟავა	ნე- იტ- რა- ლუ- რი	სუსტი ტუტე	ტუტე

VI.4. ხსნარების pH-ის განსაზღვრის მეთოდები

თვისებით ანალიზში ხსნარების pH-ს საზღვრავენ სხვადასხვა მეთოდებით, რომელთა შორის უმარტივესია *ინდიკატორული მეთოდი*. ძირითადად იყენებენ 5 ინდიკატორს, რომლებიც იცვლიან ფერს pH-ის სხვადასხვა ინტერვალებში (ცხრილი 8):

ცხრილი 8

ინდიკატორი	pH მჟავა გარემოში და ინდიკატორის ფერი	pH ტუტე გარემოში და ინდიკატორის ფერი
მეთილწარინჯი	3,1 – ვარდისფერი	4,4 – წარინჯისფერი
მეთილის წითელი	4,4 – წითელი	6,2 – ყვითელი
ლაკმუსი	5,0 – წითელი	8,0 – ლურჯი
ფენოლის წითელი	6,8 – ყვითელი	8,0 – წითელი
ფენოლფტალეინი	8,0 – უფერო	10,0 – ჟოლოსფერი

ხსნარების pH-ის დასადგენად, ხშირად სარგებლობენ *უნივერსალური ინდიკატორით*, რომელიც შედგება 5 ნივთიერების ნარევისგან: 1) დიმეთილამინოაზობენზოლი; 2) ბრომთიმოლი; 3) მეთილის წითელი; 4) ფენოლფტალეინი; 5) თიმოლფტალეინი.

pH-ის მნიშვნელობიდან გამომდინარე, ინდიკატორი იღებს სხვადასხვა ფერს (ცხრილი 9):

ცხრილი 9

**უნივერსალური ინდიკატორის ფერის ცვლილება
pH-ის სხვადასხვა ინტერვალში**

pH	ინდიკატორის ფერი
1	შინდისფერი
2	მოვარდისფრო-მოწითალო
3	ნარინჯისფერ-მოწითალო
4	ნარინჯისფერი
5	მოყვითალო-ნარინჯისფერი
6	მოყვითალო-ლიმონისფერი
7	მომწვანო-მოყვითალო
8	მწვანე
9	მომწვანო-მოლურჯო
10	იისფერი

უნივერსალური ინდიკატორი გამოიყენება ხსნარის ან ინდიკატორული ქაღალდის სახით. ქაღალდის შეკვრაზე წარმოდგენილია ფერადი სკალა, რომელიც უჩვენებს, თუ როგორ ფერს იღებს ინდიკატორი სხვადასხვა pH-ის დროს. ამისათვის ინდიკატორული ქაღალდის ზოლზე დაიტანენ საკვლევი ხსნარის 1 წვეთს, რომელიც შეღებავს მას. მიღებულ ფერს შეადარებენ სკალაზე არსებულ ფერებს და ვიზუალურად ადგენენ ხსნარის pH-ს 1-დან 2-მდე სიზუსტით.

pH-ის ზუსტი რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის იყენებენ პოტენციომეტრებს და ლაბორატორიულ pH-მეტრებს, რომელთაც გავცნობით ანალიზის ინსტრუმენტალური მეთოდების განხილვისას.

VI.5. ბუფერული სისტემები და მათი ქიმიური შედგენილობა

ანალიზური რეაქციების ჩატარებისას, ხშირ შემთხვევაში (მაგალითად, დალექვის რეაქციებში), საჭირო ხდება საანალიზო ხსნარში H^+ -იონების ან OH^- -იონების კონცენტრაციის გარკვეული სიდიდის შენარჩუნება. მაგალითად, ხსნარის განზავებისას ან მასზე მჟავას ან ტუტის დამატებისას, საჭირო ხდება pH-ის სიდიდის შენარჩუნება.

ბუფერული ეწოდება ხსნარებს, რომელთა pH არ იცვლება მათზე ძლიერი მჟავას ან ძლიერი ტუტის მცირე რაოდენობის მიმატებით, ან მცირედი განზავებით.

ბუფერული ხსნარები წარმოადგენენ ელექტროლიტთა ნარევებს, რომლებიც შეიცავენ ერთსახელიან იონებს.

ბუფერული ხსნარების ქიმიური შედგენილობა შემდეგია:

- 1) სუსტი მჟავების და მათი მარილების ნარევი;
- 2) სუსტი ფუძეებისა და მათი მარილების ნარევი;
- 3) მრავალფუძიანი მჟავების მარილთა ნარევი (ცხრილი 10).

ზოგიერთი ბუფერული ნარევის ქიმიური შედგენილობა

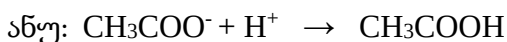
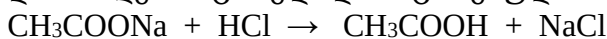
სახელწოდება, თანაფარდობა 1 : 1	ქიმიური შედგენილობა	pH	გამოყენების ზოგიერთი შემთხვევა
ფორმიატული	HCOOH+HCOONa	3,80	ZnS-ის დალექვისას
აცეტატური	CH ₃ COOH+CH ₃ COONa	4,70	Ba ²⁺ -ის Cr ₂ O ₇ ²⁻ -ით დალექვისას
ფოსფატური	NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄	6,60	ქანგვა-აღდგენით რეაქციებში
ამიაკური	NH ₄ OH+NH ₄ Cl	9,25	Al(OH) ₃ -ის დალექვისას

VI.6. ბუფერული მოქმედების ქიმიური მექანიზმი

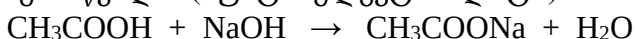
რაში მდგომარეობს ბუფერული მოქმედების ქიმიური მექანიზმი?

1) ავხსნათ ეს აცეტატური ბუფერული ნარევის მაგალითზე:

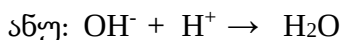
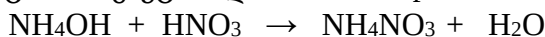
თუ აცეტატურ ბუფერზე დავამატებთ ძლიერი მჟავას მცირე რაოდენობას (HCl, H₂SO₄, HNO₃), სისტემის pH არ შეიცვლება, რადგანაც ხსნარში მომატებული H⁺-იონები შეიბოჭება CH₃COONa-ით და მიიღება მცირედ დისოცირებული სუსტი მჟავა—მმარმჟავა:



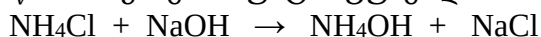
ხოლო თუ სისტემაზე დავამატებთ ძლიერი ტუტის მცირე რაოდენობას, ბუფერული ნარევის pH მაინც არ შეიცვლება, რადგანაც ხსნარში მომატებული OH⁻-იონები შეიბოჭება მმარმჟავით და წარმოიქმნება წყალი (სუსტი ელექტროლიტი):



2) თუ საქმე გვაქვს ამიაკურ ბუფერთან და ამ სისტემაზე დავამატებთ ძლიერი მჟავას მცირე რაოდენობას, ხსნარში მომატებულ H⁺-იონებს შებოჭავს NH₄OH, მიმდინარეობს ნეიტრალიზაციის რეაქცია და ხსნარის pH არ შეიცვლება:



ხოლო თუ სისტემაზე დავამატებთ ძლიერი ტუტის მცირე რაოდენობას, ხსნარში მომატებულ OH⁻-იონებს შებოჭავს NH₄Cl, მიდის რეაქცია მარილსა და ძლიერ ტუტეს შორის, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება სუსტი ფუძე და ხსნარის pH არ შეიცვლება:



თუ ბუფერულ ხსნარებზე დავამატებთ ძლიერი მჟავას ან ძლიერი ტუტის მნიშვნელოვან რაოდენობას, სისტემის pH უცვლელი არ დარჩება.

განსაზღვრული კონცენტრაციის მქონე ან ტუტის იმ რაოდენობას, რომელიც ბუფერული ნარევის 1 ლიტრზე დამატებისას, ცვლის ნარევის pH-ს ერთი ერთეულით, ბუფერული ტევადობა ეწოდება.

ბუფერული ნარევეები გამოიყენება ანალიზურ ქიმიაში მრავალ დალექვისა და ფერად რეაქციაში. გარდა ამისა, ისინი ფართოდ გვხვდებიან მცენარეულსა და ცხოველურ ორგანიზმებში (სისხლი, ლიმფა), ნიადაგში (ნიადაგის ხსნარი), გარემოში (ზღვის წყალი) და ა.შ. ბუფერული ხსნარები უზრუნველყოფენ pH-ის მუდმივობის შენარჩუნებას ნიადაგში, ზღვის წყალში, ცოცხალ ორგანიზმებში, ბიოლოგიურ ხსნარებში.

თავი VII. მოქმედ მასათა კანონი და ჰეტიროგენული პროცესები

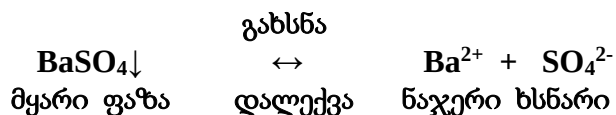
VII.1. წონასწორობა სისტემაში: ნალექი-ნაჯერი ხსნარი. ხსნადობის ნამრავლი

თვისებით ანალიზში ხშირად ვსარგებლობთ დალექვისა და ნალექის გახსნის რეაქციებით, ამიტომ საჭიროა გავერკვეთ, რას ნიშნავს “ხსნადობის ნამრავლის” ცნება.

განვიხილოთ მაგალითი:

BaSO₄-ის მცირედხსნადი მარილი მავათავსოთ წყლიან ჭიქაში. მარილის წყალთან შეხებისას, დაიწყება მისი გახსნის პროცესი, რომლის მექანიზმი მდგომარეობს შემდეგში: Ba²⁺ და SO₄²⁻-იონები, რომლებიც იმყოფებიან BaSO₄-ის კრისტალური მესრის ზედაპირულ ფენაში, მიიზიდავენ წყლის დიპოლურ მოლეკულებს და გადავლენ წყალხსნარში ჰიდრატირებული იონების სახით. როცა ჰიდრატირებული იონები დაგროვდებიან ხსნარში, ისინი დაეჯახებიან კრისტალური ნალექის ზედაპირს, მიიზიდებიან საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების მიერ, განიცდიან დეჰიდრატაციას და დაილექებიან.

ამრიგად, დალექვის პროცესი შეეცევადია, რადგანაც მისი თანმხლები პროცესია – გახსნა:



ამ ორი პროცესის მიმდინარეობისას, მყარდება დინამიური წონასწორობა, რომლის დროსაც იონთა დალექვის სიჩქარე ტოლი ხდება ნალექის გახსნის სიჩქარისა. **წონასწორობის დამყარების მომენტში მიიღება ნაჯერი ხსნარი.** ჰეტეროგენულ სისტემებში მიმდინარე პროცესებისათვის დამახასიათებელია ის, რომ გახსნილი ნივთიერებისა და ნალექის კრისტალებს შორის შეჯახებანი მიმდინარეობს მხოლოდ ორი ფაზის შემხებ ზედაპირზე და არა მორეაგირე ნივთიერებების მთელ მასაში.

რადგანაც გახსნისა და დალექვის პროცესები დინამიურ წონასწორობაში არიან ერთმანეთთან, მათ შეიძლება მივუყენოთ მოქმედ მასათა კანონი, რომლის მიხედვით:

მყარი ნივთიერების გახსნის სიჩქარე – V_1 პირდაპირ პროპორციულია მყარი სხეულის ზედაპირის სიდიდისა:

$$V_1 = k_1 \times P, \text{ სადაც:}$$

k_1 – არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, ანუ გახსნის სიჩქარის კონსტანტა;

P – არის მყარი ფაზის ზედაპირის სიდიდე.

წონასწორობის დამყარებისას და მუდმივი ტემპერატურის დროს, P შეიძლება ჩავთვალოთ მუდმივ სიდიდედ, რომელიც რიცხობრივად 1 - ის ტოლია, მაშინ: $V_1 = k_1$. ესე იგი გახსნის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ გასახსნელი ელექტროლიტის ბუნებაზე.

იონთა დალექვის სიჩქარე პროპორციულია მყარი ფაზის ზედაპირისა, იონთა კონცენტრაციისა და ხსნარში იონთა მოძრაობის სიჩქარისა. რადგანაც $P = 1$, ამიტომ დალექვის სიჩქარე დამოკიდებულია იონთა კონცენტრაციასა და იონთა მოძრაობის სიჩქარეზე (ანუ იონთა აქტივობებზე):

$$V_2 = k_2 \times a_{Ba^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}}$$

წონასწორობის დამყარებისას, $V_2 = V_1$, მაშასადამე,

$$k_2 \times a_{Ba^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}} = k_1$$

მეორენაირად ეს ტოლობა შეიძლება ასე ჩავწეროთ:

$$a_{Ba^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}} = \frac{k_1}{k_2}$$

მუდმივი ტემპერატურის დროს, k_1 და k_2 მუდმივი სიდიდეებია, ამიტომ მათი შეფარდებაც მუდმივი სიდიდე იქნება. თუ ფარდობას $\frac{k_1}{k_2}$ აღვნიშნავთ ხსნადობის

ნამრავლით (**ხნ**), მაშინ ჩაიწერება: $a_{Ba^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}} = \text{ხნ } BaSO_4$

ხსნადობის ნამრავლი – ეწოდება ძნელადხსნადი ელექტროლიტის იონთა აქტივობების ნამრავლს, რომელიც მუდმივ ტემპერატურაზე წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს, აღინიშნება სიმბოლოთი **ხნ** და ინდექსად მიეწერება იმ ელექტროლიტის ფორმულა, რომელზეცაა ლაპარაკი. თუ იონთა აქტივობების მნიშვნელობებს შევცვლით მათი კონცენტრაციებით, მაშინ ძნელადხსნადი ბინარული ელექტროლიტისათვის ხსნადობის ნამრავლის ზოგადი ფორმულა შემდეგნაირად ჩაიწერება:

$$[A] \times [B] = \text{ხნ}_{AB} = \text{const.}$$

თუ ელექტროლიტი შედგება დადებითად და უარყოფითად დამუხტული იონების თითო ატომისგან, მაშინ ამ ელექტროლიტის **ხნ** ტოლია მისი შემადგენელი იონების კონცენტრაციების ნამრავლისა: $\text{ხნ}_{AB} = [A^+] \times [B^-]$.

თუ ელექტროლიტი შედგება იონთა ორი ან მეტი რიცხვისაგან, მაშინ **ხნ** ტოლია ყველა იონის კონცენტრაციების ნამრავლისა:

$$\text{ხნ } MgNH_4PO_4 = [Mg^{2+}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{3-}].$$

თუ ელექტროლიტი შედგება ერთსახელიანი იონების ორი ან მეტი ატომისგან, მაშინ **ხნ** – ის ფორმულაში ატომთა რიცხვები აიყვანება შესაბამის ხარისხში, მაგ:

$$\text{ხნ } Pb_3(PO_4)_2 = [Pb^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2.$$

არანაჯერ ხსნარში ელექტროლიტის იონთა იონური ნამრავლი ნაკლებია ხსნადობის ნამრავლზე, ამიტომ არანაჯერ ხსნარში ნალექი გადავა ხსნარში მანამდე, ვიდრე იონური ნამრავლი გაუტოლდებოდეს **ხნ** -ს.

ნაჯერ ხსნარში ელექტროლიტის იონთა იონური ნამრავლი ტოლია **ხნ** –ის.

ზენაჯერ ხსნარში ელექტროლიტის იონთა იონური ნამრავლი მეტია **ხნ** –ზე, ამიტომ ზენაჯერ ხსნარში ნალექი წარმოიქმნება უფრო ადრე, ვიდრე იონური ნამრავლი გაუტოლდება ხსნადობის ნამრავლს.

VII.2. დალექვა და გახსნა ქიმიურ ანალიზში

ქიმიური ანალიზის ერთ-ერთ ძირითად ოპერაციას წარმოადგენს ხსნარიდან ნალექის გამოყოფა. მაგალითად, მიმოცვლის რეაქციებში ფართოდ გამოიყენება ნალექის გამოყოფა და ამ რეაქციების საშუალებით შეიძლება ნაერთები დავყოთ კათიონებისა და ანიონების ცალკეულ ჯგუფებად, ან გამოვყოთ ნარევიდან ცალკეული იონები.

ხსნარიდან მყარი ფაზის გამოყოფის პროცესს ეწოდება დალექვა, ხოლო მყარ ფაზას – ეწოდება ნალექი. ნალექს გამოყოფენ ან ფილტრაციით, ან ცენტრიფუგირებით. გამოყოფის შემდეგ კი ადგენენ ნალექის შედგენილობას.

ყველა ნალექი იყოფა ორ ტიპად:

1. კრისტალური ნალექი;
2. ამორფული ნალექი.

რით განსხვავდებიან ისინი ერთმანეთისგან?

–კრისტალური ნალექის კრისტალებს გააჩნიათ მკაცრად ინდივიდუალური ფორმა, რომელიც კარგად ჩანს მიკროსკოპში, მსხვილი კრისტალები ადვილად შესამჩნევია თვალითაც;

–კრისტალური ნალექის დაქუცმაცების შემდეგაც, მისი ნამსხვრევები ინარჩუნებენ იმავე შინაგან სტრუქტურას და კრისტალურ მესერს;

– კრისტალური ნალექი უფრო სწრაფად ილექება;

– კრისტალური ნალექი უფრო ადვილად გამოიყოფა გაფილტვრით;

– ამორფული ნალექის სტრუქტურა მიკროსკოპის ქვეშაც არ შეინიშნება, რადგანაც მისი შემადგენელი ნივთიერების მოლეკულები განლაგებული არიან უწყესრიგოდ და არ წარმოქმნიან არავითარ კრისტალურ მესერს;

–ამორფული ნალექი არის ფაშარი, იგი ძნელად დასალექია და ასევე ძნელად გამოიყოფა გაფილტვრით;

–ამორფული ნალექი ძნელად ირეცხება;

ნალექი უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს:

1) უნდა იყოს მცირედ ხსნადი;

2) უნდა იყოს კრისტალური, მსხვილმარცვლოვანი, ადვილად უნდა ირეცხებოდეს და ჩქარა უნდა იფილტრებოდეს;

3) არ უნდა შეიცავდეს მინარევებს დამუშავების დროს;

4)ნალექი არ უნდა გადადიოდეს კოლოიდურ მდგომარეობაში შენახვის, გაფილტვრის და გარეცხვის შემდეგ;

5) ნალექი არ უნდა იცვლიდეს შედგენილობას ჰაერთან შეხებისას.

ნალექის წარმოქმნისას მიმდინარეობს ორი პროცესი:

ა) იონების გადასვლა ხსნარში სოლვატაციის, ანუ ჰიდრატაციის ენერგიის ხარჯზე;

ბ) საპირისპიროდ მიმდინარეობს იონების მოლეკულებად წარმოქმნის პროცესი,

რომელიც ხორციელდება ნივთიერების კრისტალური მესრის ენერგიის ხარჯზე.

რაც უფრო დიდია კრისტალური მესრის ენერგია, მით უფრო ადვილად და სრულად

ხდება ნალექის წარმოქმნა. მაგალითად, KCl -ის კრისტალური მესრის ენერგია შეადგენს 163,2 კკალ/მოლს, ხოლო ჰიდრატაციის ენერგია – 159 კკალ/მოლს. რადგანაც სხვაობა მათ შორის შეადგენს 4,2 კკალ/მოლს, ამიტომ KCl -ის გახსნა მიმდინარეობს გარემოდან სითბოს შთანთქმით, ესე იგი პროცესი ენდოთერმულია. ასევეა ნიტრატებისთვისაც. სხვა სურათი შეინიშნება $AgCl$ -ის გახსნის შემთხვევაში, რადგანაც მისი კრისტალური მესრის ენერგია ტოლია 212 კკალ/მოლის, ხოლო ჰიდრატაციის ენერგია – 188 კკალ/მოლის. ამიტომ $AgCl$ -ის კრისტალური ნალექი ადვილად წარმოიქმნება, თუ Ag^+ -ის შემცველ რომელიმე მარილის ხსნარს შევურევთ Cl^- -ის შემცველ რომელიმე მარილის ხსნართან.

დალექვა დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე: ა) ნალექის შემადგენლობაში შემავალი კათიონებისა და ანიონების თვისებებზე; ბ) ხსნარის კონცენტრაციაზე; გ) ტემპერატურაზე; დ) pH-ზე; ე) ხსნარის იონურ ძალაზე; ვ) თანდალექვის პროცესებზე.

ნივთიერების ხსნადობა დამოკიდებულია ჰიდრატაციის ენერგიასა და კრისტალური მესრის ენერგიებს შორის სხვაობაზე:

თუ $E_{ჰიდრატ.} > E_{კრისტ.}$ – გახსნის პროცესი ეგზოთერმულია;

თუ $E_{ჰიდრატ.} < E_{კრისტ.}$ – გახსნის პროცესი ენდოთერმულია.

თუ სითბოს რაოდენობას, რომელიც საჭიროა 1 მოლი ნივთიერების კრისტალური მესრის დასაშლელად, აღვნიშნავთ Q_p , ხოლო სითბოს რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა 1 მოლი ნაწილაკის ჰიდრატაციისას, აღვნიშნავთ Q_c , მაშინ 1 მოლი ნივთიერების გახსნის სითბო: $Q_{ხსნადობის} = Q_c - Q_p$.

სხვადასხვა ნივთიერებების ხსნადობის სითბო სხვადასხვაა. მაგალითად, $NaCl$ -ის წყალში გახსნისას $Q_{ხსნადობის}$ თითქმის არ იცვლება, რადგანაც $Q_{ხსნადობის} = Q_c = Q_p$.

KNO_3 -ის წყალში გახსნისას, ტემპერატურა მკვეთრად ეცემა, რადგანაც $Q_c < Q_p$.

ხოლო H_2SO_4 -ის, KOH -ის წყალში გახსნისას ტემპერატურა მკვეთრად იზრდება, რადგანაც $Q_c > Q_p$.

არაორგანული და ორგანული მჟავების უმრავლესობა კარგად ხსნადებია, გამონაკლისია მხოლოდ: H_2SiO_3 ; H_2SnO_3 ; H_2SbO_3 .

ყველა ფუძე მცირედ ხსნადია, გამონაკლისია მხოლოდ ტუტეები.

ხსნადობის მიხედვით, მარილები იყოფა ორ ჯგუფად:

ა) ძლიერი მჟავას მარილები, როგორც წესი, კარგად ხსნადებია, გამონაკლისია მხოლოდ: $BaSO_4$; $PbSO_4$; $AgCl$; $AgBr$; AgI და სხვ.;

ბ) სუსტი მჟავას მარილები, როგორც წესი, მცირედ ხსნადებია, გამონაკლისია მხოლოდ: Li^+ -ის, Na^+ -ის, K^+ -ის, Rb^+ -ის, Cs^+ -ის მარილები, აგეთვე ნიტრიტები და აცეტატები.

ქიმიური შედგენილობის გარდა, ხსნადობაზე გავლენას ახდენს: რეაქციის მიმდინარეობის პირობები; მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაცია; ტემპერატურა.

თუ ნივთიერების რაოდენობა, რომელიც გადადის ხსნარში დროის გარკვეულ ერთეულში, ტოლია ნივთიერების რაოდენობისა, რომელიც ამავე დროის ერთეულში გამოიყოფა მყარ ფაზაში, ასეთ ხსნარს ეწოდება ნაჯერი ხსნარი, ხოლო პროცესს ეწოდება გაჯერება. ნაჯერი ხსნარის კონცენტრაცია მოცემულ ტემპერატურაზე არის მუდმივი სიდიდე.

თუ ხსნარის კონცენტრაცია მოცემულ ტემპერატურაზე უფრო მაღალია, ვიდრე ნაჯერი ხსნარისა, ასეთ ხსნარს ეწოდება ზენაჯერი.

ხსნარებს, რომლებიც შეიცავენ ნივთიერების უფრო ნაკლებ კონცენტრაციას, ვიდრე აუცილებელია გაჯერებისათვის, ეწოდება უნაჯერი ხსნარები.

დალექვა მიმდინარეობს თანდათანობით. ჯერ წარმოიქმნება ძალიან წვრილი კრისტალები, ანუ კრისტალთა ჩანასახები, რომლებიც თანდათან მსხვილდებიან და წარმოქმნიან უფრო მსხვილ კრისტალებს, ანუ კრისტალთა ჯგუფებს.

დროს, რომელიც საჭიროა ხსნარების შერევის მომენტიდან წვრილი კრისტალების წარმოქმნამდე, ეწოდება ინდუქციური პერიოდი, რომელიც დამოკიდებულია ნალექის ინდივიდუალურ თვისებებზე.

VII.3. მარილის ეფექტი. წილადური დალექვა

მარილის ეფექტი – ეს არის მცირედხსნადი მარილების ხსნადობის ზრდა სისტემაში ნალექი $\Leftrightarrow$ ნაჯერი ხსნარი მაშინ, როცა ამ სისტემაზე ემატება სხვა ძლიერი ელექტროლიტები.

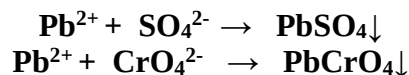
მაგალითად, დადგენილია, რომ PbSO_4 -ის ხსნადობა იზრდება მაშინ, როცა მასთან შეხებაში მყოფ ნაჯერ ხსნარს ამატებენ KNO_3 -ის ან NaNO_3 -ის ხსნარებს.

მარილის ეფექტის მექანიზმი მდგომარეობს შემდეგში: ძნელადხსნადი ელექტროლიტის ნაჯერ ხსნარზე ძლიერი ელექტროლიტის დამატებისას, რომელსაც არ გააჩნია ძნელადხსნადი ელექტროლიტის მსგავსი იონები, ხსნარის იონური ძალა იზრდება. ამის გამო, იონთა აქტივობების კოეფიციენტები მცირდება და ხდება ერთზე ნაკლები. ამის შედეგად, ძნელადხსნადი ელექტროლიტის ხსნადობა ხდება მეტი ამავე ელექტროლიტის ხსნადობის ნამრავლის სიდიდეზე სუფთა წყალში. ამრიგად, მარილის ეფექტი განპირობებულია აქტივობის კოეფიციენტის შემცირებით, რაც, თავის მხრივ, გამოწვეულია ხსნარის იონური ძალის ზრდით, მასზე გარეშე ელექტროლიტების დამატებისას.

ანალიზურ ქიმიამი ხშირად გამოიყენება ჯგუფობრივი რეაგენტები, რომლებიც ლექავენ ერთდროულად რამდენიმე იონს. როგორ მიმდინარეობს ამ დროს იონთა დალექვა?

მაგალითი: მოცემულია ნარევი $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$, სადაც:
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-1}$ გ-იონი/ლ და $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-1}$ გ-იონი/ლ.

თუ ამ ნარევს პატარა ულუფობით დავამატებთ $0,1\text{N } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -ის ხსნარს, ტყვიის იონები შეეჯახებიან სულფატ- და ქრომატ-იონებს და მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



ამ ორი რეაქციიდან რომელი წავა პირველად?

ხსნადობის ნამრავლის მიხედვით, პირველ რიგში წავა რეაქცია, რომლის დროსაც წარმოიქმნება ყველაზე ნაკლებად ხსნადი ნივთიერება:

$$\text{ხნ } \text{PbSO}_4 = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 1,6 \times 10^{-8}$$

$$\text{ხნ } \text{PbCrO}_4 = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-14}$$

რადგანაც $[SO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-1}$ გ-იონი/ლ, უნდა ვიპოვოთ Pb^{2+} -ის იონის ის უმცირესი კონცენტრაცია, რომელიც აუცილებელია ნალექის წარმოსაქმნელად;

$$[Pb^{2+}] PbSO_4 = \text{ხნ} PbSO_4 : [SO_4^{2-}] = (1,6 \times 10^{-8}) : (1 \times 10^{-1}) = 1,6 \times 10^{-7} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

$$[Pb^{2+}] PbCrO_4 = \text{ხნ} PbCrO_4 : [CrO_4^{2-}] = (1,8 \times 10^{-14}) : (1 \times 10^{-1}) = 1,8 \times 10^{-13} \text{ გ-იონი/ლ.}$$

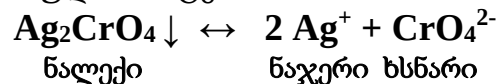
მივიღეთ, რომ $[Pb^{2+}]$, რომელიც საჭიროა $PbCrO_4 \downarrow$ -ის წარმოსაქმნელად, თითქმის 10^6 -ით ნაკლებია $[Pb^{2+}]$ -ზე, რომელიც საჭიროა $PbSO_4 \downarrow$ -ის წარმოსაქმნელად. ამიტომ, პირველ რიგში, წავა $PbCrO_4 \downarrow$ -ის წარმოქმნის რეაქცია, რადგანაც $\text{ხნ} PbCrO_4$ მიიღწევა უფრო ადრე, ვიდრე $\text{ხნ} PbSO_4$.

VII.4. ძნელადხსნადი ელექტროლიტების გადაყვანა სხვა ძნელადხსნად ელექტროლიტებში

ძნელადხსნადი ელექტროლიტების გარდაქმნა სხვა ძნელადხსნად ელექტროლიტებში შეიძლება აიხსნას ხსნადობის ნამრავლიდან გამომდინარე.

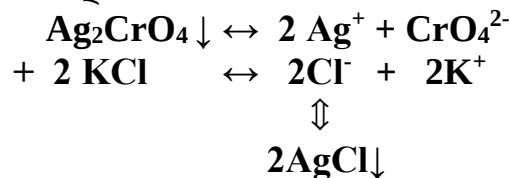
მაგალითი 1:

ვთქვათ, გვაქვს წონასწორული სისტემა:



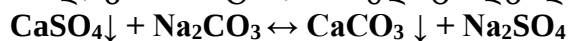
თუ ამ სისტემაზე დავამატებთ KCl -ის ჭარბ რაოდენობას და შევანჯღრევთ, შევნიშნავთ, რომ $Ag_2CrO_4 \downarrow$ -ის აგურისფერ-წითელი ნალექი გარდაიქმნება $AgCl \downarrow$ -ის თეთრ ხაჭოსებრ ნალექად. ამის მიზეზი მდგომარეობს შემდეგში: Ag_2CrO_4 -ზე KCl -ის დამატებისას, Ag^+ -ის კათიონები შეეჯახებიან Cl^- -ის ანიონებს, რადგანაც: $\text{ხნ} AgCl = 1,78 \times 10^{-10}$, ხოლო $\text{ხნ} Ag_2CrO_4 = 1,1 \times 10^{-12}$, მაშასადამე: $\text{ხნ} AgCl > \text{ხნ} Ag_2CrO_4$

პროცესი წავა შემდეგნაირად:



მაგალითი 2:

$CaSO_4 \downarrow$ უხსნადია მჟავებსა და ტუტეებში, ამიტომ იგი ჯერ გადაჰყავთ სხვა სუსტადხსნად ნაერთში, კერძოდ, კარბონატში, რომელიც ადვილად იხსნება ძმარმჟავაში:



ეს რეაქცია მიდის ადვილად და ბოლომდე მარცხნიდან მარჯვნივ, რადგანაც $\text{ხნ} CaCO_3 = 4,8 \times 10^{-9}$ და იგი 5000-ით ნაკლებია $\text{ხნ} CaSO_4 = 9,10 \times 10^{-6}$.

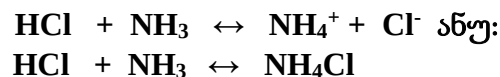
თავი VIII. თანამედროვე წარმოდგენები მჟავებსა და ფუძეებზე ბრენსტედ-ლოურის პროტოლიტური თეორიის საფუძველზე

VIII.1. მჟავებისა და ფუძეების პროტოლიტური თეორია

სვანტე არენიუსი განიხილავდა მჟავას ისეთ ნივთიერებად, რომელიც დისოციაციის დროს წარმოქმნიდა H^+ -იონებს, ხოლო ფუძეს – ისეთ ნივთიერებად, რომელიც დისოციაციისას წარმოქმნიდა OH^- -იონებს. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია საფუძვლად დაედო ნეიტრალიზაციის, ჰიდროლიზის პროცესებს, ბუფერული ხსნარების და წყლის იონიზაციის პროცესის შესწავლას.

ხსნარების ელექტროქიმიის შემდგომმა განვითარებამ დაამტკიცა, რომ არენიუსის თეორია არაუნივერსალური იყო, რადგანაც იგი გამოდგებოდა ელექტროლიტთა წყალხსნარებისათვის, ხოლო არაწყალხსნარებში იგი არ გამოდგებოდა, რადგანაც მჟავა ასეთ გარემოში არ წარმოქმნიდა H^+ -იონებს, ხოლო ფუძე – OH^- -იონებს.

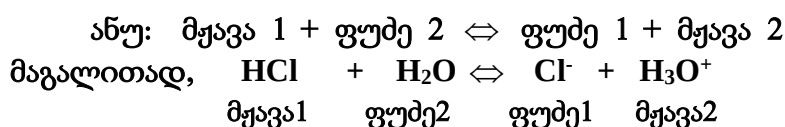
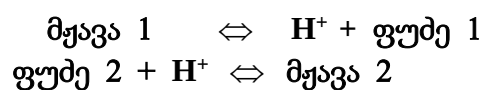
განვიხილოთ მაგალითი: HCl-ის გახსნა თხევად ამიაკში.



ამრიგად, ამ რეაქციის დროს წყალი არ წარმოიქმნა, ანუ მჟავას განეიტრალეებისას ფუძით არ ხდება H^+ -იონების ურთიერთქმედება OH^- -იონებთან, რაც ეწინააღმდეგება არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიას.

ეს ფაქტები, რომლებიც ვერ თავსდებიან არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საზღვრებში, შეიძლება აიხსნას მჟავებისა და ფუძეების თანამედროვე ფიზიკო-ქიმიური თეორიით, რომელიც ერთდროულად შეიმუშავეს *ბრენსტედმა და ლოურიმ 1923 წელს და მას ეწოდება მჟავებისა და ფუძეების პროტოლიტური თეორია*. ეს თეორია სამართლიანია ნივთიერებათა როგორც წყალხსნარებისთვის, ასევე უწყლო ხსნარებისთვის. *”პროტოლიტურის” სახელწოდება თეორიამ მიიღო იმიტომ, რომ მჟავ-ფუძური ურთიერთქმედების რეაქციებში ძირითად მორეაგირე იონს წარმოადგენს პროტონი (H^+).*

პროტოლიტური თეორიის თანახმად, მჟავა წარმოადგენს ნივთიერებას, რომელიც გასცემს პროტონს (H^+), ხოლო ფუძე წარმოადგენს ნივთიერებას, რომელიც მიიერთებს ამ პროტონს. ბრენსტედ-ლოურის თეორიის თანახმად, *მჟავურ-ფუძური პროცესის არსი მდგომარეობს მჟავადან პროტონის გადაცემაში ფუძეზე.* რადგანაც თავისუფალი პროტონები ხსნარში არ არსებობენ, ამიტომ მჟავადან მათი მოხლეჩის პროცესი იზოლირებულად კი არ მიმდინარეობს, არამედ ყოველთვის მთავრდება მისი გადაცემით ფუძეზე. ამრიგად, ხსნარში ერთდროულად მიმდინარეობს 2 პროცესი:

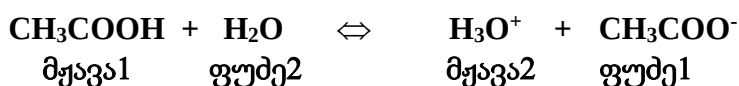
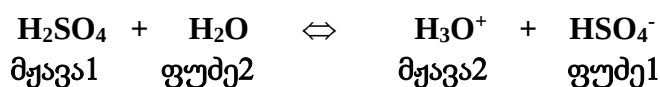
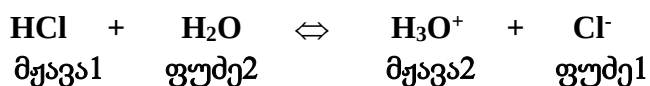


არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიისაგან განსხვავებით, პროტო-ლიტური თეორიის თანახმად, მჟავასა და ფუძის ურთიერთქმედებისას ყოველთვის მიიღება ახალი მჟავა და ახალი ფუძე. ამ ორმაგი პროტოლიტური წონასწორობის დროს, რეაქციაში მონაწილეობს ფუძეებისა და მჟავების ორი წყვილი. თითოეულ წყვილს ეწოდება *“შეუღლებული” მჟავა და ფუძე*, რაც იმას ნიშნავს, რომ სუსტ მჟავას შეესაბამება ძლიერი ფუძე და პირიქით. მაგალითად, სუსტ მჟავა – CH_3COOH -ს შეესაბამება ძლიერი ფუძე – CH_3COO^- , რომელიც ენერგიულად მიიერთებს პროტონს, ხოლო ძლიერ ფუძეს – NH_3 -ს შეესაბამება სუსტი მჟავა – NH_4^+ , რომელიც გადასცემს თავის პროტონს მხოლოდ ძლიერ ფუძეს.

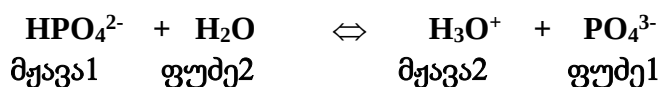
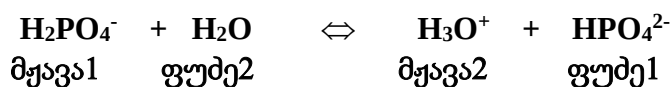
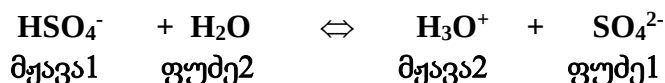
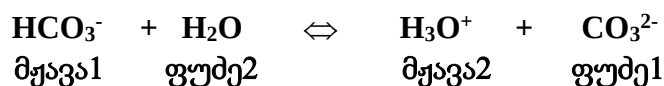
VIII.2. მჟავებისა და ფუძეების კლასიფიკაცია პროტოლიტური თეორიის საფუძველზე

პროტოლიტური თეორიის მიხედვით, გამოყოფენ მჟავების შემდეგ ტიპებს:

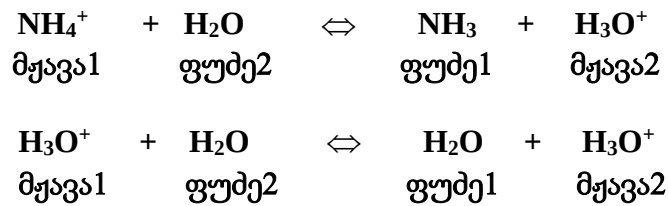
1. ელექტრონეიტრალური მჟავები: HCl ; H_2SO_4 ; CH_3COOH ; HNO_3 .



2. ანიონური მჟავები, რომლებიც წარმოიქმნებიან მრავალფუძიანი მჟავების იონიზაციის მე-2 ან შემდეგ საფეხურებზე: HCO_3^- ; HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} .

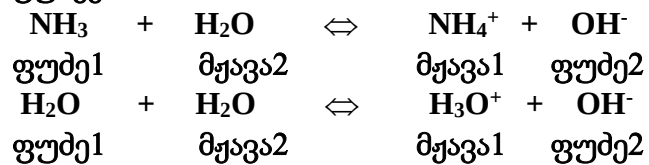


3. კათიონური მჟავები, რომლებიც იშვიათად გვხვდებიან. მათ მიეკუთვნებიან წყალბადის ჰიდრატირებული კათიონები:

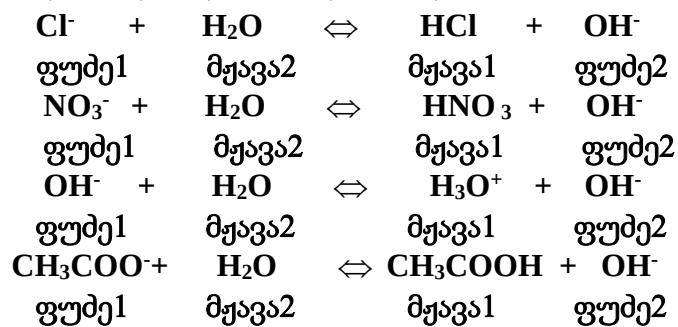


პროტოლიტური თეორიის მიხედვით, გამოყოფენ ფუძეთა შემდეგ ტიპებს:

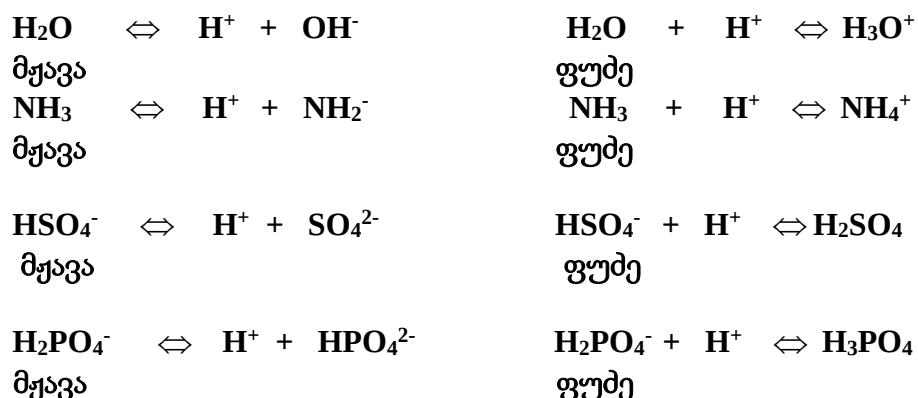
1. ელექტრონეიტრალური ფუძეები: NH_3 ; H_2O .



2. ანიონური ფუძეები : Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; OH^- ; CH_3COO^- .

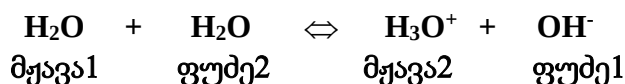


მრავალი ნივთიერება თამაშობს ერთდროულად როგორც მჟავას, ასევე ფუძის როლს. ასეთი ორმაგი ბუნების მქონე ნივთიერებებს უწოდებენ **ამფოლიტებს**, ანუ ამფოტერულებს. მათ მიეკუთვნება ისეთი პროტოლიტური გამხსნელები, როგორებიცაა: H_2O ; NH_3 , მრავალფუძიანი მჟავების ანიონები: HSO_4^- ; H_2PO_4^- .



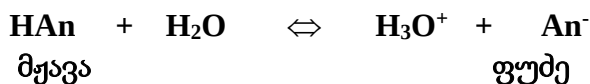
ამფოტერულობის გამო, წყალი ექვემდებარება ავტოპროტოლიზს, რომლის დროსაც ერთმანეთთან რეაგირებს წყლის ორი მოლეკულა: ერთი—როგორც მჟავა, მეორე—როგორც ფუძე. თვით გამხსნელის იონიზაციის პროცესი შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მას გააჩნია ამფოტერული თვისებები. მაგალითად, წყლის იონიზაციის დროს, მისი

ერთი მოლეკულა გასცემს პროტონს და იქცევა, როგორც მჟავა, ხოლო მეორე მოლეკულა მას მიიერთებს და იქცევა როგორც ფუძე (ასეა ამიაკიც):

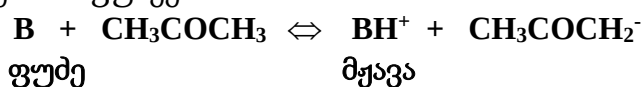


ძლიერი მჟავები სუსტად იმაგრებენ პროტონს და ადვილად გასცემენ მას, ხოლო ძლიერი ფუძეები – ადვილად მიიერთებენ პროტონს და ძნელად გასცემენ მას. მჟავები კარგად იონიზირდებიან იმ შემთხვევაში, თუ გამხსნელი ძნელად გასცემს პროტონს (ძლიერი გამხსნელები), ხოლო ფუძეები კარგად იონიზირდებიან იმ შემთხვევაში, თუ გამხსნელი ადვილად გასცემს პროტონს (სუსტი გამხსნელები).

წყალი მიეკუთვნება ძლიერ გამხსნელს, რომელიც ძნელად გასცემს პროტონს, ამიტომ წყალში ძლიერი მჟავების გახსნისას, ისინი მთლიანად იონიზირდებიან:



ხოლო აცეტონი – CH_3COCH_3 და ნიტრობენზოლი – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ სუსტი გამხსნელებია, ამიტომ მათში იონიზირდებიან ფუძეები:



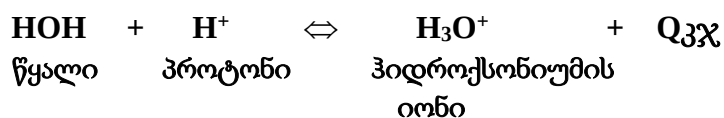
VIII.3. მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების მექანიზმი. ლიონიუმის კათიონი და ლიატის ანიონი

იმისათვის, რომ განისაზღვროს, ნივთიერება ფუძეა თუ მჟავა, საჭიროა გათვალისწინება, თუ როგორი სახით მონაწილეობს იგი მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების რეაქციაში. *მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედება – წარმოადგენს ელექტროქიმიურ პროცესს, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება თავისუფალი სოლვატირებული იონები, ან ბმული იონური წყვილები.*

მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედებისას, ფუძის მჟავასთან მიერთების, ან გამხსნელის მჟავასთან მიერთების პროდუქტი წარმოიქმნება მჟავას პროტონის წყალბადური ბმის ხარჯზე.

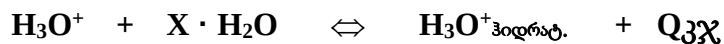
პროტონის სოლვატაცია მიმდინარეობს ორ სტადიად:

1) პროტონი უერთდება გამხსნელის პირველ მოლეკულას დონორულ-აქცეპტორული ბმის მეშვეობით. ამ დროს მიმდინარეობს მიერთების რეაქცია, რომლის დროსაც გამოიყოფა სითბო:



პირველ სტადიაზე წარმოიქმნება ჰიდროქსონიუმის იონი.

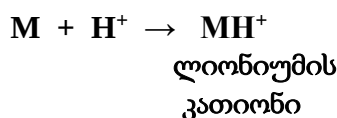
2) მიმდინარეობს ჰიდროქსონიუმის იონის შემდგომი ჰიდრატაცია:



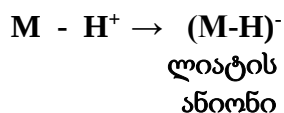
ამრიგად, მჟავა ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც შეიცავს წყალბადს და მონაწილეობს მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედებაში პროტონის დონორის სახით. ხოლო ფუძე ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც მონაწილეობს მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედებაში პროტონის აქცეპტორის სახით.

ესე იგი, მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების დროს, მიმდინარეობს პროტონის გაცემა მჟავადან ფუძისკენ, რის შედეგადაც ფუძე პროტონიზირდება და წარმოქმნის ლიონიუმის კათიონს, ხოლო მჟავა ანიონიზირდება და წარმოქმნის ლიატის ანიონს.

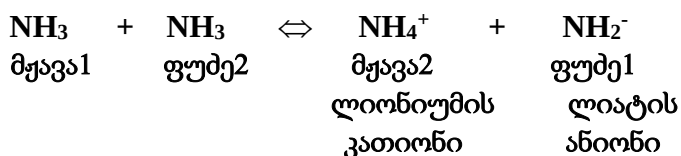
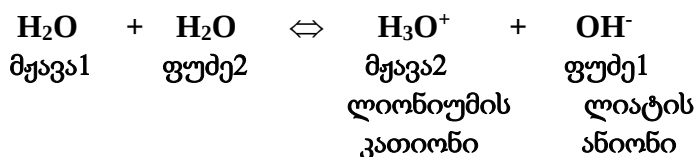
ლიონიუმის კათიონი – ეწოდება მჟავას ან გამხსნელის პროტონის მიერთების პროდუქტს ფუძესთან:



ლიატის ანიონი – ეწოდება გამხსნელის მიერ პროტონის გაცემის შედეგად წარმოქმნილ პროდუქტს:



მაგალითად:

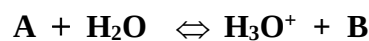


3) მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების ბოლო სტადიაა მჟავას წყალბადური ბმის ხარჯზე, მჟავასა და ფუძის ურთიერთქმედების პროდუქტების წარმოქმნა. ეს პროდუქტებია – იონური წყვილები.

VIII.4. მჟავურობის და ფუძურობის კონსტანტები. მჟავებისა და ფუძეების ძალისმიერი მაჩვენებელი

პროტოლიტური თეორიის მიხედვით, მჟავებისა და ფუძეების სიმდიერეს გამოსახვენ წონასწორობის კონსტანტებით, რომელთაც ეწოდება მჟავურობის კონსტანტა– K_A (acid-მჟავა) და ფუძურობის კონსტანტა– K_B (base-ფუძე).

ზოგადად ეს რეაქციები შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



$$K_A = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[A]}$$

მჟავა

ფუძე

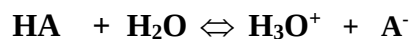


$$K_B = \frac{[A] \times [OH^-]}{[B]}$$

ფუძე

მჟავა

“შეუღლებული” მჟავებისა და ფუძეებისათვის ეს ტოლობები შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

მჟავა

ფუძე



$$K_B = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

ფუძე

მჟავა

$$K_A \times K_B = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

$$\text{ესე იგი: } K_A \times K_B = K_{H_2O}$$

მჟავურობის და ფუძურობის კონსტანტების ნამრავლი, “შეუღლებული” მჟავებისა და ფუძეების შემთხვევაში, ტოლია წყლის იონური ნამრავლისა. წონასწორობის კონსტანტას გამოსახვენ ძალისმიერი მაჩვენებლით – **pK**, რომელიც წონასწორობის კონსტანტას უარყოფითი ათობითი ლოგარითმია: **pK = -lgK**.

$$\text{მაგალითად, } pK_{CH_3COOH} = -\lg(1,74 \times 10^{-5}) = -\lg 1,74 - \lg 10^{-5} = 4,76.$$

pK გვიჩვენებს მჟავასა და ფუძის სიძლიერეს. რაც უფრო მეტია **pK**, მით უფრო ადვილად იშლება მჟავა **H⁺** -იონად და ანიონად. ყოველთვის ძლიერ მჟავას შეესაბამება სუსტი “შეუღლებული” ფუძე და ანალოგიურად, ძლიერ ფუძეს შეესაბამება სუსტი “შეუღლებული” მჟავა.

III ნაწილი

თავი IX. რაოდენობითი ანალიზის თეორიული საფუძვლები

IX.1. რაოდენობითი ანალიზის საგანი, ამოცანები და მეთოდები

რაოდენობითი ანალიზის საგანი – იმ მეთოდების შესწავლა და ათვისება, რომლებიც საშუალებას იძლევიან განისაზღვროს ნივთიერების რაოდენობრივი შედგენილობა.

რაოდენობითი ანალიზის ამოცანა – ქიმიურ ელემენტთა (ან მათი ჯგუფების) რაოდენობითი განსაზღვრა ნაერთებში. რაოდენობითი ანალიზის მეშვეობით შესაძლებელია სხვადასხვა განსაზღვრების ჩატარება, მაგალითად: თანაფარდობის დადგენა ელემენტთა მასებს შორის, რომლებიც შედიან რთული ნივთიერებების შედგენილობაში (მარილების მჟავების და სხვა.); ხსნარში ნივთიერების რაოდენობის განსაზღვრა; ნივთიერებათა ნარევიშეშემაჯავალი ელემენტების კონცენტრაციის დადგენა (მაგალითად, ნახშირბადისა და წყალბადის შემცველობისა ნავთობში); ამა თუ იმ კომპონენტის რაოდენობის განსაზღვრა არაერთგვაროვან ნივთიერებაში (წიაღისეულში, მინერალებში, სასუქებში).

რაოდენობითი ანალიზის მეთოდები იყოფა 3 ჯგუფად:

1. ქიმიური;
2. ფიზიკური;
3. ფიზიკურ-ქიმიური.

ქიმიურ მეთოდებს – მიეკუთვნება:

- ა) გრავიმეტრული (წონითი) ანალიზი;
- ბ) ტიტრიმეტრული (მოცულობითი) ანალიზი;
- გ) გაზური ანალიზი.

გრავიმეტრული ანალიზის საფუძველს წარმოადგენს საკვლევი კომპონენტის რაოდენობის განსაზღვრა მისი გამოყოფის გზით ძნელადხსნადი ნალექის სახით, შემდგომ წონიან ნალექს და მისი მასის მიხედვით გამოთვლიან საძიებელი კომპონენტის რაოდენობას. გრავიმეტრული ანალიზი თავის საწყისს მ.ვ.ლომონოსოვიდან იღებს. ეს ზუსტი მეთოდია, მაგრამ გააჩნია შეზღუდული პრაქტიკული გამოყენება, რადგანაც პრაქტიკულად უხსნადი არაორგანული ნაერთების რიცხვი მცირეა. ამ მიმართულებით დიდი როლი ითამაშა ორგანული ნაერთების გამოყენებამ დამლექავების სახით. ამ დარგში უდიდესი ღვაწლი მიუძღვის ლ.ა.ჩუგაევის, ი.პ.ალიმარინს, ი.მ.კორემანს, ვ.ი.კუზნეცოვს, ლ.მ.კულბერგს, რომლებმაც გამოიყენეს ორგანული რეაგენტები დალექვის რეაქციებში.

ტიტრიმეტრული ანალიზის საფუძველს წარმოადგენს ორი ხსნარის მოცულობის განსაზღვრის ნიადაგზე ნივთიერების კონცენტრაციის დადგენა. ამ ორი ხსნარიდან ერთის კონცენტრაცია ცნობილია – მას ეწოდება *ტიტრირაზი (სტანდარტული) ხსნარი*. ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია უცნობია – ეწოდება *საანალიზო ხსნარი*. საანალიზო ხსნარი იტიტრება სტანდარტულით და რეაქციის დასრულების მომენტს არკვევენ ინდიკატორების მეშვეობით. ტიტრიმეტრული ანალიზის (ნეიტრალიზაციის მეთოდის) განვითარება დაკავშირებულია ვ.მ.სევერგინის, ნ.ა. მენშუტკინის, ლ.ა.ჩუგაევის, ნ.ა.მილოვის, ნ.ა.ტანანა-ევის ნაშრომებთან.

გაზური ანალიზი დაფუძნებულია საკვლევი გაზისებრი ნივთიერებების მოცულობის გაზომვაზე. საკვლევი სინჯის მოცულობის დადგენას ახდენენ ან მყარი და თხევადი შთანთქმელების მიერ მისი შთანთქმის შემდეგ, ან გაზთა ნარევის დაწვის შემდეგ. გაზთა ნარევის რაოდენობის მიხედვით, რომელიც აღებულია საანალიზოდ, გაზური ანალიზი იყოფა: მაკრო- (100მლ გაზი), ნახევრადმიკრო- (2-10მლ) და მიკრომეთოდებად (1მლ).

ფიზიკური მეთოდები დაფუძნებულია ნივთიერების რომელიმე ფიზიკური თვისების გაზომვაზე. მაგალითად, სპექტრალური ანალიზი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ელემენტის კონცენტრაცია ატომთა უნარის მეშვეობით, გამოსახივონ “აღზნებულ” მდგომარეობაში (მაგალითად გახურებისას) გარკვეული სიგრძის ტალღის (მონოქრომატული) გამოსხივება, რომლის მიხედვით მსჯელობენ ნივთიერების არსებობისა და მისი რაოდენობის შესახებ. ამ მეთოდის მეშვეობით შესაძლებელი გახდა 1868წ. მზეზე ჰელიუმის აღმოჩენა, რომელიც დედამიწაზე აღმოაჩინეს მხოლოდ 1895 წელს.

ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები დაფუძნებულია ქიმიურ რეაქციებზე, რომელთა მიმდინარეობისას ხდება ხსნარის ფიზიკური თვისების შეცვლა (მაგალითად, ელექტროგამტარობის, შეფერვის ინტენსივობის). ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები იყოფა 3 ჯგუფად: ა) ელექტროქიმიური; ბ) ოპტიკური; გ) ქრომატოგრაფიული.

ელექტროქიმიური მეთოდები, თავის მხრივ, იყოფა შემდეგ სახეობებად:

1. ელექტროწონითი მეთოდი, რომელსაც საფუძველად უდევს ელექტროლიზი, ანუ ელექტროდენით ელექტროდზე ნივთიერების გამოყოფა;
2. ელექტრომოცულობითი მეთოდი, რომლის დროსაც საანალიზო ხსნარს უმატებენ რეაქტივის ხსნარს და ექვივალენტობის წერტილში ზომავენ ელექტროდის პოტენციალს.

ელექტრომოცულობითი მეთოდის სახეობებია: პოტენციომეტრია, კონდუქტომეტრია, კულონომეტრია, ამპერომეტრია, პოლაროგრაფია.

ოპტიკური მეთოდი – დაფუძნებულია შთანთქმული, გამოსხივებული და გაფანტული სპექტრების გამოკვლევაზე.

თავის მხრივ, ოპტიკური მეთოდის სახეობებია: კოლორიმეტრია, ფოტოკოლორიმეტრია, ნეფელომეტრია, ტურბიდიმეტრია, სპექტროფოტომეტრია, რეფრაქტომეტრია, ემისიური სპექტრული ანალიზი.

ქრომატოგრაფიული მეთოდი – დაფუძნებულია საანალიზო ნარევის გატარებაზე ადსორბენტით შევსებულ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, სადაც ადსორბენტი სელექტიურად (შერჩევით) შთანთქავს ნარევის ცალკეულ კომპონენტებს, რომლებიც დაილექებიან ქრომატოგრაფიული სვეტის სხვადასხვა სიმაღლეზე.

ბერძნულად: **Chroma** - ნიშნავს ფერს, **grapho** - ვწერ. მიღებულ ფერად სურათს ეწოდება **ქრომატოგრამა**. თუ კეთდება უფერული ნაერთების ქრომატოგრაფიული ანალიზი, მაშინ საჭირო ხდება საანალიზო ნარევაში შემავალი კომპონენტების შემდგომი **იდენტიფიკაცია (გამჟღავნება)**.

თავის მხრივ, ქრომატოგრაფიული ანალიზი იყოფა შემდეგ სახეობებად;

- ა) ადსორბციული;
- ბ) იონმიმოცვლითი;
- გ) დალექვითი;
- დ) გამანაწილებელი.

IX.2. რაოდენობითი ანალიზის ჩატარების პირობები

იმისათვის, რომ რაოდენობითი ანალიზის შედეგები იყოს ზუსტი და სწორი, საჭიროა მისი ჩატარების **რიგი პირობების დაცვა**:

- ა) უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა ანალიზური რეაქციის სწორად შერჩევა, რომლის მეშვეობითაც ხდება რაოდენობითი ანალიზის ჩატარება;
- ბ) საჭიროა ანალიზური ოპერაციების ჩატარება მეთოდულად მიითითებული მოთხოვნების და პირობების სრული დაცვით;
- გ) ქიმიური ჭურჭლისადმი წაყენებული მოთხოვნების დაცვა;
- დ) რეაქციის შედეგების განსაზღვრის სანდო ხერხების გამოყენება.

ანალიზური (ქიმიური) რეაქციების მიმართ წაყენებულია შემდეგი მოთხოვნები:

1. რეაქცია უნდა მიდიოდეს ბოლომდე, ანუ იყოს სტექიომეტრული;
2. ანალიზურ რეაქციებს უნდა გააჩნდეთ საკმარისი სანდო და მდგრადი ანალიზური ეფექტი, რომელიც ადვილად ფიქსირდება;
3. რაოდენობითი ტიტრირებადი ანალიზის ჩატარებისას, აუცილებელია ისეთი რეაგენტების ხსნარების გამოყენება, რომელთაც გააჩნიათ ზუსტი კონცენტრაცია;
4. რაოდენობითი ანალიზის ყველა ოპერაცია ჩატარდეს მაქსიმალური აკურატულობით, ანუ დანაკარგების გარეშე;
5. რაოდენობითი განსაზღვრების შედეგები უნდა დამუშავდეს მათემატიკურად.

რაოდენობითი ანალიზის მგრძნობიარობის, სიზუსტის და სელექტიურობის ასამაღლებლად, არსებობს სხვადასხვა მეთოდები, კერძოდ:

- ქიმიური მეთოდები – რომელთაც მიეკუთვნება ექსტრაცია, დალექვა, თანდალექვა;
ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები – რომელსაც მიეკუთვნება ქრომატოგრაფია;
ფიზიკური მეთოდები – მიეკუთვნება გადადენა, დისტილაცია.

IX.3. რაოდენობითი ანალიზის შეცდომები

რაოდენობითი ანალიზის ჩატარებისას წარმოიშობა მთელი რიგი შეცდომები, რომლებიც ამცირებენ ანალიზის შედეგების სიზუსტეს. ასეთ შეცდომებს მიეკუთვნება:

1. აწონვის და აზომვის შეცდომები

მაგალითად, ანალიზური სასწორის სიზუსტე შეადგენს 0,0001-ს.

პიპეტისა და ბიურეტის სიზუსტე შეადგენს 0,02-0,03 სმ³-ს, ამიტომ მათზე მუშაობისას, ასაზომი ხსნარების მოცულობა სასურველია იყოს 20სმ³ ან მეტი;

2. **ქიმიური შეცდომები** – მათ მიეკუთვნება გატიტრის შეცდომები, რომელთა შესამცირებლად გატიტრას ატარებენ არანაკლებ 3-ჯერ და იყენებენ საკონტროლო ცდას, რომელსაც ატარებენ მსგავს პირობებში, მაგრამ საკვლევი ნივთიერების გარეშე. ტიტრანტის მოცულობას, რომელიც დაიხარჯა საკონტროლო ცდის გატიტრაზე, გამოაკლებენ ანალიზის შედეგს. გატიტრას ახდენენ წვეთობით, რათა არ მოხდეს საანალიზო ხსნარის გადატიტრა.

3. სისტემატური და შემთხვევითი შეცდომები

შემთხვევითი შეცდომების შესამცირებლად, ანალიზის შედეგებს ამუშავებენ მათემატიკურად.

4. აბსოლუტური და ფარდობითი შეცდომები (იხ. თავი 1

IX.4. რაოდენობითი ანალიზის ჭურჭელი, ხელსაწყოები და აპარატურა

რაოდენობითი ანალიზის ჩასატარებლად გამოიყენება:

1) საერთო; 2) საზომი; 3) სპეციალური დანიშნულების ჭურჭელი, ხელსაწყოები და აპარატურა.

საერთო დანიშნულების ჭურჭელს მიეკუთვნება:

- ა) *სინჯარები* (ცილინდრული და კონუსური –ცენტრიფუგის) – გამოიყენება მცირე მოცულობის ანალიზის ჩასატარებლად. მათი მოცულობა შეადგენს 5-20 მლ-ს;
- ბ) *ქიმიური ძაბრები* (მინის ან პლასტმასის) – მათ იყენებენ ხსნარების გადასასხმელად ან გასაფილტრავად;
- გ) *ქიმიური ჭიქები* – მათი მოცულობაა 50 მლ-დან 2 ლ-მდე;
- დ) *კოლბები* – მრგვალძირა, ბრტყელძირა (მათ შორის, ერლენმეიერის), მათი მოცულობა 50 მლ-დან რამდენიმე ლიტრამდეა. მათ იყენებენ გატიტვრის ჩასატარებლად ან ხსნარების გასაცხელებლად;
- ე) *საწვეთური* – მისი მოცულობა 8-14 მლ-ია, მას პირითადად იყენებენ ინდიკატორების ხსნარების შესანახად;
- ვ) *მინის წკირები* – მათი დიამეტრი 4-6 მმ-ია, წკირით ურევენ ხსნარს, გადააქვთ სითხეები ფილტრზე.

საზომ ჭურჭელს მიეკუთვნება:

- ა) *საზომი ცილინდრები* – მათი მოცულობა 10მლ-დან 2ლ-მდეა, გამოიყენება ხსნარების მოცულობის ასაზომად;
- ბ) *საზომი მენზურები* – მათი მოცულობა 50 მლ-დან 500მლ-მდეა, გამოიყენება პროცენტული ხსნარების მოსამზადებლად;
- გ) *საზომი კოლბები* – მათი მოცულობა 50 მლ-დან 2ლ-მდეა. გამოიყენება ზუსტი კონცენტრაციის ხსნარების დასამზადებლად;
- დ) *ქიმიური პიპეტები* (გრადირებული, ანუ დანაყოფებიანი და არაგრადირებული, ანუ მორის) – მათი მოცულობა 1-100 მლ-მდეა;
- ე) *ქიმიური ბიურეტები* – გამოიყენება გატიტვრის ჩასატარებლად. მათი მოცულობა 25-100 მლ-ია. თითოეული დანაყოფის ფასია – 0,1 მლ. ბიურეტებს გააჩნიათ მორის მომჭერი ან მინის ონკანი. ბიურეტს ამაგრებენ მეტალურ შტატივზე, ხსნარს ასხამენ 0-ვან დანაყოფამდე და ბიურეტის ცხვირს ავსებენ. მიკროანალიზის ჩასატარებლად იყენებენ მიკრობიურეტს, რომლის დანაყოფის ფასია 0,01 მლ.

სპეციალური დანიშნულების ჭურჭელს და მოწყობილობას მიეკუთვნება:

- ა) *საშრობი კარადა* – გამოიყენება ჭურჭლის, სხვადახვა მასალის, ბიუქსების გასაშრობად.
- ბ) *მუფელის ელექტროღუმელი* – გამოიყენება ნალექების გამოსაწვავად, ნივთიერების შესაღებლად, მისი ტემპერატურა 800°C - მდეა;
- გ) *წყლის აბაზანა* – მისი ტემპერატურა $<100^{\circ}\text{C}$ -ზე, გამოიყენება ადვილადაქროლადი ნივთიერების გასახურებლად;
- დ) *ქვიშის აბაზანა* – მისი ტემპერატურა $200-250^{\circ}\text{C}$, მასზე აორთქლებენ დუდილის მაღალი ტემპერატურის მქონე სითხეებს;
- ე) *მინის ბიუქსები* (პატარა მოცულობის ჭიქები მილესილი თავსახურით) – გამოიყენება ჰიგროსკოპული ან აქროლადი ნივთიერებების შესანახად;

- ვ) **ჩამრეცხი კოლბა** – გამოიყენება ნალექიანი ხსნარების გადასატანად ფილტრზე, მათ ჩასარეცხად, მოცულობა – 250-500 მლ-ია.
- ზ) **ფაიფურის ჯამები** – გამოიყენება სითხეთა ასაორთქლებლად მშრალ ნაშთამდე;
- თ) **ფაიფურის ტიგელები** – მათში ხდება ნალექების გამოწვა. ტიგელებს ახურებენ მუფელის ღუმელში, გადააქვთ მაშების საშუალებით;
- ი) **კრისტალიზატორი** – ცილინდრული ფორმის სქელკედლიანი მინის ჭურჭელია, რომელიც გამოიყენება ხსნარებიდან ნივთიერებათა გამოსაკრისტალებლად და ამ კრისტალთა გასაზრდელად;
- კ) **ექსიკატორი** – სქელკედლიანი მინის ჯამი მილესილი თავსახურით, რომელსაც ვაზელინს უსვამენ ვაკუუმის შესაქმნელად. ექსიკატორის შუა ნაწილში იმყოფება ნახვრეტებიანი ფაიფურის სადგამი, რომლის ქვემოთ მოთავსებულია წყალწამრთმევი ნივთიერება. ექსიკატორს იყენებენ გამომწვარი ტიგელების, გამომშრალი ბიუქსების გასაცივებლად, ჰიგროსკოპიული ნივთიერებების შესანახად;
- ლ) **ბიუხნერის ძაბრი და ბუნზენის კოლბა** – გამოიყენება ხსნარების გასაფილტრად ვაკუუმის პირობებში.

ხელსაწყოები და აპარატურა:

- ა) სასწორები (ბერანჟეს, სააფთიაქო, ანალიზური);
- ბ) ხელის ცენტრიფუგა და ელექტროცენტრიფუგა;
- გ) ელექტროლიზის ჩასატარებელი ხელსაწყო;
- დ) pH- მეტრი (პოტენციომეტრი);
- ე) პოლაროგრაფი;
- ვ) კონდუქტომეტრი;
- ზ) რეფრაქტომეტრი;
- თ) კოლორიმეტრი;
- ი) ფოტოკოლორიმეტრი;
- კ) ალური ფოტომეტრი;
- ლ) ქრომატოგრაფი;
- მ) ატომური აბსორბციომეტრი.

IX.5. რაოდენობითი ანალიზის ძირითადი ოპერაციები

1. **აწონვა** – მას აწარმოებენ ანალიზურ სასწორზე. ამისათვის ტექნიკურ ან სააფთიაქო სასწორზე წონიან ნივთიერების საჭირო რაოდენობას 0,01 გ სიზუსტით, ათავსებენ წინასწარ აწონილ ცარიელ ბიუქსში ან საათის მინაზე. აქროლად ნივთიერებებს და სითხეს წონიან სახურავიან ბიუქსში. ბიუქსს ან საათის მინას წონაკთან ერთად მაშების მეშვეობით ათავსებენ სასწორის მარცხენა თევზზე, ამ დროს სასწორის არეტირი იმყოფება ჩაკეტილ მდგომარეობაში. საწონებს დებენ მარჯვენა თევზზე პინცეტის მეშვეობით, იწერენ აწონვის მონაცემებს. აწონვას ახდენენ არანაკლებ 3-ჯერ.

სასწორზე მუშაობის წესები:

1. სასწორზე დაუშვებელია იმაზე მეტი წონაკის დადება, ვიდრე მითითებულია მის უღელზე;
2. ასაწონ საგნებს უნდა გააჩნდეთ ოთახის ტემპერატურა;
3. ასაწონ ნივთიერებებს ათავსებენ სპეციალურ ჭურჭელში (ბიუქსში, საათის მინაზე, ტიგელში);
4. ასაწონი საგანი თავსდება სასწორის მარცხენა თევზზე, წონაკი – მარჯვენაზე;
5. ყოველი აწონის წინ და შემდეგ არეტირი უნდა იმყოფებოდეს ჩაკეტილ მდგომარეობაში;
6. სასწორის ნულოვანი წერტილი მოწმდება ყოველი აწონის წინ და შემდეგ;
7. სასწორი არ უნდა დაბინძურდეს, უნდა იყოს დაცული დარტყმისაგან, ბიძგებისაგან;
8. სასურველია ერთი და იგივე სასწორით და წონაკებით სარგებლობა.

2. აზომვა. ხსნარების მოცულობას რაოდენობითი ანალიზში ზომავენ მოცულობითი ამზომველების – ბიურეტების, პეპეტების, კოლბების, საზომი ცილინდრების მეშვეობით. საანალიზო ხსნარისა და ტიტრანტის მოცულობა საჭიროა აიზომოს 0,01–0,02 სმ³ სიზუსტით. გატიტვრისას საჭიროა გამოყენებული იქნას სტანდარტული ხსნარები, რომელთა კონცენტრაცია არ აღემატება 0,1 ნორმალობას.

3. გატიტვრა – მას აწარმოებენ ბიურეტიდან, რომელიც შევსებულია სტანდარტული ხსნარით ნულოვან ნიშანხაზამდე. ბიურეტის შევსება ხდება ძაბრიდან. ბიურეტს წინასწარ ჩარეცხავენ ჯერ დისტილირებული წყლით, შემდეგ – ტიტრანტით. საანალიზო ხსნარს აზომავენ პიპეტით, ათავსებენ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 3-4 წვეთ ინდიკატორს და ტიტრავენ. თავდაპირველად ტიტრანტს უმატებენ ბიურეტიდან 1-2 სმ³ მოცულობით, ამავდროულად, მუდმივად ანჯღრევენ კოლბას. ექვივალენტობის წერტილთან მიახლოებისას ტიტრანტს უმატებენ წვეთობით. გატიტვრას ასრულებენ ხსნარის ფერის შეცვლის შემდეგ. გატიტვრას აწარმოებენ 3-ჯერ მაინც. პარალელურად დგამენ საკონტროლო ცდას, სადაც იტიტრება ინდიკატორდამატებული იმავე მოცულობის დისტილირებული წყალი, როგორც საანალიზო ხსნარი. საკონტროლო ცდის შედეგებს გამოაკლებენ ანალიზის შედეგს.

განასხვავებენ 3 სახის გატიტვრას:

ა) **პირდაპირი გატიტვრა** – ამ დროს საანალიზო ხსნარს უმატებენ ტიტრანტის მცირე პორციებს. ექვივალენტობის წერტილს საზღვრავენ ინდიკატორებით ან ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით;

ბ) **უკუგატიტვრა** – ამ დროს იყენებენ ორ ტიტრანტს. საანალიზო ხსნარს უმატებენ პირველ ტიტრანტს ჭარბად. ამ დროს საანალიზო ნივთიერებასა და ტიტრანტს შორის მიმდინარეობს რეაქცია, რომლის დასრულების შემდეგ რჩება პირველი ტიტრანტის სიჭარბე და ამ ჭარბ რაოდენობას ტიტრავენ მეორე ტიტრანტით. პირველი ტიტრანტის მოცულობას გამოთვლიან სხვაობით დამატებულ და გატიტრულ მოცულობებს შორის;

გ) **შემცვლელის გატიტვრა** – მას იყენებენ მაშინ, როცა პირდაპირი და უკუგატიტვრა შეუძლებელია ან გაძნელებული. ნივთიერებას უმატებენ რომელიმე რეაგენტს, მიმდინარეობს ქიმიური რეაქცია, რომლის დროსაც რაოდენობრივად გამოიყოფა რეაქციის

პროდუქტი, რომელსაც ტიტრავენ შესაბამისი სტანდარტული ხსნარით. მაგალითად, $K_2Cr_2O_7$ -ს საზღვრავენ KI -ის და H_2SO_4 -ის მიმატებით. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის შედეგად გამოიყოფა, I_2 , რომელსაც ტიტრავენ $Na_2S_2O_3$ -ით.

4) **გაფილტვრა** – მას იყენებენ დედა-ხსნარიდან ნალექის გამოსაყოფად. გაფილტვრას აწარმოებენ ქაღალდის ან მინის ფილტრებით, ვაკუუმში ან მის გარეშე. ქაღალდის ფილტრებით გამოყოფენ ამორფულ ნალექებს, მინის ფილტრებით – კრისტალურს. ხსნარი და ნალექი გადააქვთ ფილტრზე მინის წკირის მეშვეობით ნალექიანი ჭურჭელის გამორეცხვას აწარმოებენ გამოხდილ წყლით, ნალექის სრულ გადატანამდე ფილტრზე (დეკანტაციის წესით), შემდეგ აწარმოებენ ნალექის ჩარეცხვას ადვილად აქროლადი ელექტროლიტების ხსნარებით: HCl , HNO_3 , ამონიუმის მარილები, ორგანული ნაერთები.

ნალექის ჩარეცხვა აუცილებელია მისი პეპტიზაციის, ჰიდროლიზის, გახსნის თავიდან ასაცილებლად. საჭიროა ნალექის 6-8-ჯერ ჩარეცხვა.

თავი X. გრავიმეტრული (წონითი) ანალიზი

X.1. გრავიმეტრული ანალიზის არსი და თეორიული საფუძვლები

გრავიმეტრული ანალიზის საფუძველს წარმოადგენს შედგენილობის მუდმივობის კანონი, რომლის მიხედვითაც ნივთიერების შედგენილობაში შემავალი ელემენტების მასათა თანაფარდობა ყოველთვის ერთნაირია. **გრავიმეტრული ანალიზის საფუძველს** წარმოადგენს ასევე ექვივალენტურობის კანონი, რომლის მიხედვითაც რეაქციაში მონაწილე ელემენტთა მასების თანაფარდობა ერთმანეთის მიმართ ყოველთვის მუდმივი და უცვლელია. **გრავიმეტრული ანალიზის არსი მდგომარეობს შემდეგში:** საანალიზო ხსნარიდან გარკვეული რეაქტივის მეშვეობით ლექავენ პრაქტიკულად უხსნად ნალექს, რომელიც შეიცავს საკვლევ იონს ან ელემენტს. ამ ნალექს ეწოდება **დასალექი ფორმა**. ნალექის დამუშავების შემდეგ იღებენ გარკვეული შედგენილობის მყარ ნივთიერებას, რომელსაც ეწოდება **ასაწონი ანუ გრავიმეტრული ფორმა**. ამის შემდეგ წონიან ნალექს და გაინგარიშებენ ელემენტთა შემცველობას საანალიზო ნივთიერებაში. მაგალითად, კალციუმის განსაზღვრისას თავდაპირველად მიიღებენ დასალექ ფორმას CaC_2O_4 , რომელიც გამოწვისას გადადის გრავიმეტრულში - CaO .

მაგალითი: საჭიროა ვერცხლის შემცველობის გამოთვლა ვერცხლის ნიტრატში.

ამისათვის იღებენ ზუსტ (ანალიზურ) წონაკს – $AgNO_3$ – 0,2549 გ. ხსნიან გამოხდილ წყალში და Ag^+ -იონს ლექავენ HCl -ით:

$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl \downarrow + HNO_3$ $AgCl \downarrow$ -არის დასალექი ფორმა. ნალექს დამუშავების შემდეგ წონიან ანალიზურ სასწორზე. ვთქვათ, $AgCl$ -ის წონითი ფორმის მასამ შეადგინა 0,2148 გ. პოულობენ ვერცხლის მასას ნალექში:

143,35 გ $AgCl$ შეიცავს 107,9 გ Ag

0,2148 გ $AgCl$ შეიცავს X გ Ag

$$x = \frac{0,2148 \cdot 107,9}{143,35} = 0,1617 \text{ გ } Ag$$

მაშასადამე, 0,2549 გ AgNO_3 შეიცავს 0,1617 გ Ag -ს. შემდგომ პოულობენ ვერცხლის პროცენტულ შემცველობას AgNO_3 -ში:

0,2549 გ AgNO_3 შეიცავს 0,1617 გ Ag

100 გ AgNO_3 შეიცავს X გ Ag

$$x = \frac{0,1617 \cdot 100}{0,2549} = 63,44 \text{ გ } \text{Ag} \text{ ანუ } 63,44\% \text{ Ag.}$$

ასაწონი ფორმისადმი წაყენებული მოთხოვნები:

- 1) მისი შედგენილობა ზუსტად უნდა შეესაბამებოდეს ქიმიურ ფორმულას;
- 2) უნდა იყოს ქიმიური მდგრადი, არ უნდა შთანთქავდეს ჰაერის CO_2 -ს, წყლის ორთქლს, არ უნდა იჟანგებოდეს ჰაერის ჟანგბადით, არ უნდა იშლებოდეს მაღალ ტემპერატურაზე;
- 3) საკვლევი ელემენტის შემცველობა წონით ფორმაში უნდა იყოს რაც შეიძლება მცირე, რადგანაც ამ შემთხვევაში აწონვის ცდომილებანი ნაკლებად იმოქმედებენ ანალიზის შედეგებზე.

დამლექავისადმი წაყენებული მოთხოვნები:

1. მან უნდა წარმოქმნას საკვლევ კომპონენტთან უმცირესი ხსნადობის ნალექი;
2. სასურველია იყოს აქროლადი, სპეციფიური;
3. დამლექავის რაოდენობა დამოკიდებულია საანალიზო ნივთიერების სიდიდეზე. კრისტალური ნალექის მასა არ უნდა აღემატებოდეს 0,5 გ-ს, ამორფულის – 0,2-0,3 გ-ს.

ნალექის ფორმასა და სტრუქტურაზე მოქმედი ფაქტორები:

1. კონცენტრაციის გადიდება იწვევს ამორფული ნალექის გადასვლას ლაბისებრი ფორმიდან გაცილებით მკვრივ ნალექში;
2. ტემპერატურის ზრდა აჩქარებს კრისტალური მესრის ჩამოყალიბებას, აგრეთვე აფერხებს კრისტალიზაციის პირველ სტადიას.
3. დალექვის თანმიმდევრობა, სიჩქარე, ნალექის დაყოვნების დრო;
4. ხსნარში სხვა ელექტროლიტების არსებობა ხელს უწყობს კოლოიდური ხსნარების გამკვრივებას.

აქედან გამომდინარე, ნალექის ხელსაყრელი ფორმის მისაღებად, აუცილებელია შემდეგი პირობების დაცვა:

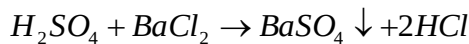
1. დალექვა ვაწარმოთ შედარებით განზავებული ხსნარებიდან;
2. დალექვა ვაწარმოთ ცხელი ხსნარებიდან;
3. დამლექავის მიმატება ვაწარმოთ თანდათანობით, მუდმივი მორევით, რათა ერთმანეთთან ურთიერთმოქმედი იონების კონცენტრაცია არ იყოს ძალიან მაღალი;
4. ნალექის ხსნადობის ხელშემწყობი ნივთიერებების დამატება (მაგალითად, HCl -ის – BaSO_4 -თან). ამ შემთხვევაში იზღუდება კრისტალიზაციის პირველი სტადია;
5. მიღებული ნალექები გარკვეული დროით უნდა დაყოვნდნენ (ნალექების “მომწიფება”), ამ დროს წვრილი კრისტალები იხსნებიან, ხოლო მსხვილი კრისტალები – იზრდებიან.

დასალექი ფორმისადმი წაყენებული მოთხოვნები:

1. მცირე ხსნადობა – არაუმეტეს $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$ მოლი/ლ;
2. ნალექი უნდა იყოს მსხვილკრისტალური;
3. დასალექი ფორმა შედარებით იოლად და სრულად უნდა გარდაიქმნას წონით ფორმად.

ნალექის დაბინძურება და ბრძოლა მასთან

ნალექის გამოყოფას გარეშე ნივთიერებებთან ერთად ეწოდება თანდალექვა. მისი ძირითადი მიზეზია – ადსორბცია, რაც იწვევს ნალექის ზედაპირის დაბინძურებას. ადსორბცია შერჩევითი ხასიათისაა. მაგალითად, SO_4^{2-} -ის იონს ვლექავთ Ba^{2+} -ის იონით (Ba^{2+} -ის იონები ჭარბადაა):



ადსორბირებული Ba^{2+} -ის იონები, თავის მხრივ, შეზოჭავენ საწინააღმდეგო დამუხტულ Cl^- -ის იონებს მანამ, სანამ არ მოხდება ჭარბი მუხტის განეიტრალება.

თანდალექვა ორი სახისაა:

- ა) თანდალექილ მინარევები იმყოფებიან ნალექის ზედაპირზე, ამ დროს მათი მოცილება ხდება ჩარეცხვით;
- ბ) თანდალექილი მინარევები ოკლუდირებულია, ანუ დაჭერილია ნალექის შიგნით – მისი ნაწილაკებით. ამ დროს მინარევების ხსნარში გადაყვანა შესაძლებელია მთელი ნალექის გახსნით (გადაკრისტალდება).

X.2. ანალიზური სასწორი, საშუალო ნიმუშის და ანალიზური წონაკის აღება

საშუალო ნიმუში – არის საკვლევი ნივთიერების მცირე ულუფა, რომელშიც ყველა კომპონენტის რაოდენობრივი შემცველობა შეესაბამება მათ შემცველობას საკვლევი ნივთიერების მთელ მასაში. ჰომოგენურ სისტემებში საშუალო ნიმუშის აღება გაცილებით იოლია, რადგანაც ნივთიერებების შედგენილობა მათ ნებისმიერ მოცულობასა და უბანში ერთნაირია. საშუალო ნიმუში უნდა ინახებოდეს ჰერმეტიკულად დახურულ ჭურჭელში. თუ ნივთიერება მყარია, იგი წინასწარ უნდა დაქუცმაცდეს როდინში. მყარი ნივთიერების წონაკს იღებენ საათის მინაზე, თხევადი და აქროლადი ნივთიერებების წონაკს – ბიუქსებში.

ამჟამად ლაბორატორიებში ყველაზე უფრო გავრცელებულია **დემპფერული ელექტროსასწორები**. სასწორის სვეტს, ზედა ნაწილში ჩამაგრებული პრიზმის მეშვეობით ეყრდნობა თანასწორმხრიანი მხრეული, რომლებზეც “საყურეების” მეშვეობით პრიზმებზე დაკიდულია სასწორის ორი ჯამი, ღრუ ცილინდრის სახის მქონე საჭაერო მარეგულირებლებით. ეს ცილინდრები ერთმანეთშია ჩადგმული და სასწორის რხევას არეგულირებს. მხრეულზე მიმაგრებულია სასწორის ისარი მიკროსკალით, რომელიც ოპტიკური სისტემისა და ელექტრონათურის მეშვეობით აირეკლება ეკრანზე. სასწორის მარჯვენა მხარეს დამაგრებულია თამასა, რომელზეც დისკოიანი ასაწყობი მოწყობილობით უშვებენ გარკვეული მასის მქონე რგოლებს. სასწორზე გრამების ათვლა ხდება სხვადასხვა მასის ანალიზური ნაირსაწონების მეშვეობით, ხოლო გრამის მეათედი და მეასედისა – დისკოიანი ასაწყობი მოწყობილობით და რგოლებით. გრამის მეათასედი და მეათიათასედი წილები აითვლება 100 დანაყოფის მქონე მიკროსკალით.

არასამუშაო მდგომარეობაში საწონებისა და ტვირთის დადება-აღების ოპერაციების ჩასატარებლად, სასწორის მხრეულს აფიქრებენ სპეციალურ საყრდენებზე *არეტირის* საშუალებით. სასწორს ათავსებენ კაპიტალურ კედლებში ჩამაგრებულ სპეციალურ *კრონშტეინებზე დადგმულ თაროებზე*.

საწონები და ასაწონი საგნები შეაქვთ ტიგელის მაშით ან პინცეტის საშუალებით, სასწორის გვერდითი კედლებიდან, დებენ ჯამებზე და იღებენ სასწორის სრული არეტირების დროს. სასწორის ნულოვან წერტილს ამოწმებენ ყოველი აწონვის წინ და შემდეგ. აწონვის დროს ტვირთს ჯერ საწონებით აწონასწორებენ, შემდეგ – რგოლებით. მილიგრამებს და მილიგრამის მეათედს საზღვრავენ მიკროსკალით.

აწონვის დამთავრებისას, საწორს აჩერებენ *საჩერის* მეშვეობით, ჩაიწერენ შედეგს, გადმოიღებენ სასწორის ჯამებიდან საწონებსა და ტვირთს, ასწევენ რგოლებს, გაწმენდენ სასწორის ჯამებს და მიხურავენ სასწორის გვერდითა კარებს.

ანალიზური წონაკის სიდიდე დამოკიდებულია ჩასატარებელ ანალიზურ მეთოდზე: თუ ტარდება გრავიმეტრული ანალიზი და მიიღება ამორფული ნალექები, მაშინ ნივთიერების წონაკი იღება იმ ანგარიშით, რომ გამოწვის შემდეგ წონითმა ფორმამ შეადგინოს 0,07-0,1 გ, კრისტალური ნალექებისათვის – 0,1-0,5 გ, ნივთიერებათა ტენიანობის და ნაცრიანობის განსაზღვრისას – 1-2 გ.

საანალიზო ნივთიერების წონაკი იღება შესაბამისი ჭურჭლით, რომელიც წინასწარ არის აწონილი და დაყვანილი მუდმივ წონამდე.

X.3. გრავიმეტრული ანალიზის ჩატარების საერთო სქემა და ძირითადი ოპერაციები

გრავიმეტრული ანალიზის ძირითადი ოპერაციებია:

1. საშუალო ნიმუშის აღება (კვარტირების მეთოდით);
2. ნიმუშის წონაკის მასის განსაზღვრა;
3. გახსნა;
4. საკვლევი ნივთიერების დალექვა;
5. გაფილტვრა;
6. ნალექის გარეცხვა;
7. გამოშრობა და გამოწვა;
8. გრავიმეტრული ფორმის აწონვა;
9. შედეგების გაანგარიშება.

წონაკის გახსნა – მიმდინარეობს ქიმიურ ჭიქაში დისტილირებული წყლით. აუცილებლობის შემთხვევაში ჭიქას ახურებენ აზბესტის ბადეზე ან წყლის აბაზანაზე. თუ ნივთიერება წყალში უხნადია, გამხსნელად იყენებენ მინერალურ მჟავებს, სამეფო არაყს (1 წ.ნ. კონც. HNO_3 + 3 წ.ნ. კონც. HCl), ტუტეებს. მიღებულ ხსნარს ანეიტრალებენ, აცილებენ ხელისშემშლელ ნივთიერებებს და ფილტრავენ.

დალექვა - მას ხშირად აწარმოებენ ამიაკის ხსნარით, ამონიუმის მარილებით, აქროლადი ელექტროლიტებით – NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. დალექვის სისრულეს უზრუნველყოფენ იმით, რომ უმატებენ დამლექავის სიჭარბეს.

ნალექის დამუშავება - წარმოებს შემდეგნაირად: ნალექს აყოვნებენ მანამ, სანამ ხსნარი მის ზემოთ არ გახდება გამჭვირვალე. შემდეგ დედა ხსნარს მინის წკირის მეშვეობით გადაიტანენ ფილტრზე. ჭიქაში დარჩენილ ნალექს ხელმეორედ ასხამენ ცხელ წყალს და კვლავ მოაცილებენ ნალექს დედა ხსნარს. ამ პროცესს **დეკანტაცია** ეწოდება, რომელსაც იმეორებენ 3-4 – ჯერ, რომლის შემდეგ ფილტრატს ამოწმებენ ჩასარეცხი იონის არსებობაზე. თუ ეს იონი ფილტრატში აღარ აღმოჩნდება, მაშინ ნალექს უმატებენ წყლის ახალ პორციას, ანჯღრევენ და ნალექიან ხსნარს ფილტრავენ. ძაბრს ფილტრიან ქაღალდთან და ნალექთან ერთად აშრობენ კარადაში 100°C -ზე, ოდნავ ტენიან ფილტრს და ნალექს გამოიღებენ, აშრობენ ოთახის ტემპერატურაზე. გაცივებულ ნალექიან ფილტრს მოკეცავენ გუნდად და ათავსებენ გამომწვარ და მუდმივ წონამდე დაყვანილ ფაიფურის ტიგელში. ტიგელს ათავსებენ ელექტროქურაზე, სადაც ფილტრი დაიწვება და დანახშირდება. შემდეგ ნალექიან ტიგელს ათავსებენ მუფელის ღუმელში, სადაც ნალექი დანაცრიანდება 600-800°C -ზე 30-50წთ-ის განმავლობაში, შემდეგ აცივებენ ექსიკატორში და წონიან. გამოწვას ახდენენ მუდმივ წონამდე დაყვანით, სანამ სხვაობა ორ ბოლო აწონვას შორის არ იქნება 0,0002 – 0,0003 გ.

ნალექის წონა = (ნალექიანი ტიგელის წონა – ცარიელი ტიგელის წონა).

გაფილტვრა – მას აწარმოებენ მინის ან უნაცრო ფილტრის ქაღალდის მეშვეობით. ფილტრის ქაღალდები განსხვავდებიან სიმკვრივით: **მცირე სიმკვრივის** – შავი ან წითელლენტიანი, **საშუალო სიმკვრივის** – თეთრლენტიანი, **მაღალი სიმკვრივის** – ლურჯლენტიანი. ამორფულ ნალექებს ფილტრავენ მცირე სიმკვრივის ფილტრებში, კრისტალურს – საშუალო და მაღალი სიმკვრივის ფილტრებში.

X.4. გაანგარიშებები გრავიმეტრულ ანალიზში

საანალიზო ნივთიერების შემადგენელი ნაწილის განსასაზღვრელად, აუცილებელია ამ ნივთიერების წონაკის ცოდნა, მიღებული ნალექის მასის ცოდნა და მიღებული ნალექის ქიმიური ფორმულის ცოდნა. გრავიმეტრული ანალიზის შედეგებს გამოსახავენ %-ბით საწყისი ნივთიერებებიდან.

ხშირად ნივთიერებათა მასების განსასაზღვრელად გრავიმეტრულ ანალიზში იყენებენ **ანალიზურ მამრავლს** – ეს არის **საანალიზო ნივთიერების (ელემენტის) მოლეკულური (ატომური) მასის შეფარდება ნალექის მოლეკულურ წონასთან (ასაწონი ფორმა)**. გაანგარიშებებში მონაწილეობენ როგორც მუდმივი, ისე ცვალებადი სიდიდეები. ცვალებად სიდიდეებს მიეკუთვნება – წონაკის და ნალექის მასები, მუდმივ სიდიდეებს – ატომური და მოლეკულური მასები. მაგალითად ბარიუმის განსაზღვრის დროს გრავიმეტრულ ანალიზში **BaSO₄**-ის სახით, ანალიზური მამრავლი ტოლია:

$$F = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887,$$

სადაც: A - არის ბარიუმის ატომური მასა (მუდმივი სიდიდე);

M - არის **BaSO₄**-ის მოლეკულური მასა (ასაწონი ფორმა).

ნივთიერების შემადგენელი ნაწილის განსასაზღვრელად %-ბით, იყენებენ ფორმულას:

$$\frac{P \cdot F}{q} \cdot 100\%, \text{ სადაც:}$$

q – არის საკვლევი ნივთიერების წონაკი;

P – არის გამომწვარი ნალექის მასა;

F – ანალიზური მამრავლი.

მაშასადამე, ბარიუმის პროცენტული შემცველობა ნაერთში $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ გამოითვლება შემდეგნაირად:

$$\%Ba = \frac{P \cdot F}{q} \cdot 100 = \frac{P \cdot 0,5887}{q} \cdot 100$$

თუ $P=0,4665$ და $q=0,4888$, მაშინ

$$\%Ba = \frac{0,4665 \cdot 0,5887}{0,4888} \cdot 100 = 56,18\%$$

თავი XI. ტიტრიმეტრული (მოცულობითი) ანალიზი

XI.1. ტიტრიმეტრული ანალიზის არსი, თავისებურებები, თეორიული საფუძვლები

ტიტრიმეტრული ანალიზი დაფუძნებულია ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის (რეაგენტის) მოცულობის გაზომვაზე, რომელიც იხარჯება ქიმიურ რეაქციაზე. აქედან წარმოდგება მეთოდის სახელწოდებაც – მოცულობითი. *ანალიზი სრულდება შემდეგნაირად:* საანალიზო ნივთიერების წონაკიდან მზადდება ხსნარი, რომელსაც წვეთობით უმატებენ ცნობილი კონცენტრაციის რეაგენტის ხსნარს მანამ, სანამ ნივთიერებები მთლიანად არ შევლენ ერთმანეთთან ურთიერთქმედებაში ექვივალენტური რაოდენობებით. რეაქციის დასრულების მომენტს ეწოდება *ექვივალენტობის წერტილი*. ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარს ეწოდება *დატიტრული (სტანდარტული) ხსნარი*. ზუსტი კონცენტრაციის ხსნარის თანდათანობით დამატებას, საანალიზო ხსნარზე ექვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე ეწოდება *გატიტვრა*. გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის რაოდენობით გამოითვლიან საანალიზო ნივთიერების რაოდენობას ხსნარში და წონაკში. ტიტრიმეტრულ ანალიზში კონცენტრაციას გამოსახავენ რეაგენტის გ-ექვ/ლ, რომელსაც ეწოდება ხსნარის *ნორმალობა*; ან ხსნარის *ტიტრით*, ანუ ნივთიერების გ/მლ ხსნარში.

მოცულობითი ანალიზის სპეციფიკური თავისებურება მდგომარეობს იმაში, რომ სამუშაო ხსნარების მოსამზადებლად საჭირო რეაქტივები ჰიგროსკოპული და ადვილად აქროლადია, ამიტომ მათგან ძნელია ზუსტი კონცენტრაციის ხსნარების დამზადება. აქედან გამომდინარე, სამუშაო ხსნარების დასამზადებლად იყენებენ მკაცრად განსაზღვრული ქიმიური შედგენილობის ნივთიერებებს, რომელთა ზუსტ ხსნარებს იყენებენ სამუშაო ხსნარის გასატიტრად და მისი ზუსტი კონცენტრაციის დასადგენად.

მაგალითი: მოცემულია ორი ხსნარი:

პირველი – **HCl**, რომელიც შეიცავს 0,03604 გ HCl-ს 1 მლ-ში;

მეორე – უცნობი კონცენტრაციის **NaOH**-ის ხსნარი.

უნდა განისაზღვროს რამდენ გრამ **NaOH**-ს შეიცავს 20 მლ ხსნარი.

ამისათვის კონუსურ კოლბაში ათავსებენ **NaOH**-ის ხსნარის გარკვეულ მოცულობას (20 მლ), უმატებენ 2-3 წვეთ ინდიკატორ მეთილნარინჯს და ტიტრავენ ბიურეტიდან **HCl**-ის ხსნარით მანამ, სანამ ხსნარი არ მიიღებს ნარინჯისფერს. ვთქვათ, გატიტვრაზე დაიხარჯა 20,70 მლ **HCl**.

რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

თუ 1 მლ HCl შეიცავს – 0,03604 გ Cl-ს,

მაშინ 20,70 მლ შეიცავს – X გ.

$x = 20,70 \cdot 0,03604 = 0,7460 \text{ გ Cl.}$

რეაქციის მიხედვით, 1 მოლ Cl-ს (36,46 გ) ესაჭიროება 1 მოლი **NaOH** (40 გ). ვპოულობთ **NaOH** -ის რაოდენობას:

თუ 36,46 გ **HCl** ანეიტრალეზენ – 40 გ **NaOH**-ით

მაშინ 0,7460 გ **HCl** ანეიტრალეზს – X გ **NaOH**

$x = \frac{0,7460 \cdot 40}{36,46} = 0,8184 \text{ გ NaOH}$

მაშასადამე, 20 მლ **NaOH**-ის ხსნარი შეიცავს 0,8184 გ **NaOH**-ს.

ტიტრიმეტრული განსაზღვრების შედეგების გაანგარიშების საფუძველს წარმოადგენს შემდეგი ფორმულა:

$$V \cdot N = V_1 \cdot N_1,$$

სადაც: V – საანალიზო ხსნარის მოცულობა;

N – საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაცია, გ-ექვ (უცნობია);

V₁ – სამუშაო ხსნარის მოცულობა, მლ;

N₁ – სამუშაო ხსნარის კონცენტრაცია, გ-ექვ (ცნობილია).

ტიტრიმეტრული ანალიზის უპირატესობანია:

1. სიჩქარე;
2. ოპერაციების სიადვილე;
3. შედეგების საკმაო სიზუსტე.

XI.2. ტიტრიმეტრული ანალიზის მეთოდები, რეაქციებისადმი წაყენებული მოთხოვნები ტიტრიმეტრიაში

*ტიტრიმეტრულ ანალიზში მიმდინარე რეაქციებისადმი წაყენებული მთავარი
მოთხოვნები მდგომარეობს შემდეგში:*

- 1) რეაქციის დამთავრების მომენტი (ექვივალენტობის წერტილი) უნდა ისაზღვრებოდეს მკაფიოდ – ან გასატიტრი ხსნარის ფერის შეცვლით, ან მისი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლის (ელექტროგამტარობა, ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი) შეცვლით;
- 2) არ უნდა მიმდინარეობდეს თანმხლები რეაქციები და წონასწორობა მნიშვნელოვნად გადახრილი უნდა იყოს რეაქციის პროდუქტებისაკენ;
- 3) რეაქციის სიჩქარე უნდა იყოს მაღალი;
- 4) რეაქციაში შესასვლელი ნივთიერების გამოყენება უნდა მოხდეს ზუსტად განსაზღვრული კონცენტრაციის ხსნარის სახით;
- 5) ტიტრიმეტრული ანალიზის შეცდომა არ უნდა აღემატებოდეს 0,3%-ს.

ამ მოთხოვნებიდან გამომდინარე, ძალიან მოსახერხებელია ისეთი რეაქციები, რომელთა მიმდინარეობის პროცესში ექვივალენტობის წერტილში იცვლება ხსნარის შეფერილობა. მაგალითად, KMnO_4 -ის ხსნარს გააჩნია იასამნისფერი. თუ ამ ხსნარს თანდათან დავამატებთ Fe(II) -ის მარილის შემჟავებულ ხსნარს, წარიმართება შემდეგი რეაქცია: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, რომლის დასრულებისას პერმანგანატის ხსნარი გაუფერულდება. მაგრამ, როგორც კი ყველა Fe^{2+} -ის იონი დაიჟანგება, KMnO_4 -ის ხსნარის პირველივე წვეთი შეფერავს ხსნარს ჟოლოსფრად. ტიტრიმეტრულ ანალიზში ხშირად იყენებენ ნივთიერებებს, რომელთა მცირე რაოდენობით მიმატებისას, ექვივალენტობის წერტილში იცვლება ხსნარის გარეგნული სახე: შეფერილობა, გამჭვირვალობა, ნალექის წარმოქმნა. ამ ნივთიერებებს *ინდიკატორები* ეწოდება.

ტიტრიმეტრული ანალიზის მეთოდები შეიძლება დაიყოს 4 ძირითად ჯგუფად:

1. *მჟავურ-ფუძური გატიტრის (ნეიტრალიზაციის მეთოდები)*, რომელთა საფუძველში დევს შემდეგი რეაქციები:



ამ რეაქციებში ექვივალენტობის წერტილი ისაზღვრება ინდიკატორების მეშვეობით, რომლებიც იცვლიან ფერს გარემოს რეაქციის (pH-ის სიდიდის) მიხედვით. ამ მეთოდებით ისაზღვრება მჟავების, ტუტეების, მარილების კონცენტრაციები;

2. *ჟანგვა-აღდგენითი მეთოდები (რედოქსიმეტრია)*, რომელიც დაფუძნებულია ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებზე სამუშაო ხსნარსა და საკვლევ ნივთიერებას შორის. ამ ჯგუფში შედის:

ა) *პერმანგანატომეტრია* – სამუშაო ხსნარია KMnO_4 , იგი არის მჟანგავი, რომლის მეშვეობითაც ისაზღვრება Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- ;

ბ) *იოდომეტრია* – მჟანგავის როლში გამოდის I_2 , აღმდგენელის როლში კი I^- . ამ მეთოდით ისაზღვრება KMnO_4 , MnO_2 , Cl_2 , Na_2SO_3 ;

გ) *ქრომატომეტრია* – მჟანგავად გამოიყენება კალიუმის ბიქრომატის ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) სამუშაო ხსნარი;

დ) *ბრომატომეტრია* – მჟანგავია კალიუმის ბრომატი (KBrO_3);

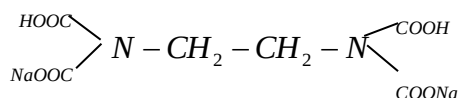
ე) *ვანადატომეტრია* – სამუშაო ხსნარია ამონიუმის ვანადატი (NH_4VO_3);

ბ) **ცერიმეტრია** – მჟანგავს და სამუშაო ხსნარს წარმოადგენს ცერიუმის **Ce(IV)** სხვადასხვა ნაერთები.

3. დალექვის მეთოდები – დაფუძნებულია გაცვლის რეაქციებზე, რომელთა დროს საკვლევი ელემენტი (იონი) გადადის ნალექში. იმისდა მიხედვით, თუ რომელი რეაგენტი გამოიყენება სამუშაო ხსნარად, მეთოდი იღებს შესაბამის სახელწოდებას: თუ სამუშაო ხსნარი არის **AgNO₃**, მეთოდს ეწოდება **არგენტომეტრია**; თუ სამუშაო ხსნარია **NH₄SCN** – **როდანომეტრია**; თუ სამუშაო ხსნარია **Hg(I)** - ის მარილები – **მერკურომეტრია**.

1.

4. კომპლექსწარმოქმნის მეთოდები – დაფუძნებულია იმ კათიონთა და ანიონთა განსაზღვრაზე, რომლებიც წარმოქმნიან სუსტად დისოცირებულ კომპლექს-იონებს. განსაკუთრებით გამოიყენება **კომპლექსონ III (ტრილონ B)**, ანუ ეთილენდიამინტეტრამარ-მჟავას ორნატრიუმდანი მარილი:



გატიტვრა შეიძლება ჩატარდეს სხვადასხვა ხერხით:

- ა) **პირდაპირი გატიტვრით** – როცა საკვლევი იონს უშუალოდ ტიტრავენ რეაგენტის ხსნარით;
- ბ) **უკუგატიტვრა** – საანალიზო ხსნარს უმატებენ რეაგენტის სიჭარბეს და ამ სიჭარბეს ტიტრავენ სხვა რეაგენტით. ამ ხერხს იყენებენ როდანომეტრიაში.
- გ) **შემცვლელის გატიტვრა** – გამოიყენება მაშინ, როცა საკვლევი იონი არ ურთიერთქმედებს სამუშაო ხსნართან, ან რეაგირებს მასთან არასტექიომეტრული თანაფარდობით, ან არ იძლევა რეაქციას ინდიკატორთან. ეს წესი გამოიყენება იოდომეტრიაში.

XI.3. გატიტვრის პროცესი

ტიტრიმეტრული ანალიზის ყველა ოპერაცია სრულდება საზომი კოლბების, პიპეტების და ბიურეტების მეშვეობით. საზომ კოლბაში იხსნება საანალიზო ნივთიერების წონაკი. შემდეგ მომზადებული ხსნარის ზუსტად აღებულ ნაწილს გადაიტანენ გატიტვრისათვის განკუთვნილ ჭურჭელში და ამ ნაწილს ეწოდება **ალიქვოტური მოცულობა**. პიპეტით ხსნარის განსაზღვრული რაოდენობის გამოყოფას ეწოდება **პიპეტირება**. გატიტვრას ახდენენ ბრტყელძირა კონუსურ კოლბებში, რომელთა მოცულობა 100 ან 250 მლ-ია. კოლბაში ათავსებენ ალიქვოტს, უმატებენ 2-3 წვეთ ინდიკატორს და ტიტრავენ წვეთობით სამუშაო ხსნარით. ყოველი ულუფის დამატების შემდეგ კოლბის შიგთავსს ანჯღრევენ. ექვივალენტობის წერტილთან მიახლოებისას სამუშაო ხსნარის დამატებას აგრძელებენ წვეთობით, რათა არ მოხდეს ხსნარის გადატიტვრა. შემდგომ იღებენ დახარჯული სამუშაო ხსნარის ზუსტ ანათვალს ბიურეტზე. ამ დროს ანალიტიკოსის თვალი უნდა იმყოფებოდეს ბიურეტში სითხის მენისკის დონეზე. გამჭვირვალე ხსნარებში ანათვალი წარმოებს ქვედა მენისკის დონეზე, შეფერილ ხსნარებში – ზედა მენისკის დონეზე.

გატიტვრის დროს რეკომენდირებულია შემდეგი წესების დაცვა:

- 1) ხსნარის გადმოღვრის სიჩქარე ბიურეტიდან არ უნდა აღემატებოდეს 4-5 წვეთს წამში;
- 2) ყოველი გატიტვრა უნდა წარმოებდეს 0 - ვანი წერტილიდან;
- 3) გატიტვრაზე დახარჯული სითხის მოცულობა უნდა შეადგენდეს ბიურეტის ნახევარ მოცულობას მაინც, რადგანაც გატიტვრის პროცენტული შეცდომები იმყოფებიან უკუდამოკიდებულებაში გატიტვრაზე დახარჯულ მოცულობასთან.

გატიტვრის დასრულების განსაზღვრის (ინდიკაციის) ხერხის მიხედვით არჩევენ:

1) **ინდიკატორულ გატიტვრას**, რომელიც დაყარებულია ინდიკატორების გამოყენებაზე, ე.ი. ნივთიერებებისა, რომლებსაც გატიტვრის დროს ფერის შეცვლის უნარი გააჩნიათ;

2) **პოტენციომეტრულ გატიტვრას**, სადაც ინდიკატორის როლს ასრულებს ელექტროდი, რომლის პოტენციალი დამოკიდებულია რეაქციაში მონაწილე ერთ-ერთი ნივთიერების კონცენტრაციაზე;

3) **ამპერომეტრულ გატიტვრას** – ხსნარს ათავსებენ ელექტროლიზერში, რომელშიც იმყოფება ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროდი – კათოდი და ვერცხლისწყლის ფენა – ანოდი. გატიტვრის დროს მცირდება როგორც ლითონის თავისუფალი იონების კონცენტრაცია, ასევე დენის ძალაც. ნახტომი ყველაზე მკვეთრად გატიტვრის ბოლოს აღინიშნება. მეთოდი გამოიყენება კათიონების, ანიონების და ორგანული ნივთიერებების განსაზღვრისათვის. ვერცხლისწყლის წვეთური ელექტროდის გარდა, გამოიყენება მყარი მიკროელექტროდებიც;

4) **კონდუქტომეტრულ გატიტვრას**, რომელიც დამყარებულია გატიტვრის პროცესში ხსნარების ელექტროგამტარობის ცვლილებებზე;

5) **მაღალსიხშირულ გატიტვრას**, სადაც გატიტვრის საბოლოო წერტილის დასადგენად იყენებენ მაღალი სიხშირის ცვლად დენებს. ელექტროდები ხსნარს არ ეხება, ამიტომ მეთოდს არაელექტროდულ კონდუქტომეტრისავე უწოდებენ;

6) **ოპტიკურ მეთოდებს**, რომლებიც დამყარებულია გატიტვრის პროცესში სინათლის შთანთქმის გაზომვაზე. მათი გამოყენება შესაძლებელია მაშინ, როდესაც სინათლის შთანთქმისა და განსასაზღვრავი ნივთიერების კონცენტრაციას შორის ხაზოვანი დამოკიდებულება არსებობს.

გატიტვრისას იყენებენ არა რეაქტივის სიჭარბეს, არამედ მის იმ რაოდენობას, რომელიც განსასაზღვრავი ნივთიერების ექვივალენტურია. განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა გასატიტრ ნივთიერებასა და სამუშაო ხსნარს შორის მიმდინარე რეაქციის დამთავრების მომენტის ზუსტ დადგენას, ე.ი. ექვივალენტობის წერტილის ფიქსირებას.

როგორც ზემოთ აღინიშნა, რეაქციის დამთავრების დასადგენად იყენებენ განსაკუთრებულ ნივთიერებებს, ე.წ. **ინდიკატორებს**. ინდიკატორების მოქმედება, უმეტეს შემთხვევაში, იმაში გამოიხატება, რომ გასატიტრ ნივთიერებასა და სამუშაო ხსნარს შორის რეაქციის დამთავრების შემდეგ, უკანასკნელის მცირედი სიჭარბისას, ინდიკატორი იცვლის ფერსა და შესაბამისად, ცვლის ხსნარის შეფერვას. როდესაც ბიურეტიდან დამატებული სამუშაო ხსნარის რაოდენობა საკმარისია გასატიტრი ხსნარის შეფერვის შესამჩნევი ცვლილებისათვის, მაშინ თვლიან, რომ გატიტვრის დასრულების წერტილი მიღწეულია. იგი შეიძლება ზუსტად არც კი ემთხვეოდეს ექვივალენტობის წერტილს, მაგრამ, ვინაიდან სამუშაო ხსნარის ტიტრის დადგენას ატარებენ იმავე ინდიკატორით და იგივე პირობებში, რაშიც თვით ანალიზს, ამიტომ გატიტვრის დასრულების წერტილის ექვივალენტობის წერტილთან დაუმთხვევლობა, განსაზღვრის სიზუსტეზე პრაქტიკულად არ მოქმედებს.

ყოველ ტიტრირებად მეთოდს საკუთარი ინდიკატორის გააჩნია. მჟავურ-ფუძური გატიტრირების დროს ინდიკატორები თავის შეფერვას იცვლიან ხსნარის pH-ის შეცვლით. დალევის მეთოდებში ექვივალენტობის წერტილს პოულობენ ნალექის წარმოქმნის დასრულების მომენტის დაფიქსირებით. ამ მეთოდებში გამოყენებული ინდიკატორები, სამუშაო ხსნარების სიჭარბისას, კაშკაშა ფერის ნალექს ან ხსნარს წარმოქმნიან. თუ გატიტრირება კაშკაშა ფერის ხსნარით ხდება, გატიტრირების დასრულება ზოგჯერ ინდიკატორის გარეშე შეიძლება შევამჩნიოთ, ვინაიდან სამუშაო ხსნარის პირველივე წვეთი, რომელიც განსასაზღვრავ ნივთიერებასთან არ რეაგირებს, შეცვლის გასატიტრი ხსნარის შეფერვას.

XI.4. ძირითადი, სამუშაო და სტანდარტული ხსნარების დამზადება. ფიქსონალები

სამუშაო, ანუ სტანდარტული ხსნარი (დატიტრული) ეწოდება ხსნარს, რომლის კონცენტრაცია (ნორმალობა) ზუსტადაა ცნობილი. მაგალითად, ტუტეების განსასაზღვრელად სამუშაო ხსნარად გამოიყენება მჟავების ზუსტი ხსნარები და პირიქით. პერმანგანატომეტრიაში სამუშაო ხსნარად გამოიყენება – $KMnO_4$, იოდომეტრიაში – $Na_2S_2O_3$. ზუსტი ხსნარების დასამზადებლად იყენებენ სუფთა რეაქტივებს (**ч.д.а.**) ან ქიმიურად სუფთა რეაქტივებს (**х.ч.**).

თუ ავიღებთ საჭირო ნივთიერების ზუსტ წონაკს, გავხსნით საზომ კოლბაში დისტილირებულ წყალში, მივიყვანთ წყლით ნიშანხაზამდე და შევანჯღრევთ, მივიღებთ სასურველი კონცენტრაციის ხსნარს, რომლის ტიტრი გამოითვლება ფორმულით: $T = \frac{m}{V}$. ამ გზით მომზადებული ტიტრიანი ხსნარები იწოდებიან სტანდარტულ ხსნარებად, ანუ დამზადებულ **ტიტრიან ხსნარებად**. ნივთიერებები, რომლებიც გამოიყენებიან ტიტრიანი ხსნარების დასამზადებლად, იწოდებიან **საწყის (სტანდარტულ) ნივთიერებებად**.

ეს ნივთიერებები უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ პირობებს:

- ა) უნდა იყვნენ ქიმიურად სუფთა;
- ბ) მათი შედგენილობა მკაცრად უნდა შეესაბამებოდეს მათ ქიმიურ ფორმულას;
- გ) ისინი მდგრადი უნდა იყვნენ ხსნარებში და ასევე შენახვისას მყარ მდგომარეობაში;
- დ) ხსნარის კონცენტრაციის სიზუსტის ასამაღლებლად, მათი გრამ-ექვივალენტის სიდიდე უნდა იყოს რაც შეიძლება მაღალი. ასეთ ნივთიერებებს მიეკუთვნება: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; Na_2CO_3 ; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $Na_2C_2O_4$ (ნატრიუმის ოქსალატი); $H_2C_4H_4O_4$ (ქარვისმჟავა); KCl ; $NaCl$; $K_2Cr_2O_7$. საწყისი ნივთიერებებიდან ტიტრიანი ხსნარების მოსამზადებლად, ნივთიერების წონაკს გამოიანგარიშებენ ფორმულით: $m = \frac{N \cdot \xi \cdot V}{1000}$

ხსნარებს, რომელთა ტიტრს პოულობენ არა ზუსტი წონაკის მიხედვით, არამედ მათი მეშვეობით ამა თუ იმ საწყისი ნივთიერების გატიტრირების გზით, ეწოდება **დადგენილი ტიტრიანი ხსნარები**. მაგალითად, H_2SO_4 -ის ხსნარის ტიტრს ადგენენ ნატრიუმის ტეტრაბორატით, ტუტის ხსნარის ტიტრს ადგენენ მჟაუნმჟავას მიხედვით. გარდა ამისა, ლაბორატორიულ პრაქტიკაში ტიტრიან ხსნარებს ამზადებენ **“ფიქსონალების” ანუ სტანდარტ-ტიტრების** საშუალებით. **“ფიქსონალი” – წარმოადგენს ნივთიერების ზუსტად განსაზღვრულ რაოდენობას, რომელიც მოთავსებულია შედუღებულ ამპულაში და რომელიც გაანგარიშებულია 1ლ 0,1 N ხსნარის მოსამზადებლად.**

მათი დანიშნულების მიხედვით, ტიტრირების ხსნარები იყოფა – სამუშაო და საწყის ხსნარებად (ძირითადი ხსნარი). **სამუშაო ხსნარების** საშუალებით აწარმოებენ ტიტრიმეტრულ განსაზღვრებებს და არკვევენ საკვლევი ნივთიერებების რაოდენობას ხსნარებში. **საწყისი (ძირითადი) ხსნარების** საშუალებით საზღვრავენ სამუშაო ხსნარების ტიტრს და ნორმალობას.

გატიტვრას ახდენენ ორი ხერხით:

ა) ცალკეული წონაკების წესით, რომლის დროსაც იღებენ რამდენიმე ერთმანეთის მსგავს წონაკს, ხსნიან ნებისმიერ მოცულობის დისტილირებულ წყალში და მიღებულ ხსნარებს ტიტრავენ;

ბ) პიპეტირების წესით – ამ დროს საანალიზო ნივთიერების წონაკი გადააქვთ საზომ კოლბაში, ხსნიან დისტილირებულ წყალში, მიჰყავთ წყლით ნიშანხაზამდე, შეანჯღრევენ, შემდეგ პიპეტით იღებენ ხსნარის ალიქვოტს და ტიტრავენ.

მაგალითი 1. როგორ დავამზადოთ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ -ის 0,1N 250 მლ ხსნარი, რომელიც გამოიყენება ტუტის გასატიტრავად, როგორი წონაკის ალებაა საჭირო?

ამოხსნა:

მოც: $V=250$ მლ

$N=0,1$

$$\vartheta_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ გ}$$

უგ.: m და N

$$m = \frac{N \cdot V \cdot \vartheta}{1000} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,03}{1000} = 1,5757 \text{ გ}$$

$$N = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \vartheta} = \frac{1,5757 \cdot 1000}{250 \cdot 63,03} = 0,09999$$

პასუხი: $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 1,5757 \text{ გ}$ $N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,09999$

XI.5. ანალიზური კონცენტრაციების განსაზღვრა და გაანგარიშება ტიტრიმეტრულ ანალიზში

ანალიზური კონცენტრაცია. ტიტრიმეტრულ ანალიზში ყველაზე ხშირად გამოიყენება სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაცია მისი ნორმალობის ან ტიტრის სახით. გამოიყენება კონცენტრაციის გამოსახვა ტიტრის მეშვეობით:

ნივთიერების ხსნარის ტიტრი T – ეს არის ნივთიერების შემცველობა გრამობით ხსნარის 1 სმ³ - ში (გ/მლ).

სტანდარტული ხსნარის სტანდარტიზაცია. სტანდარტული ხსნარის ტიტრს და ნორმალობას საზღვრავენ სპეციალური ნივთიერებების – სტანდარტების გატიტვრით. სტანდარტებს უნდა გააჩნდეთ მაღალი მოლური და ექვივალენტური მასა, მათი შედგენილობა უნდა იყოს მუდმივი, ისინი ადვილად უნდა სუფთავდებოდნენ გამოკრისტალებით,

არ უნდა იცვლიდნენ შედგენილობას გამოშრობისას, აწონვისას, არ უნდა იჟანგებოდნენ, არ უნდა შთანთქმავდნენ წყალს და CO_2 -ს ჰაერიდან, არ უნდა კარგავდნენ ტენს შენახვისას.

ყველაზე ხშირად გამოიყენება შემდეგი სტანდარტები:

Na_2CO_3 – გამომშრალი $270\text{--}300^\circ\text{C}$ -ზე;

KCl , NaCl – გამომწვარი $500\text{--}600^\circ\text{C}$ -ზე;

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – გამომშრალი 130°C -ზე.

სტანდარტული ხსნარების მოსამზადებლად იყენებენ ასევე სტანდარტ-ტიტრებსაც ანუ ფიქსონალებს. **ფიქსონალი** წარმოადგენს შედუღებულ ამპულას, რომელშიც იმყოფება კრისტალური ნივთიერება. იმისათვის, რომ ფიქსონალიდან მომზადდეს ზუსტი ტიტრიანი ხსნარი, ძაბრში ჩატეხავენ ამპულას, ჩარეცხავენ ამპულის შიგთავსს გამოხდილი წყლით 1-ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ ხსნარის მოცულობა წყლით ნიშანხაზამდე.

ფიქსონალში იმყოფება 0,1 მოლი ანუ 0,1 გ-ექვ. ნივთიერება.

ანალიზური კონცენტრაციების გაანგარიშება. ტიტრიმეტრული ანალიზის ჩატარებისას ცნობილია: საანალიზო ხსნარის მოცულობა – V_A , ნივთიერების მოცულობა – V და ტიტრანტის ნორმალობა – N , რომელიც დაიხარჯა გატიტვრაზე.

გაანგარიშებას აწარმოებენ შემდეგი თანმიმდევრობით:

- ადგენენ რეაქციის ტოლობას, რომელიც მიმდინარეობს ანალიზში;
- გაინგარიშებენ ან პოულობენ ცხრილში ნივთიერებათა ექვივალენტებს, რომლებიც მონაწილეობენ რეაქციაში;
- შეარჩევენ შესაფერის გამოსათვლელ ფორმულას, აწარმოებენ გაანგარიშებას მძიმის შემდეგ მეოთხე ციფრის სიზუსტით.

ექვივალენტების კანონის თანახმად, ნივთიერება A -ს ერთ ექვივალენტთან ურთიერთქმედებს რეაგენტ B -ს ერთი ექვივალენტი, ამიტომ მორეაგირე ექვივალენტების რიცხვიც – n_A და n_B ერთმანეთის ტოლი იქნება, ე.ი. $n_A = n_B$.

$$n = \frac{N \cdot 1000}{V}, \text{ სადაც: } N - \text{არის ნორმალობა; } V - \text{მოცულობა.}$$

ნორმალობის და ტიტრის გაანგარიშება. ტიტრანტის ნორმალობის და ტიტრის გაანგარიშება ხდება მისი მოცულობის მიხედვით, რომელიც დაიხარჯა სტანდარტ-ხსნარის გატიტვრაზე. მაგალითად, თუ 20 მლ NaOH -ის გატიტვრაზე დაიხარჯა 20 მლ 0,1N H_2SO_4 ,

მაშინ NaOH -ის ნორმალობა და ტიტრი ტოლი იქნება: $N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 20}{20} = 0,1N$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 40}{1000} = 0,004 \text{ გ/მლ}$$

ტიტრიმეტრულ ანალიზში ნივთიერების კონცენტრაციას სამუშაო ხსნარში გამოსახავენ გ-ექვ/ლ-ში ან ტიტრით (გ/მლ). როგორც ცნობილია, ტიტრიმეტრულ ანალიზში მონაწილეობს ორი ნივთიერება. პირველი ნივთიერების გ-ექვ-ბის რიცხვი ტოლია $\frac{N_1 \cdot V_1}{1000}$,

ხოლო მეორე ნივთიერების – $\frac{N_2 \cdot V_2}{1000}$, რადგანაც ორივე ნივთიერება ურთიერთქმედებს

ერთმანეთთან ექვივალენტური რაოდენობით, ამიტომ: $\frac{N_1 \cdot N_2}{1000} = \frac{N_2 \cdot V_2}{1000}$ საკვლევი

ნივთიერების რაოდენობა გრამებში გამოითვლება ფორმულით: $m = \frac{N \cdot V \cdot \vartheta}{1000}$

სადაც: m – საკვლევი ნივთიერების რაოდენობა, გ;

N – საანალიზო ხსნარის ნორმალობა;

V – სამუშაო ხსნარის მოცულობა, რომელიც დაიხარჯა გატიტვრაზე, მლ;

ϑ – საკვლევი ნივთიერების გ-ეცვ;

1000 – ლიტრიდან მილილიტრებში გადასაყვანი კოეფიციენტი.

მაშასადამე, შეიძლება ხსნარის ნორმალობის განსაზღვრა, თუ ცნობილია მისი მოცულობა და ასევე სამუშაო ხსნარის მოცულობა და ნორმალობა:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2, \text{ აქედან: } N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1} \text{ ან } N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2}$$

$$V_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{N_1} \text{ ან } V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2}$$

საკვლევი ნივთიერების რაოდენობის განსაზღვრის ფორმულიდან შეიძლება გამოთვალოს ხსნარის ნორმალობა: $N = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \vartheta}$

ხსნარის ტიტრი გამოითვლება წონაკის შეფარდებით მოცულობასთან, რომელშიც გახსნილია ეს წონაკი: $T = \frac{m}{V}$, აქედან: $m = T \cdot V$

თუ ცნობილია ხსნარის ნორმალობა, შეიძლება მისი ტიტრის გამოთვლა:

$$T = \frac{N \cdot \vartheta}{1000} \text{ (გ/სმ}^3 \text{ ან გ/მლ)}$$

შესწორების კოეფიციენტის გაანგარიშება. ხსნარების მომზადებისას შეუძლებელია ზუსტი ნორმალობის ხსნარების მიღება. შესწორების კოეფიციენტები საშუალებას იძლევა გამარტივდეს გაანგარიშება. შესწორების კოეფიციენტი გამოისახება K – სიმბოლოთი და მას გამოთვლიან ხსნარების თეორიული და რეალური ტიტრების მიხედვით:

$$K = \frac{T_T}{T_P}, \text{ სადაც:}$$

T_T - არის ხსნარის რეალური ტიტრი;

T_P - არის ხსნარის თეორიული ტიტრი;

საკვლევი ნივთიერების რაოდენობის გამოთვლა. ნივთიერებათა მასის და პროცენტული შემცველობის გამოთვლა ხსნარში შესაძლებელია ანალიზის შედეგების მიხედვით:

$$\text{ხსნარში} - N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A} \quad T_A = \frac{N_A \cdot \vartheta_A}{1000} \quad m_A = T_A \cdot V$$

მაგალითი: განზავებული HCl -ის 20 მლ-ის გატიტვრაზე დაიხარჯა 16 მლ 0,9986 NaOH . განსაზღვრეთ HCl -ის პროცენტული შემცველობა 100 მლ ხსნარში.

თავდაპირველად, ვპოულობთ HCl -ის საანალიზო ხსნარის ნორმალობას:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{0,9986 \cdot 16}{20} = 0,7984$$

შემდეგ ვპოულობთ HCl -ის ტიტრს:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot \vartheta_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,7984 \cdot 36,5}{1000} = 0,0291 \text{ გ/მლ}$$

შემდეგ ვპოულობთ HCl -ის რაოდენობას 100 მლ ხსნარში.

$$m_{\text{HCl}} = T_{\text{HCl}} \cdot V = 0,0291 \cdot 100 = 2,91 \text{ გ.}$$

თუ ხსნარის სიმკვრივეს ჩათვლით 1გ/მლ-ის ტოლად, მაშინ ნაპოვნ სიდიდე შეადგენს HCl-ის საპოვნ პროცენტულ კონცენტრაციას პრეპარატში.

მაგალითები გატიტრის შედეგების გაანგარიშებაზე

რამდენი გრამი Na_2CO_3 იყო აღებული, თუ მისი გახსნის შემდეგ 250 მლ-იან საზომ კოლბაში, აღებული იქნა პიპეტით 25 მლ, ხოლო გატიტვრაზე დაიხარჯა 20,20 მლ 0,1010 N HCl.

ამოხსნა:

ვიყენებთ ტოლობას: $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{20,20 \cdot 0,1010}{25} = 0,08160 \text{ გ-ექვ/ლ}$$

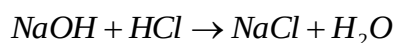
$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{N \cdot \vartheta}{1000} = \frac{0,08160 \cdot 53}{1000} = 0,004325 \text{ გ/მლ}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = T \cdot V = 0,004325 \cdot 250 = 1,081 \text{ გ}$$

მაგალითები კონცენტრაციის გამოსახვაზე სამუშაო ხსნარის ტიტრის მიხედვით.

რამდენი გრამი NaOH შედის 500 მლ ხსნარში, თუ ამ ხსნარის 20 მლ-ის გატიტვრაზე დაიხარჯა 20,80 მლ HCl, რომლის ტიტრი ტოლია 0,002022 გ/მლ.

ამოხსნა:



უნდა გავიანგარიშოთ, რამდენი გრამი HCl-ია 20,80 მლ ხსნარში:

$$m_{\text{HCl}} = 20,80 \cdot 0,002022 = 0,04206 \text{ გ}$$

ტოლობის მიხედვით, 1 გ-ექვ NaOH-ზე მიდის 1 გ-ექვ HCl, მაშასადამე:

თუ 39,9 გ NaOH იხარჯება – 36,46 გ HCl-ზე

მაშინ X გ იხარჯება – 0,04206 გ HCl

$$x = \frac{0,04206 \cdot 39,9}{36,46} = 0,04603 \text{ გ}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{x \cdot V_1}{V} = T \cdot V_1 = \frac{0,04603 \cdot 500}{20} = 1,1508 \text{ გ}$$

მაგალითები კონცენტრაციის გამოსახვაზე განსასაზღვრავი ნივთიერების ტიტრის მიხედვით.

$$T = \frac{N \cdot \vartheta}{1000}, \quad \text{სადაც: } T - \text{სამუშაო ხსნარის ტიტრია;}$$

N – სამუშაო ხსნარის ნორმალობა;

ϑ – საკვლევი ნივთიერების ექვივალენტია.

AgNO_3 – ის ხსნარის ტიტრი არის 0,01702 გ/მლ. განსაზღვრეთ მისი ტიტრი NaCl-ის მიხედვით. ვიპოვოთ AgNO_3 -ის ხსნარის ნორმალობა.

ამოხსნა:

$$N_{AgNO_3} = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta_{AgNO_3}} = \frac{0,01702 \cdot 1000}{169,9} = 0,1002 \text{ გ-ექვ/ლ}$$

$$T_{AgNO_3 / NaCl} = \frac{N_{AgNO_3} \cdot \vartheta_{NaCl}}{1000} = \frac{0,1002 \cdot 58,46}{1000} = 0,005858 \text{ გ/მლ}$$

თავი XII. მჟავურ-ფუძური გატიტვრა (ნეიტრალიზაცია)

XII.1. ნეიტრალიზაციის არსი და თეორიული საფუძვლები

მჟავურ-ფუძური გატიტვრის საფუძველს წარმოადგენს H^+ -იონის ურთიერთქმედება OH^- -იონთან, რომლის შედეგად წარმოიქმნება სუსტადდისოცირებული წყლის მოლეკულა (გამხსნელი): $H^+ + OH^- = H_2O$. ეს მეთოდი გამოიყენება მჟავების, ტუტეების, მარილების (Na_2CO_3, K_2CO_3) და მათი ნარევების ($NH_4Cl, NaOH$) რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის.

მჟავურ-ფუძურ გატიტვრას გააჩნია ორი ძირითადი მეთოდი:

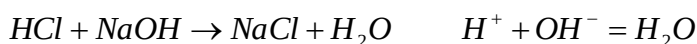
- 1) აციდიმეტრული გატიტვრა (acidim-მჟავა) – რომელშიც ტიტრანტის როლში გამოდის HCl -ის ან H_2SO_4 -ის ხსნარები და ისაზღვრება ფუძეები, ფუძე მარილები, ძლიერი ფუძეების და სუსტი მჟავების მარილები;
- 2) ალკალიმეტრული გატიტვრა (alkalis-ტუტე) რომელშიც ტიტრანტად გამოდის $NaOH$ ან KOH და ისაზღვრება მჟავები, მჟავა მარილები, ძლიერი მჟავების და სუსტი ფუძეების მარილები, ფენოლები. გატიტვრის პროცესში ხსნარში იცვლება $[H^+]$ და $[OH^-]$, მაგრამ ექვივალენტობის წერტილში $[H^+] = [OH^-]$. თუმცა, ეს ხდება მხოლოდ ძლიერი მჟავას ძლიერი ფუძით გატიტვრისას და პირიქით. თუ რეაქციაში მონაწილეობს სუსტი მჟავა ან ფუძე, მაშინ ექვივალენტობის წერტილში შეიმჩნევა H^+ -იონების ან OH^- -იონების ერთგვარი სიჭარბე, ანუ ექვივალენტობის წერტილი აღარ ემთხვევა ნეიტრალიზაციის წერტილს.

სამუშაო ხსნარებად გამოიყენება: $HCl, H_2SO_4, NaOH, KOH$ ($N = 0,1 - 0,5$).

განსახვავებენ გატიტვრის შემდეგ შემთხვევებს:

ა) ძლიერი მჟავას გატიტვრა ძლიერი ტუტით-ექვივალენტობის წერტილში $pH=7$.

ინდიკატორები: მეთილნარინჯი, მეთილის წითელი, ფენოლფტალეინი.



ბ) სუსტი მჟავას გატიტვრა ძლიერი ფუძით:



ექვივალენტობის წერტილში $pH > 7$ (სუსტი ტუტე რეაქცია). ინდიკატორი – ფენოლფტალეინი. ნატრიუმის ფორმატი ჰიდროლიზდება:

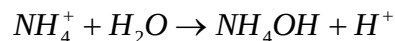
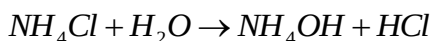
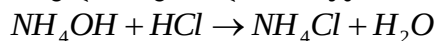


ხსნარში წარმოიქმნება OH^- -ის სიჭარბე, ამიტომ ექვივალენტონის წერტილი მეფს ტუტე არეში.

გ) სუსტი ფუძის გატიტვრა ძლიერი მჟავით:

ექვივალენტობის წერტილში $\text{pH} < 7$ (სუსტი მჟავა რეაქცია).

ინდიკატორები: მეთილის წითელი, მეთილნარინჯი.



NH_4Cl ჰიდროლიზდება, ამიტომ ხსნარში გროვდება H^+ -იონები, რომლებიც გადაანაცვლებენ ექვივალენტობის წერტილს მჟავა არეში.

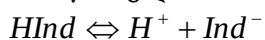
XII.2. მჟავურ-ფუძური გატიტვრის ინდიკატორები

ნეიტრალიზაციის რეაქციების მიმდინარეობისას არ აღინიშნება გარეგნული ეფექტები, ამიტომ ექვივალენტობის წერტილის დასაფიქსირებლად იყენებენ შესაბამის ინდიკატორებს, რომლებიც ცვლიან ხსნარის შეფერილობას pH -ის ცვლილებისას, და შეფერილობის შეცვლა შექცევადია. ინდიკატორების ფერის შეცვლა მიმდინარეობს pH -ის გარკვეულ ინტერვალში. pH -ის მნიშვნელობის ინტერვალს, რომელშიც იცვლება ინდიკატორის ფერი, ეწოდება გადასვლის ინტერვალი. ზოგიერთი ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი მოყვანილია მე-10 ცხრილში.

ცხრილი 10

სახელწოდება	გადასვლის ინტერვალი, pH	შეფერილობის შეცვლა
მეთილნარინჯი	3,0-4,4	მოვარდისფრო წითელი – ნარინჯისფერი ყვითელი
კონგო წითელი	3,0-5,2	მოლურჯო იისფერი – წითელი
მეთილის წითელი	4,4-6,2	წითელი-ყვითელი
ლაკმუსი	5,0-8,0	წითელი – ლურჯი
ბრომთიმოლი	6,0-7,6	ყვითელი – ლურჯი
ფენოლფტალეინი	8,2-10,0	უფერო – ჟოლოსფერი
თიმოლფტალეინი	9,4-10,6	უფერო – ლურჯი

ინდიკატორების ფერის შეცვლისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების მექანიზმი ახსნა ოსტვალდმა (1894), რომელმაც შემოგვთავაზა ინდიკატორების იონური თეორია. ამ თეორიის მიხედვით ინდიკატორები განიხილება როგორც ორგანული მჟავები ან ფუძეები, რომლებიც განიცდიან დისოციაციას. მაგალითად, ლაკმუსის არადისოცირებული მოლეკულები არიან წითელი, ანიონები კი ლურჯი:



წითელი ლურჯი

ლაკმუსის მოლეკულა თამაშობს პროტონის დონორის როლს და თუ ხსნარს დავამატებთ 1-2 წვეთ NaOH -ს, OH^- -იონები შეუერთდებიან H^+ -იონებს და წარმოიქმნიან H_2O -ს, ამიტომ წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ და ფერი გახდება ლურჯი. თუ ხსნარს დავამატებთ 1-2 წვეთ HCl -ს, წონასწორობა გადაინაცვლებს მარცხნივ და ხსნარი

გახდება წითელი. ნეიტრალური რეაქციის დროს **HInd** და **Ind⁻** იქნებიან ხსნარში ექვივალენტური რაოდენობით და ხსნარი გახდება იისფერი. შეიძლება ინდიკატორი იყოს პროტონის აქცეპტორი: $\text{IndOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ind}^+ + \text{H}_2\text{O}$. ინდიკატორებს, რომლებსაც გააჩნიათ ორი შეფერილი ფორმა, ეწოდება ორფერიანი (ლაკმური, მეთილნარინჯი, მეთილის წითელი), ხოლო თუ ინდიკატორის გააჩნია ერთი შეფერილი ფორმა – ერთფერიანი (ფენოლფტალეინი). ორგანული ნაერთების შეფერილობა დამოკიდებულია მათში განსაკუთრებული ატომთა ჯგუფის არსებობაზე, რომელთაც ეწოდება ქრომოფორები

(“ფერის მატარებლები”). ქრომოფორებს მიეკუთვნება: კარბონილის ჯგუფი $>\text{C}=\text{O}$

ნიტროჯგუფი $\text{O}=\text{N} \rightarrow$, რომელიც გადადის ნიტროზოჯგუფში $\text{HO}-\text{N}=\text{}$, აზოჯგუფი

$-\text{N}=\text{}$, რომელიც გარდაიქმნება ჰიდრაზოჯგუფში $=\text{N}-\text{NH}-$, ბენზოის ჯგუფი



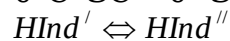
ნივთიერებებს, რომლებიც აძლიერებენ ქრომოფორების შეფერილობას, ეწოდება **აუქსოქრომები**: ჰიდროქსილის ჯგუფი **OH⁻**, ამინოჯგუფი **-NH₂**, ეთერის ჯგუფი **-CH₃**, ეთილის რადიკალი **-C₂H₅**.

როგორც შემდგომ გამოირკვა, ინდიკატორის შეფერვა დამოკიდებულია არა მხოლოდ დისოციაციაზე, არამედ ინდიკატორის სტრუქტურაზე და მასში ქრომოფული და აუქსოქრომული დაჯგუფებების არსებობაზე. ამის საფუძველზე წარმოიქმნა **ინდიკატორების ჰანჩის ქრომოფომური თეორია**, რომლის მიხედვით, ხსნარის **pH**-ის ცვლილებისას მიმდინარეობს ატომთა შიგამოლეკულური გადაჯგუფება და ამ დროს ხდება ფერის შეცვლა. ეს გადაჯგუფება შექცევადი პროცესია და მას ეწოდება **ტაუტომერული იზომერია**. ინდიკატორები იმყოფებიან ორ ტაუტომერულ ფორმაში და ერთი ფორმა შეიძლება გადავიდეს მეორეში, **pH**-ის სიდიდის მიხედვით. ეს პროცესი მიმდინარეობს მანამ, სანამ არ დამყარდება გარკვეული წონასწორობა ამ ორ ფორმას შორის. მაშასადამე, ინდიკატორთა ხსნარებში არსებობს **ორი ტიპის წონასწორობი მდგომარეობა**: ა) მოლეკულების დისოციაცია; ბ) ტაუტომერული ფორმების წონასწორობა. ამასთან, ტაუტომერული პროცესის წონასწორობა მყარდება არა მაშინვე, არამედ თანდათანობით, მაშინ როცა დისოციაციის წონასწორობა მყარდება მაშინვე. ამიტომ გატიტვრის დროს ინდიკატორის ფერის ცვლილება მიმდინარეობს ნელა, თანდათანობით. ამრიგად, თანამედროვე წარმოდგენებით ყველაზე სარწმუნოა ინდიკატორთა **იონურ-ქრომოფომური თეორია**, რომლის მიხედვით ინდიკატორის ფერის შეცვლა გამოწვეულია მათ მოლეკულაზე **H⁺**-იონების მიერთებით ან მოხლეჩით, რომელიც თავის მხრივ იწვევს ინდიკატორის მოლეკულის სტრუქტურის შეცვლას.

XII.3. ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი. ინდიკატორის მაჩვენებელი - pK და გატიტვრის მაჩვენებელი - pT.

ინდიკატორის შეფერილობის შეცვლა გატიტვრის პროცესში დამოკიდებულია H^+ და OH^- -იონების კონცენტრაციის ცვლილებაზე. $pH = -\lg[H^+]$, ე.ი. შეფერვის ცვლილება მთლიანად დამოკიდებულია გასატიტრი ხსნარის pH-ის სიდიდეზე. *ინტერვალს pH-ის იმ ორ სიდიდეს შორის, რომელშიც ხდება ინდიკატორის ფერის თანდათანობით შეცვლა, ეწოდება ინდიკატორის გადასვლის ზონა ან ინტერვალი.*

თუ დავეყრდნობით იონურ-ქრომოფორულ თეორიას, ფენოლფტალეინის მაგალითზე შეიძლება განვიხილოთ ორი წონასწორული მდგომარეობა, ანუ ერთი ტაუტომერული ფორმის (ბენზოლური) გადასვლა მეორე ტაუტომერულ ფორმაში (ქინოიდურში):



$$(1) K_{\text{ფ}} = \frac{[HInd'']}{[HInd']}, \text{ სადაც: } K_{\text{ფ}} - \text{არის წონასწორობის კონსტანტა.}$$

თავის მხრივ, $HInd''$ განიცდის დისოციაციას: $HInd'' \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$, მაშინ:

$$(2) K_{\text{დისოც}} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd'']}, \text{ სადაც: } K_{\text{დისოც}} - \text{არის დისოციაციის კონსტანტა.}$$

გავამრავლოთ (1) ტოლობა (2) - ზე:

$$K_{\text{ფ}} \cdot K_{\text{დისოც}} = \frac{[HInd'']}{[HInd']} \times \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd'']} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd']}$$

$$K_{\text{ფ}} \cdot K_{\text{დისოც}} = -\text{ეს არის ინდიკატორის იონიზაციის ხარისხი. ე.ი. } K = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd']}$$

$[Ind^-]$ -წარმოადგენს ტუტე ფორმის კონცენტრაციას და იგი შეიძლება აღვნიშნოთ $C_{\text{ტ.ფ.}}$, ხოლო $[HInd^-]$ -წარმოადგენს მჟავური ფორმის კონცენტრაციას, ამიტომ აღვნიშნოთ $C_{\text{მ.ფ.}}$. მაშინ: $K = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{ტ.ფ.}}}{C_{\text{მ.ფ.}}}$, აქედან: $[H^+] = \frac{K \cdot C_{\text{მ.ფ.}}}{C_{\text{ტ.ფ.}}}$. გალოგარიტმების შედეგად მივიღებთ:

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg \frac{C_{\text{მ.ფ.}}}{C_{\text{ტ.ფ.}}}, \text{ ან } pH = pK - \lg \frac{C_{\text{მ.ფ.}}}{C_{\text{ტ.ფ.}}}, \text{ სადაც: } pK = -\lg K \text{ და მას ეწოდება ინდიკატორის მაჩვენებელი. თუ } C_{\text{მ.ფ.}} = C_{\text{ტ.ფ.}}, \text{ მაშინ } \frac{C_{\text{მ.ფ.}}}{C_{\text{ტ.ფ.}}} = 1,$$

$$\text{ე.ი. } pH = pK - \lg 1 = pK$$

$$\text{თუ } C_{\text{მ.ფ.}} = 91\%, \text{ ხოლო } C_{\text{ტ.ფ.}} = 9\%, \text{ მაშინ } \frac{C_{\text{მ.ფ.}}}{C_{\text{ტ.ფ.}}} = \frac{91}{9} \approx 10,$$

$$\text{ხოლო } pH = pK - \lg 10 = pK - 1$$

$$\text{თუ } C_{\text{მ.ფ.}} = 9\%, \text{ ხოლო } C_{\text{ტ.ფ.}} = 91\%, \text{ მაშინ } pH = pK - \lg \frac{9}{91} = pK - (-1) = pK + 1 \text{ მაშასადამე,}$$

ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი მერყეობს $pK+1$ - დან, $pK-1$ -მდე, ანუ $pH = pK \pm 1$. pH-ის მნიშვნელობას, რომლის დროსაც ამთავრებენ გატიტვრას მოცემული ინდიკატორით, აღნიშნავენ სიმბოლოთი pT, რომელსაც ეწოდება გატიტვრის მაჩვენებელი. pT_{მეთილის წითელის} =5,5; pT_{მეთილწითლის} =4; pT_{ლაკმუსის}=7; pT_{ფენოლფტალეინის} =9

XII.4. სამუშაო ხსნარების მომზადება

ძირითად სამუშაო ხსნარებად ნეიტრალიზაციის მეთოდში გამოიყენება 0,1 N HCl და 0,1 N NaOH. საცნობარო ცხრილის მიხედვით, კონცენტრირებული HCl, რომლის $d=1,19\text{ გ/სმ}^3$, შეიცავს 38% Cl-ს. იმისათვის, რომ მომზადდეს 1ლ 0,1N HCl, საჭიროა 3,6გ HCl.

100 გ ტექნიკური მარილმჟავა შეიცავს 38გ HCl-ს, აქედან მჟავას საჭირო რაოდენობა – x შეადგენს:

$$38\text{ გ HCl} - 100\text{ გ,}$$

$$3,6\text{ გ HCl} - X\text{ გ,} \quad x = \frac{3,6 \cdot 100}{38} = 9,5\text{ გ} \quad V = \frac{m}{d} = \frac{9,5}{1,19} = 8,0\text{ მლ}$$

8,0 მლ კონცენტრირებულ HCl-ს აზომავენ ცილინდრით, გადააქვთ 1 ლიტრიან საზომ კოლბაში და მიჰყავთ დისტილირებული წყლით ნიშანხაზამდე. სამუშაო ხსნარის ტიტრის დადგენას ახდენენ ნატრიუმის ტეტრაბორატის მიმართ – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, რომელიც ურთიერთქმედებს HCl-თან: ნატრიუმის ტეტრაბორატის გრამ-ექვივალენტი ამ რეაქციაში ტოლია მისი მასის ნახევრისა: $\Xi = 381,4\text{ გ} : 2 = 190,7\text{ გ}$. ექვივალენტობის წერტილში $\text{pH}=5,1$. ინდიკატორად გამოიყენება მეთილნარინჯი ან მეთილის წითელი. ამზადებენ 250 მლ 0,1N $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ის ხსნარს.

0,1N NaOH-ის მოსამზადებლად მის წონას ხსნიან გადაღუღებულ და გაცივებულ დისტილირებულ წყალში. რადგანაც NaOH-ის ხსნარი შეიძლება შეიცავდეს Na_2CO_3 -ის კვალს, მას აცილებენ 10% BaCl_2 -ის მიმატებით. BaCO_3 -ის ნალექის დალექვის შემდეგ, NaOH-ის ხსნარს ასხამენ ჭურჭელში. მის ტიტრს ადგენენ HCl-ის ზუსტი ხსნარის მიხედვით. ამისათვის კოლბაში ათავსებენ NaOH-ის ზუსტ მოცულობას, უმატებენ 1-2 წვეთ მეთილნარინჯს და ტიტრავენ 0,1N HCl-ით მდგრადი ვარდისფერის წარმოქმნამდე. HCl-ის ნორმალობის მიხედვით გამოითვლიან Ba(OH)_2 -ის ნორმალობას.

XII.5. გატიტვრის მრუდები

გატიტვრის ჩატარებისათვის საჭიროა განისაზღვრის მოცემული ნივთიერების გატიტვრის შესაძლებლობა მოცემული ტიტრანტით და საჭიროა შეირჩეს ინდიკატორი. ამ საკითხებს წყვეტენ გატიტვრის მრუდების მეშვეობით, რომლებიც ასახავენ pH-ის ცვლილების დამოკიდებულებას დამატებული ტიტრანტის მოცულობაზე. გატიტვრის მრუდის მისაღებად აგებენ გრაფიკს, რომლის აბსცისთა ღერძზე დააქვთ ტიტრანტის მოცულობა სმ^3 -ში ან მლ-ში, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – pH-ის მნიშვნელობა.

განვიხილოთ მჟავურ-ფუძური გატიტვრის 4 შემთხვევა:

1. ძლიერი ტუტის გატიტვრა ძლიერი მჟავით – 0,1N NaOH + 0,1N HCl:

თუ 100 სმ^3 0,1N NaOH-ზე არ არის დამატებული HCl, მაშინ $\text{pH} = -\lg[\text{NaOH}] = 13$, ხოლო $\text{pOH} = 1$. თუ დავამატებთ 90 სმ^3 0,1N HCl-ს, მაშინ $\text{pH} = 12$, $\text{pOH} = 2$. თუ დავამატებთ 99 სმ^3 HCl-ს, მაშინ $\text{pH}=11$ და $\text{pOH}=3$.

0,1N HCl-ის შემდგომი დამატებით ვლუბლობთ ციფრებს, რომლებიც შეტანილია მე-11 ცხრილში. ცხრილის მიხედვით იგება გატიტვრის გრაფიკი.

ცხრილი 11

HCl ტიტრანტის მოცულობა, სმ ³	0	90,0	99,0	100,0	100,1	101,0	110,0
NaOH გასატიტრი ხსნარის pH	13	12	11	7	4	3	2
NaOH გასატიტრი ხსნარის pOH	1	2	3	7	10	11	12

გატიტვრის მრუდებზე აღინიშნება **pH**-ის მნიშვნელობის მკვეთრი ცვლილების ზონა, რომელსაც ეწოდება **გატიტვრის ნახტომი**. ეს ნახტომი წარმოიქმნება **99,9-100,1სმ³ 0,1N HCl**-ის მიმატებით. ამ დიაპაზონში გარემოს **pH** იცვლება **11,0-4,0** (ნახ.1). ექვივალენტობის წერტილში **pH=7**.

2. ძლიერ მჟავას (0,1N HCl) ძლიერი ტუტით (0,1N NaOH) გატიტვრისას მრუდს გააჩნია პირიქით ფორმა, კერძოდ – იგი იწყება მჟავა არეში, გატიტვრის ნახტომი იმყოფება ინტერვალში **pH = 4-11**, ექვივალენტობის წერტილში **pH = 7** (ნახ. 2).

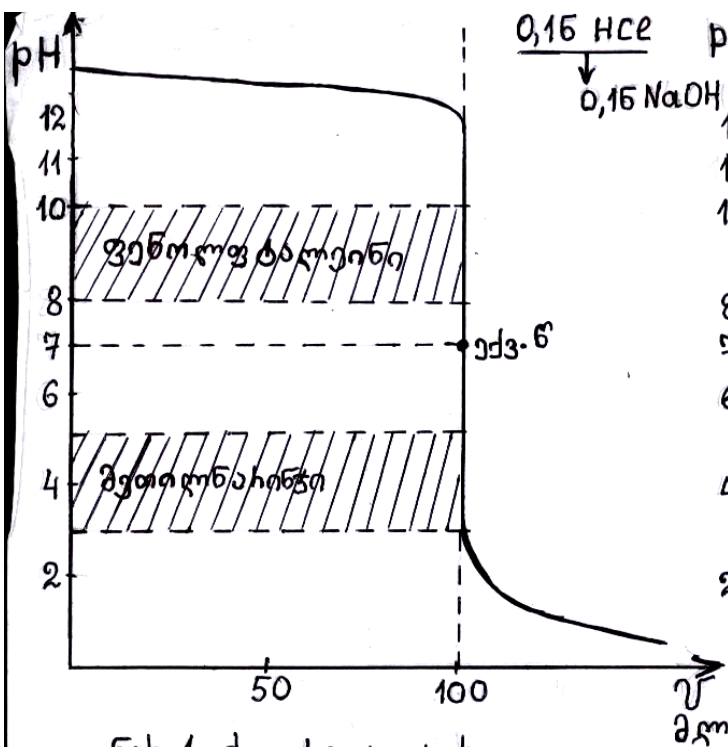
3. სუსტი მჟავების გატიტვრისას ძლიერი ფუძეებით ნახტომი და ექვივალენტობის წერტილი გადანაცვლებულია ტუტის მხარეს (ნახ. 3). რაც უფრო სუსტია გასატიტრი მჟავა, მით უფრო ძლიერად არის გადანაცვლებული გატიტვრის ნახტომი და ექვივალენტობის წერტილი.

4. სუსტი ფუძეების გატიტვრისას ძლიერი მჟავებით ნახტომი და ექვივალენტობის წერტილი ინაცვლებს მჟავას მხარეს (ნახ. 4).

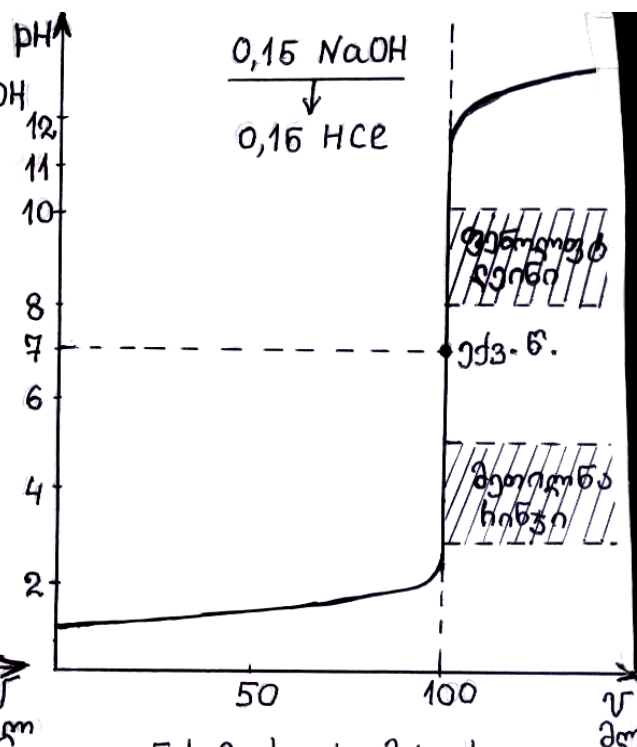
ინდიკატორის სწორად შესარჩევად, საჭიროა რომ მისი ფერის გადასვლის ინტერვალში და გატიტვრის მაჩვენებელი იმყოფებოდნენ გატიტვრის ნახტომის ფარგლებში. მაგალითად, 0,1N ძლიერი მჟავების და ტუტეების გატიტვრისას შესაძლებელია გამოვიყენოთ მეთილნარინჯი, მეთილის წითელი და ფენოლფტალეინი, რადგანაც $pT_{\text{მეთილნარინჯი}} = 4$, $pT_{\text{მეთილის წითელი}} = 5$, $pT_{\text{ფენოლფტალეინი}} = 9$, ე.ი. სამივე მნიშვნელობა იმყოფება გატიტვრის ნახტომის ფარგლებში (4–10).

პრაქტიკულად მოსახერხებელია უფრო ხსნარების გატიტვრა, ამიტომ ძლიერი მჟავების გატიტვრისას ძლიერი ტუტეებით იყენებენ ფენოლფტალეინს, ამ დროს გატიტვრის დასრულებისას წარმოიქმნება ჟოლოსფერ-წითელი შეფერვა.

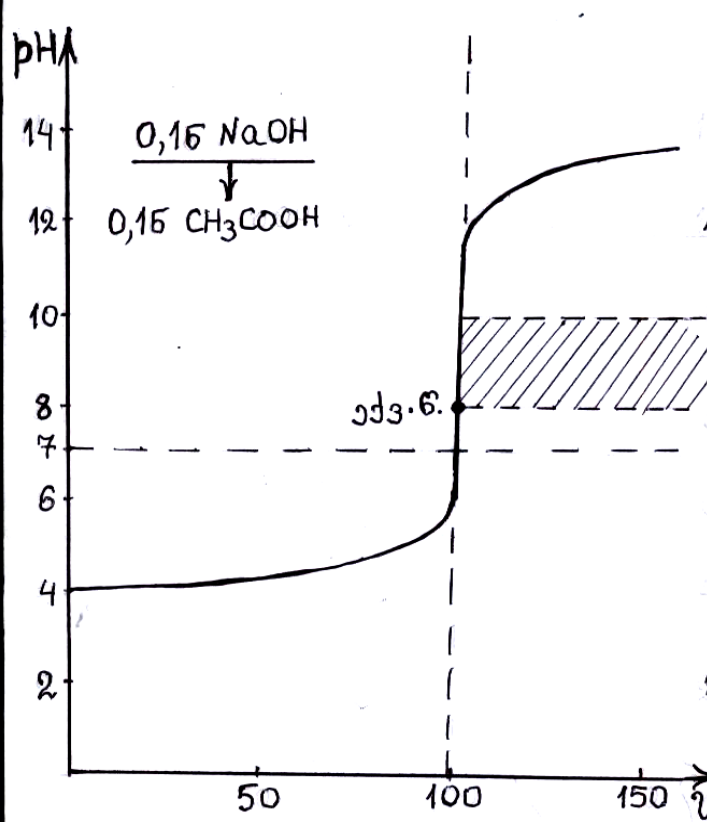
ძლიერი ტუტეების გატიტვრისას ძლიერი მჟავებით იყენებენ მეთილის წითელს, გატიტვრის დასასრულს ყვითელი ფერი გადადის წითელში. სუსტი ფუძეების გატიტვრისას იყენებენ მეთილნარინჯს, სუსტი მჟავების გატიტვრისას კი – ფენოლფტალეინს.



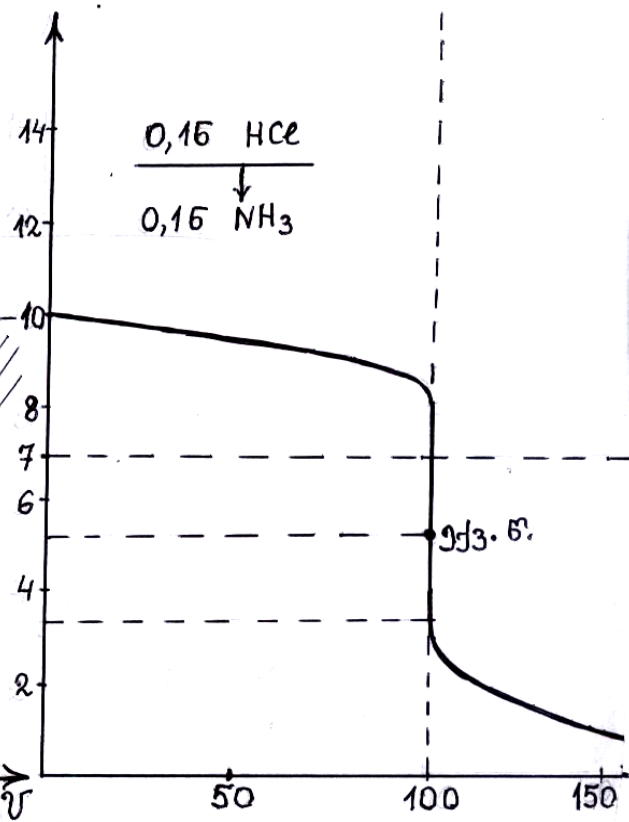
ნახ.1. ძლიერი ტუტის
ვატიბჰჰა ძლიერი მჟავით



ნახ.2. ძლიერი მჟავის
ვატიბჰჰა ძლიერი ტუტით



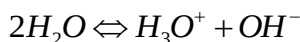
ნახ.3. სუსტი მჟავების
ვატიბჰჰა ძლიერი ფუტეებით



ნახ.4. სუსტი ფუტეების
ვატიბჰჰა ძლიერი მჟავებ

XII.6. გატიტვრა უწყლო ხსნარებში

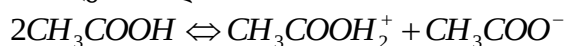
მჟავურ-ფუძური გატიტვრა მიმდინარეობს არა მარტო წყალხსნარებში, არამედ უწყლო ხსნარებშიც: ეთანოლში, უწყლო ძმარმჟავაში, აცეტონში. როგორც ცნობილია, წყლის დისოციაცია მიმდინარეობს სქემით:



წყლის მსგავსად, უწყლო გამხსნელებიც ექვემდებარებიან თვითიონიზაციის პროცესს, ანუ ავტოპროტოლიზს:



ეთილის სპირტი
(ეთანოლი)



ძმარმჟავა

ავტოპროტოლიზის შედეგად წარმოიქმნება წყალბადის სოლვატირებული იონები ($C_2H_5OH_2^+$, $CH_3COOH_2^+$) და ანიონები ($C_2H_5O^-$, CH_3COO^-). სოლვატირებულ წყალბად-იონებს ეწოდება ლიონიუმის კათიონები, ხოლო ანიონებს – ლიატის ანიონები. გამხსნელების ავტოპროტოლიზის შედეგად წარმოქმნილი იონების კონცენტრაციას უწოდებენ გამხსნელის იონურ ნამრავლს ანუ **ავტოპროტოლიზის კონსტანტას** და აღნიშნავენ K_s . $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$, $K_{C_2H_5OH} = 8 \cdot 10^{-20}$, $K_{CH_3COOH} = 2,5 \cdot 10^{-13}$. უწყლო ხსნარებში მჟავებისა და ფუძეების ძალა სხვაგვარია, რაც გამოწვეულია იონიზაციით, რომელიც დამოკიდებულია გამხსნელის ავტოპროტოლიზის კონსტანტაზე. გამხსნელები, რომლებიც აძლიერებენ განსხვავებას გახსნილი მჟავებისა და ფუძეების ძალაში, იწოდებიან **მადიფერენცირებელ გამხსნელებლად**. ხოლო გამხსნელები, რომლებიც ათანაბრებენ მჟავებისა და ფუძეების ძალას, იწოდებიან **მანიველირებელ გამხსნელებლად**.

დონორულ-აქცეპტორული უნარის მიხედვით, განასხვავებენ შემდეგ გამხსნელებს:

- ა) ამფოტერული (ამფოტროპული) – H_2O ; C_2H_5OH ; CH_3OH ;
- ბ) მჟავური (პროტოგენული) – ადვილად გასცემენ პროტონს $HCOOH$; CH_3COOH ;
- გ) ფუძური (პროტოფილური) - ადვილად იერთებენ პროტონს: პირიდინი; NH_3 .
- დ) აპროტონული – არ ურთიერთქმედებენ პროტონებთან: ბენზოლი; ციკლოჰექსანი; ქლოროფორმი. უწყლო გამხსნელების ძირითად უპირატესობას წარმოადგენს ის, რომ მათში კარგად იხსნება ბევრი წყალში უხსნადი ორგანული ნივთიერება.

XII.7. მჟავურ-ფუძური გატიტვრის პრაქტიკული გამოყენება

მჟავურ-ფუძური გატიტვრით ისაზღვრება ქიმიური ნივთიერებები, ფარმაცევტული პრეპარატები, ორგანული მჟავები, ფუძეები, მათი წარმოებულები. ქიმიურ ანალიზში გამოიყენება ამ მეთოდის **რამდენიმე მოდიფიკაცია** (ანუ წესი):

1. **პირდაპირი გატიტვრა** – მას იყენებენ მარილმჟავას, ნატრიუმის კარბონატის, წყალბადის, ნიკოტინის მჟავას განსასაზღვრავად. გატიტვრა ხდება **0,1N NaOH**-ით, ინდიკატორი – ფენოლფტალეინი;
2. **უკუგატიტვრა** – იყენებენ ქლორალჰიდრატის, ჰექსამეთილენტეტრამინის განსასაზღვრავად. გატიტვრას აწარმოებენ **0,1N H_2SO_4** -ით, ინდიკატორი – ფენოლფტალეინი;

3. *რეაქციის პროდუქტების (შემცვლელის) გატიტვრა* – გამოიყენება ვერცხლისწყლის ოქსიდის, მეთილსალიცილატის, ფენილსალიცილატის, სანტონინის საანალიზოდ;
4. *უწყლო გატიტვრა* – გამოიყენება სუსტი ფუძეების (ამიდოპირინი), სუსტი მჟავების (ფენოლი) და მათი მარილების (CH_3COONa) საანალიზოდ.

უწყლო გატიტვრას იყენებენ ექვივალენტობის წერტილის მკაფიოდ განსაზღვრისათვის. ამასთან, პრეპარატების უმეტესობა უხსნადია წყალში, მაგრამ კარგად იხსნება ორგანულ გამხსნელებში.

ქლორწყალბადმჟავას 0,1N სამუშაო ხსნარის მომზადება. HCl -ის დატიტრული ხსნარის მომზადება კონცენტრირებული მარილმჟავიდან შეუძლებელია, ამიტომ ამზადებენ დაახლოებით 0,1N ხსნარს და მის ტიტრს ადგენენ. ასეთ ხსნარის 1 ლიტრის დასამზადებლად იღებენ 8 მლ კონცენტრირებულ HCl -ს ($\rho=1,19\text{ გ/სმ}^3$).

HCl -ის ტიტრის დადგენა. გამოსავალი ნივთიერებაა ნატრიუმის კარბონატი Na_2CO_3 ან ნატრიუმის ტეტრაბორატი $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ბორაქსი). რეაქციის დასრულების დასადგენად სარგებლობენ მეთილნარინჯით ან მეთილის წითელით; ამზადებენ ბორაქსის 0,1N ხსნარს. ამ მიზნით ანალიზურ სასწორზე წონიან 1,9072გ გადაკრისტალებულ ბორაქსს და ათავსებენ 100მლ ტევადობის საზომ კოლბაში, რომელსაც შეავსებენ ჭდემდე დისტილირებული წყლით. 250 მლ-იან კონუსურ კოლბაში პიპეტით გადმოიტანენ 10მლ ბორაქსის ხსნარს. განაზავებენ დისტილირებული წყლით და უმატებენ 3 - 4 წვეთ მეთილნარინჯს. მეორე ასეთივე კოლბაში ამზადებენ ხსნარ “მოწმეს”. ამისათვის კოლბაში ასხამენ დისტილირებულ წყალს 50-60მლ ოდენობით, უმატებენ 3 - 4 წვეთ მეთილნარინჯს, 1 წვეთ მჟავას (ბიურეტიდან). ხსნარი ღებულობს ვარდისფერს. ბორაქსის ხსნარს ტიტრავენ 0,1N HCl -ით, ვიდრე გასატიტრი ხსნარი ვარდისფერს (“მოწმეს” ფერს) არ მიიღებს, რაც იმას ნიშნავს, რომ იგი გატიტრულია. ცდას იმეორებენ რამდენიმეჯერ და გამოთვლიან HCl -ის ხსნარის ზუსტ ნორმალობას და ბორაქსის მიმართ მის ტიტრს.

0,1N NaOH სამუშაო ხსნარის მომზადება. NaOH ხსნარის მომზადება ზუსტად აღებული წონაკით შეუძლებელია, ვინაიდან მყარი ტუტე ყოველთვის შეიცავს წყალსა და კარბონატებს. მაშასადამე, NaOH -ის რაოდენობა აღებულ წონაკს არ შეესაბამება. 45გ სუფთა NaOH -ს ათავსებენ ფაიფურის ჯამზე და ხსნიან 60მლ დისტილირებულ წყალში. ნატრიუმის კარბონატის ნალექს აცდიან დაწდომას, ხოლო ტუტის ხსნარს ფრთხილად გადმოასხამენ სუფთა კოლბაში და უმატებენ ახლადდგამოხდილ 950 მლ დისტილირებულ წყალს. მიიღება დაახლოებით 1N კონცენტრაციის ტუტის ხსნარი, რომლის 10-ჯერ განზავებით მიიღებენ 0,1N NaOH ხსნარს. ტუტის ხსნარმა ჰაერიდან რომ არ შთანთქოს ნახშირბადის (IV) ოქსიდი, ხსნარიან ჭურჭელს უკეთებენ საცობს ნატრონის კირით შევსებული მშთანთქავი მილით.

ტუტის ხსნარის ტიტრის დადგენა 0,1 N მჟაუნმჟავას ხსნარის მიხედვით. ამზადებენ 0,1N მჟაუნმჟავას ხსნარს, რისთვისაც 0,6304 გრამ მჟაუნმჟავას წონაკს წონიან ანალიზურ სასწორზე და 100 მლ ტევადობის საზომ კოლბაში ამზადებენ ხსნარს.

250მლ ტევადობის ორ კონუსურ კოლბაში ათავსებენ მჟაუნმჟავას ხსნარის 10–10 მლ-ს, უმატებენ 1–2 წვეთ ფენოლფტალეინს და ტიტრავენ 0,1 N ტუტის ხსნარით ღია ვარდისფერის მიღებამდე. შეფერვა არ უნდა გაქრეს 30 წმ-ის განმავლობაში. გატიტვრის მიხედვით მიღებული შედეგებით გამოითვლიან ტუტის ხსნარის ზუსტ კონცენტრაციას.

თავი XIII. რედოქსიმეტრიის (ჟანგვა-აღდგენის) მეთოდები

XIII.1. რედოქსიმეტრიის არსი, მეთოდები

რედოქსიმეტრიის მეთოდებს საფუძვლად უდევს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები. ჟანგვა-აღდგენითი გატიტვრა დაფუძნებულია იმ ფაქტზე, რომ საანალიზო ნივთიერება შეიძლება არსებობდეს ორ ფორმაში – დაჟანგულში და აღდგენილში. ამ ორი ფორმის გარკვეულ თანაფარდობას შეესაბამება გარკვეული *ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი*, რომელიც განისაზღვრება *ნერნსტის განტოლებით*:

$$E = E_o + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{C_{\text{დაჟანგული}}}{C_{\text{აღდგენილი}}}, \quad \text{სადაც:}$$

E - არის სისტემის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი;

E_o – სტანდარტული (ნორმალური) ელექტროდული პოტენციალი, ვოლტებში;

R – უნივერსალური გაზური მუდმივა;

T - აბსოლუტური ტემპერატურა;

n – ელექტრონების რიცხვი, რომლებიც მონაწილეობენ რეაქციაში;

F – ფარადის რიცხვი, რომელიც ტოლია $9,65 \cdot 10^4$ კულონი.

თუ აწარმოებენ საანალიზო ნივთიერების აღდგენილი ფორმის გატიტვრას დამჟანგველის ხსნარით, გატიტვრის პროცესში აღდგენილი ფორმა გადადის დაჟანგულ ფორმაში და სისტემის პოტენციალი იცვლება. ექვივალენტობის წერტილში საანალიზო ნივთიერება მთლიანად გადადის დაჟანგულ ფორმაში და ხდება პოტენციალის მკვეთრი ცვლილება. პოტენციალის ნახტომი იმყოფება ექვივალენტობის წერტილში.

იმ მეთოდების სახელწოდება, რომლებშიც გამოყენებულია რედოქსიმეტრიის პრინციპი, წარმოადგება ტიტრირანი სამუშაო ხსნარების სახელწოდებიდან.

რედოქსიმეტრიის მეთოდებს მიეკუთვნება:

- ა) *პერმანგანატმეტრია* – იგი დაფუძნებულია **KMnO₄**-ის სამუშაო ხსნარის დამჟანგველ მოქმედებაზე, გატიტვრა მიდის ინდიკატორის გარეშე;
- ბ) *იოდმეტრია* – სამუშაო ხსნარს წარმოადგენს თავისუფალი იოდის ხსნარი (**I⁻** -ის იონი აღდგენილია), ამ მეთოდით ისაზღვრება როგორც დამჟანგველები, ასევე აღმდგენელები, ინდიკატორი – სახამებელია.
- გ) *ქრომატმეტრია* – სამუშაო ხსნარია **K₂Cr₂O₇**, მეთოდის მეშვეობით შესაძლებელია როგორც პირდაპირი, ასევე უკუგატიტვრა.
- დ) *ბრომატმეტრია* – სამუშაო ხსნარია კალიუმის ბრომატი – **KBrO₃**, რომელსაც გააჩნია დამჟანგველი თვისებები.
- ე) *იოდატმეტრია* – სამუშაო ხსნარია კალიუმის იოდატი – **KIO₃**.
- ვ) *ვანადატმეტრია* – სამუშაო ხსნარია დამჟანგველი ამონიუმის ვანადატი – **NH₄VO₃**.

დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციების ძირითადი თავისებურებანი შემდეგია:

– მრავალ რეაქციაში ურთიერთქმედებს არა მარტო მჟანგავები ან აღმდგენები, არამედ

სხვა ნივთიერებებიც (მაგალითად, მჟავები და ტუტეები);

– რეაქციები ხშირად რამდენიმე სტადიად მიმდინარეობს, ამასთან თითოეული მათგანი სხვადასხვა სიჩქარით;

– დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციების სიჩქარე უფრო დაბალია, ვიდრე იონგაცვლითი რეაქციებისა. მაშინ, როცა იონური რეაქციები პრაქტიკულად მყისიერად ხორციელდება, დაჟანგვა-აღდგენის რეაქციები მოითხოვს მეტ-ნაკლებად

ხანგრძლივ დროსა და განსაზღვრულ პირობებს, რომლებიც უზრუნველყოფს პროცესის წარმართვას ბოლომდე;

- ერთი და იგივე გამოსავალი ნივთიერებისათვის შესაძლებელია რეაქციის სხვადასხვა მიმართულებით წარმართვა. გარდა ამისა, რეაქციის პროცესში ხშირია ისეთი ნივთიერებების წარმოქმნა, რომლებიც თვით რეაქციის მსვლელობას ცვლის.

ოქსიდომეტრიის მეთოდებში გამოიყენება სხვადასხვა ინდიკატორი. ხშირად ისინი ორგანული ნივთიერებებია, რომლებიც თვითონ არიან მჟანგავები ან აღმდგენები. ამგვარ ინდიკატორებს **რედოქს-ინდიკატორები** ეწოდება. ისინი ადვილად გადადიან მჟანგავი ფორმიდან აღმდგენში, და პირიქით. გარდა ამისა, ამ ფორმებს განსხვავებული შეფერვა აქვს. მაგალითად, დიფენილამინის მჟანგავი ფორმა მოლურჯო-იისფერია, ხოლო აღმდგენი – უფერო.

ზოგიერთი რეაქციისათვის არსებობს სპეციფიკური ინდიკატორები – ნივთიერებები, რომლებიც შეფერვის შეცვლით რეაგირებენ გატიტვრის ერთ-ერთ მონაწილესთან. მაგალითად, სახამებელი იოდთან წარმოქმნის ლურჯი ფერის ადსორბციულ ნაერთებს.

შესაძლებელია გატიტვრა ინდიკატორის გარეშე ჩატარდეს, თუ სამუშაო ხსნარის შეფერვა საკმარის კაშკაშაა და რეაქციის შედეგად იგი მკვეთრად იცვლება. მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ გატიტვრა კალიუმის პერმანგანატით, რომლის ხსნარი ჟოლოსფერია.

XIII.2. რედოქს-პოტენციალები, რედოქს-რეაქციების მიმართულება. რედოქს-რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები

დამჟანგველები და აღმდგენელები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ქიმიური აქტიურობით, ისინი რაოდენობრივად ხასიათდებიან რედოქს-პოტენციალების სიდიდით. აბსოლუტური პოტენციალების გაზომვა რთულია, ამიტომ ელექტროდულ პოტენციალებს საზღვრავენ სტანდარტულ წყალბადის ელექტროდთან შეფარდებით, რომელიც მიჩნეულია 0 ვოლტის ტოლად. ყოველი გალვანური ელემენტი შედგება ნახევარელემენტების ორი წყვილისაგან. დავუშვათ, რომ ერთ წყვილს წარმოადგენს Fe^{3+}/Fe^{2+} , მეორე წყვილს – $2H^+/H_2$. შეიძლება გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის (ე.მ.ძ.) განსაზღვრა:

$$E_{\text{მ.ძ.}} = E_{oFe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{o2H^+/H_2} = 0,773 \text{ ვ, რადგანაც } E_{o2H^+/H_2} = 0 \text{ ვ.}$$

თუ ცნობილია სტანდარტული რედოქს-პოტენციალების სიდიდე, შეიძლება ჟანგვა-აღდგენითი პროცესის მიმართულების განსაზღვრა. წყვილი, რომელსაც გააჩნია უფრო მეტი სტანდარტული რედოქს-პოტენციალი, ითამაშებს დამჟანგველის როლს იმ წყვილის მიმართ, რომელსაც გააჩნია ნაკლები პოტენციალი.

როგორც ცნობილია, ნებისმიერი წყვილის რედოქს-პოტენციალი გამოითვლება ფორმულით:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{დამჟ.}]}{[\text{აღმდგ.}]}$$

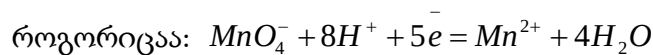
თუ ნატურალური ლოგარითმებიდან გადავალთ მეათედებზე და ჩავსვამთ

$$\text{ფორმულაში კონსტანტების მნიშვნელობას, მივიღებთ: } E = E_o + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[\text{დამჟ.}]}{[\text{აღმდგ.}]}$$

თუ $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{გ-იონი/ლ}$, ხოლო $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}\text{გ-იონი/ლ}$, მაშინ წყვილისთვის $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ნერნსტის განტოლებას ექნება შემდეგი სახე:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,558 \cdot \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,9443\text{ვ.}$$

მაშასადამე, რედოქს-პოტენციალი დამოკიდებულია რედოქს-ფორმების კონცენტრაციაზე. გარდა ამისა, რედოქს-პოტენციალის სიდიდე დამოკიდებულია ასევე $[\text{H}^+]$ -ის სიდიდეზე ხსნარში. ეს კარგად ჩანს ისეთი რეაქციის მიმდინარეობისას,



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_o + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$[\text{დამჟ.}] = [\text{აღმდგ.}] \text{ და } [\text{H}^+] = 1$$

იმისათვის, რომ გაირკვეს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების გადანაცვლების ხარისხი საჭირო მიმართულებით, მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული ის, რომ დამჟანგველსა და აღმდგენელს შორის შესაძლებელია დამყარდეს წონასწორული მდგომარეობა. მაშინ შესაძლებელია გამოვთვალოთ **წონასწორობის კონსტანტა**:

$$\lg K = \frac{[E_o^I - E_o^{II}] \cdot n}{0,058},$$

სადაც: – არის წონასწორობის კონსტანტა.

E_o^I და E_o^{II} – სტანდარტული რედოქს-პოტენციალებია;

n – გადანაცვლებული ელექტრონების რიცხვი.

წონასწორობის კონსტანტა მით მეტია, რაც უფრო მეტია სხვაობა სტანდარტულ რედოქს-პოტენციალებს შორის. წონასწორული სისტემის მდგომარეობა შესაძლებელია იქნეს გადანაცვლებული ამა თუ იმ მიმართულებით, აღნიშნული პარამეტრების მომატებით ან შემცირებით. ამის მიღწევა შეიძლება დამჟანგავის კონცენტრაციის ამაღლებით ან აღმდგენელის კონცენტრაციის შემცირებით.

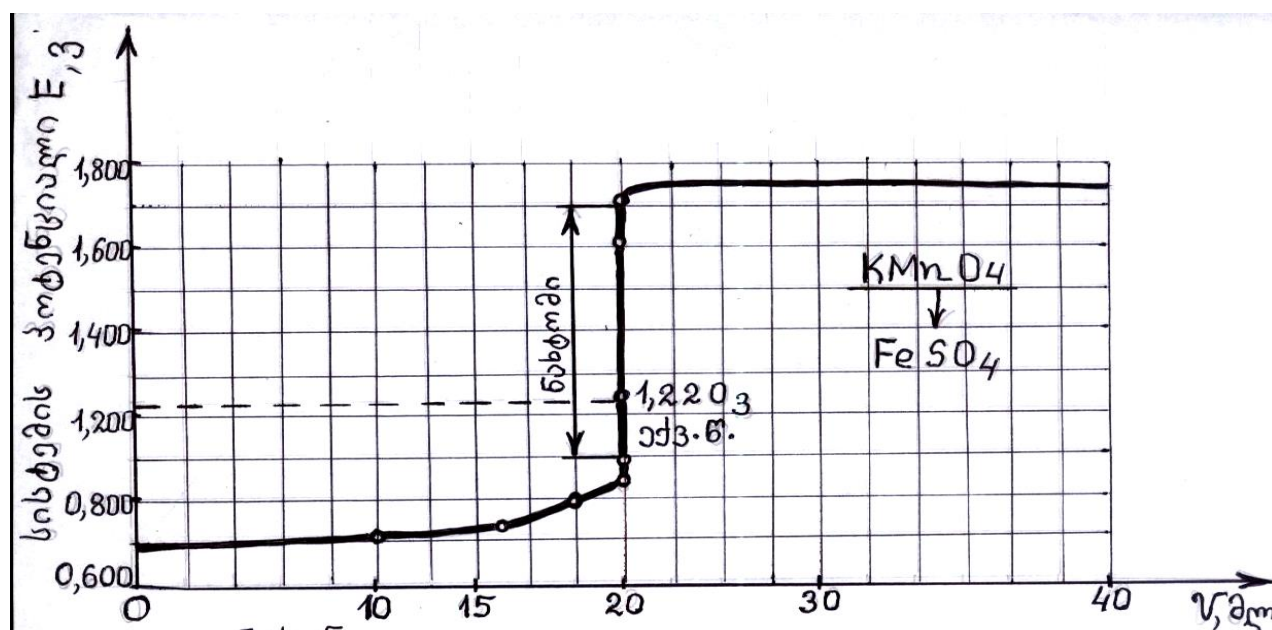
XIII.3. რედოქს-მეთოდების გატიტვრის მრუდები. რედოქს-ინდიკატორები

რედოქს-მეთოდებით გატიტვრის პროცესში, საწყისი და საბოლოო პროდუქტების კონცენტრაციები განუწყვეტლივ იცვლება, ეს იწვევს ხსნარის რედოქს-პოტენციალის შეცვლას. მაგალითად: $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

ხსნარში არსებობს ორი რედოქს-წყვილი: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ და $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$E^I = 1,51 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad E^{II} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

გატიტვრის მრუდის ასაგებად, ორდინატა ღერძზე დაიტანენ რედოქს-პოტენციალის სიდიდეებს – $E(ვ)$, ხოლო აბსცისა ღერძზე – $0,1N\text{ KMnO}_4$ -ის ხსნარის და FeSO_4 -ის ხსნარის რაოდენობას, (მლ). FeSO_4 -ის კონცენტრაციის შეცვლა KMnO_4 -ით გატიტვრისას გამოისახება გატიტვრის მრუდით (ნახ. 5):



ნახ.5 სტანდარტული სამუშაო ხსნარის – KMnO_4 მოცულობა, მლ

თუ ხსნარში დიდი რაოდენობითაა FeSO_4 , მაშინ KMnO_4 -ის მიმატებით ნაკლებად იცვლება ხსნარის კონცენტრაცია. ექვივალენტობის წერტილის მიღწევასა FeSO_4 -ის კონცენტრაცია იცვლება ნახტომისებურად და შესაბამისად იცვლება პოტენციალის სიდიდე – E . პროცესის დასაწყისში პოტენციალი $E = 0,77$ ვ.

KMnO_4 -ის მიმატებისას $[\text{Fe}^{2+}]$ მცირდება, ხოლო $[\text{Fe}^{3+}]$ იზრდება, შესაბამისად გაიზრდება. ექვივალენტობის წერტილამდე ცვლილება უმნიშვნელოა, ხოლო გატიტვრის ბოლოს **იზრდება და აღწევს 1,220 ვოლტს – ეს არის ექვივალენტობის წერტილი.**

ექვივალენტობის წერტილის დაფიქსირება რედოქსიმეტრული გატიტვრის დროს შესაძლებელია ინდიკატორის გარეშეც, როცა ტიტრანტის ფერი შესამჩნევად იცვლება, როგორც ხდება პერმანგანატმეტრიაში. მაგრამ იოდომეტრიაში მიზანშეწონილია სახამებლის გამოყენება, რომელიც თავისუფალი იოდის მონაწილეობისას იფერება ინტენსიურ ლურჯ ფერად, რადგანაც ამ დროს წარმოიქმნება ლურჯი ფერის ადსორბირებული ნაერთი. ინდიკატორებს, რომელთა ფერი იცვლება რედოქს-პოტენციალის გარკვეული მნიშვნელობის მიღწევასა, ეწოდებათ **რედოქს-ინდიკატორები**. მათ მიეკუთვნება დიფენილამინი – $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, რომლის ხსნარიც დამუხანგვლების მოქმედებით იფერება მოლურჯო – იისფრად.

ინდიკატორებს წაყენებული აქვთ შემდეგი მოთხოვნები:

- დაჟანგული და აღდგენილი ფორმის შეფერილობა უნდა იყოს სხვადასხვა;
- შეფერვის ცვლილება უნდა იყოს შესამჩნევი ინდიკატორის მცირე რაოდენობის შემთხვევაშიც;

- გ) ინდიკატორი უნდა რეაგირებდეს ექვივალენტობის წერტილში დამჟანგველის ან აღდგენელის მცირე სიჭარბესთან;
- დ) ინდიკატორის მოქმედების ინტერვალი უნდა იყოს შესაძლოდ მცირე;
- ე) ინდიკატორი უნდა იყოს მდგრადი გარემოს ქმედებაზე: ჰაერის ჟანგბადზე, CO_2 -ზე, სინათლეზე.

რედოქს-ინდიკატორები არსებობენ ორი ფორმით – დაჟანგული და აღდგენილი, მათ მიეკუთვნება:

1) **დიფენილამინი** – $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

იგი გამოიყენება დამჟანგველებით გატიტვრის პროცესში. დიფენილამინი იჟანგება დიფენილბენზიდიდით მოლურჯო-იისფრამდე. შეფერვის გადასვლის პოტენციალი $E_o = 0,76 \text{ ვ}$.

2) **ფენილანთრანილის მჟავა** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$

აღდგენილ ფორმაში ინდიკატორი უფერულია, დაჟანგულ ფორმაში მოწითალო-იისფერი. შეფერვის გადასვლის პოტენციალი $E_o = 1,08 \text{ ვ}$.

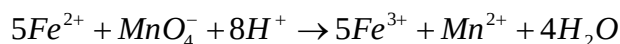
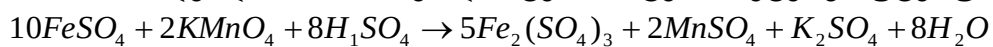
3) **სახამებელი** – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

თავისუფალი იოდის მონაწილეობისას სახამებელი ლურჯდება, იოდის ადსორბციის შედეგად მის მოლეკულებზე.

4) **ამონიუმის თიოციანატი** – NH_4SCN . გამოიყენება Fe^{3+} -ის მარილების გატიტვრისას. ექვივალენტობის წერტილში გასატიტრი ხსნარის წითელი ფერი უფერულდება.

XIII.4. პერმანგანატმეტრიის საფუძვლები. პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის დამზადება

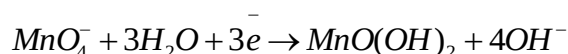
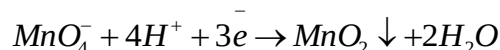
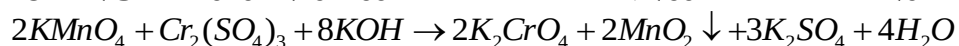
პერმანგანატმეტრიის საფუძვლად უდევს პერმანგანატ-იონით (MnO_4^-) დაჟანგვა, რომელიც წარმოებს KMnO_4 -ის მეშვეობით მჟავა, ტუტე ან ნეიტრალურ გარემოში. მჟავა არეში Mn(VII) აღდგება Mn(II) -მდე და ხსნარის ჟოლოსფერ-იისფერი შეფერვა უფერულდება:



MnO_4^- იღებს $5e^-$ -ს, მაშასადამე KMnO_4 -ის გ-ექვ ტოლია:

$$\vartheta = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ გ}$$

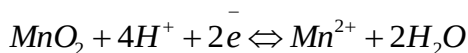
ტუტე ან ნეიტრალურ არეში დაჟანგვისას Mn(VII) აღდგება Mn(IV) -მდე:



ამ შემთხვევაში, MnO_4^- იღებს $3e^-$ -ს, მაშასადამე, მისი გ-ექვ. ტოლია:

$$\vartheta = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ გ}$$

Mn^{2+} -იონი და MnO_2 გადადიან ერთმანეთში:



$[\text{H}^+]$ -ის გაზრდისას ხსნარში, წონასწორობა გადაიხრება Mn^{2+} -ის მხარეს, რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება უფერული Mn^{2+} იონები.

$[\text{H}^+]$ -ის შემცირებისას, წონასწორობა იხრება MnO_2 -ის წარმოქმნის მხარეს, რაც აღინიშნება კიდეც რეაქციის ჩატარებისას ტუტე ან ნეიტრალურ არეში.

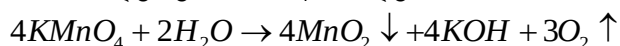
KMnO_4 -ის დამჟანგველი უნარი მჟავა არეში გაცილებით მეტია – $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{ვ}$, ვიდრე ტუტე არეში – $E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = +0,59\text{ვ}$.

პერმანგანატმეტრიით ისაზღვრება რაოდენობრივად: მჟაუნმჟავა, ჭიანჭველმჟავა, გოგირდწყალბადმჟავა, წყალბადის ზეჟანგი, რკინა – რკინის (II) მარილებში, მანგანუმი – მანგანუმ (II) - ის მარილებში.

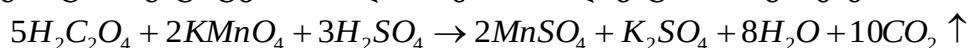
პერმანგანატმეტრიის ჩასატარებლად აუცილებელია:

1. **0,05N** KMnO_4 -ის სამუშაო ხსნარი;
2. **0,05N** მჟაუნმჟავას ან ნატრიუმის ოქსალატის ხსნარები: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (პერმანგანატის ხსნარის ტიტრის დასადგენად);
3. **2N** H_2SO_4 -ის ხსნარი, ინდიკატორი არ არის საჭირო.

პერმანგანატმეტრიაში გამოიყენება 0,05N KMnO_4 -ის სამუშაო ხსნარი, რომლის დამზადება ზუსტი წონაკის მიხედვით გაძნელებულია იმის გამო, რომ იგი შეიცავს MnO_2 -ის მინარევებს. დისტილირებულ წყალშიც იმყოფება აღმდგენელი მინარევები, რომლებიც აღადგენენ KMnO_4 -ს MnO_2 -მდე. ამიტომ წონაკიდან მომზადებულ ხსნარს აყოვნებენ 7 დღე-ღამე, რომლის განმავლობაში ხსნარში მიმდინარეობს ყოველგვარი თანმხლები რეაქციები და KMnO_4 -ის კონცენტრაცია ხდება მუდმივი. KMnO_4 ჟანგავს რეზინას, ფილტრის ქაღალდს, ამიტომ მას ფილტრავენ მინის ფილტრში, ხოლო ინახავენ მუქ ჭურჭელში, რადგანაც დღის სინათლეზე KMnO_4 იშლება:



ანალიზურ სასწორზე წონიან 1,58 გ ქიმიურად სუფთა KMnO_4 -ს, ხსნიან 1 ლ დისტილირებულ წყალში, მიჰყავთ ადუღებამდე და აგრძელებენ გათბობას 1 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ფილტრავენ მინის ფილტრში და მიიღება 0,05 KMnO_4 . ადგენენ ხსნარის ტიტრს მჟაუნმჟავას მიმართ – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ან ნატრიუმის ოქსალატის მიმართ – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. პერმანგანატით გატიტვრა მიმდინარეობს ინდიკატორის გარეშე:



ორივე შემთხვევაში $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ იჟანგება: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow$

$$\mathcal{O}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63,03\text{გ} \quad \mathcal{O}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134}{2} = 67\text{გ}$$

რადგანაც KMnO_4 -ის ხსნარი 0,05 ნორმალობისაა, ამიტომ მჟაუნმჟავას ან ნატრიუმის ოქსალატის ხსნარებიც უნდა იყოს 0,05 ნორმალობის. იმისათვის, რომ დამზადდეს 250 მლ 0,05 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ის ან $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ის ხსნარები, საჭიროა:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,03 \cdot 0,05 \cdot 0,25 = 0,79\text{გ}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 67 \cdot 0,05 \cdot 0,25 = 0,84\text{გ}$$

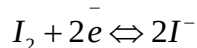
პიპეტით გადააქვთ 25 მლ მჟაუნმჟავას ან ნატრიუმის ოქსალატის ხსნარი კოლბაში, უმატებენ 10-15მლ 2N H_2SO_4 -ს, ახურებენ 70-80°C და ტიტრავენ 0,05 N KMnO_4 -ით მანამ,

სანამ ხსნარი არ მიიღებს სუსტ ჟოლოსფერს. გატიტვრას ახდენენ 3-ჯერ მაინც და გამოითვლიან საშუალო არითმეტიკულით $KMnO_4$ -ის ტიტრს:

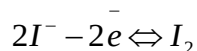
$$T_{KMnO_4} = \frac{N \cdot \vartheta}{1000} \quad N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

XIII.5. იოდმეტრია. სამუშაო ხსნარები იოდმეტრიაში, იოდის სტანდარტული ხსნარის დამზადება

იოდმეტრია ეწოდება ყველაზე ზუსტ ჟანგვა-აღდგენით მეთოდს, რომელიც გამოყენებულია ტიტრირებულ ანალიზში და რომელსაც საფუძვლად უდევს ნივთიერების რაოდენობის განსაზღვრა გამოყოფილი ან შთანთქმული იოდის მიხედვით. დამჟანგველს როლში გამოდის თავისუფალი იოდი:

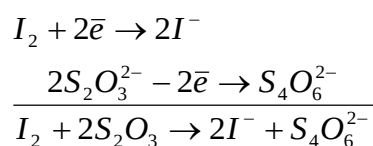


$E_{oI_2/2I^-} = 0,54$ ვ, ამიტომ ნივთიერებები, რომელთა E_o ნაკლებია ამ მნიშვნელობაზე, წარმოადგენენ აღმდგენელებს და წარმართავენ რეაქციას მარჯვნივ, მათ მიეკუთვნება: $Na_2S_2O_3$; Al_2O_3 ; $SnCl_2$. ნივთიერებები, რომელთა E_o მეტია 0,54 ვოლტზე, წარმოადგენენ დამჟანგველებს I^- -ის იონის მიმართ და წარმართავენ რეაქციას თავისუფალი იოდის გამოყოფის მიმართულებით:



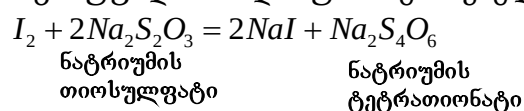
ასეთ ნივთიერებებს მიეკუთვნება: $KMnO_4$; $K_2Cr_2O_7$; MnO_2 ; Cl_2 ; Br_2 .

როცა $pH > 8$, მიმდინარეობს რეაქცია: $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$, ამ დროს წარმოიქმნება ჰიპოიოდიდი, რომელსაც გააჩნია უფრო მაღალი E_o , ვიდრე I_2 -ს, ამიტომ იოდმეტრიის ჩატარება ტუტე არეში არ შეიძლება. თავისუფალი იოდის რაოდენობას საზღვრავენ მისი გატიტვრით 0,01N $Na_2S_2O_3$ -ის ხსნარით:



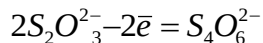
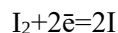
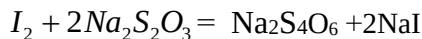
$Na_2S_2O_3$ შთანთქავს თავისუფალ იოდს და გადახრის წონასწორობას მარჯვნივ. იმისათვის, რომ რეაქციის წონასწორობა გადაიხაროს მარცხნივ, საჭიროა თავისუფალი იოდის სიჭარბე. იოდმეტრული რეაქციების უმეტესობა მიმდინარეობს დიდი სიჭარბით, ამიტომ განსაზღვრას ატარებენ უკუგატიტვრით. ამისათვის საანალიზო ხსნარს უმატებენ იოდის ჭარბ ხსნარს და ტიტრავენ იოდის სიჭარბეს $Na_2S_2O_3$ -ის ტიტრიაში ხსნარით: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + NaI + Na_2S_4O_6$.

$Na_2S_2O_3$ -ის მოლეკულაში S^{2-} -იონების არსებობა განაპირობებს ამ ნივთიერების ძლიერ აღმდგენელ თვისებებს. თავისუფალი იოდი ურთიერთქმედებს მასთან:



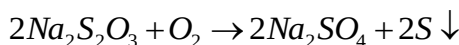
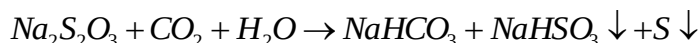
იოდის კონცენტრაციის მიხედვით ხსნარში, მისი ფერი შეიძლება იყოს ყვითლიდან ყავისფრამდე. ხსნარი $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ით გატიტვრისას უფერულდება.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის გ-ექვ-ს საზღვრავენ მისი რეაქციის საფუძველზე იოდთან:

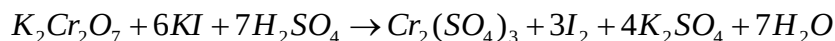


$\gamma_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,19$ გ. იმისათვის, რომ დამზადდეს 1 ლ 0,01 N ხსნარი, საჭიროა 2,5 გ

წონაკის აღება. მაგრამ წონაკის გახსნით ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარის დამზადება შეუძლებელია, რადგანაც მარილი ჰაერზე ადვილად იფანტება, ხოლო წყალხსნარში იგი იშლება ნახშირმჟავათი და ჰაერის ჟანგბადით:



ამიტომ ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარს ამზადებენ შემდეგნაირად: დისტილირებულ წყალს ადუღებენ CO_2 -ის მოსაცილებლად. ტექნიკურ სასწორზე წონიან ნატრიუმის თიოსულფატის უხეშ წონაკს, ხსნიან წყალში, უმატებენ 0,2 გრამ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ს და მიჰყავთ 1 ლ-მდე. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ს ტიტრს ადგენენ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ის მიხედვით, რომელიც წარმოადგენს ძლიერ მჟანგავს, მაგრამ მისი უშუალო გატიტვრა ნატრიუმის თიოსულფატით გამწვანებულია, ექვივალენტობის წერტილის ძნელად დადგენის გამო. ამიტომ აწარმოებენ გატიტვრას შემცვლელის მეთოდით, რისთვისაც იყენებენ იოდის დამხმარე ხსნარს. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ი, როგორც მჟანგავი, გამოყოფს იოდიდან თავისუფალ იოდს ისეთი რაოდენობით, რომელიც ექვივალენტურია $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ის წონაკისა. გამოყოფილ იოდს ტიტრავენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ით:



$$\vartheta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294,21}{6} = 49,04 \text{ გ}$$

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{49,04 \cdot 0,05}{4} = 0,6 \text{ გ}$$

აღნიშნული წონაკი გადააქვთ 250 მლ მოცულობის საზომ კოლბაში და მიჰყავთ წყლით ნიშანხაზამდე. პიპეტით იღებენ 20 მლ იოდის ხსნარს, გადააქვთ კონუსურ კოლბაში, უმატებენ 15-20 მლ 20% H_2SO_4 -ს და 20-25 მლ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ის სტანდარტულ ხსნარს, აყოვნებენ 5 წთ-ით და უმატებენ 100-150მლ წყალს, შემდეგ კი ტიტრავენ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ის ხსნარით. თავდაპირველად გატიტვრას ახდენენ ინდიკატორის გარეშე და მას შემდეგ, როცა ხსნარი გახდება ღია-ყვითელი, უმატებენ 2-3 მლ სახამებელს, აგრძელებენ გატიტვრას ხსნარის ლურჯი ფერის გაქრობამდე და მწვანე ფერის მიღებამდე (Cr^{3+} -იონების წარმოქმნის გამო).

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

კალიუმის ბიქრომატის გარდა, ნატრიუმის თიოსულფატის ტიტრის დადგენა შეიძლება KMnO_4 -ის ხსნართაც.

0,1 N იოდის სამუშაო ხსნარის მომზადება ხდება შემდეგნაირად:

$$\mathcal{O}_{I_2} = 126,92 \text{ გ} \quad m_{I_2} = \mathcal{O}_{I_2} \cdot N = 126,92 \cdot 0,1 = 12,7 \text{ გ}$$

იოდის ხსნადობა მცირეა წყალში და 20°C-ზე შეადგენს 0,02 გრამს, ამიტომ ხსნადობის გასაზრდელად, ხსნარზე ამატებენ იოდის 3-ჯერად რაოდენობას. ამ დროს იოდი წარმოქმნის ხსნად კომპლექსურ ნაერთს: $I_2 + KI \rightleftharpoons K[I_3]$. იოდის ზუსტი ხსნარის მომზადებისათვის შეიძლება ფიქსონალის გამოყენებაც. 0,1 N იოდის სამუშაო ხსნარის მოსამზადებლად, 1 ლიტრიან საზომ კოლბაში ათავსებენ 20-25 გრამ **KI**-ს, ხსნიან 50-60 მლ წყალში, უმატებენ 12,5 გრამ იოდს და ავსებენ წყლით ნიშანხაზამდე. მიღებულ ხსნარს ტიტრავენ **Na₂S₂O₃**-ით, როცა ხსნარი მიიღებს ღია-ყვითელს, უმატებენ 2-3 მლ სახამებელს. გატიტვრას ასრულებენ ხსნარის გაუფერულების შემდეგ.

XIII.6. სახამებელი, როგორც ინდიკატორი იოდმეტრიაში. იოდმეტრიის პრაქტიკული გამოყენება

იოდმეტრიაში ძალზე მგრძნობიარე ინდიკატორს წარმოადგენს 1% სახამებლის ხსნარი, რომელიც იძლევა იოდთან არამდგრად მუქი ლურჯი ფერის ნაერთს. ლურჯი ფერი გამოწვეულია სახამებლის ნაწილაკების ადსორბციული ნაერთის წარმოქმნით იოდთან, რომელსაც ეწოდება *იოდსახამებელი*. ტემპერატურის გაზრდით იოდსახამებელი იშლება და ხსნარი კვლავ უფერულდება, ამიტომ იოდმეტრულ გატიტვრას აწარმოებენ სიცივეში. სახამებლის მეშვეობით ადვილად შეიძლება ხსნარში თავისუფალი იოდის წარმოქმნა (გალურჯება) და მისი გაქრობა ხსნარიდან (ლურჯი ხსნარის გაუფერულება), მაგრამ თავისუფალი იოდის წარმოქმნის შეწყვეტის მომენტის დაფიქსირება ვერ ხერხდება სახამებლის მეშვეობით. ამიტომ იოდმეტრიაში დამჟანგველების განსაზღვრისათვის იყენებენ შემცვლელის მეთოდს, კერძოდ: თუ დამჟანგველის ხსნარს დავამატებთ იოდის ხსნარის სიჭარბეს, დამჟანგველი გამოყოფს ხსნარიდან მკაცრად ექვივალენტურ თავისუფალი იოდის რაოდენობას. თუ გამოყოფილ იოდს გავტიტრავთ რომელიმე აღმდგენელით, ადვილად განვსაზღვრავთ დამჟანგველის რაოდენობასაც საანალიზო ხსნარში. ამრიგად, იოდი გამოიყენება არა როგორც სამუშაო ხსნარი, არამედ როგორც დამხმარე ხსნარი.

დამჟანგველების განსაზღვრისას სამუშაო ხსნარად გამოიყენება **Na₂S₂O₃**-ის ხსნარი. 1% სახამებლის ხსნარის დასამზადებლად, წონიან 5 გ სახამებელს, სრესენ ცივი წყლის მცირე რაოდენობის თანხლებით და მიღებულ ნარევს იმატებენ 100 მლ ცხელ წყალს. 2-3 წთ-ის დუდილის შემდეგ სახამებლის ხსნარი მზადაა ხმარებისთვის. იოდის გატიტვრისას **Na₂S₂O₃**-ის ხსნარით, სახამებლის მიმატება საჭიროა გატიტვრის ბოლოსკენ, სხვანაირად გამოყოფილი იოდის დიდი რაოდენობა ადსორბირდება სახამებლის მიერ და შენელებს იოდის ურთიერთქმედების რეაქცია ნატრიუმის თიოსულფატთან. სახამებლის ხსნარის კონსერვაციისათვის, მას უმატებენ სალიცილის მჟავას ან **ZnCl₂**-ს.

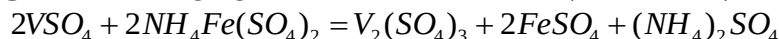
არაორგანული ნაერთებიდან იოდმეტრულად ისაზღვრება იოდი, **KMnO₄**, **Na₂AsO₄**, **Hg₂Cl₂** (კალომელი), **CuSO₄**, ორგანული ნაერთებიდან – ფორმალინი, ანტიპირინი. პირდაპირი გატიტვრით **Na₂S₂O₃**-ის ხსნარის მეშვეობით აწარმოებენ იოდის ანალიზს. უკუგატიტვრით აწარმოებენ კალომელის, ფორმალინის, ანტიპირინის ანალიზს. შემცვლელის გატიტვრით ახდენენ **KMnO₄**-ის, **Na₂AsO₄**-ის, **CuSO₄**-ის ანალიზს.

XIII.7. ოქსიდომეტრიის სხვა მეთოდები

ვანადომეტრია – დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების აღდგენის რეაქციაზე ვანადიუმის (II) სულფატით, რომელიც იჟანგება ვანადიუმის (III) სულფატამდე:

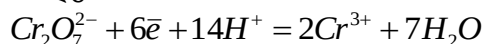
$$V^{2+} + \bar{e} = V^{3+}$$

ვანადომეტრიაში იყენებენ ორ სამუშაო ხსნარს – VSO_4 და რკინა-ამონიუმის შაბის ხსნარს – $NH_4Fe(SO_4)_2$. განსაზღვრებს აწარმოებენ უკუგატიტვრით. საანალიზო ხსნარზე ამატებენ VSO_4 -ის ტიტრიანი ხსნარის სიჭარბეს და ტიტრავენ რეაქციაში შეუსვლელ VSO_4 -ის ხსნარს რკინა-ამონიუმის შაბის ტიტრიანი ხსნარით. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



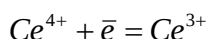
VSO_4 -ის ტიტრიანი ხსნარის რაოდენობის მიხედვით გამოითვლიან საანალიზო ნივთიერების რაოდენობას. **ინდიკატორად გამოიყენება საფრანინი**, რომელიც უფერულია V^{2+} -იონების მონაწილეობისას და წითლდება რკინა-ამონიუმის შაბის (დამჟანგველის) სიჭარბეში.

ქრომატომეტრია – დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების დაჟანგვაზე $K_2Cr_2O_7$ -ის ხსნარით, რომელიც აღდგება Cr^{3+} -მდე:



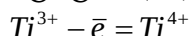
სამუშაო ხსნარს წარმოადგენს $K_2Cr_2O_7$. ანალიზს აწარმოებენ პირდაპირი გატიტვრით, **ინდიკატორია – დიფენილამინი $(C_6H_5)_2NH$** , რომელიც ფერავს ხსნარს ლურჯად $K_2Cr_2O_7$ -ის სიჭარბეში.

ცერიმეტრია – დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების დაჟანგვაზე ცერიუმ (IV)-ის მარილებით, რომელიც აღდგება ცერიუმ (III)-მდე:



ოთხვალენტიანი ცერიუმის მარილის სახით გამოიყენება მისი შერეული მარილი – $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, **რომელიც წარმოადგენს სამუშაო ხსნარს** და რომლის ტიტრს ადგენენ ნატრიუმის ოქსალატის მიხედვით. ანალიზი წარმოებს პირდაპირი გატიტვრით. ექვივალენტობის წერტილს ადგენენ ხსნარის ყვითელი ფერის წარმოქმნით, რადგანაც Ce^{3+} -ის მარილები უფერულია, ხოლო Ce^{4+} -ის მარილები – ყვითელი.

ტიტანომეტრია – დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების აღდგენაზე ტიტან (III)-ის სულფატით, ამ დროს ტიტან (III) იჟანგება ტიტან (IV)-მდე:



სამუშაო ხსნარია – ტიტან (III)-ის სულფატი, რომლის ტიტრს ადგენენ $KMnO_4$ -ის ხსნარის მიხედვით.

თავი XIV. დალექვითი გატიტვრა

XIV.1. დალექვითი მეთოდების არსი და თეორიული საფუძვლები

დალექვითი მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ განსასაზღვრელი ნივთიერება (იონი) რაოდენობრივად გადაჰყავთ ნალექში, ნივთიერების რაოდენობაზე კი მსჯელობენ სამუშაო ხსნარის დახარჯული მოცულობის მიხედვით გატიტვრის პროცესზე. ამიტომ ამ მეთოდში გამოიყენება ისეთი რეაქციები, რომლებსაც ახლავს რომელიმე ძნელადხსნადი ნაერთის წარმოქმნა.

დალექვის რეაქციები უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ პირობებს:

- ა) ნალექი უნდა იყოს პრაქტიკულად უხსნადი და სწრაფად უნდა გამოილექოს;
- ბ) ინდიკატორის მიერ ადვილად უნდა დაფიქსირდეს ექვივალენტობის წერტილი;
- გ) გატიტვრას ხელი არ უნდა შეუშალოს გარეშე ნივთიერების ადსორბციამ.

დალექვით გატიტვრაში დამლექავს იღებენ ექვივალენტური რაოდენობით. ნალექს გააჩნია უნარი თავის ზედაპირზე ადსორბცია გაუკეთოს სხვადასხვა იონებს, რომლებისგანაც შედგება თავად ნალექი. განსაკუთრებით მაღალ ადსორბციულ უნარს იჩენენ ნალექები თავიანთი წარმოქმნის პროცესში. დაყოვნებისას ნალექები “ბერდებიან,” ანუ მათი ზედაპირი მცირდება და მაშასადამე, მათი ადსორბციული უნარიც. ნალექის ზედაპირზე ადსორბირებული იონები რეაქციაში ძნელად შედიან და ეს იწვევს შეცდომებს. ადსორბციის შესამცირებლად საჭიროა გატიტვრის ნელა ჩატარება, ხოლო სამუშაო ხსნარის ყოველი წვეთის მიმატებისას – ხსნარის შენჯღრევა. ეს ხელს უწყობს რეაქტივის ურთიერთქმედებას ადსორბირებულ იონებთან.

დალექვითი გატიტვრის რეაქციებში, ექვივალენტობის წერტილის დასადგენად, გატიტვრის პროცესი შეიძლება ჩატარდეს ინდიკატორის გარეშე და ინდიკატორით.

ინდიკატორები იყოფა ორ ჯგუფად:

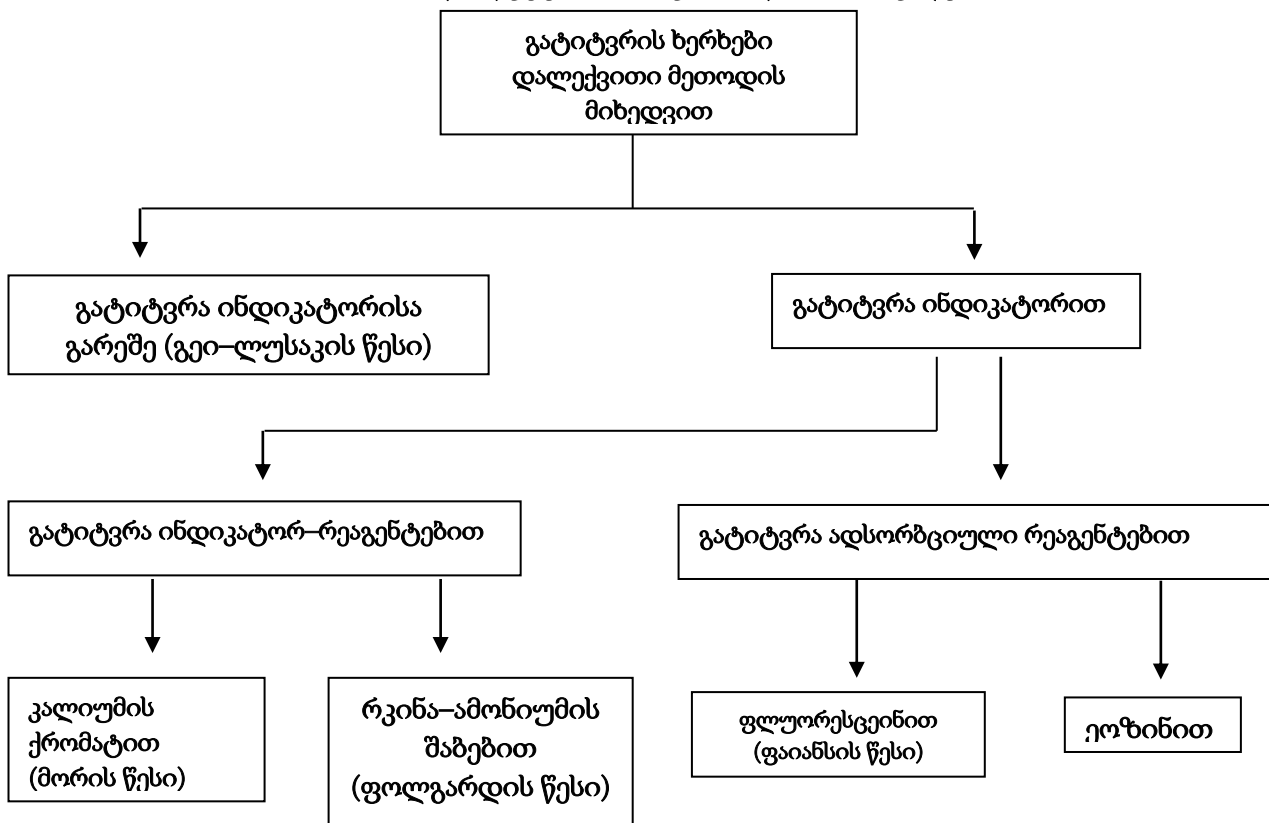
1) ინდიკატორ-რეაგენტები;

2) ადსორბციული რეაგენტები.

ინდიკატორ-რეაგენტების (კალიუმის ქრომატი, რკინა-ამონიუმის შაბი) მოქმედების არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ისინი საანალიზო ნივთიერებასთან ერთად შედიან რეაქციაში სამუშაო ხსნართან, ნალექის წარმოქმნით ან შეფერილი ხსნარის წარმოქმნით. ამ დროს მიღებულ ნალექს უნდა გააჩნდეს უფრო მეტი ხსნადობა, ვიდრე ძირითად ნალექს.

ადსორბციული რეაგენტების (ფლუორესცინი, ეოზინი) მოქმედების არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ექვივალენტობის წერტილში ინდიკატორი ადსორბირდება ნალექის ზედაპირზე და აძლევს მას შესაბამის შეფერილობას.

**თვალსაჩინოებისათვის მოგვყავს გატიტვრის ხერხების სქემა
დალექვითი მეთოდის მიხედვით:**



XIV.2. დალექვითი მეთოდების კლასიფიკაცია

დალექვითი გატიტვრის მეთოდებს მიეკუთვნება:

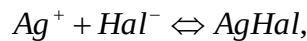
- 1) **არგენტომეტრული გატიტვრა** – ტიტრანტს წარმოადგენს AgNO_3 , რომელიც წარმოქმნის ნალექებს ჰალოგენიდებთან (AgCl , AgBr , AgI), თიოციანატებთან (AgSCN), რომელთა განსასაზღვრელად ის გამოიყენება;
- 2) **თიოციანატმეტრული გატიტვრა** – ტიტრანტია NH_4SCN , რომელიც ლექავს ვერცხლის მარილებს (AgSCN), უკუგატიტვრით. ტიტრანტი გამოიყენება ჰალოგენიდების, თიოციანატების განსასაზღვრელად.
- 3) **მერკურომეტრული გატიტვრა** – ტიტრანტია $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, რომელიც გამოიყენება ჰალოგენიდების და თიოციანატების განსასაზღვრელად, წარმოიქმნება ნალექები: Hg_2Cl_2 ; Hg_2I_2 ; Hg_2Br_2 ; $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$.
- 4) **სულფატომეტრული გატიტვრა** – ტიტრანტებია H_2SO_4 , BaCl_2 , რომლებიც გამოიყენება სულფატების განსასაზღვრელად (ნალექი – BaSO_4).

XIV.3. არგენტომეტრია – მორის, ფაიანსის მეთოდები

გამოიყენება *არგენტომეტრული გატიტვრის ორი წესი*, რომლებიც განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ინდიკატორების ტიპებით:

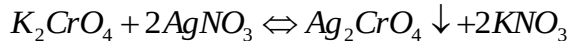
- ა) მორის წესი – ინდიკატორი K_2CrO_4 ;
- ბ) ფაიანსის წესი – ინდიკატორებია ფლუორესცენი და ეოზინი.
- გ)

არგენტომეტრული გატიტვრის ძირითადი რეაქციაა:



სადაც Hal^- -არის ჰალოგენიდ-იონი (Cl^- , Br^- , I^-). არგენტომეტრიაში იყენებენ ტიტრანტს – 0,1 N $AgNO_3$, რომლისგანაც ამზადებენ 0,05 N; 0,02 N; 0,01 N ხსნარებს. 0,1 N $AgNO_3$ -ის ტიტრს ადგენენ სტანდარტით – $NaCl$ -ის მიხედვით.

მორის წესით–ისაზღვრება Cl^- -იონი, რომელიც იტიტრება $AgNO_3$ -ით ინდიკატორ– K_2CrO_4 -ის მონაწილეობისას, რომელიც $AgNO_3$ -თან წარმოქმნის აგურისფერ-წითელ ნალექს:



ეს ნალექი წარმოიქმნება მას შემდეგ, როცა Cl^- -იონები პრაქტიკულად გადასული არიან ნალექში: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$.

გატიტვრის პროცესში $pH=7-10$. ტუტე არეში $AgNO_3$ ურთიერთქმედებს ტუტეებთან, მჟავებში $Ag_2CrO_4 \downarrow$ იხსნება. გატიტვრას აწარმოებენ ოთახის ტემპერატურაზე, რადგანაც ტემპერატურის გაზრდისას Ag_2CrO_4 -ის ხსნადობაც იზრდება და ეცემა ინდიკატორ K_2CrO_4 -ის მგრძნობიარობა. მორის წესი გამოიყენება ქლორიდების და ბრომიდების განსასაზღვრელად, იოდიდები და ტოცინატები ამ მეთოდით არ განისაზღვრება, რადგანაც AgI -ის და $AgSCN \downarrow$ -ის ნალექები ადსორბირებენ K_2CrO_4 -ს, ამიტომაც ისინი იღებებიან ექვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე. ქლორიდების და ბრომიდების განსაზღვრას მორის წესით ხელს უშლის Ba^{2+} , Bi^{3+} , რომლებიც წარმოქმნიან ნალექებს

K_2CrO_4 -თან. მორის წესით ისაზღვრება: KCl ; KBr ; $NaCl$; $NaBr$.

ფაიანსის წესი – დაფუძნებულია ნალექის მიერ ხსნარიდან იონების შერჩევით ადსორბციაზე. ამ მეთოდში იყენებენ ადსორბციულ ინდიკატორებს:

ა) *ფლუორესცენინს* – იგი წარმოადგენს მოყვითალო-წითელ ფხვნილს, წყალში ცუდად იხსნება, ხსნადია $NaOH$ -ში, ორგანულ გამხსნელებში, გამოიყენება 0,1-0,2% სპირტხსნარის სახით ქლორიდების გატიტვრისას;

ბ) *ეოზინს* – წითელი კრისტალური ფხვნილია, გამოიყენება 0,5% წყალხსნარის სახით, ბრომიდების და იოდიდების განსასაზღვრელად.

ფლუორესცენი და ეოზინი წარმოადგენენ მჟავებს და ხსნარებში განიცდიან იონიზაციას: $HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$.

გატიტვრის დასაწყისში ხსნარს გააჩნია მოყვითალო-მწვანე ფერი, ექვივალენტობის წერტილში $AgCl \downarrow$ იღებს ვარდისფერს. ქლორიდების გატიტვრისას $AgNO_3$ -ით წარმოიქმნება $AgCl \downarrow$, რომელიც ჯერ კიდევ ექვივალენტობის წერტილამდე ადსორბირებს Cl^- -იონებს და იძენს უარყოფით მუხტს – $AgCl \cdot nCl^-$. ინდიკატორის იონები ნალექებზე არ ადსორბირდებიან, რადგანაც ერთსახელიანი მუხტები ამას ხელს უშლიან. ექვივალენ-

ტობის წერტილში Cl^- -ის იონები უკავშირდებიან AgCl -ს და წარმოიქმნება Ag^+ -იონების სიჭარბე, რომლებიც ადსორბირდებიან $\text{AgCl} \downarrow$ -ზე. ნალექი იძენს დადებით მუხტს, ადსორბირებს Ind^- -ის იონებს ($\text{AgCl} \cdot m\text{Ag}^+ \cdot n\text{Ind}^-$) და ამ დროს იფერება. ფაიანსის წესით ისაზღვრება იოდიდები, რომლებიც ვერ ისაზღვრება მორის წესით. ფაიანსის წესით გატიტვრა წარმოებს ნეიტრალურ ან სუსტ მჟავა არეში, ტუტე არეში ანალიზი ვერ ტარდება, რადგანაც წარმოიქმნება Ag_2O .

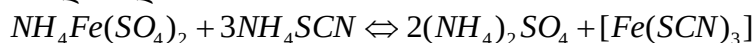
XIV.4. როდანომეტრული გატიტვრა

ფოლგარდის წესი დაფუძნებულია AgNO_3 -ის გატიტვრაზე ტიტრანტით – ამონიუმის ტოციანატის (როდანიდის) ხსნარით. საანალიზო ხსნარის პორციას უმატებენ AgNO_3 -ის ზუსტად აზომილ მოცულობას, ამასთან, AgNO_3 -ის რაოდენობა მნიშვნელოვნად უნდა აღემატებოდეს იმ მოცულობას, რომელიც აუცილებელია Cl^- -იონების სრულად დასაღებად. ამის შემდეგ AgNO_3 -ის ნარჩენს ტიტრავენ NH_4SCN -ით მჟავა არეში ინდიკატორ – რკინა-ამონიუმის შაბის ($\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) მონაწილეობით. ამ დროს მიმდინარეობს რეაქციები:



ფოლგარდის წესით გატიტვრა ტარდება მჟავა არეში, იგი გამოუსადეგარია იმ კათიონთა მონაწილეობისას, რომლებიც წარმოქმნიან ძნელადხსნად ნაერთებს SCN^- -იონებთან (ეს არის $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ -ის კათიონები). ეს მეთოდი გამოუსადეგარია აგრეთვე დამჟანგველების მონაწილეობისას, რომლებიც შლიან SCN^- -იონებს (ეს არის MnO_4^-). ფოლგარდის მეთოდში ტიტრანტს წარმოადგენს **0,1 N NH_4SCN** , რომლისგანაც ამზადებენ **0,02 N** და **0,01 N** ხსნარებს. **0,1 N NH_4SCN** -ის ტიტრს ადგენენ **0,1 N AgNO_3** -ის ხსნარის მიმართ, რისთვისაც **0,1 N AgNO_3** -ს ათავსებენ კოლბაში, უმატებენ 50 მლ დისტილირებულ წყალს, 2 მლ HNO_3 -ს, 2 მლ ინდიკატორს – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ და ტიტრავენ **0,1 N NH_4SCN** -ით მანამ, სანამ ხსნარი არ მიიღებს მოყვითალო-ვარდისფერ შეფერილობას.

ფოლგარდის მეთოდში **ინდიკატორს წარმოადგენს რკინა-ამონიუმის შაბი** – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, რომელიც წარმოქმნის SCN^- -იონებთან წითელი ფერის კომპლექსურ ნაერთს – რკინა (III)-ის როდანიდს:



იყენებენ ინდიკატორის ნაჯერ წყალხსნარს, რომელიც შემჟავებულია HNO_3 -ით (ჰიდროლიზის ჩასახშობად). AgNO_3 -ის გატიტვრისას NH_4SCN -ით, ინდიკატორის – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ მონაწილეობისას, თავდაპირველად წარმოიქმნება AgSCN -ის თეთრი ნალექი. მხოლოდ იმის შემდეგ, როცა სრულად შეიზოჭება Ag^+ -იონები, იწყება რკინის როდანიდის წითელი კომპლექსის წარმოქმნა.

ფოლგარდის წესს იყენებენ AgNO_3 -ის, ჰალოგენიდების, თიოციანატების საანალიზოდ.

გეი-ლუსაკის წესი. გეი-ლუსაკმა პირველად გამოიყენა დალექვის რეაქციები მოცულობითი ანალიზური განსაზღვრებისათვის: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$. ექვივალენტობის წერტილი დგინდება ნალექის წარმოქმნის შეწყვეტით, რეაგენტის ახალი პორციის მიმატებისას. ეს წესი ითხოვს დიდ დროს და იგი გამოიყენება როგორც ძლიერ მჟავა, ასევე შეფერილ ხსნარებში.

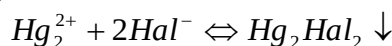
XIV.5. მერკურომეტრია და მერკურიმეტრია. სულფატომეტრული გატიტვრა

სამუშაო ხსნარებად გამოიყენება: მერკურომეტრიაში – **Hg(I)**-ის ნიტრატი, ხოლო მერკურიმეტრიაში – **Hg(II)**-ის ნიტრატი.

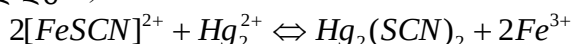
მერკურიმეტრიაში Hg^{2+} -იონების ურთიერთქმედებისას ჰალოგენიდებთან, ციანიდებთან, როდანიდებთან, წარმოიქმნება სუსტად დისოცირებული ნაერთები, მაგალითად: $Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2$.

ექვივალენტობის წერტილის მიღწევისას, როცა ყველა Cl^- -იონები შეიბოჭება, Hg^{2+} -იონების აღმოჩენა ხდება ინდიკატორების – ნატრიუმის ნიტროპრუსიდის ან დიფენილკარბაზონის მეშვეობით, რომლებიც წარმოქმნიან Hg^{2+} -იონებთან ლურჯი ფერის ნალექებს.

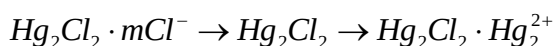
მერკურომეტრული გატიტვრა დაფუძნებულია **Hg(I)**-ის ძნელადხსნადი ნალექების წარმოქმნაზე (Hg_2Cl_2 ; Hg_2Br_2 ; Hg_2I_2):



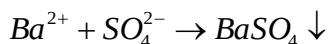
ეს მეთოდი გაცილებით იაფია არგენტომეტრულ გატიტვრაზე (რადგანაც ვეცხლის ღირებულება უფრო ძვირია, ვიდრე ვერცხლისწყლის), მაგრამ მეთოდს გაჩნია ნაკლი, რომელიც მდგომარეობს **Hg(I)**-ის მარილების მაღალტოქსიკურობაში. მერკურომეტრიაში ტიტრანტს წარმოადგენს **Hg(I)**-ის ნიტრატი – 0,1N $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, რომლის ტიტრს ადგენენ NaCl-ის მიხედვით. მერკურომეტრიაში გამოიყენება ორი ინდიკატორი – $Fe(SCN)_3$ ან დიფენილკარბაზონი. $Fe(SCN)_3$ -ის გამოყენებისას, ჰალოგენიდის გასატიტრ ხსნარს უმატებენ 2 მლ კონცენტრირებულ $Fe(NO_3)_3$ -ს და 1 მლ 0,05 N NH_4SCN -ს. ამ დროს ხსნარში წარმოიქმნება წითელი ფერის $[Fe(SCN)]^{2+}$. სანამ გასატიტრ ხსნარში იმყოფება ჰალოგენიდ-იონები, ტიტრანტი ურთიერთქმედებს მათთან. ექვივალენტობის წერტილში ჰალოგენიდ-იონები მთლიანად იბოჭებიან ნალექში – Hg_2Hal_2 და ხსნარში წარმოიქმნება Hg_2^{2+} -ის სიჭარბე, რომელიც ურთიერთქმედებს $[Fe(SCN)]^{2+}$ -თან და წარმოქმნის $Hg_2(SCN)_2$ -ს. ამ დროს იშლება **Fe(III)**-ის ტოციანატური კომპლექსი და მისი წითელი ფერი ქრება (ხსნარი უფერულდება):



დიფენილკარბაზონს (1-2%-იანი სპირტხსნარის სახით), როგორც ინდიკატორს, ამატებენ გატიტვრის დასასრულის წინ (Hg_2^{2+} -ის დაჟანგვის ასაცილებლად). იგი ადსორბირდება **Hg(I)**-ის ჰალოგენიდის ნალექზე, ჟანგავს Hg_2^{2+} -ს Hg^{2+} -მდე და წარმოქმნის Hg^{2+} -თან ლურჯი ფერის კომპლექსს. დიფენილკარბაზონის ადსორბცია მიმდინარეობს ექვივალენტობის წერტილში Hg_2Cl_2 -ის ნალექზე ადსორბირებული ჰალოგენიდ-იონების სრული შებოჭვის შემდეგ:



სულფატომეტრული გატიტვრა – ეს არის დალექვითი გატიტვრის შედარებით ახალი წესი, რომელიც შემუშავებულია Ba^{2+} და SO_4^{2-} -იონების რთული გრავიმეტრული ანალიზის შესაცვლელად. მეთოდი დაფუძნებულია გატიტვრის პროცესში $BaSO_4$ -ის ნალექის წარმოქმნაზე:



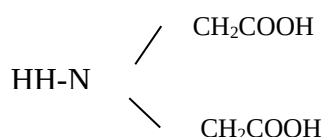
მეთოდში გამოიყენება ორი ტიტრანტი – 0,1 N H_2SO_4 (Ba^{2+} -ის განსაზღვრის დროს) და 0,1 N $BaCl_2$. გოგირდმჟავას ტიტრს ადგენენ ნატრიუმის ტეტრაბორატის მიმართ, ბარიუმის ქლორიდის ტიტრს კი – 0,1N H_2SO_4 -ის მიხედვით. **მეთოდის ინდიკატორებია:** მეტალოქრომული ინდიკატორები – ნიტრომაზო და ორტანილის A. თავისუფალი სახით მათ გააჩნიათ ვარდისფერი, ხოლო Ba^{2+} -იონებთან წარმოქმნიან იისფერ კომპლექსს. თუ იტიტრება სულფატები ($BaCl_2$ -ის ხსნარით), მაშინ საანალიზო ნარევეში ინდიკატორები იმყოფებიან თავისუფალი სახით და ხსნარი შეფერილია ვარდისფრად. ექვივალენტობის მომენტში წარმოიქმნება Ba^{2+} -იონების სიჭარბე და მიიღება იისფერი ინდიკატორის კომპლექსი. ბარიუმის მარილების გატიტვრისას (H_2SO_4 -ით) ინდიკატორის იისფერი კომპლექსი Ba^{2+} -იონებთან იშლება ექვივალენტობის წერტილში, Ba^{2+} -იონების შეზოჭვის გამო $BaSO_4$ -ის ნალექში, და ამ ხსნარის იისფერი გადადის ვარდისფერში.

თავი XV. კომპლექსონმეტრული გატიტვრა

XV.1. ტიტრიმეტრიაში გამოყენებული კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები

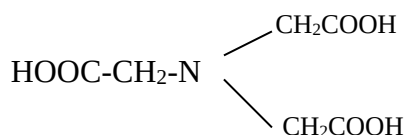
კომპლექსონმეტრია – წარმოადგენს ტიტრიმეტრული ანალიზის მეთოდს, რომელიც დაფუძნებულია განსაზღვრული იონების ურთიერთქმედებაზე ზოგიერთ ორგანულ რეაგენტთან, რომელთაც კომპლექსონები ეწოდება. მეტალო იონები პრაქტიკულად მყისიერად ურთიერთქმედებენ კომპლექსონებთან და წარმოქმნიან ხსნად სუსტად დისოცირებულ **შიგაკომპლექსურ** შენაერთებს, რომელთაც გააჩნიათ მუდმივი შედგენილობა. **კომპლექსონები წარმოადგენენ სამუშაო ხსნარს კომპლექსონმეტრულ გატიტვრაში.**

კომპლექსონები – წარმოადგენენ ორგანულ ნაერთებს, ამინოპოლიკარბონმჟავების წარმოებულებს, რომელთაგან უმარტივესია **იმინოდიმარმჟავა:**

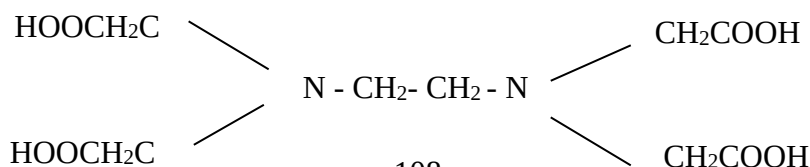


ყველაზე გავრცელებული კომპლექსონებია:

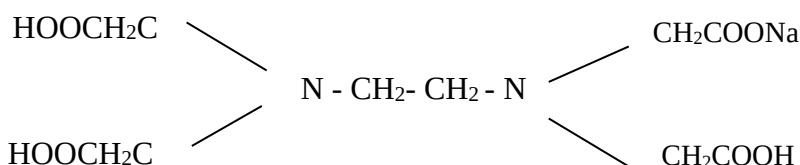
კომპლექსონ I – ნიტრილტრიმარმჟავა:



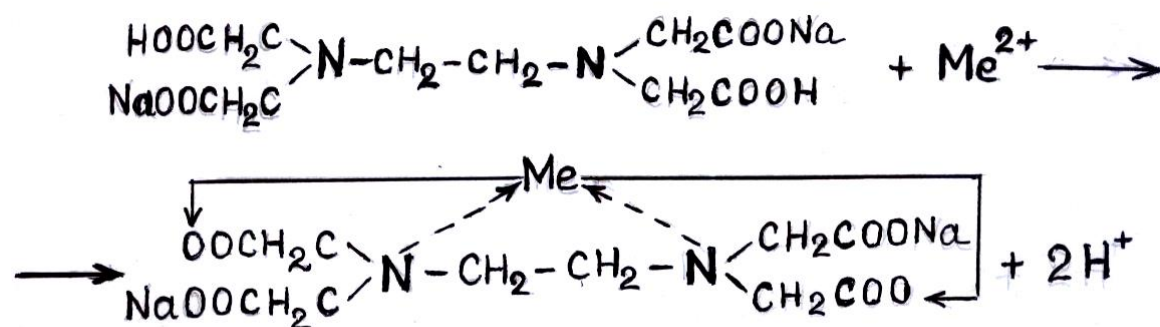
კომპლექსონ II – ეთილენდიამინტეტრაძმარმჟავა:



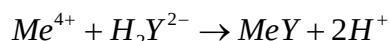
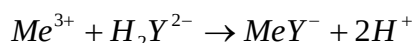
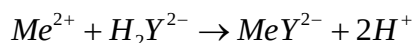
**კომპლექსონ III (ტრილონ B) – ეთილენდიამინტეტრაბარმუჟას
ორნატრიუმის მარილი (EDTA):**



სიმარტივისთვის, რეაქციის ტოლობებში ტრილონ B-ს აღნიშნავენ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. კომპლექსონთა მოლეკულებში არსებობს რამდენიმე ფუნქციონალური ჯგუფი, რომელთაც გააჩნიათ უნარი ერთდროულად შებოჭონ კომპლექსის ცენტრალური ატომი რამდენიმე კოორდინაციული ბმით. ტრილონ B მრავალ კათიონთან წარმოქმნის მდგრად და წყალში ხსნად შიგაკომპლექსურ მარილებს, რომლებიც წარმოიქმნებიან მეტალის მიერ კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომთა ჩანაცვლებით და კათიონის ურთიერთქმედებით ამინოჯგუფის აზოტის ატომებთან. **ტრილონ B-ს ურთიერთქმედება ორმუხტიან კათიონებთან შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:**



ასეთი კომპლექს-ნაერთები გამოირჩევიან მაღალი სიმტკიცით. ტრილონ B გამოიყენება მრავალი იონის განსასაზღვრელად, კერძოდ: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , CN^- , Cu^{2+} , PO_4^{3-} . სხვადასხვა ხარისხის მქონე მეტალთა გატიტვრისას ტრილონ B-ს ხსნარით მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



სადაც H_2Y^{2-} – არის ტრილონ B-ს ანიონი. მეტალის 1 გ-ეკვ. ბოჭავს ყოველთვის 1 გ-ეკვ. კომპლექსონს, მიუხედავად იმისა, თუ როგორია მეტალის დაჟანგულობის ხარისხი, ამიტომ კომპლექს-ნაერთების შედგენილობა მუდმივია 1 : 1.

კომპლექსონმეტრული გატიტვრა დაფუძნებულია იმაზე, რომ განსასაზღვრავი იონების შემცველ საანალიზო ხსნარზე თანდათანობით უმატებენ კომპლექსონის ტიტრიან ხსნარს. გატიტვრის პროცესში საკვლევი იონები იბოჭებიან კომპლექსში და ექვივალენტობის წერტილში ისინი თითქმის არ არსებობენ ხსნარში. იმისათვის, რომ კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია წავიდეს ბოლომდე, საჭიროა გამოყოფილი H^+ -ის იონების შებოჭვა, ამიტომ გატიტვრისას საანალიზო ხსნარს უმატებენ NH_4Cl -ისა და NH_4OH -ის ნარევს – ამიაკურ ბუფერს, რათა შენარჩუნებული იქნეს ხსნარის მუდმივი pH.

XV.2. ექვივალენტობის წერტილის და გატიტვრის საბოლოო წერტილის დადგენა კომპლექსონმეტრიაში

ექვივალენტობის წერტილის დადგენა კომპლექსონმეტრიაში ხდება რამდენიმე ხერხით:

- ა) რადგანაც საკვლევი კათიონის ურთიერთქმედებისას კომპლექსონთან ხდება კათიონთა ექვივალენტური რაოდენობის H^+ -იონების გამოყოფა, შესაძლებელია H^+ -იონთა განსაზღვრა ალკალიმეტრულად და ამის საფუძველზე მსჯელობა ხსნარში საკვლევი კათიონის რაოდენობაზე;
- ბ) კომპლექსონმეტრულ გატიტვრაში ექვივალენტობის წერტილის განსაზღვრა შეიძლება ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით (სპექტროფოტომეტრით, ამპერომეტრით, პოტენციომეტრით);
- გ) გატიტვრის საბოლოო წერტილს საზღვრავენ ხსნარში საკვლევი კათიონის გაქრობით, ე.წ. მეტალ-ინდიკატორების მეშვეობით. ეს ორგანული საღებავები წარმოქმნიან კათიონებთან შეფერილ კომპლექს-ნაერთებს, რომლებიც ნაკლებ მდგრადებია, ვიდრე იმავე კათიონთა კომპლექსები ტრილონ **Б**-სთან. ამიტომ ხსნარის გატიტვრისას ტრილონ **Б**-ს მეშვეობით ხდება მეტალის იონის შებოჭვა კომპლექსონით და გამოიყოფა თავისუფალი ინდიკატორი, რომელსაც გააჩნია სხვა შეფერილობა (ლურჯი), ვიდრე მეტალის კომპლექსს ინდიკატორთან (წითელი).

XV.3. კომპლექსონმეტრული გატიტვრის პირობები

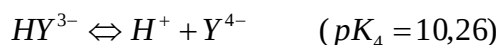
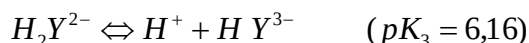
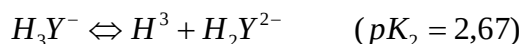
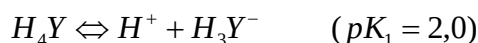
კომპლექსონმეტრული გატიტვრის ძირითადი პირობები შემდეგია:

1) რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს ისეთნაირად, რომ ექვივალენტობის წერტილში განსასაზღვრავი კათიონები პრაქტიკულად შებოჭილი უნდა იყოს კომპლექსში. ასეთი კომპლექსების არამდგრადობის კონსტანტა უნდა იყოს ძალზე უმნიშვნელო. ამ დროს განსასაზღვრავი კათიონები უნდა წარმოქმნიდეს მეტალ-ინდიკატორთან უფრო ნაკლები მდგრადობის კომპლექსს, ვიდრე მათი კომპლექსებია კომპლექსონთან.

ძლიერ მჟავა ხსნარებში (რომელთა $pH < 3$) წარმოიქმნება ნაკლებ მდგრადი მჟავა კომპლექს-ნაერთები. მდგრადი კომპლექს-ნაერთების წარმოქმნას ხელს უწყობს ხსნარის pH -ის ამაღლება. თუმცა, ძლიერ ტუტე ხსნარებში ($pH > 10$) აღინიშნება ოქსიკომპლექსური ნაერთებისა და საკვლევი კათიონების ჰიდროქსიდების ნალექების წარმოქმნა;

2) უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ კომპლექსის წარმოქმნისას, გამოთავისუფლება H^+ - იონები და ხსნარის pH ქვეითდება. ამიტომ გასატიტრი ხსნარები დაცული უნდა იყოს ბუფერული ნარევის მოქმედებით, რადგანაც pH -ის დაქვეითება ხელს შეუშლის კომპლექს-ნაერთების წარმოქმნას. ამრიგად, pH -ის მოცემულ დონეზე შესანარჩუნებლად, გატიტვრა უნდა წარმოებდეს ბუფერული ხსნარების გარემოში, რომლებიც პასუხობენ pH -ის გარკვეულ მნიშვნელობას.

Y^{4-} -ის თავისუფალი ანიონების კონცენტრაცია კომპლექსონ-**II** –ში უმნიშვნელოა:



ჯამური დისოციაციის კონსტანტა $K_{\text{საერთო}} = 10^{-21,09}$, რაც შეესაბამება $pK = 21,09$. ეს მონაცემები მეტყველებენ იმაზე, რომ HY^{3-} წარმოადგენს სუსტ მჟავას და ამიტომ H_4Y -ის ხსნარში Y^{4-} -ის კონცენტრაცია ძალზე მცირეა.

შესაძლებელია $[Y^{4-}]$ -ის გამოთვლა, თუ გამოვიყენებთ მმკ-ს:

$$\frac{[H^+]^4 \cdot [Y^{4-}]}{[H_4Y]} = K_{H_4Y} \quad [Y^{4-}] = \frac{K_{H_4Y} \cdot [H_4Y]}{[H^+]^{4+}}$$

ეს განტოლება უჩვენებს, რომ $[Y^{4-}]$ ძლიერაა დამოკიდებული H^+ -იონების კონცენტრაციაზე: $[H^+]$ -ის ზრდით მცირდება $[Y^{4-}]$.

მაგ: თუ გვაქვს კომპლექსონ-II -ის 0,1 N ხსნარი, მაშინ მისი Y^{4-} თავისუფალი იონების კონცენტრაცია 0,1 N HCl -ის ხსნარში (რომლის $pH = 1$) იქნება:

$$[Y^{4-}] = \frac{10^{-21,09} \cdot 10^{-1}}{(10^{-1})^4} = 10^{-18,09} \text{ გ-იონი/ლ}$$

ხოლოდ ის კათიონები – $Fe^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}$, რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად კომპლექსებს კომპლექსონთან, იტიტრებიან მჟავა არეში, ხოლო კათიონები, რომლებიც წარმოქმნიან უფრო სუსტ კომპლექსებს კომპლექსონთან, არ იტიტრებიან მჟავა არეში და არ უშლიან იმ კათიონთა გატიტვრას ხელს, რომლებიც ისაზღვრებიან მჟავა ხსნარში.

ამიტომაც კათიონთა უმეტესობა იტიტრება ამიაკურ-ბუფერულ გარემოში ($NH_4OH + NH_4Cl$), როცა $pH = 8-9$. ჰიდროქსიდების ნალექების წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად და ცალკეულ კათიონთა შენიღბვის მიზნით, ბუფერულ ხსნარებთან ერთად, უმატებენ დამხმარე კომპლექსწარმომქმნელ ნაერთებს, მაგ: Mn^{2+} -ის და Pb^{2+} -ისათვის – ტარტრატებს ან ციტრატებს; Be^{2+} -ის, Al^{3+} -ის, Ti^{4+} -ისათვის – ნატრიუმის ფტორიდს; Zn^{2+} -ის, Cu^{2+} -ის, Cd^{2+} -ისათვის – კალიუმის ციანიდს.

XV.4. კომპლექსონმეტრული გატიტვრის ინდიკატორები

კომპლექსონმეტრულ გატიტვრებში ინდიკატორებად გამოყენებულია *მეტალოქრომული ინდიკატორები*, რომლებიც წარმოქმნიან მეტალ-იონებთან შედებილ კომპლექსურ ნაერთებს. ამასთან, კომპლექსის ფერი განსხვავდება ინდიკატორის თავისუფალი ფორმის ფერისაგან. ყველაზე ხშირად გამოიყენება: მჟავა ქრომ-შავი სპეციალური (ეროქრომ შავი T ანუ ქრომოგენ შავი); მჟავა ქრომ მუქი-ლურჯი; მურექსიდი; პიროქატექინური იისფერი.

მჟავა ქრომოგენ შავი, ანუ ეროქრომ შავი T – ორგანული საღებავია, მისი ემპირული ფორმულაა $C_{20}H_{13}O_7N_3S$ (ნახ. 6). ამ საღებავის ანიონს $HInd^{2-}$ ტუტე არეში გააჩნია ლურჯი შეფერვა.


$$Me^{2+} + HInd^{2-} \rightleftharpoons MeInd^{-} + H^{+}$$

ლურჯი
ღვინისფრად წითელი

$$MeInd^{-} + [H_2Tr]^{2-} \rightarrow [MeTr]^{2-} + HInd^{2-} + H^{+}$$

ღვინისფრად უფერული უფერული ლურჯი
 წითელი

$$Me^{2+} + Ind^{-} \rightleftharpoons MeInd^{+}$$

მოლურჯო-წითელი
იისფერი

$$MeInd^+ + [H_2Tr]^{2-} \rightarrow [MeTr]^{2-} + Ind^- + 2H^+$$

წითელი უფერული უფერული მოლურჯო-
იისფერი



მურექსიდი ნეიტრალურ არეში შეფერილია მოწითალო-იისფრად, ხოლო სუსტ ტუტე არეში – იისფრად. იგი წარმოქმნის Ni^{2+} -თან – ყვითელ, Cu^{2+} -თან – მოყვითალო-ნარინჯისფერს, Ca^{2+} -თან – წითელ კომპლექსებს.

გამოიყენება: 0,01 M, 0,05 M, 0,1 M ტრილონ **Б**;
 0,1 N და 0,01 N MgSO_4 ;
 0,1 N და 0,01 N ZnSO_4

ტრილონ **Б**-ს ტიტრს ადგენენ ან მისი წონაკის სიდიდის მიხედვით, ან სტანდარტების მიხედვით, რომლებსაც წარმოადგენენ მეტალური თუთია ან CaCO_3 . მათ ზუსტ წონაკებს ხსნიან განზავებულ H_2SO_4 -ში და მიჰყავთ წყლით 1000 მლ-მდე. სტანდარტული ხსნარის გარკვეულ მოცულობას (20-25 მლ) ტიტრავენ ტრილონ **Б**-ს ხსნარით ქრომოგენ შავის მონაწილეობით და გამოითვლიან ტიტრს.

ZnSO_4 -ის ხსნარს ამზადებენ მეტალური თუთიის ზუსტი წონაკიდან, ან ZnSO_4 -დან. თუ ხსნარი დამზადებულია ZnSO_4 -დან, მაშინ ხსნარის ტიტრს ადგენენ ტრილონ **Б**-ს მიხედვით. MgSO_4 -ის ხსნარს ამზადებენ ფიქსონალიდან ან კრისტალური MgSO_4 -დან. თუ ხსნარს ამზადებენ კრისტალური MgSO_4 -დან, მაშინ მის ტიტრს ადგენენ ტრილონ **Б**-ს ხსნარის მიხედვით.

XV.5. კომპლექსონმეტრული გატიტრის მეთოდები

კომპლექსონმეტრიაში გამოიყენება გატიტრის 4 მეთოდი:

- 1) პირდაპირი გატიტრა; 2) უკუგატიტრა;
- 3) ალკალიმეტრული გატიტრა; 4) შემცვლელის გატიტრა.

1. პირდაპირი გატიტრა – მას იყენებენ იმ შემთხვევაში, როცა ცნობილია ინდიკატორის შეფერვის მკაფიო გადასვლა (ცვლილება) საბოლოო (ექვივალენტობის) წერტილში. მაგალითად, Mg^{2+} -ის, Ba^{2+} -ის, Sr^{2+} -ის, Ca^{2+} -ის, Zn^{2+} -ის კათიონები შეიძლება განისაზღვრონ ტრილონ **Б**-თი გატიტრით, ინდიკატორ მურექსიდის მონაწილეობით. ამისათვის საანალიზო ხსნარს განაზავებენ ნიშანზაზამდე დისტილირებული წყლით, შეანჯღრევენ და გატიტრას ახდენენ ტუტე არეშე ($\text{pH} = 10$), ამიაკური ბუფერის გამოყენებით.

პირდაპირი გატიტრის პროცესში, განსასაზღვრავი კათიონის კონცენტრაცია თავდაპირველად ეცემა, ექვივალენტობის წერტილთან მიახლოებისას კი მკვეთრად ეცემა. ეს მომენტი შეინიშნება შეყვანილი ინდიკატორის ფერის შეცვლით.

2. უკუგატიტრა – ამ მეთოდს იყენებენ შემდეგ შემთხვევებში:

- ა) როცა განსასაზღვრავი კათიონისათვის უცნობია ინდიკატორი, რომელსაც გააჩნია შეფერვის მკვეთრი გადასვლა ექვივალენტობის წერტილში;
- ბ) როცა ბუფერულ ხსნარში კათიონები წარმოქმნიან ნალექებს;
- გ) როცა კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია მიმდინარეობს ნელა;
- დ) როცა ისაზღვრება წყალში უხნად ნალექებში არსებული კათიონები
 (მაგ: $\text{Ca}^{2+} - \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ -ში; $\text{Mg}^{2+} - \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$ -ში; $\text{Pb}^{2+} - \text{PbSO}_4 \downarrow$ -ში და ა.შ.);

ე) როცა ჰიდროლიზის შედეგად საკვლევი კათიონის განსაზღვრა ვერ ხერხდება საანალიზო ხსნარში, გატიტვრისათვის საჭირო **pH**-ის პირობებში. უკუგატიტვრისას კომპლექსონის სიჭარბე იტიტრება **Mg**-ის, **Zn**-ის ან სხვა მარილების ხსნარებით. საანალიზო ხსნარს უმატებენ ტრილონ **Б**-ს სტანდარტული ხსნარის ცნობილ რაოდენობას (სიჭარბეს). ხსნარს აცხელებენ, კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის დასასრულებლად და გაცივების შემდეგ, ტრილონ **Б**-ს ჭარბ რაოდენობას ტიტრავენ მაგნიუმის მარილის ხსნარით. ექვივალენტობის წერტილის დადგენას ახდენენ **Mg²⁺**-ის იონების მეტალ-ინდიკატორით.

3. **ალკალიმეტრული გატიტვრა** – გამოიყენება იმ შემთხვევაში, როცა ტრილონ **Б**-ს ურთიერთქმედებისას ამა თუ იმ კათიონთან, გამოიყოფა **H⁺**-იონების ექვივალენტური რაოდენობა: $Me^{2+} + [H_2Tr]^{2-} \rightarrow [MeTr]^{2-} + 2H^+$ (Tr – ტრილონ **Б**)
ამ დროს წარმოქმნილი **H⁺**-იონების ექვივალენტურ რაოდენობას საზღვრავენ ტუტით გატიტვრის შედეგად, ფენოლფტალეინის მონაწილეობით (ანუ ჩვეულებრივი ალკალიმეტრული მეთოდით, მჟავურ-ფუძური ინდიკატორის მონაწილეობით).

4. **შემცვლელის გატიტვრა** – დაფუძნებულია იმაზე, რომ **Mg²⁺**-იონები იძლევიან კომპლექსონთან ნაკლებად მდგრად კომპლექს-ნაერთს ($pK_{(კომპლექსონი+Mg^{2+})} = 8,7$), ვიდრე კათიონთა უმრავლესობა, ამიტომ თუ საკვლევი მეტალის კათიონს შევურევთ კომპლექსონ-III -ის მაგნიუმიან კომპლექსს, ამ დროს მიმდინარეობს გაცვლის რეაქცია:
 $Me^{2+} + Na_2[MgTr] \rightarrow Na_2[MeTr] + Mg^{2+}$, სადაც: **Me²⁺** –მეტალია, **Tr** –ტრილონ **Б**.

იმის გამო, რომ **Me²⁺**-იონები წარმოქმნიან ტრილონ **Б**-სთან უფრო მდგრად კომპლექ-ნაერთს (**pK > 8,7**), ვიდრე **Mg²⁺**-იონები, ამიტომ მოცემული რეაქციის წონასწორობა გადაინაცვლებს მარჯვნივ. გამოძევებულ **Mg²⁺**-იონებს ტიტრავენ ტრილონ **Б**-ს სტანდარტული ხსნარით, ქრომოგენ შავის (ინდიკატორი) მონაწილეობით და ამრიგად საზღვრავენ **Mg²⁺**-იონების რაოდენობას.

IV ნაწილი

თავი XVI. ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდები. ელექტროგრაფიკული და პოტენციომეტრული ანალიზი

XVI.1. ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდების არსი, კლასიფიკაცია

ინსტრუმენტულ ანალიზს მიეკუთვნება ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. ხსნარების ფიზიკური თვისებების ინტენსივობა – f პირდაპირპროპორციულია ამ ხსნარებში არსებული ნივთიერებების კონცენტრაციისა – C და ეს დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი ფორმულით $f = k \cdot C$, სადაც f – არის ხსნარის ფიზიკური თვისებების ინტენსივობა, k – არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, ხოლო C – ხსნარში ნივთიერების კონცენტრაცია. მაგ: რაც უფრო მეტია $CuSO_4$ -ის კონცენტრაცია ხსნარში, მით უფრო ინტენსიურად ანუ მუქადაა შეფერილი $CuSO_4$ -ის შემცველი ხსნარი.

ამ კანონზომიერებას ფართოდ იყენებენ ნივთიერებათა კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის, ანუ ისაზღვრება ხსნარის ფიზიკური თვისებების ინტენსივობა, რომელიც პირდაპირპროპორციულია ნივთიერების კონცენტრაციისა. ასეთ მეთოდებს ეწოდება სწორედ ფიზიკური მეთოდები. ფიზიკურ მეთოდს მიეკუთვნება მაგალითად სპექტრული ანალიზი, რომელიც დაფუძნებულია ქიმიური ელემენტის ატომთა უნარზე “აღზნებულ” მდგომარეობაში (მაგალითად, გახურებისას) გამოსხივონ გარკვეული სიგრძის ტალღის მონოქრომატული გამოსხივება, რომელიც საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ საკვლევ ნივთიერებაში ელემენტის არსებობა და მისი შემცველობაც. სპექტრული მეთოდით აღმოაჩინეს 1868 წელს მზეზე ელემენტი ჰელიუმი, რომელიც დედამიწაზე იპოვეს მხოლოდ 1895 წელს.

ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს იყენებენ მაშინ, თუ ნივთიერებას არ გააჩნია ინტენსიური ანალიზური თვისება. ამ დროს მასზე ატარებენ შესაბამის ქიმიურ რეაქციას, რომლის შედეგადაც ღებულობენ პროდუქტს და ამ პროდუქტს გააჩნია შემდეგი თვისებები: ფერი, ნალექის წარმოქმნის უნარი, ელექტროქიმიური აქტივობა. მაგალითად: Cu^{2+} -იონების რაოდენობითი განსაზღვრისათვის მასზე ატარებენ ქიმიურ რეაქციას ამიაკის ხსნართან, რომელთან ურთიერთქმედების საფუძველზე ღებულობენ სპილენძის ამიაკატს – $[Cu(NH_3)](OH)_2$. ამ ხსნარს გააჩნია ინტენსიურად ლურჯი ფერი და ამ ფერის ინტენსივობის მიხედვით საზღვრავენ ხსნარში Cu^{2+} -იონების რაოდენობას (კონცენტრაციას).

ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს მიეკუთვნება ინსტრუმენტული ანუ ფიზიკურ-ქიმიური გატიტრება: ამ დროს საზღვრავენ გასატიტრი ხსნარის ფიზიკურ თვისებას და ამის საფუძველზე აგებენ გატიტრის მრუდს, რომლის ორდინატთა ღერძზე დააქვთ გასატიტრი ხსნარის ფიზიკური თვისებების ცვლილება, ხოლო აბსცისთა ღერძზე – ტიტრანტის ანუ გამტიტრავი ხსნარის მოცულობა. გატიტრის დროს იცვლება საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია და ამავდროულად იცვლება ხსნარის ისეთი ფიზიკური თვისება, როგორცაა: ხსნარის ელექტროგამტარობა, ხსნარის ოპტიკური შთანთქმა და ა.შ. გატიტრის პროცესში წარმოიქმნება ექვივალენტობის წერტილი, როცა საკვლევი ნივთიერება მთლიანად უკავშირდება ტიტრანტს და ამ დროს გატიტრის მრუდზე წარმოიქმნება გარდატეხა. ექვივალენტობის წერტილის მიხედვით ადვილად შეიძლება გაირკვეს გატიტრაზე დახარჯული ტიტრანტის მოცულობა. პრაქტიკაში ყველაზე ხშირად გამოიყენება პოტენციომეტრული, კონდუქტომეტრული, ფოტომეტრული და ამპერომეტრული გატიტრები.

ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები სწრაფიცაა და ზუსტად შედეგებსაც იძლევიან, მაგრამ ითხოვენ სპეციალურ და ძვირადღირებულ აპარატურას. ამა, თუ იმ მეთოდის შერჩევა წარმოებს თვითონ საანალიზო ნივთიერების ბუნებიდან გამომდინარე და იმ ამოცანების გათვალისწინებით, რომელსაც მიზნად ისახავს ქიმიკოს-ანალიტიკოსი.

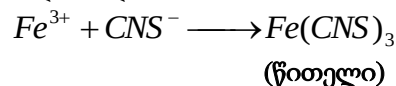
ანალიზის ინსტრუმენტალური მეთოდები იყოფა სამ ძირითად ჯგუფად:

1. ოპტიკური მეთოდი;
2. ელექტროქიმიური მეთოდი;
3. ქრომატოგრაფიული მეთოდი.

თავის მხრივ თითოეული ეს მეთოდი იყოფა რამდენიმე სახეობად, კერძოდ:

ოპტიკური მეთოდის სახეობებია: ა) კოლომეტრია; ბ) ფოტოკოლომეტრია; გ) ნეფელომეტრია; დ) ტურბიდიმეტრია; ე) სპექტროფოტომეტრია; ვ) ემისიური სპექტრალური ანალიზი; ზ) რეფრაქტომეტრია.

კოლორიმეტრული ანალიზი – დაფუძნებულია ორი ხსნარის ფერის შედარებაზე, რომელთაგან პირველი ხსნარი – არის სტანდარტული ხსნარი, რომელშიც წინასწარ ცნობილია საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაცია და რომელიც გადაჰყავთ შეფერილ მდგომარეობაში, ხოლო მეორე ხსნარი – არის საანალიზო ხსნარი, რომელშიც უცნობია საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაცია და ეს ხსნარიც გადაყვანილია შეფერილ მდგომარეობაში. საანალიზო ხსნარის ფერს ადარებენ სტანდარტული ხსნარის ფერს და ამის საფუძველზე მსჯელობენ საანალიზო ხსნარში საკვლევი კომპონენტის შემცველობაზე. მაგალითად: Fe^{3+} -იონების რაოდენობითი განსაზღვრისათვის, სტანდარტულ ხსნარს ამზადებენ შემდეგნაირად: იღებენ განსაზღვრული რაოდენობის საკვლევ კომპონენტს, გადაჰყავთ იგი ხსნად მდგომარეობაში და უმატებენ როდანიდ-იონების შემცველ რომელიმე ხსნარს, ამით სტანდარტულ ხსნარს მიეცემა სისხლისფერ-წითელი შეფერილობა, რადგანაც წარმოიქმნება Fe^{3+} -ის როდანიდი:



ანალოგიურად ამზადებენ საანალიზო ხსნარსაც, რომელშიც უცნობია Fe^{3+} -ის კონცენტრაცია და ამ ხსნარის ფერს ადარებენ სტანდარტული ხსნარის ფერს.

ფოტომეტრული ანალიზი (ფოტოკოლორიმეტრია)– დაფუძნებულია საანალიზო და სტანდარტულ ხსნარებში სხვადასხვანაირი ინტენსივობით გამავალი სინათლის სხივის გავლენით, ფოტოელემენტში წარმოქმნილი დენის ძალის ცვლილების გაზომვაზე. ეს დენის ძალა კი პირდაპირპროპორციულია საანალიზო ხსნარში საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაციისა. ამ ანალიზის ჩატარებისას გამოიყენება ხელსაწყო–ფოტოკოლორიმეტრი, მეთოდი გაცილებით ზუსტი და სწრაფია, ვიდრე კოლორიმეტრია.

ნეფელომეტრული ანალიზის დროს ზომავენ სინათლის სხივის ინტენსივობას, რომელიც გაიფანტება სუსპენზიურ ხსნარებში გავლის შედეგად. გაფანტული სხივის ინტენსივობა პირდაპირპროპორციულია სუსპენზიის ნაწილაკებში მყოფი საკვლევი ნივთიერების რაოდენობისა. ამ მეთოდით საზღვრავენ წყალში უხსნადი ნივთიერებების კონცენტრაციას, რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად სუსპენზიებს, მაგალითად: $AgCl$ -ის სუსპენზიურ ხსნარში საზღვრავენ Ag^{+} -იონების კონცენტრაციას, გაზომვებს ატარებენ სპეციალურ ნეფელომეტრებზე, რომლებიც კოლორიმეტრების ანალოგიური მოწყობილობისაა.

ტურბიდიმეტრული ანალიზი – ამ ანალიზის დროს საზღვრავენ სინათლის ნაკადის ინტენსივობას, რომელიც გაივლის კიუვეტაში მოთავსებულ სუსპენზიურ ხსნარში და სუსტდება, ერთის მხრივ სუსპენზიის მიერ მისი გაფანტვის, მეორეს მხრივ კი – შთანთქმის გამო. ამ სინათლის ნაკადის ინტენსივობა პირდაპირპროპორციულია სუსპენზიაში მყოფი

საკვლევი კომპონენტის კონცენტრაციისა რომელსაც საზღვრავენ დანაყოფიანი გრაფიკის საფუძველზე. გრაფიკს აგებენ სტანდარტული ხსნარების მეშვეობით.

სპექტროფოტომეტრული ანალიზი – დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარში გამავალი მონოქრომატული (ერთი ფერის) სხივის გატარებასა და ამ ხსნარის მიერ მისი შთანთქმის უნარზე. მონოქრომატული გამოსხივება შეიძლება მოხდეს სინათლის სპექტრის როგორც ხილულ, ასევე თვალისათვის უხილავ – ულტრაიისფერ და ინფრაწითელ უბნებში. ამ დროს იკვლევენ საანალიზო ხსნარის მიერ სინათლის სხივის შთანთქმის უნარის (D) დამოკიდებულებას ამ ხსნარის მიერ შთანთქმული სხივის ტალღის სიგრძეზე (λ) და ეს დამოკიდებულება გამოისახება გრაფიკით – შთანთქმის სპექტრით, რომლის აბსცისთა ღერძზე დააქვთ სინათლის ტალღის სიგრძეები – λ , ხოლო ორდინატთა ღერძზე – საანალიზო ხსნარის მიერ სინათლის სხივის შთანთქმის უნარი, ანუ ოპტიკური სიმკვრივე – D .

შთანთქმის სპექტრს გააჩნია ზოლები და თითოეული ზოლისათვის დამახასიათებელია სინათლის ტალღის მაქსიმალური სიგრძე – $\lambda_{\max}$, რომლის დროსაც მაქსიმალურია ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივეც – D , ესე იგი ამ წერტილში საანალიზო ხსნარის მიერ შთანთქმული სინათლის სხივის სიგრძე მაქსიმალურია. ეს მეთოდი ზუსტია და გამოირჩევა დიდი მგრძნობიარობით, რადგანაც სინათლის სხივს – სპექტრს გააჩნია ტალღის სიგრძის ფართო დიაპაზონი.

ემისიური სპექტრული ანალიზი – იგი დაფუძნებულია გარკვეული რაოდენობის საანალიზო სინჯის დაწვაზე გაზის ალში ან ელექტრულ რკალში. საკვლევი ნივთიერება ორთქლდება, მისი მოლეკულები დისოცირდება ატომებად, რომლებიც გახურებისას „აღიგზნებიან“, ამ დროს ეს ატომები გააქტიურებულია და იძლევიან გამოსხივებას. ყოველი ელემენტის ატომისათვის დამახასიათებელია მისი შესაბამისი ფერის გამოსხივება. სხივური ენერგიის რაოდენობა, რომელსაც გამოასხივებენ ატომები 1 წმ-ში, ტოლია ამ ატომების რიცხვისა 1 სმ³ საკვლევ ნივთიერებაში.

ემისიური სპექტრული ანალიზის ერთ-ერთი გავრცელებული სახეობაა – **ალური ფოტომეტრია**, რომლის დროსაც საანალიზო ხსნარი ჰაერის ნაკადის ან ჟანგბადის საშუალებით გადაჰყავთ აეროზოლის მდგომარეობაში და ასეთი სახით შეჰყავთ გაზის ალში. თუ საანალიზო ხსნარში იმყოფება ადვილად „აღგზნებადი“ ელემენტის ატომები, მაშინ გაზის ალი შეიფერება და გამოსხივებული ენერგიის ინტენსივობა დაფიქსირდება ფოტოელემენტზე, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება ფოტოდენი, ამ ფოტოდენს კი აღრიცხავს მგძნობიარე გალვანომეტრი.

რეფრაქტომეტრული ანალიზი – ამ მეთოდით ისაზღვრება ნივთიერების რაოდენობა ხსნარში ან ხსნარების ნარევეში. ეს ყველაზე მარტივი ინსტრუმენტული მეთოდია, რომლის დროსაც საჭიროა საანალიზო ნივთიერების ძალიან მცირე რაოდენობა და ანალიზიც სწრაფია. რეფრაქტომეტრული ანალიზი დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების ხსნარში ან ხსნარების ნარევეში გამავალი სინათლის სხივის გარდატეხის გაზომვაზე, რომლის ძირითადი ფიზიკური თვისებაა – გარდატეხის მაჩვენებელი. ყოველი ინდივიდუალური ნივთიერება ხასიათდება თავისი გარდატეხის მაჩვენებლით.

ელექტროქიმიური მეთოდები გამოიყენება ფერადი მეტალებისა და მათი შენადნობის რაოდენობითი განსაზღვრისათვის. ეს მეთოდი დაფუძნებულია იმ ელექტროქიმიური მოვლენების გაზომვაზე, რომლებიც წარმოიშობა საანალიზო ხსნარში, ან ხსნარში ჩაშვებული ელექტროდების ზედაპირზე.

ელექტროქიმიური მეთოდის სახეობებია:

ა) *ელექტროწონითი ანუ ელექტროგრაფიმეტრული ანალიზი* – ამ ანალიზს საფუძვლად უდევს საანალიზო ხსნარის ელექტროლიზის მოვლენა, ანუ ხსნარში გამავალი ელექტროდენის შედეგად ელექტროდებზე გამოყოფილი საკვლევი ნივთიერების წონითი განსაზღვრა. ამისთვის ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდს წონიან ელექტროლიზამდე და ელექტროლიზის შემდეგ, წონის სხვაობით იგებენ ელექტროდზე გამოყოფილი საკვლევი ნივთიერების წონას.

ელექტროწონით ანალიზში „რეაქტივის“ როლს ასრულებს ელექტროდენი. ამ დროს ელექტროდზე შეიძლება გამოიყოს არამარტო მეტალები, არამედ ზოგიერთი ოქსიდიც (მაგ: $PbO_2 \downarrow$) და უხსნადი ნივთიერებებიც კი (მაგ $AgCl \downarrow$).

ბ) *ელექტრომოცულობითი ანალიზი* – იგი დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარებზე რეაქტივის თანდათანობით დამატებაზე, რის შედეგადაც იცვლება საანალიზო ხსნარის ელექტრული თვისებები. ამის მიხედვით, ელექტრომოცულობითი მეთოდი თავის მხრივ იყოფა რამდენიმე სახეობად:

- თუ ექვივალენტობის წერტილში იცვლება საანალიზო ხსნარში ჩაშვებული ელექტროდის პოტენციალი, მაშინ ანალიზს ეწოდება *პოტენციომეტრული ანალიზი*;
- თუ ექვივალენტობის წერტილში იცვლება საანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობა – *კონდუქტომეტრული ანალიზი*;
- თუ საანალიზო ხსნარში ელექტროლიზის პროცესში იცვლება დენის ძალა, ძაბვის გადიდებით – *პოლაროგრაფიული ანალიზი*;
- თუ ანალიზი დაფუძნებულია იმ ელექტროდენის რაოდენობის განსაზღვრაზე, რომელიც იხარჯება ელექტროლიზის პროცესში ელექტროდულ რეაქციაზე – *კულონომეტრული ანალიზი* (ამ დროს ისაზღვრება არა მარტო უხსნადი, არამედ ხსნადი ნაერთების შემცველობაც).
- თუ გატიტვისას პროცესში, მუდმივი ძაბვის მიწოდების შემდეგ, ექვივალენტობის წერტილში იცვლება ზღვრული დიფუზიური დენი, მაშინ ანალიზს ეწოდება *ამპერომეტრული გატიტვრა*.

ქრომატოგრაფიული მეთოდი – მეთოდის დამაარსებელია რუსი ბიოქიმიკოსი – ცვეტი. “Chroma” – ბერძნული სიტყვაა და ქართულად “ფერს” ნიშნავს, “grapho” – “ვწერ”, ე.ი „ფერწერა“. ანალიზი მდგომარეობს შემდეგში:

ქრომატოგრაფიულ სვეტს, ანუ კალონკას წინასწარ დატენიან სპეციალური ადსორბენტით და სვეტში გაატარებენ საანალიზო ნარევს. ნარევის შემცველი კომპონენტები შერჩევით, ანუ სელექტიურად შთაინთქმებიან სორბენტის მიერ და დაილექებიან სხვადასხვა სიმაღლეზე, რის შედეგადაც მიიღება სხვადასხვა ფერად შეფერილი ზონები; თითოეული ფენის ფერისა და სიდიდის მიხედვით მსჯელობენ საკვლევ ნარევიში ამა თუ იმ კომპონენტის შემცველობაზე და რაოდენობაზე. თუ ნარევი უფერულია, მაშინ მას წინასწარ შეფერავენ სპეციალური ორგანული საღებავებით. მაგალითად, ამინომჟავები უფერული ნაერთებია, ამიტომ ამინომჟავების ნარევს წინასწარ შეფერავენ ნინჰიდრინით, რომელიც თითოეულ ამინომჟავასთან თავის შესაბამის ფერს წარმოქმნის. ქრომატოგრაფიულ სვეტზე გატარებისას ამინომჟავათა ნარევი დაიყოფა ცალკეულ ამინომჟავებად, რომელიც წარმოქმნიან შესაბამის ფერად ზონებს. *ქრომატოგრაფიული მეთოდის სახეობები:*

- ა) ადსორბციული ქრომატოგრაფია;
- ბ) იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია;
- გ) გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია;
- დ) დალექვითი ქრომატოგრაფია;

XVI.2. ელექტროგრაფიმეტრული ანალიზის თეორიული საფუძვლები

როგორც ცნობილია, ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდი დაფუძნებულია იმ ელექტროქიმიური მოვლენების გაზომვაზე, რომლებიც წარმოიშობა საანალიზო ხსნარებში უშუალოდ ელექტროდენის გატარებისას, ან კიდევ, რომლებიც წარმოიშობა საანალიზო ხსნარებში ჩაშვებული ორი ერთმანეთთან ურთიერთმოქმედი ელექტროდის ზედაპირზე. ამისდა მიხედვით, **ხსნარებში წარმოშობილი ელექტროქიმიური მოვლენები იყოფა სამ ტიპად:** ა) უშუალოდ ხსნარის წინააღმდეგ ელექტროდენის მიმართ; ბ) საანალიზო ხსნარებში ჩაშვებულ ელექტროდზე ელექტროდენის გავლის შემდეგ გარკვეული პოტენციალის წარმოქმნა; გ) საანალიზო ხსნარებში ჩაშვებულ ელექტროდებზე ელექტროქიმიური რეაქციის წარმოშობა იმის შემდეგ, როცა ამ ელექტროდებს გარედან მიეწოდება ანუ დაედება გარკვეული პოტენციალი.

ამ სამი ტიპიდან გამომდინარე ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდები იყოფა შემდეგ სახეობად:

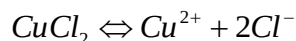
1. **ელექტროგრაფიმეტრული ანალიზი**, რომელიც დაფუძნებულია ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდებზე ელექტროლიზის შედეგად წარმოქმნილი რეაქციის პროდუქტების გრაფიმეტრულ ანუ წონით განსაზღვრაზე;
2. **ელექტრომოცულობითი ანალიზი**, რომელიც თავის მხრივ იყოფა:
 - ა) პოტენციომეტრულ ანალიზად;
 - ბ) კონდუქტომეტრულ ანალიზად;
 - გ) კულონომეტრულ ანალიზად;
 - დ) პოლაროგრაფიულ ანალიზად;
 - ე) ამპერომეტრულ გატიტვრად;

ელექტროგრაფიმეტრული ანალიზი – გამოიყენება ცალკეული მეტალების, მეტალთა ოქსიდებისა და ძნელადხსნადი მარილების რაოდენობითი ანუ წონითი განსაზღვრისათვის. ეს მეთოდი დაფუძნებულია ხსნარების ელექტროლიზის მოვლენაზე და ამ დროს საანალიზო ხსნარში მყოფი ელექტროდის ზედაპირზე გამოყოფილი ნივთიერების მასის, ანუ წონის მიხედვით მსჯელობენ ამ ნივთიერების შემცველობაზე ხსნარში. ამ მეთოდში გამოყენებულ **ელექტროდებს წაყენებული აქვთ შემდეგი მოთხოვნები:**

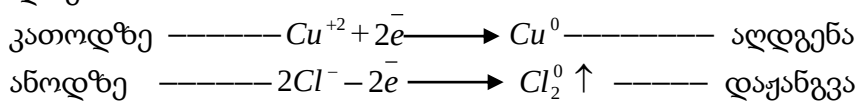
- ა) ელექტროლიზის დროს ელექტროდი არ უნდა შევიდეს რეაქციაში საანალიზო ხსნარში მყოფ ნივთიერებებთან;
- ბ) ხსნარის ელექტროლიზის დროს წარმოქმნილი ნალექი მყარად უნდა მიეკრას ელექტროდის ზედაპირს.

თუ ნებისმიერი ელექტროლიტის ხსნარში ჩავუშვებთ ელექტროდებს და ხსნარში გავატარებთ ელექტრულ დენს, ელექტროდებზე დაიწყება ჟანგვისა და აღდგენის პროცესების მიმდინარეობა. განვიხილოთ ეს მოვლენა CuCl_2 -ის მაგალითზე:

როგორც ცნობილია, ხსნარში CuCl_2 დისოცირებულია იონებად:



ხსნარში Cu^{+2} -იონები ელექტრული ველის მოქმედების შედეგად დაიწყებენ მოძრაობას კათოდისაკენ. აქ ისინი ურთიერთქმედებენ ელექტრონებთან, რომლებსაც კათოდი ღებულობს დენის წყაროდან და ამ ელექტრონების ზეგავლენით Cu^{+2} -იონები აღდგებიან კათოდზე:



ამრიგად, ელექტრული დენის გავლენით, კათოდზე და ანოდზე წარიმართება ჟანგვა-აღდგენითი რეაქცია, რის შედეგადაც Cu^{+2} -იონები აღდგება კათოდზე, Cl^- -იონები კი დაიჟანგება ანოდზე. **ჟანგვა-აღდგენით პროცესს, რომელიც მიმდინარეობს ელექტროდებზე,**

ხსნარში ან ნალღობში ელექტროლი დენის გატარების შედეგად, ეწოდება ელექტროლიზის პროცესი.

ელექტროდენის რაოდენობასა, რომელიც გატარებულია საანალიზო ხსნარში, და ჟანგვა-აღდგენის შედეგად ელექტროდზე წარმოქმნილ ნივთიერების რაოდენობას შორის არსებობს მკაცრი დამოკიდებულება, რომელიც განისაზღვრება ფარადეის კანონებით:

ფარადეის I კანონი – იგი ამყარებს დამოკიდებულებას ელექტროლიზის შედეგად გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობასა და საანალიზო ხსნარში გავლილი ელექტრობის რაოდენობას შორის და ეს დამოკიდებულება მდგომარეობს შემდეგში: ელექტროლიზის შედეგად ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა პირდაპირპროპორციულია საანალიზო ხსნარში გატარებული ელექტრობის რაოდენობისა. ეს კანონი წარმოადგენს თავად ელექტროლიზის პროცესის არსს ანუ საფუძველს.

ფარადეის II კანონი – იგი ამყარებს დამოკიდებულებას ელექტროლიზის შედეგად გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობას და ამ ნივთიერების ქიმიურ ექვივალენტს შორის და ეს დამოკიდებულება მდგომარეობს შემდეგში: ელექტრობის ერთი და იგივე რაოდენობა გამოყოფს ელექტროდებზე სხვადასხვა ნივთიერებათა იმ რაოდენობას, რომელიც პროპორციულია ამ ნივთიერებათა ქიმიური ექვივალენტისა.

მაგალითად: იმისათვის, რომ საანალიზო ხსნარიდან ელექტროდებზე გამოიყოს 1გ.ეკვ. Cu (31,8გ), 1გ.ეკვ. Ni (29,35გ), 1გ.ეკვ. Ag (107,9გ), 1გ.ეკვ. Mg (12,15გ), საჭიროა საანალიზო ხსნარში გაიაროს ერთი და იმავე რაოდენობის ელექტრობა.

ელექტრობის რაოდენობა, რომელიც განაპირობებს ელექტროდებზე 1 გ-ეკვ. ნივთიერების გამოყოფას, ტოლია $9,65 \times 10^4$ კულონისა (ანუ 96500). ელექტრობის ეს რაოდენობა ეწოდება ფარადეის რიცხვად და აღინიშნება – F ასოთი.

ფარადეის ორივე კანონი შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ფორმულით:

$$G = \frac{\vartheta \cdot Q}{F}, \quad \text{სადაც:}$$

G – არის გარდაქმნილი ნივთიერების მასა გრამებში;

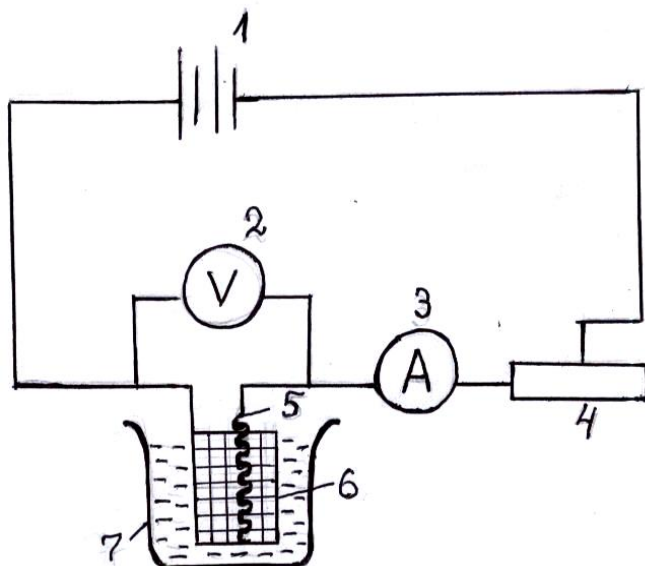
ϑ – არის გარდაქმნილი ნივთიერების გრამ-ექვივალენტი;

Q – არის ელექტრობის რაოდენობა კულონებში;

F – არის ფარადეის რიცხვი.

XVI.3. ელექტროგრავიმეტრული ანალიზის ჩატარების პრინციპული სქემა და პირობები

ელექტროწონითი ანალიზის მეთოდი ფართოდ გამოიყენება მეტალთა განსასაზღვრავად და იგი ტარდება ელექტროლიტებისა და მათი მარილების ხსნარების ელექტროლიზის საფუძველზე. ელექტროწონითი ანალიზის ჩასატარებლად გამოიყენება შემდეგი მოწყობილობა, რომლის სქემაც ნაჩვენებია მე-8 ნახაზზე.

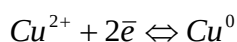


1. დენის წყარო
2. ვოლტმეტრი
3. ამპერმეტრი
4. რეოსტატი
5. ანოდი (პლატინის სპირალი)
6. კათოდი (პლატინის ბადე)
7. საანალიზო ხსნარიანი ჭურჭელი (ელექტრობუდე)

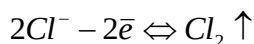
ნახ.8

მუდმივი დენის წყაროს როლს ასრულებს ბატარეა ან აკუმულატორი (1), რეოსტატის გავლით (4) ძაბვა მიეწოდება ელექტროდებს (5),(6). ელექტროდები დამზადებულია პლატინისაგან, რადგანაც იგი არ შედის კონტაქტში საანალიზო ხსნართან. კათოდად გამოიყენება პლატინის ბადე (6), ხოლო ანოდად გამოიყენება მსხვილი პლატინის სპირალი (5). სქემაში აგრეთვე ჩართულია ამპერმეტრი (3), რომელიც შესაძლებლობას იძლევა ვაკონტროლოთ დენის ძალა. სქემაში ჩართულია ვოლტმეტრიც (2), რომელიც აკონტროლებს ელექტროდებზე მიწოდებული ძაბვის მუდმივობას. საანალიზო ხსნარს ათავსებენ მინის ჭურჭელში (7), რომლებშიც ჩაუშვებენ ელექტროდებს (ელექტრობუდე).

ხსნარში ჩაშვებამდე პლატინის კათოდს წინასწარ რეცხავენ, აშრობენ და წონიან, ამის შემდეგ ელექტროდებს ჩაუშვებენ ხსნარში და მათზე მიაწოდებენ მეთოდიკის მიხედვით მითითებულ ძაბვას, რომელიც გამოიწვევს ხსნარის ელექტროლიზს. ელექტროლიზსაც ატარებენ მეთოდიკაში მითითებული დროის განმავლობაში. ამის შემდეგ ელექტროლიზს ასრულებენ, ელექტროდებს ამოიღებენ ხსნარიდან, ისევ ჩარეცხავენ კათოდს, ისევ აშრობენ და კვლავ წონიან. ელექტროლიზის პროცესში ელექტროდებზე გამოილექება დამლის პროდუქტები. მაგალითად, თუ ვატარებთ CuCl_2 -ის ხსნარის ელექტროლიზს, კათოდზე აღდგება მეტალური Cu :



ხოლო ანოდზე გამოილექება Cl_2 – გაზის სახით:



თითველ წყვილს: $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ და $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^0$ გააჩნია თავისი ჟანგვა-აღდგენითი

პოტენციალი, ამიტომ წრედში წარმოიქმნება პოტენციალთა სხვაობა, რომელიც იქნება იმ ძაბვის საწინააღმდეგო, რომელი ძაბვაც მიეწოდება ელექტროდებს დენის წყაროდან. ამ მოვლენას, რომელსაც იწვევს **პოლარიზაცია**, იყენებენ პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს. პოლარიზაცია იწვევს იმის აუცილებლობას, რომ ელექტროდებს მიეწოდოს დამატებითი ძაბვა, სხვაგვარად ელექტროლიზის პროცესი არ გაგძელდება.

ელექტროწონითი ანალიზის დროს აუცილებელია დაცული იქნას შემდეგი პირობები:

- 1) კათოდზე მეტალი უნდა დაილექოს მკვრივი ფენის სახით, რომელიც არ განიცდის დაცვენას ან დაშლას კათოდის ჩარეცხვის, გაშრობის ან აწონის შემთხვევაში;
- 2) კათოდზე დალექილი ნალექის ფორმა დამოკიდებულია დენის სიმკვრივეზე: დენის მცირე სიმკვრივის დროს მეტალის დალექვა კათოდზე მიდის ძალიან ნელა და კათოდზე მიიღება ნალექის მკვრივი ფენა; დენის დიდი სიმკვრივის დროს კი ელექტროლიზის პროცესი მყისიერად იზრდება, მეტალი ვერ ასწრებს ერთბაშად დალექვას კათოდზე და ნალექი უფრო ფხვიერია. ამიტომ ელექტროლიზის დასაჩქარებლად იმ შემთხვევაში, როცა დენის სიმკვრივე მცირეა, ახდენენ საანალიზო ხსნარის გაცხელებას (60°C -მდე);
- 3) ანალიზის ზუსტად და უშეცდომოდ წარმართვისას საჭიროა თვალყურის დევნება, რათა ელექტროდებზე მიწოდებული ძაბვა იყოს მუდმივი;
- 4) დაცული უნდა იყოს მუდმივი ტემპერატურა;
- 5) დაცული უნდა იყოს ხსნარის მუდმივი pH ;
- 6) დაცული უნდა იყოს ელექტროლიზის პროცესის ხანგრძლივობა.

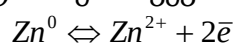
ნალექის წონა გამოიანგარიშება შემდეგნაირად: ელექტროლიზის შემდეგ მიღებულ კათოდის წონას გამოაკლებენ ელექტროლიზამდე არსებულ კათოდის წონას. მიღებული სხვაობა იქნება კათოდზე აღდგენილი მეტალის წონა (ჩვენს შემთხვევაში მეტალური სპილენძის წონა, რომელიც აღდგა კათოდზე).

XVI.4. პოტენციომეტრიის არსი. პოტენციომეტრიაში გამოყენებული ელექტროდების სახეები

პოტენციომეტრული ანალიზი დაფუძნებულია იმ ელექტროდული პოტენციალის გაზომვაზე, რომელიც წარმოიქმნება საანალიზო ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდზე და რომელიც იცვლება ხსნარის კონცენტრაციის შეცვლით.

განვიხილოთ შემდეგი მაგალითი: თუ რომელიმე მეტალის, მაგალითად თუთიის ფირფიტას ჩავუშვებთ წყალში, მაშინ ფირფიტის ზედაპირიდან მეტალის გარკვეული რაოდენობა გადავა ხსნარში. ეს პროცესი მიმდინარეობს წყლის მოლეკულების ზემოქმედებით, რომელიც იწვევს მეტალის იონთა მოხლეჩას ფირფიტის ზედაპირიდან. მეტალის იონთა ხსნარში გადასვლის შედეგად, მეტალური ფირფიტის ზედაპირი დაიზუზტება უარყოფითად იმ ელექტრონების ხარჯზე, რომლებიც დარჩება ფირფიტის ზედაპირზე. იონთა ხსნარში გადასვლის უნარი დამოკიდებულია მეტალის ბუნებაზე და სხვადასხვა მეტალისათვის სხვადასხვანაირია. თუ მეტალის ფირფიტა ჩაშვებულია არა წყალში, არამედ ნებისმიერ სხვა ხსნარში, რომელიც შეიცავს ამ მეტალის შემცველ მარილს, მაშინ ერთდროულად მიმდინარეობს ორი პროცესი:

- 1) მეტალის ფირფიტის ზედაპირიდან ხსნარში იონების გადასვლა;
- 2) საწინააღმდეგო პროცესი, ანუ მეტალის იონთა გადასვლა ხსნარიდან ფირფიტის ზედაპირზე. მაგალითად, თუთიის ფირფიტის შემთხვევაში იონური ტოლობა ასე ჩაიწერება:



ამ ორ პროცესს შორის სწრაფად დამყარდება წონასწორობა, რომელიც მოძრავი ანუ დინამიურია, ე.ი. დროის ერთეულში რამდენი იონიც გადავა ხსნარში მეტალის ფირფიტიდან, იმდენივე იონი გადავა დროის იმავე ერთეულში ხსნარიდან მეტალის ფირფიტის ზედაპირზე. მეტალის ფირფიტიდან ხსნარში იონთა გადასვლის გამო, მის ზედაპირზე წარმოიქმნება ელექტრონთა სიჭარბე და ზედაპირი დაიმუხტება უარყოფითად. ფირფიტის უარყოფითად დამუხტული ზედაპირი მიიზიდავს ხსნარში არსებული დადებითად დამუხტული იმავე მეტალის კათიონებს. კათიონები თავს მოიყრიან ფირფიტის ზედაპირთან და წარმოიქმნიან დადებით დამუხტულ ფენას.

ამრიგად, მეტალის ფირფიტისა და ხსნარის შეხების საზღვარზე წამოიქმნება **ორმაგი ელექტრული ფენა**. ერთი ფენა – არის უარყოფითად დამუხტული მეტალის ფირფიტის ზედაპირი, ხოლო მეორე ფენა კი – ფირფიტის ზედაპირთან თავმოყრილი კათიონების ფენა. **სწორედ ეს ორმაგი ელექტრული ფენა განაპირობებს ე.წ. ელექტროდის პოტენციალის წარმოქმნას**. ამ პოტენციალის სიდიდე და ნიშანი დამოკიდებულია ფირფიტასა და ხსნარს შორის იონმიმოცვლის მიმართულებასა და ინტენსიურობაზე. მაგრამ, რადგანაც მეტალის ფირფიტის თვისებები ძირითადად მუდმივია, ამიტომ პოტენციალის სიდიდე დამოკიდებულია ხსნარის თვისებებზე ანუ იმ ხსნარის კონცენტრაციაზე, რომელშიც ჩაშვებულია ელექტროდები. **იმ ელექტროდს, რომლის პოტენციალის მიხედვით მსჯელობენ საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციაზე, ეწოდება ინდიკატორული ელექტროდი**. უმრავლეს შემთხვევაში ასეთ ელექტროდად გამოიყენება მინის ელექტროდი. ე.ი. ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალი იცვლება ხსნარის კონცენტრაციის შეცვლით. იმისათვის, რომ განვსაზღვროთ ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალი, მას ადარებენ მეორე ელექტროდს, რომელსაც ეწოდება **შედარების ანუ სტანდარტული ელექტროდი**. ამ ელექტროდის პოტენციალი კი ხსნარის კონცენტრაციის შეცვლით არ უნდა შეიცვალოს. შედარების ელექტროდად ხშირად იყენებენ წყალბადის ან პლატინის ელექტროდებს, რომელთა პოტენციალი 0-ის ტოლია. როცა შედარების ელექტროდის პოტენციალი 0-ის ტოლია, მაშინ **გალვანური ელემენტის ელექტრომომძრავებელი ძალა (ე.მ.ძ.) ტოლია:**

$E_x = E_{ანდ.} - E_{შედ.} = E_{ანდ.} - 0 = E_{ანდ.}$ მაშასადამე ინდიკატორული და შედარების ელექტროდების პოტენციალთა სხვაობა წარმოადგენს იმ გალვანური ელემენტის ელექტრომომძრავებელ ძალას, რომელიც შედგება ორი ნახევარ ელემენტისაგან:

- 1) მეტალური ელექტროდი, რომელიც ჩაშვებულია საანალიზო ხსნარში (ინდიკატორული ელექტროდი);
- 2) შედარების ელექტროდი, რომელიც ჩაშვებულია სტანდარტულ ხსნარში.

შემდგომში, როცა საუბარი გვექნება ელექტროდის პოტენციალზე, მხედველობაში მივიღებთ სხვაობას ინდიკატორული და შედარების ელექტროდების პოტენციალებს შორის, ანუ ამ ელექტროდული წყვილის ე. მ. ძალას.

ელექტროდულ პოტენციალს, რომელიც წარმოიქმნება მეტალის ჩაშვებისას ამავე მეტალის შემცველი ერთი ნორმალობის მარილის ხსნარში 25°C-ზე, ეწოდება სტანდარტული პოტენციალი. თითოეულ მეტალს გააჩნია თავისი სტანდარტული პოტენციალი, რომელიც წარმოიქმნება იმ ქიმიური რეაქციის შედეგად, რომელიც წარმოიშობა მეტალის ჩაშვებისას მისივე მარილის ხსნარში (ცხრილი 12).

ყველა რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს ელექტროდებზე, წარმოადგენს ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებს. რაც უფრო უარყოფითია მეტალის სტანდარტული პოტენციალი, მით უფრო ადვილად გასცემს იგი ელექტრონებს და უფრო ადვილად იჟანგება. **წყალბადის სტანდარტული პოტენციალი ტოლია 0 ვოლტის**. ამიტომ ყველა ის მეტალი, რომელიც განლაგებულია წყალბადამდე სტანდარტული პოტენციალის ზრდის მიხედვით,

აღადგენენ წყალბადს მოლეკულურ წყალბადამდე, წყალბადის შემდეგ მოთავსებულები კი – ვერ აღადგენენ.

ცხრილი 12

**ზოგიერთი მეტალის სტანდარტული პოტენციალი
ნორმალურ წყალბადის ელექტროდთან შედარებით**

$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	-3,045
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K^0$	-2,924
$Ca^{+2} + e^- \rightleftharpoons Ca^0$	-2,866
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	-2,714
$Mg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,363
$Al^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al^0$	-1,663
$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0,763
$Fe^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0,440
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,799
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^0$	0
$Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,337
$Pt^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pt^0$	1,188

ერთი ცალკე აღებული ელექტროდის პოტენციალის აბსოლუტური მნიშვნელობის გაზომვა შეუძლებელია, ამიტომ პოტენციომეტრული ანალიზის ჩასატარებლად, ამ ელექტროდს მეტალური შემადგენელით აკავშირებენ მეორე შედარების ელექტროდთან და ზომავენ პოტენციალთა სხვაობას ინდიკატორულ და შედარების ელექტროდებს შორის ($E_{შედ.} = 0$). ინდიკატორული ელექტროდი ყოველთვის ჩაშვებულია საანალიზო ხსნარში, ხოლო შედარების ელექტროდი – სტანდარტულ ხსნარში.

როგორც აღვნიშნეთ, პოტენციომეტრიაში იყენებენ ორ სახის ელექტროდს:

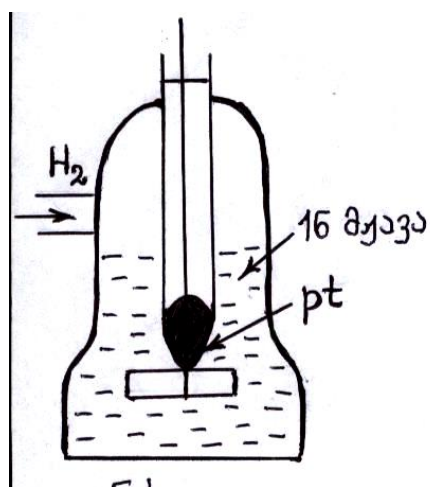
- 1) შედარების, ანუ სტანდარტული ელექტროდი;
- 2) ინდიკატორული ელექტროდი.

სტანდარტულ ანუ შედარების ელექტროდებს მიეკუთვნება:

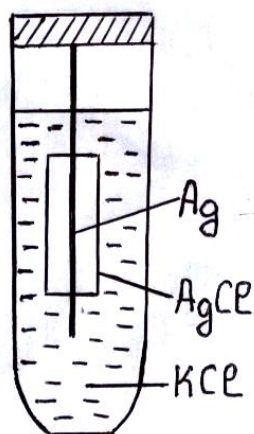
ა) **სტანდარტული წყალბადის ელექტროდი**, რომლის პოტენციალი 0 ვოლტის ტოლია. ის შედგება პლატინისაგან და თავი დაფარული აქვს პლატინის სიშავით. ელექტროდი ჩაშვებულია 1N მჟავას ხსნარში, ხოლო ელექტროდის ზედა ნაწილი იმყოფება წყალბადის არეში. წყალბადი კარგად იხსნება პლატინის სიშავეში (ნახ. 9);

ბ) **სტანდარტული ქლორვერცხლის ელექტროდი** – იგი შედგება ვერცხლის მავთულისაგან, რომელიც დაფარულია $AgCl$ -ის ფენით და ჩაშვებულია KCl -ის კონცენტრირებულ ხსნარში. ამ ელექტროდის პოტენციალი $E \approx 2,200$ ვოლტის, ხოლო ელექტროდის ელექტროქიმიური სისტემაა: $Ag/AgCl/KCl$ (ნახ. 10);

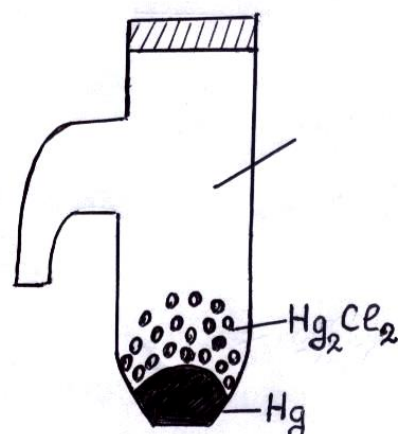
გ) **სტანდარტული კალომელის ელექტროდი** – რომელიც შედგება ვერცხლისწყლის ფენისაგან, რომელიც კონტაქტშია კალომელის ფენასთან – Hg_2Cl_2 და დაფარულია KCl -ის ხსნარით. კალომელის ელექტროდის პოტენციალი $E \approx 0,243$ ვოლტის, ხოლო მისი ელექტროქიმიური სისტემაა: $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (ნახ. 11).



ნახ.9.
სტანდარტული
წყალბადის
ელექტროდი



ნახ.10.
სტანდარტული
ქლორვერცხლის
ელექტროდი



ნახ.11.
სტანდარტული
კალომელის
ელექტროდი

ინდიკატორულ ელექტროდებს მიეკუთვნება:

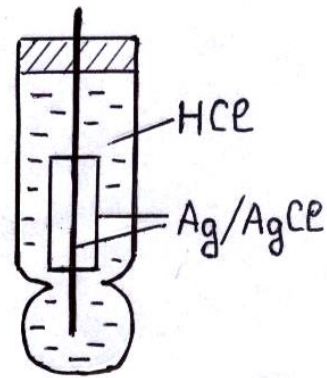
ა) **პლატინის ელექტროდები**, რომლებიც გამოიყენება პოტენციომეტრიასა და კონდუქტომეტრიაში;

ბ) **ინდიკატორული ვერცხლისწყლის წვეთოვანი ელექტროდი** – იგი წარმოადგენს კაპილარს, რომელიც შეერთებულია ვერცხლისწყლიან ბალონთან. ვერცხლისწყალი ბალონიდან ჩაედინება კაპილარში და მოწვეთავს მისგან, იგი გამოიყენება ვოლტამპერომეტრიაში (ნახ. 12);

გ) **ინდიკატორული მინის ელექტროდი** – იგი წარმოადგენს მინის მილს, რომელიც ბოლოვდება თხელკედლიანი მინის ბურთულით. მინის მილი ავსებულია $0,1 N HCl$ -ით, რომელშიც მოთავსებულია ქლორვერცხლიანი ელექტროდი. ამ ელექტროდის ჩაშვებისას საანალიზო ხსნარში წარმოიშობა პოტენციალთა სხვაობა, რადგანაც საანალიზო ხსნარში მყოფი წყალბად-იონების კონცენტრაცია განსხვავებულია მინის ელექტროდში არსებული $0,1 N HCl$ -ის კონცენტრაციისაგან. ამ სხვაობის შედეგად წარმოიშობა პოტენციალი, რომელიც პროპორციულია მინის ელექტროდის ზედაპირზე წყალბად-იონთა კონცენტრაციისა. მინის ელექტროდი გამოიყენება პოტენციომეტრიაში (ნახ.13).



ნახ.12.
ინდიკატორული
ვერცხლისწყლის წვეთოვანი
ელექტროდი



ნახ.13.
ინდიკატორული მინის
ელექტროდი

XVI.5. ელექტროდული პოტენციალის განსაზღვრა ნერნსტის განტოლებით.

პოტენციომეტრული გაზომვების სქემა

პოტენციომეტრიაში ელექტროდული პოტენციალის დამოკიდებულება ხსნარის კონცენტრაციაზე გამოისახება **ნერნსტის განტოლებით**:

$$E_x = E_o + \frac{0,058 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg C ,$$

სადაც: R – არის უნივერსალური გაზური კონსტანტა და იგი ტოლია 1,987 კალ/გრად.;

E_x – არის ელექტროდული პოტენციალი;

E_o – არის სტანდარტული პოტენციალი ვოლტებში;

T – აბსოლუტური ტემპერატურა კელვინის გრადუსებში და იგი ტოლია 298⁰ K;

n – მეტალის იონის დაჟანგულობის ხარისხი;

F – ფარადეის რიცხვი, რომელიც ტოლია 96500 კულონის;

C – არის მეტალის იონთა კონცენტრაცია ხსნარში, მოლი/ლ.

თუ მხედველობაში მივიღებთ ამ ფორმულაში შემავალ მუდმივ სიდიდეებს, მაშინ ნერნსტის განტოლება გამარტივდება: $E_x = E_o + \frac{0,058}{n} \cdot \lg C$

მაგალითად: თუ ვერცხლის მავთულს ჩავუშვებთ ვერცხლის შემცველ რომელიმე მარილის ხსნარში, მაშინ ამ შემთხვევაში ვერცხლის მავთული იქნება ელექტროდი, ხოლო მისი პოტენციალი, ნერნსტის განტოლების მიხედვით, ტოლი იქნება:

$$E_{Ag^+} = E_o + \frac{0,058}{1} \cdot \lg Ag^+$$

შემდეგ ვპოულობთ ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების (ანუ სტანდარტული პოტენციალების) ცხრილში შემდეგი სისტემის $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$ პოტენციალს, რომელიც ტოლია $E_o = 0,80$ ვოლტის, მაშინ $E_{Ag^+} = 0,80 + 0,058 \lg Ag^+$.

როგორც აღვნიშნეთ, ელექტროდული პოტენციალის განსაზღვრისას, იყენებენ ორი ელექტროდისაგან შემდგარ სისტემას: აქედან ერთი ელექტროდი წარმოადგენს ინდიკატორულს, რომელიც მგრძნობიარეა საანალიზო ხსნარში იონთა კონცენტრაციის მიმართ, ხოლო მეორე ელექტროდი – არის სტანდარტული, ანუ შედარების ელექტროდი, რომლის პოტენციალი მუდმივია და არ არის დამოკიდებული საანალიზო ხსნარის შედგენილობაზე. ამ ორი ელექტროდისაგან შემდგარი სისტემა, რომელიც ჩაშვებულია საანალიზო ხსნარში, წარმოადგენს გალვანურ ელემენტს. ორივე ელექტროდი ერთმანეთთან დაკავშირებულია მეტალური ხიდიტ, ინდიკატორული ელექტროდი იმყოფება საანალიზო ხსნარში, შედარების ელექტროდი იმყოფება სტანდარტულ ხსნარში.

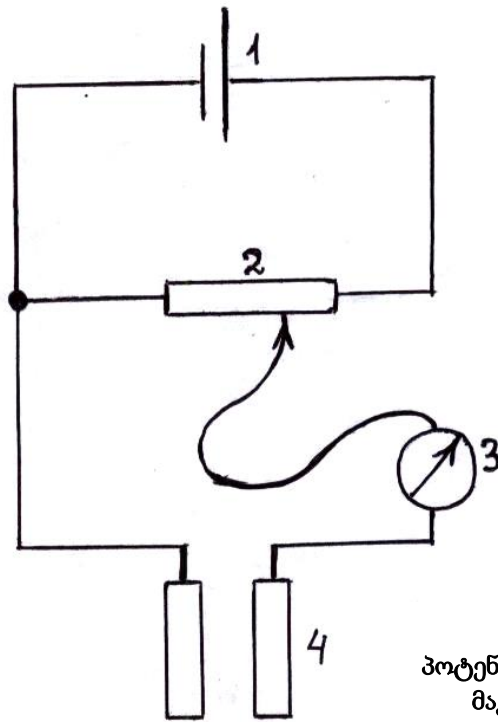
გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა ტოლია პოტენციალის, რომელიც წარმოადგენს საანალიზო ხსნარის შედგენილობის მახასიათებელს. ე.მ. ძალის გაზომვა ორ ელექტროდს შორის პოტენციალთა სხვაობით ძალზე რთული ამოცანაა, რადგანაც ძაბვის ჩვეულებრივი გამზომი ხელსაწყო – ვოლტმეტრი, ამ შემთხვევაში არ გამოდგება. ვოლტმეტრზე აუცილებლად მოხდება დენის ძალის დანაკარგი, რაც მოგვცემს გაზომვის ცდომილებას. ამიტომ ე.მ. ძალის გაზომვა წარმოებს სპეციალურ ხელსაწყოებზე, რომელთაც *პოტენციომეტრები* ეწოდება და ეს ხდება *მაკომპენსირებელი მეთოდით* (ნახ. 14), რომელიც შემდგომში მდგომარეობს:

ელექტროდებს შორის წარმოშობილი ე.მ. ძალის შემხვედრი მიმართულებით, რეოქორდის გავლით, წარმართავენ მუდმივი დენის წყაროს ე.მ. ძალას. მცოცავი კონტაქტის მეშვეობით საზღვრავენ პოტენციალთა სხვაობას ელექტროდებს შორის მანამ, სანამ არ მიიღწევა მათი სრული კომპენსაცია. კომპენსაციის მომენტში, როცა ელექტროდების ე.მ. ძალა გაუტოლდება მუდმივი დენი წყაროს ე.მ. ძალას, გალვანომეტრის ისარი უჩვენებს წრედში დენის არარსებობას, ანუ დადგება ნულოვან დანაყოფზე. ამ დროს რეოქორდის ჩვენებაც გადაიხრება. სწორედ რეოქორდის გადახრის მაჩვენებელი ტოლი იქნება ელექტროდული ძალისა.

ამ სქემაში გალვანომეტრი ჩართულია კომპენსაციის მომენტის დასადგენად, მაშინ როცა წრედში დენი არ არის. პოტენციომეტრულ სქემაში რთავენ აგრეთვე ნათურის გამაძლიერებელს, რომელიც აძლიერებს ელექტრულ წრედში წარმოქმნილ დაბალ დენს. გამაძლიერებლის მეშვეობით გალვანომეტრის ისარი ადვილად შეიძლება დავაბრუნოთ ნულოვან მდგომარეობაში.

ლაბორატორიაში პოტენციომეტრული გაზომვებისათვის იყენებენ ლაბორატორიულ pH -მეტრებს, რომელთა საშუალებით ატარებენ ორი სახის ანალიზს:

- 1) *პირდაპირი პოტენციომეტრია*, ანუ საანალიზო ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაციის განსაზღვრა;
- 2) *ირიბი პოტენციომეტრია*, ანუ პოტენციომეტრული გატიტვრა – ეს არის სხვადასხვა ნივთიერებების კონცენტრაციების განსაზღვრა პოტენციომეტრული გატიტვრის წესით.



ნახ.14.
პოტენციომეტრული გაზომვების
მაკომპენსირებელი სქემა

1. დენის წყარო
2. რეოქორდი
3. გალვანომეტრი
4. ელექტროდები

XVI.6. პირდაპირი პოტენციომეტრია. ლაბორატორიული pH-მეტრები. ხსნარების pH-ის განსაზღვრა pH-მეტრზე

პირდაპირი პოტენციომეტრია ნიშნავს საანალიზო ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაციის, ანუ ხსნარის pH-ის განსაზღვრას. პირდაპირ პოტენციომეტრიაში იყენებენ მინის ელექტროდებს, რომელთა ჩაშვებისას საანალიზო ხსნარში მიმდინარეობს იონთა მიმოცვლა ხსნარსა და ელექტროდის ზედაპირს შორის, კერძოდ: წყალბად-იონები ხსნარიდან გადადიან მინაში, ხოლო მინიდან – საანალიზო ხსნარში. იონთა მიმოცვლა მიმდინარეობს სხვადასხვა სისწრაფით, რის შედეგადაც მინის ელექტროდის ზედაპირზე წარმოიქმნება პოტენციალი და ეს პოტენციალი იქნება საანალიზო ხსნარის pH-ის, ანუ საანალიზო ხსნარში წყალბად-იონთა კონცენტრაციის ტოლი. ხსნარების pH-ის გასაზომად იყენებენ **ლაბორატორიულ pH-მეტრებს**, რომელიც შედგება ორი ნაწილისგან:

1) გალვანური ელემენტი – იგი შეიცავს ერთმანეთთან დაკავშირებულ ინდიკატორულ (მინის ელექტროდი) და შედარების (ქლორვერცხლიანი) ელექტროდებს. აქედან ინდიკატორული ელექტროდი ჩაშვებულია საანალიზო ხსნარში, ხოლო შედარების ელექტროდი – სტანდარტულ ხსნარში;

2) გამზომი ხელსაწყო – მასზე მოთავსებულია: H^+ -იონების და OH^- -იონების კონცენტრაციის სკალა; pH-ის სხვადასხვა ინტერვალები -1 – დან +19-ის ჩათვლით; ტემპერატურის ჩამრთველი; კორექტირების ჩამრთველები ბუფერული ხსნარების მიხედვით სკალის გასაწონასწორებლად. გამზომ ხელსაწყოზე მოთავსებულია ასევე pH-ის სკალა,

რომლის ისარი ზომავს pH -ის სხვადასხვა მნიშვნელობებს. თავდაპირველად pH -მეტრს ჩართავენ ელექტრულ ქსელში, დააყენებენ წყალბად-იონების და ჰიდროქსილ-იონების ინტერვალზე და ჩამრთველით დააყენებენ pH -ის უხეშ ინტერვალს -1 -დან $+19$ -მდე. წინასწარ გასუფთავებულ ელექტროდებს ჩაუშვებენ თავდაპირველად იმ ბუფერულ ხსნარში, რომლის pH ახლოსაა საანალიზო ხსნარის pH -თან და აწარმოებენ pH -ის სკალის კორექტირებას ანუ დაყენებას ბუფერული ხსნარის pH -ის მიმართ. იმის შემდეგ, როცა pH -მეტრის ისარი დაყენებულია ბუფერულ ხსნარის შესაბამისი pH -ის მნიშვნელობაზე, ელექტროდებს ამოიღებენ ბუფერული ხსნარიდან. ამ დროს pH -მეტრის ჩამრთველები გამორთულია, ჩარეცხავენ ელექტროდებს დისტილირებული წყლით, გაამშრალებენ ფილტრის ქაღალდით ან უბუსუსო ნაჭრით. შემდეგ ელექტროდებს ჩაუშვებენ საანალიზო ხსნარში, ისევ ჩართავენ pH -მეტრის ჩამრთველებს და ამ მომენტში pH -მეტრის ისარი უჩვენებს საანალიზო ხსნარის pH -ის მნიშვნელობას.

ინდიკატორული მინის ელექტროდი ძალზე მგრძნობიარეა და მას გააჩნია როგორც უპირატესობა, ასევე ნაკლიც, სხვა ელექტროდებთან შედარებით.

უპირატესობა მდგომარეობს შემდგომში: 1) მინის ელექტროდის მეშვეობით სწრაფად მყარდება პოტენციალი მის ზედაპირზე; 2) ეს პოტენციალი არ არის დამოკიდებული საანალიზო ხსნარში სხვადასხვა დამუხანგველის და აღმდგენელის არსებობაზე; 3) მინის ელექტროდები გაცილებით იაფფასიანია და უბრალოდ მზადდება.

ნაკლი მდგომარეობს შემდეგში: 1) მინის ელექტროდები ძალიან ფაქიზია; 2) ისინი მგრძნობიარე არიან ტუტე ხსნარისადმი, ამიტომ მათი საშუალებით შეიძლება მხოლოდ მჟავე ხსნარების pH -ის გაზომვა; 3) მესამე ძირითადი ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ მინის ელექტროდებს გააჩნიათ **ასიმეტრიის პოტენციალი** – ეს იმას ნიშნავს, რომ მინის ელექტროდების შიგნითა და გარეთა ზედაპირების თვისებები განსხვავებულია, ამიტომ განსხვავებული იქნება შიგნითა და გარეთა პოტენციალებიც.

ასიმეტრიის პოტენციალის შესამცირებლად, მინის ელექტროდს ერთ-ორი დღე-ღამის განმავლობაში აყოვნებენ $0,1\text{ N HCl}$ -ის ხსნარში, რის შედეგადაც მინის ბურთულის ზედაპირი ხდება უფრო მგრძნობიარე წყალბად-იონების მიმართ და ასიმეტრიის პოტენციალიც მცირდება, მაგრამ იგი საბოლოოდ მაინც არ ქრება.

იმისათვის, რომ გამოვრიცხოთ პოტენციომეტრული გაზომვების ცდომილება ასიმეტრიის პოტენციალთან დაკავშირებით, ელექტროდების პოტენციალებს თავდაპირველად ამოწმებენ ბუფერულ ხსნარების მიმართ და ამას ეწოდება **pH -ის სკალის კორექტირება ბუფერული ხსნარების მიხედვით.**

ბუფერული ხსნარების ნარევის განმასხვავებელი თვისება მდგომარეობს იმაში, რომ მათზე მცირე რაოდენობით კონცენტრირებული მჟავების ან ტუტეების დამატებისას, მათი pH პრაქტიკულად არ იცვლება, ამიტომ თუ ბუფერულ ხსნარს დავამატებთ ნებისმიერ სხვა ხსნარზე, მაშინ ამ სხვა ხსნარის pH პრაქტიკულად მუდმივი გახდება.

პოტენციომეტრიაში ყველაზე გავრცელებული ბუფერული ხსნარებია:

- 1) **ფტალური ბუფერული ნარევი** – რომელიც შედგება ფტალის მჟავასაგან – $C_6H_4(COOH)_2$, მისი pH $25^\circ C$ -ზე – $4,01$ -ია;
- 2) **აცეტატური ბუფერი** – რომელიც შედგება $0,1\text{ N}$ ძმარმჟავასა (CH_3COOH) და $0,1\text{ N}$ ნატრიუმის აცეტატისაგან (CH_3COONa). ამ ნარევის pH $25^\circ C$ -ზე – $4,64$ -ია;
- 3) **ფოსფატური ბუფერი** – რომელიც შედგება $0,025\text{ M}$ კალიუმის დიჰიდროფოსფატისაგან (KH_2PO_4) და $0,025\text{ M}$ Na -ის ჰიდროფოსფატისაგან (Na_2HPO_4), ამ ნარევის pH $25^\circ C$ -ზე ტოლია $6,855$ -ის;

4) *Na*-ის ტეტრაბორატი – 0,5 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – ნარევის *pH* 25°C – 9,18-ის ტოლია;

5) ამიაკური ბუფერი – 0,1 N NH_4OH + 0,1N NH_4Cl , *pH* 9,25, $t = 25^\circ\text{C}$.

pH-მეტრის სკალის კორექტირება ბუფერული ხსნარების მიხედვით ტარდება შემდეგნაირად: საანალიზო ჭიქაში ასხამენ ბუფერულ ხსნარს და ჩაუშვებენ მასში ინდიკატორულ და შედარების ელექტროდებს. გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება და იგი უნდა დავაყენოთ *pH*-ის იმ მნიშვნელობაზე, რომელიც გააჩნია ბუფერულ ხსნარს. ამ ოპერაციას იმეორებენ ორ-სამჯერ და რწმუნდებიან იმაში, რომ *pH*-მეტრის სკალა გაწონასწორებულია ბუფერული ხსნარის მიხედვით. ამის შემდეგ ელექტროდებს გამორთავენ, ჩარეცხავენ, გაამშრალევენ და ჩაუშვებენ საანალიზო ხსნარში. შემდეგ კვლავ ჩართავენ *pH*-მეტრს და მისი ისარი უჩვენებს საანალიზო ხსნარის *pH*-ს.

XVI.7. პოტენციომეტრული გატიტვრის არსი.

პოტენციომეტრული გატიტვრის ჩატარება დალექვის, ნეიტრალიზაციის და ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში

პოტენციომეტრული გატიტვრის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ პოულობენ ექვივალენტობის წერტილს და ეს წერტილი შეესაბამება საანალიზო ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდულ წყვილებს შორის წარმოქმნილი პოტენციალის მკვეთრ სხვაობას. როგორც აღვნიშნეთ, ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალი დამოკიდებულია საანალიზო ხსნარში საკვლევი იონების კონცენტრაციაზე, ამიტომ თუ გატიტვრა წარმოებს დალექვის, ნეიტრალიზაციის ან ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების პირობებში, მაშინ გატიტვრის მომენტში საკვლევი იონების კონცენტრაცია თანდათან შეიცვლება და ეს გამოიწვევს ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალის შეცვლასაც. ამ პოტენციალის მაქსიმალური შეცვლა მოხდება იმ მომენტში, როცა მთლიანად მოხდება პოტენციალის განმსაზღვრელი იონების შებოჭვა და ეს წერტილი ექვივალენტობის წერტილია.

ყველაზე ხშირად პოტენციომეტრული გატიტვრები გამოიყენება მოცულობითი ანალიზის შემდეგ რეაქციებში:

- 1) დალექვის რეაქციები;
- 2) ნეიტრალიზაციის რეაქციები;
- 3) ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები.

მოთხოვნები პოტენციომეტრული გატიტვრისადმი:

ა) რეაქციის ყველა ეს სახე უნდა მიმდინარეობდეს სწრაფად და ერთი მიმართულებით, ე.ი. ეს რეაქციები პრაქტიკულად შეუქცევადი უნდა იყოს;

ბ) ექვივალენტობის წერტილში უნდა მოხდეს ინდიკატორული ელექტროდის პოტენციალის შესამჩნევი ცვლილება, ანუ ნახტომი;

გ) საანალიზო ხსნარზე სტანდარტული ხსნარის ყოველი ახალი პორციის დამატების შემდეგ საჭიროა ინტენსიური მორევა, რადგანაც ელექტროდთან თავმოყრილი იონების კონცენტრაცია ტოლი გახდეს მთელ ხსნარში არსებულ იონების კონცენტრაციისა;

დ) გატიტვრის დროს, ხსნარის შედგენილობა იცვლება და საჭიროა გარკვეული დრო, რომ ამ ხსნარს ჩამოუყალიბდეს წონასწორობის ახალი ელექტროდული პოტენციალი. ამიტომ საანალიზო ხსნარზე სტანდარტული ხსნარის ყოველი ახალი პორციის დამატებისას, მორევასთან ერთად საჭიროა ცოტა ხნით დაყოვნება და მხოლოდ ამის შემდეგ შეიძლება საანალიზო ხსნარის ახალი ელექტროდული პოტენციალის გაზომვა.

გატიტვრის მონაცემები შეაქვთ ცხრილში, რომლის საფუძველზეც აგებენ პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდს.

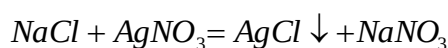
გატიტვრის მრუდი იგება შემდეგნაირად: აბსცისთა ღერძზე დაიტანება საანალიზო ხსნარზე დამატებული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა მილილიტრებით – V , ხოლო ორდინატთა ღერძზე – ე.მ. ძალა E მიკროვოლტებში ან ხსნარის pH და ეს გრაფიკი უჩვენებს საანალიზო ხსნარის ე.მ. ძალის დამოკიდებულებას სტანდარტული ხსნარის მოცულობაზე. გრაფიკზე მრუდის ნახტომი შეესაბამება **ექვივალენტობის წერტილს**, რომლიდანაც უშვებენ პერპენდიკულარს აბსცისთა ღერძზე და გადაკვეთის წერტილი შეესაბამება **გატიტვრის საბოლოო წერტილს**, ხოლო **საკვლევი კომპონენტის შემცველობას** ხსნარში საზღვრავენ ფორმულით:

$$P = \frac{V \cdot N \cdot \varepsilon \cdot V_0}{V_1 \cdot 1000} , \text{ სადაც:}$$

- P – არის საკვლევი კომპონენტის შემცველობა საანალიზო ხსნარში;
 V – არის გატიტვრის საბოლოო წერტილი;
 N – არის სტანდარტული ხსნარის ნორმალობა;
 ε – არის საკვლევი კომპონენტის გრამ-ექვივალენტური მასა;
 V_0 – არის საანალიზო ხსნარიანი ჭიქის მოცულობა, მლ-ში;
 V_1 – არის გასატიტრად აღებული საანალიზო ხსნარის მოცულობა მლ;
1000 – ლიტრიდან მილილიტრებში გადასაყვანი რიცხვი.

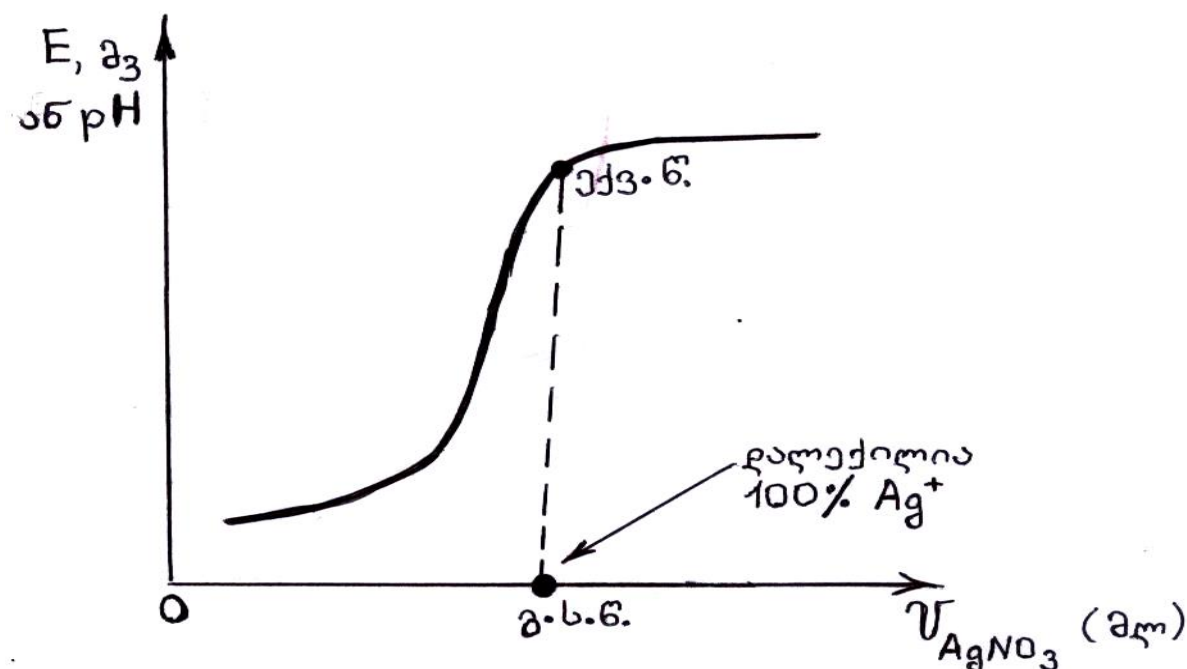
პოტენციომეტრული გატიტვრის ჩატარება დალექვის, ნეიტრალიზაციის და ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში

განვიხილოთ Ag^+ -იონების დალექვა პოტენციომეტრული გატიტვრის შედეგად Cl^- -იონებით. ამისათვის შეიძლება ჩავატაროთ $NaCl$ -ის ხსნარის გატიტვრა $AgNO_3$ -ის ხსნარით:



ამ გატიტვრის ჩასატარებლად, ინდიკატორული ელექტროდის როლი შეუძლია შეასრულოს ვერცხლის ელექტროდმა, რომელიც წარმოადგენს ვერცხლის ფირფიტას, ხოლო შედარების ელექტროდის როლი შეიძლება შეასრულოს კალომელის ელექ-

ტროდმა. გატიტვრის დასაწყისში საანალიზო ხსნარში ჭარბად იმყოფება Cl^- -იონები და სხვა იონებიც, რომლებიც არ აღძრავენ ელექტროდულ პოტენციალს. გატიტვრის პროცესში ხსნარში თანდათან წარმოიქმნება $AgCl \downarrow$ -ის მოლეკულები, რომელთა ხსნადობა ძალიან მცირეა და ამიტომ ისინი გამოილეკებიან. ამის შედეგად, ხსნარში დარჩება Ag^+ -ის იონების ძალიან მცირე რაოდენობა. გატიტვრის პროცესში Cl^- -იონების კონცენტრაცია საანალიზო ხსნარში თანდათან შემცირდება, ხოლო Ag^+ -იონების კონცენტრაცია გაიზდება. როცა Cl^- -ის ყველა იონი შეიბოჭება $AgNO_3$ -ით, მაშინ საანალიზო ხსნარში მკვეთრად გაიზდება Ag^+ -იონების კონცენტრაცია. სწორედ Ag^+ -იონები განაპირობებენ ელექტროდული პოტენციალის წარმოშობას. ამიტომ Ag^+ -იონების კონცენტრაციის გაზრდა ხსნარში გამოიწვევს პოტენციალის მკვეთრ ნახტომს, რაც მიუთითებს ექვივალენტობის წერტილზე. ეს წერტილი მოთავსებული იქნება პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდის მაქსიმუმში (ნახ. 15).

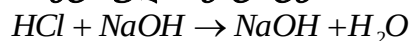


ნახ.15.

$NaCl$ -ის $AgNO_3$ - ით პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდი

პოტენციომეტრული გატიტვრის ჩასატარებლად ნეიტრალიზაციის რეაქციებში ინდიკატორული ელექტროდის როლს ასრულებს – მინის ელექტროდი, ხოლო შედარების, ანუ სტანდარტული ელექტროდის როლს – კალომელის ელექტროდი.

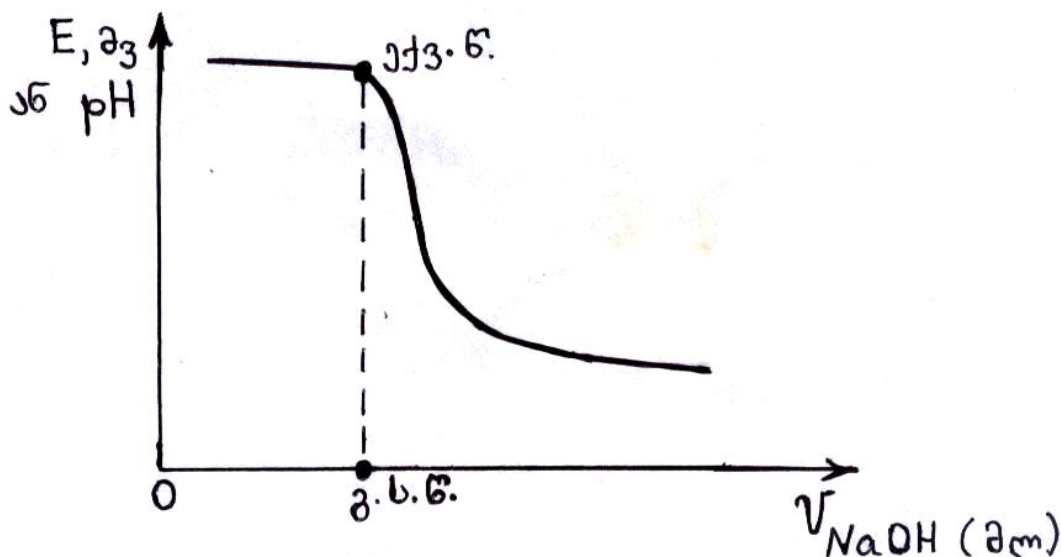
განვიხილოთ HCl -ის პოტენციომეტრული გატიტვრა $NaOH$ -ით:



თავდაპირველად გატიტვრის დასაწყისში, მარილმჟავაზე $NaOH$ -ის დამატებისას წყალბად-იონების კონცენტრაცია ხსნარში თანდათანობით შეიცვლება – შემცირდება. ამის

შესაბამისად, შემცირდება მინის ელექტროდის პოტენციალიც და ექვივალენტობის წერტილში წარმოიშობა პოტენციალის ნახტომი.

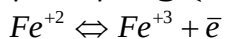
ნახტომის სიდიდე დამოკიდებული იქნება საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციაზე, კერძოდ: რაც მეტია საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია, მით მკვეთრი იქნება ექვივალენტობის წერტილში პოტენციალის ნახტომი. განსაკუთრებით მკვეთრი ნახტომია დამახასიათებელი ძლიერი მჟავების და ტუტეების გატიტვრის რეაქციებში (ნახ. 16). პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდის აგება აუცილებელია ექვივალენტობის წერტილის ზუსტი განსაზღვრისათვის და გატიტვრის საბოლოო წერტილის დასადგენად.



ნახ.16.

HCl-ის *NaOH* -ით პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდი

პლატინის ელექტროდის ჩაშვებისას Fe^{2+} და Fe^{3+} -იონების შემცველ საანალიზო ხსნარში, რომლებიც იმყოფებიან შემდეგ წონასწორულ მდგომარეობაში:



პლატინის ელექტროდებზე წარმოიქმნება პოტენციალი, რომელიც ტოლი იქნება Fe^{2+} და Fe^{3+} -იონების შეფარდებისა. ეს პოტენციალი გამოითვლება ფორმულით:

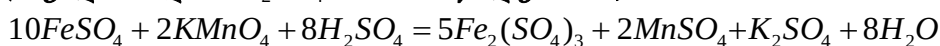
$$E_x = 0,77 + 0,058 \cdot \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}, \text{ სადაც:}$$

E_x – არის პლატინის პოტენციალი;

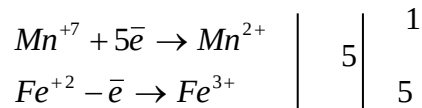
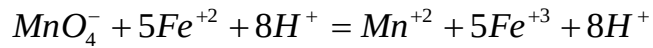
0,77 – არის E_0 , ანუ სტანდარტული ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი სისტემისა:



ამ დროს პლატინის ელექტროდზე პოტენციალის წარმოქმნა ხდება შემდეგნაირად: პლატინის ელექტროდი იღებს ელექტრონებს Fe^{2+} -იონებიდან და გასცემს ამ ელექტრონებს Fe^{3+} -იონებს. ამ მოვლენაზეა დაფუძნებული პლატინის ელექტროდის გამოყენება პოტენციომეტრული გატიტვრისას ისეთ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციაში, როგორიცაა რკინის კვიპაროსის $FeSO_4$ -ის პოტენციომეტრული გატიტვრა დამჟანგველის – $KMnO_4$ -ის ხსნარით, მჟავა გარემოში (მაგალითად, H_2SO_4 -ის მონაწილეობით):



ამ რეაქციის იონური ტოლობა კი შემდეგნაირად ჩაიწერება:

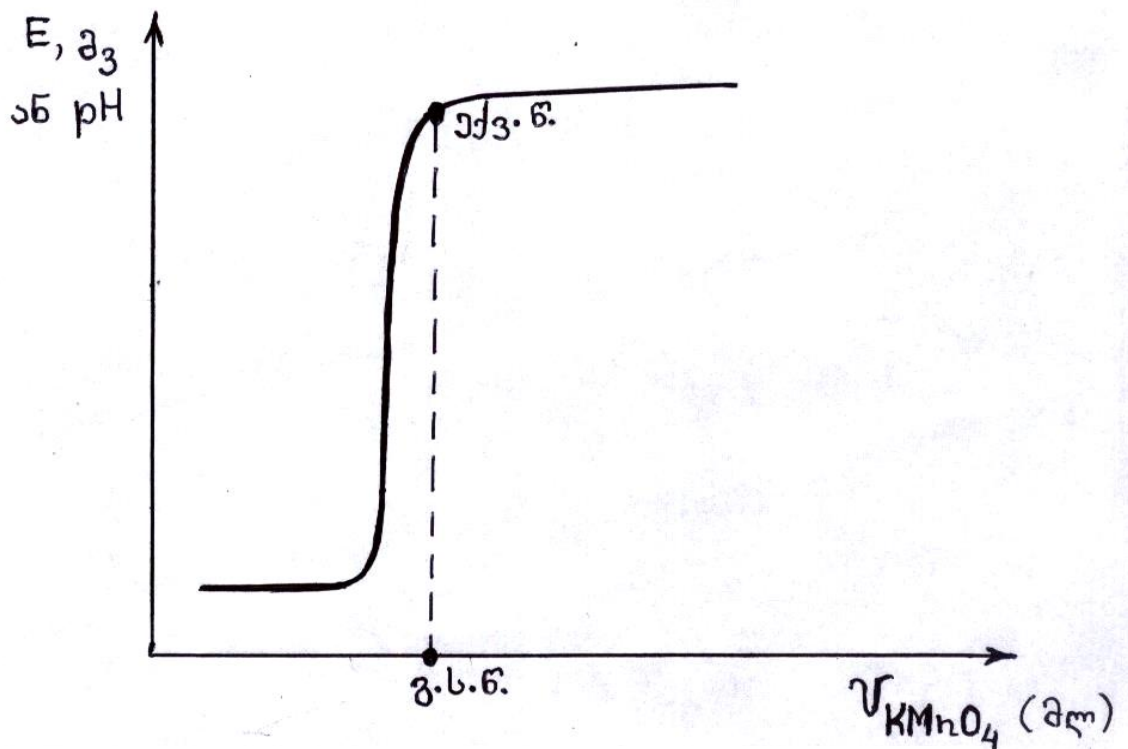


FeSO_4 -ის ხსნარზე KMnO_4 -ის მიმატებით, Fe^{+2} -ის იონების კონცენტრაცია თანდათანობით შემცირდება, ხოლო Fe^{+3} -ის იონების კი – გაიზრდება. ექვივალენტობის წერტილში მიღწევასას, მთელი რკინა დაიჟანგება და გადავა Fe^{+2} -დან Fe^{+3} -ის მდგომარეობაში, ხოლო მთელი მანგანუმი აღდგება, ანუ გადავა Mn^{+7} -იდან Mn^{+2} -ის მდგომარეობაში. ამის შემდეგ ხსნარზე KMnO_4 -ის ჭარბი რაოდენობით დამატება გამოიწვევს სისტემის $\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}$

ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის წარმოქმნას, ეს კი შესაბამისად გამოიწვევს ელექტროდის პოტენციალის მკვეთრ ნახტომს. პოტენციალის ნახტომი ექვივალენტობის წერტილში მით უფრო მკვეთრია, რაც უფრო მეტია ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების პოტენციალთა სხვაობა.

ამ კონკრეტულ შემთხვევაში, პოტენციალის ნახტომი იქნება მკვეთრი, რადგანაც სტანდარტული პოტენციალი სისტემისა: $\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}} = 0,77$ ვოლტის, ხოლო სტანდარტული

პოტენციალი სისტემისა: $\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}} = 1,51$ ვოლტის. პოტენციალის ნახტომი დამოკიდებულია აგრეთვე საანალიზო ხსნარის საწყის კონცენტრაციაზე, კერძოდ: რაც უფრო მეტია საანალიზო ხსნარის კონცენტრაცია, მით მეტია პოტენციალის ნახტომი ექვივალენტობის წერტილში (ნახ. 17).



ნახ.17.

FeSO_4 -ის KMnO_4 -ით პოტენციომეტრული გატიტვრის მრუდი

თავი XVII. კონდუქტომეტრია, პოლაროგრაფია, ამპერომეტრია

XVII.1. კონდუქტომეტრიის არსი. ხსნარების ელექტროგამტარობის განსაზღვრა

კონდუქტომეტრული ანალიზი დაფუძნებულია ელექტროლიტების წყლიანი ხსნარების ელექტროგამტარობის გაზომვაზე (მჟავების, ფუძეების, მარილების). ელექტროლიტთა ელექტროგამტარობა განსაზღვრული ტემპერატურის დროს ელექტროლიტის კონცენტრაციის პროპორციულია. ესე იგი, რაც მეტია ხსნარში ელექტროლიტის იონთა რიცხვი, მით მეტია ელექტრული დენის ძალა, რომელიც გაივლის ამ ხსნარში.

თუ ელექტროლიტის ხსნარიან ჭურჭელში მოვათავსებთ ორ ელექტროდს და მივუერთებთ მათ დენის წყაროს, მაშინ ხსნარში გაივლის ელექტრული დენი, რომლის ძალა – I გამოითვლება ომის კანონით $I = \frac{E}{R}$, სადაც: I – არის დენის ძალა; E – არის ძაბვა ელექტროდებზე; R – არის ხსნარის წინაღობა.

ელექტროგამტარობა – L კი არის წინაღობის საწინააღმდეგო სიდიდე, მაშასადამე $L = \frac{1}{R}$, სადაც L – არის ელექტროგამტარობა. რადგანაც წინაღობა იზომება ომებში, ამიტომ ელექტროგამტარობა გაიზომება ომის საპირისპირო ერთეულში, კერძოდ, **ომი⁻¹**.

ხსნარის ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია: 1) ხსნარის კონცენტრაციაზე; 2) გახსნილი ელექტროლიტის თვისებებზე; 3) ელექტროდების ზომებზე, ზედაპირებზე და ელექტროდებს შორის დაშორებაზე. მაგალითად, რაც მეტია ელექტროდების ზედაპირი და რაც უფრო ნაკლებია მათ შორის დაშორება, მით მეტია ელექტროგამტარობა, რომელსაც ზომავენ ამ ელექტროდების მეშვეობით.

იმისათვის, რომ მოახდინონ სხვადასხვა ელექტროდებით ჩატარებული გაზომვების შედარება, სარგებლობენ კუთრი ელექტროგამტარობის ცნებით. **კუთრი ელექტროგამტარობა – არის ხსნარის ელექტროგამტარობა, რომელიც იმყოფება 1 სმ² ფართობის მქონე და 1 სმ მანძილით ერთმანეთისაგან დაცილებულ ელექტროდებს შორის.** კუთრ ელექტროგამტარობას აღნიშნავენ χ (კაპა) სიმბოლოთი და იგი იზომება ომი⁻¹ · სმ⁻¹.

ხსნარის ელექტროგამტარობა, კუთრი ელექტროგამტარობის გათვალისწინებით, გამოითვლება ფორმულით: $L = \chi \cdot \frac{S}{d}$, სადაც: L – არის ხსნარის ელექტროგამტარობა, ომი⁻¹; χ – არის ხსნარის კუთრი ელექტროგამტარობა, ომი⁻¹ · სმ⁻¹; S – არის ელექტროდების ზედაპირი (სმ²), ხოლო d – არის ელექტროდებს შორის დაშორება (სმ).

ელექტროლიტთა ხსნარებში დენის გადამტანებად ითვლება იონები, რომლებადაც იშლება ელექტროლიტის მოლეკულები წყალხსნარებში დისოციაციისას. როცა ელექტროლიტის ხსნარში არ გადის ელექტრული დენი, მაშინ ამ ხსნარში იონები უწესრიგოდ მოძრაობენ. როცა ელექტროდებს მიეწოდება ძაბვა, მაშინ ხსნარში გაივლის ელექტრული დენი და წარმოიშობა ელექტრული ველი. ამ ველის ზემოქმედებით, იონები იწყებენ მოძრაობას ერთი მიმართულებით და გადააქვთ ელექტრული მუხტები. რაც უფრო მეტი იონი მონაწილეობს მუხტების გადაცემაში, მით მეტია დენის ძალა და ხსნარის ელექტროგამტარობა.

ელექტრულ ველში იონები მოძრაობენ სხვადასხვა სიჩქარით. ამიტომ ერთი და იგივე კონცენტრაციის მქონე სხვადასხვა ელექტროლიტების ხსნარებს გააჩნია სხვადასხვა ელექ-

ტროგამტარობა. იონის მოძრაობის სიჩქარე ხასიათდება განსაკუთრებული სიდიდით, რომელსაც ეწოდება *იონის მოძრაობის უნარი*. მე-13 ცხრილში მოყვანილია სხვადასხვა იონების მოძრაობის უნარიანობა.

ცხრილი 13

იონთა მოძრაობის უნარიანობა (18° C-ზე)

იონი	იონთა მოძრაობის უნარი
<u>H^+</u>	<u>319,8</u>
<u>OH^-</u>	<u>198,3</u>
$1/2 SO_4^{2-}$	80,0
I^-	78,8
Br^-	78,1
Cl^-	76,4
NH_4^+	73,6
K^+	73,5
NO_2^-	71,5
$1/2 CO_3^{2-}$	69,3
$1/2 Ba^{2+}$	63,6
Ag^+	61,9
$1/2 Ca^{2+}$	59,5
$1/2 Mg^{2+}$	53,1
Na^+	42,8
CH_3COO^-	40,9

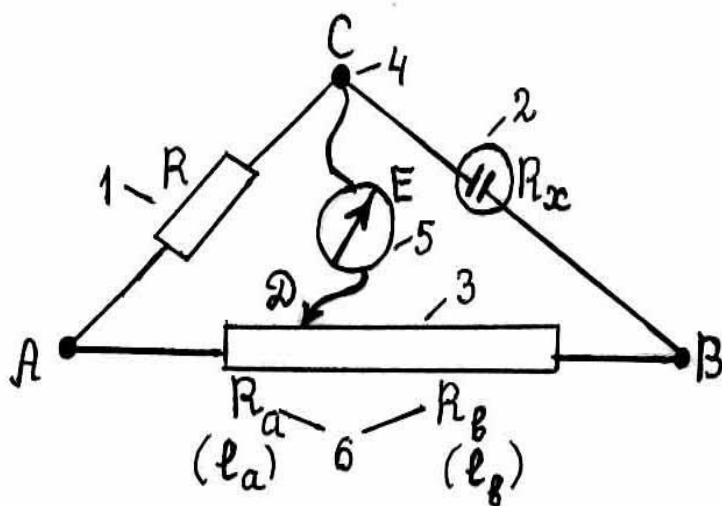
როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველაზე მაღალი მოძრაობის უნარით ხასიათდება წყალბადის იონი – H^+ , შემდეგ OH^- –ის, შემდეგ კი დანარჩენი იონები. ამიტომ, ამის შესაბამისად, ძლიერი მჟავების და ძლიერი ფუძეების ხსნარებს გააჩნიათ მაღალი კუთრი ელექტროგამტარობა.

ხსნარების ელექტროგამტარობის გასაზომად გამოიყენება *კოლრაუშის ხიდის სქემა (ნახ. 18)*, რომლის მიხედვითაც აგებულია *კონდუქტომეტრი*.

კოლრაუშის ხიდის სქემით ელექტროგამტარობა იზომება შემდეგნაირად: **A** და **B** წერტილებში ჩართავენ ცვალებად ელექტრულ დენს. ამ დროს კოლრაუშის ხიდის თითოეულ განშტოებაში წარმოიქმნება ელექტრული დენი და ამ დენის ძალა დამოკიდებული იქნება კოლრაუშის თითოეული გვერდის წინააღობაზე – AC და CB . ხიდის ზედა ტოტში (AC) იმყოფება ცნობილი, ანუ მუდმივი სიდიდის წინააღობა – R . მეორე ტოტში (CB) იმყოფება

ელექტრობუდე, ანუ საანალიზო ხსნარიანი ჭურჭელი $-R_x$. ხიდის ქვედა ტოტში (AB) იმყოფება რეოქორდი მცოცავი კონტაქტით (D). ზედა ტოტის შუა წერტილში $-C$ მიერთებულია ხიდის დიაგონალი, რომლის მეორე ბოლო მიმაგრებულია მცოცავ კონტაქტთან რეოქორდზე (D). საჭიროა განისაზღვროს წინაღობა $-R_x$. ამისათვის რეოქორდის მცოცავი კონტაქტის მეშვეობით, უნდა მივაღწიოთ დენის ძალის ისეთ განაწილებას კოლრაუმის ხიდის გვერდებში, რომ ხიდის დიაგონალში დენი პრაქტიკულად არ უნდა გადიოდეს. ამ მომენტში ნულ-გალვანომეტრი $-E$, რომელიც ჩართულია ხიდის დიაგონალში, აჩვენებს დენის არარსებობას და მისი ისარი დადგება ნულოვან მაჩვენებელზე. ამ მეთოდს ეწოდება **კომპენსაციის მეთოდი**, რომლის დროსაც შეფარდებები კოლრაუმის ხიდის ცალკეული გვერდის წინაღობებს შორის იქნება:

$$\frac{R_x}{R_a} = \frac{R}{R_b}, \text{ აქედან } R_x = R \cdot \frac{R_a}{R_b}$$



ნახ 18: კოლრაუმის ხიდი სქემა

1. ცნობილი, ანუ მუდმივი წინაღობა (R)
2. ელექტრობუდე საანალიზო ხსნარით (R_x)
3. რეოქორდი მცოცავი კონტაქტით (D)
4. კოლრაუმის ხიდის დიაგონალი (C)
5. ნულ-გალვანომეტრი (E)
6. კოლრაუმის ხიდის გვერდები (R_a და R_b)

ამრიგად, საანალიზო ხსნარის წინაღობის $-R_x$ -ის გამოსათვლელად, საკმარისია ვიცოდეთ AD და DB უბნების წინაღობათა შეფარდება, ანუ $\frac{R_a}{R_b}$. თუ რეოქორდი დამზადებულია ისეთი მავთულისაგან, რომლის დაყოფა ერთნაირია მთელ სიგრძეზე, მაშინ ნებისმიერ უბანში წინაღობა პროპორციულია ამ უბნის სიგრძისა და იმის ნაცვლად, რომ ვიპოვოთ AD და DB უბნების წინაღობათა შეფარდება, R_x -ის ფორმულაში უნდა ჩავსვათ

AD და DB უბნების სიგრძეების შეფარდება სმ-ით: $R_x = R \cdot \frac{l_a}{l_b}$. კოლრაუმის ხიდი მუშაობს

მხოლოდ ცვალებად დენზე, რადგანაც მუდმივი დენი გამოიწვევდა ელექტრობუდეში მოთავსებულ საანალიზო ხსნარში გახსნილი ნივთიერების ელექტროლიზს.

ელექტროდის ზედაპირის შეფარდება ელექტროდებს შორის არსებულ დაშორებასთან არის ელექტრული ბუდის მნიშვნელოვანი მახასიათებელი, რომელსაც ეწოდება **ელექტრული ბუდის მუდმივა**. კოლრაუშის ხიდის მეშვეობით საზღვრავენ არა L -ის მნიშვნელობას, არამედ მის საწინააღმდეგო სიდიდეს, ეს არის R -წინააღმდეგობა. თუ ცნობილია ხსნარის წინააღმდეგობა, მაშინ ადვილად გამოითვლება მისი ელექტროგამტარობა. მაგ, თუ $R=125\text{ომი}$, მაშინ ამ ხსნარის ელექტროგამტარობა ტოლი იქნება: $L = \frac{1}{R} = \frac{1}{125} = 0,008\text{ომი}^{-1}$.

ელექტრული ბუდის მუდმივა გამოითვლება ფორმულით: $K = \frac{S}{d}$, მაშინ: $L = \chi \cdot \frac{S}{d} = \chi \cdot K$,

აქედან: $\chi = \frac{L}{K}$. რადგან $L = \frac{1}{R}$, ამიტომ $\chi = \frac{1}{K \cdot R}$.

XVII.2. პირდაპირი კონდუქტომეტრია

პირდაპირი კონდუქტომეტრია ანუ ხსნარების კონცენტრაციის განსაზღვრა დაფუძნებულია ხსნარების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულებაზე მათში გახსნილი ნივთიერებების შემცველობასთან. ამ დროს საძიებელი ნივთიერების კონცენტრაციის განსაზღვრა ხდება გრადუირებული ანუ დანაყოფებიანი გრაფიკის მეშვეობით, რომელიც გვიჩვენებს საანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობის დამოკიდებულებას ამ ხსნარის კონცენტრაციაზე – L/C .

ხსნარების ელექტროგამტარობის გასაზომად ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, რომლებშიც ცნობილია გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია და ახდენენ ამ სტანდარტული ხსნარების ელექტროგამტარობის გაზომვას. შემდეგ მიღებული შედეგების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს, რომლის აბსცისთა ღერძზე დააქვთ სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაცია – გრ/ლ, ხოლო, ორდინატთა ღერძზე – ამ ხსნარების ელექტროგამტარობა – $L(\text{ომი}^{-1})$, ან კუთრი ელექტროგამტარობა – $\chi(\text{ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1})$.

მაგალითად, NaCl -ის ხსნარის კონცენტრაციის განსაზღვრას ახდენენ შემდეგნაირად: წინასწარ ამზადებენ სანიმუშო ხსნარს, რომელიც შეიცავს $200\text{ გრ/ლ } \text{NaCl}$ -ს. ამ სანიმუშო ხსნარიდან ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, რომელიც შეიცავს:

40 გ/ლ; 60 გ/ლ; 80 გ/ლ; 100 გ/ლ NaCl -ს.

ამ ხსნარებს თანმიმდევრობით ათავსებენ ელექტრობუდეში და საზღვრავენ მათ კუთრ ელექტროგამტარობას – $(\chi = \frac{L}{K} = \frac{1}{K \cdot R})$,

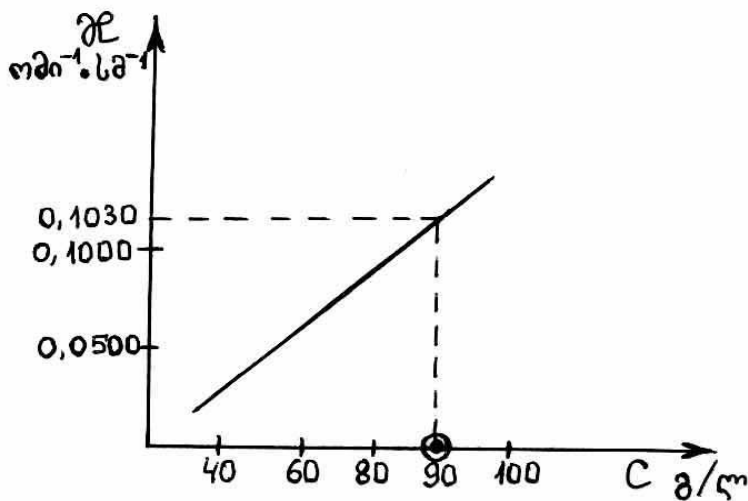
რომელიც ტოლია: 1) $0,0510\text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$

2) $0,0730\text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$

3) $0,0940\text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$

4) $0,1140\text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$

ამ მონაცემების საფუძველზე აგებენ დანაყოფიან გრაფიკს (ნახ. 19).



ნახ.19. *NaCl-ის კონცენტრაციის განმსაზღვრელი დანაყოფიანი მრუდი (მისი ელექტროგამტარობის მიხედვით)*

C - არის $NaCl$ -ის ხსნარის კონცენტრაცია გრ/ლ, χ - არის $NaCl$ -ის ხსნარის კუთრი ელექტროგამტარობა ($\text{ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$). ამრიგად, აბსცისთა ღერძზე დააქვთ სტანდარტული ხსნარების კონცენტრაციები, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – კუთრი ელექტროგამტარობის მონაცემები. გრაფიკს გააჩნია სწორხაზოვანი მრუდის ფორმა, მის საფუძველზე შეიძლება განისაზღვროს $NaCl$ -ის შემცველობა ხსნარში 40-დან 100გრ-მდე/ ლიტრში.

ანალიზის ჩასატარებლად ელექტრობუდეში ასხამენ საანალიზო ხსნარს და საზღვრავენ მის კუთრ ელექტროგამტარობას. ჩავთვალოთ, რომ ჩვენს შემთხვევაში ხსნარის ელექტროგამტარობა $\chi = 0,1030 \text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$. გრაფიკის ორდინატთა ღერძზე პოულობენ ამ ციფრის შესაბამის მნიშვნელობას და მოცემული წერტილიდან გაავლებენ ჰორიზონტალურ ხაზს მრუდის გადაკვეთამდე. გადაკვეთის წერტილიდან კი უშვებენ პერპენდიკულარს აბსცისთა ღერძზე. მიღებული მნიშვნელობა შესაბამეა $NaCl$ -ის რაოდენობას საანალიზო ხსნარებში. ჩვენს შემთხვევაში ეს წერტილი შეესაბამება $NaCl$ -ის შემცველობას – 90 გრ/ლ საანალიზო ხსნარში.

XVII.3. კონდუქტომეტრული გატიტვრა

კონდუქტომეტრული გატიტვრა წარმოადგენს მოცულობითი ანალიზის ერთ-ერთ მეთოდს, რომელიც დაფუძნებულია ხსნარის ელექტროგამტარობის მკვეთრ ცვლილებაზე ექვივალენტობის წერტილში. საანალიზო ხსნარში იმყოფება საკვლევი ნივთიერების იონები, რომელთაც ტიტრავენ სტანდარტული ხსნარით. გატიტვრის პროცესში საანალიზო ხსნარში იცვლება საკვლევი კომპონენტის იონთა შემცველობა, რადგანაც გატიტვრის პროცესში შეიძლება წარმოიქმნას სუსტად დისოცირებადი, ან ძნელად ხსნადი ნაერთი. მაშასადამე, საანალიზო ხსნარის გატიტვრისას, ელექტრობუდეში მიმდინარეობს ქიმიური რეაქცია, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება სხვადასხვანაირი მოძრაობის უნარის მქონე იონები და მათი მოძრაობის საფუძველზე ექვივალენტობის წერტილში ხდება ელექტროგამტარობის მეტ-ნაკლებად მკვეთრი ცვლილება. ეს ცვლილება დამოკიდებულია

იმაზე, თუ რამდენად განსხვავდება ქიმიური რეაქციის შედეგად მიღებული იონების მოძრაობის უნარი, გატიტვრამდე ხსნარში არსებული იონების მოძრაობის უნარისაგან.

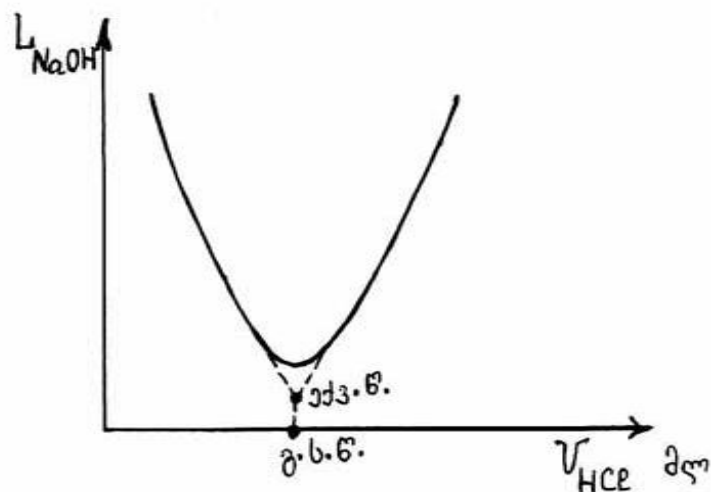
კონდუქტომეტრული გატიტვრა გამოიყენება: ნეიტრალიზაციის, დალექვისა და კომპლექსწარმოქმნით რეაქციებში, განსაკუთრებით კი ისეთ შემთხვევებში, როცა საანალიზო ხსნარი ფერადია ან მღვრიე. მისი მეშვეობით შეიძლება ჩატარდეს განსაზღვრები, რომელთა ჩატარება შეუძლებელია მოცულობითი ანალიზის სხვა მეთოდებით. მაგალითად, გოგირდმჟავასა და მარილმჟავას ნარევის ანალიზი, ქლორიდებისა და ბრომიდების ანალიზი. შესრულების ტექნიკით კონდუქტომეტრული ანალიზი წააგავს ჩვეულებრივი გატიტვრის წესს და განსხვავდება მისგან მხოლოდ ექვივალენტობის წერტილის განსაზღვრის წესით.

XII.4. კონდუქტომეტრული გატიტვრის ჩატარება ნეიტრალიზაციისა და დალექვის რეაქციებში

*ა) NaOH -ის კონდუქტომეტრული გატიტვრა HCl -ით
(ძლიერი ტუტის გატიტვრა ძლიერი მჟავით და პირიქით)
 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$*

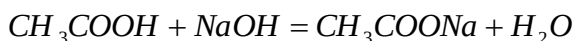
ძლიერი ტუტე – $NaOH$ ხსნარში მთლიანადაა დისოცირებული იონებად და ამიტომ საანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობას, უპირველეს ყოვლისა, განსაზღვრავს OH^- -იონები, რომელთა მოძრაობის უნარი საკმაოდ მაღალია – 198,3. გატიტვრის პროცესში, OH^- -იონები ურთიერთქმედებენ H^+ -იონებთან და წარმოიქმნება პრაქტიკულად არადისოცირებადი ნაერთი – H_2O . საანალიზო ხსნარში, OH^- -იონების ნაცვლად, ექვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება Na^+ -იონები, რომელთა მოძრაობის უნარი გაცილებით ნაკლებია და შეადგენს 42,8-ს. ამიტომ გატიტვრის პროცესში, ხსნარის ელექტროგამტარობა თანდათან შემცირდება. ექვივალენტობის წერტილში მთელი ტუტე განეიტრალებულია მჟავათი, ხოლო OH^- -იონები მთლიანად შებოჭილია H^+ -იონებით, წყლის მოლეკულების სახით. ხსნარში იმყოფება მხოლოდ Na^+ -ის და Cl^- -ის იონები, რომელთაც გააჩნიათ საკმარის დაბალი მოძრაობის უნარი (Cl^- -ის მოძრაობის უნარი ტოლია 76,4). ამიტომ **ექვივალენტობის წერტილში, საანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობა იქნება მინიმალური.**

მჟავას (HCl) პირველივე პორციის მიმატება, ექვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ, გამოიწვევს ხსნარის ელექტროგამტარობის მკვეთრ გაზრდას, რადგანაც ხსნარში ჭარბად წარმოიქმნება H^+ -იონები, რომელთა მოძრაობის უნარი მაქსიმალურია და შეადგენს 319,8-ს. მიღებული მონაცემების საფუძველზე აგებენ კონდუქტომეტრული გატიტვრის გრაფიკს, რომლის აბსცისთა ღერძზე დააქვთ სტანდარტული ხსნარის – HCl -ის მოცულობა (V) მლ-ებში, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – საანალიზო ხსნარის – $NaOH$ -ის ელექტროგამტარობა (L). გატიტვრის მრუდზე ორი სწორხაზოვანი ტოტის ექსტრაპოლირება მოგვცემს ექვივალენტობის წერტილს, რომლის შესაბამისი მნიშვნელობა აბსცისთა ღერძზე იქნება **გატიტვრის საბოლოო წერტილი** (ნახ. 20).



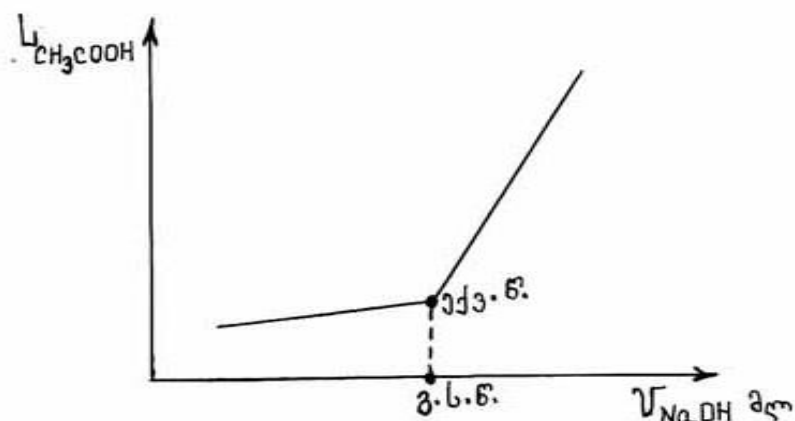
ნახ. 20. $NaOH$ -ის HCl -ით კონდუქტომეტრული გატიტვრის მრუდი

ბ) სუსტი მჟავების კონდუქტომეტრული გატიტვრა ძლიერი ტუტეებით
და პირიქით: CH_3COOH -ის გატიტვრა $NaOH$ -ით



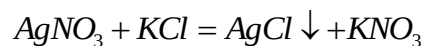
ძმარმჟავა სუსტი მჟავაა, რომელსაც გააჩნია დაბალი დისოციაციის ხარისხი, ამიტომ გატიტვრის დასაწყისში საანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობა მცირეა. გატიტვრის პროცესში ექვივალენტობის წერტილამდე, ხსნარში იმყოფება Na^+ -ის და CH_3COO^- -ის იონები და თუმცა მათი მოძრაობის უნარი დაბალია, ვიდრე H^+ -ის იონებისა, ხსნარის ელექტროგამტარობა უმნიშვნელოდ იზრდება (რადგანაც H^+ -ის იონები მთლიანად შებოჭილია H_2O -ს მოლეკულებში).

მას შემდეგ, რაც მთელი მჟავა (CH_3COOH) განეიტრალებულია, საანალიზო ხსნარზე $NaOH$ -ის პირველივე ზედმეტი პორციის მიმატება გამოიწვევს ხსნარის ელექტროგამტარობის მკვეთრ გაზრდას, ანუ ნახტომს. კონდუქტომეტრული გატიტვრის მრუდზე ორი სწორხაზოვანი მონაკვეთის გადაკვეთა მოგვცემს ექვივალენტობის წერტილს, რომლის შესაბამისი მნიშვნელობა აბსცისთა ღერძზე იქნება გატიტვრის საბოლოო წერტილი (ნახ. 21).

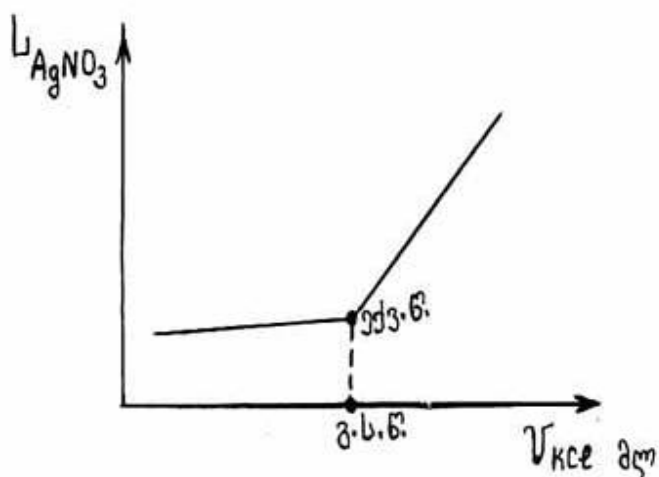


ნახ. 21. CH_3COOH -ის $NaOH$ -ით კონდუქტომეტრული გატიტვრის მრუდი

გ) კონდუქტომეტრული გატიტვრა დაღეჟვის რეაქციებში
 $AgNO_3$ -ის გატიტვრა KCl -ით



გატიტვრის პროცესში, სანალიზო ხსნარში Ag^+ -იონების ადგილზე ჩაინაცვლება K^+ -იონები, რომელთა მოძრაობის უნარი 73,5-ია და 11,6-ით მეტია Ag^+ -იონების მოძრაობის უნარზე ($Ag^+ - 61,9$). ამიტომ KCl -ის პირველივე პორციების დამატებით სანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობა უმნიშვნელოდ იზრდება. ექვივალენტობის წერტილში Ag^+ -მთელი იონები გადასული არიან $AgCl$ -ის ფორმაში, ამიტომ KCl -ის შემდგომი პორციის დამატება გამოიწვევს სანალიზო ხსნარის ელექტროგამტარობის მკვეთრ გაზრდას. კონდუქტომეტრული გატიტვრის მრუდს ექნება შემდეგი სახე (ნახ. 22).



ნახ.22.

$AgNO_3$ -ის KCl -ით კონდუქტომეტრული
გატიტვრის მრუდი

XVII.5. პოლაროგრაფიის პრინციპები. პოლაროგრაფიული (ვოლტამპერული) მრუდი

პოლაროგრაფიული ანალიზი დაფუძნებულია იმ მოვლენაზე, რომ სხვადასხვა მეტალი ილექება საანალიზო ხსნარიდან, ამ ხსნარებში ჩაშვებული კათოდის ზედაპირზე, სხვადასხვა ელექტრული პოტენციალის შემთხვევაში.

ყველა მეტალს გააჩნია მისთვის დამახასიათებელი *ნახევარტალღის პოტენციალი*, რომელიც გამოიყენება ამ მეტალის იდენტიფიკაციისათვის, ანუ აღმოჩენისათვის (გამჟღავნებისათვის). მეტალის კონცენტრაციას საანალიზო ხსნარში გამოითვლიან მისი შესაბამისი ტალღის სიგრძის მიხედვით. პოლაროგრაფიული მეთოდი გამოიყენება ერთდროულად რამოდენიმე მეტალის აღმოსაჩენად და უმთავრესად კი მძიმე მეტალების აღმოსაჩენად.

თუ ელექტროლიტის ხსნარში ჩაუშვებთ ელექტროდებს ($\zeta + \alpha$), შემდეგ გავატარებთ მუდმივ ელექტროდენს და თანდათანობით გავზრდით მის ძაბვას, მაშინ ელექტროდებზე დაიწყება ელექტროქიმიური პროცესები, კერძოდ: კათოდზე დაიწყება კათიონების აღდგენის პროცესი, ხოლო ანოდზე დაიწყება ანიონების ჟანგვის პროცესი. როგორც ვიცით, ამ პროცესს ეწოდება ელექტროლიზი, რომელსაც მივყავართ ელექტროდებს შორის *პოტენციალთა სხვაობის* წარმოქმნამდე:

$$\begin{aligned} E_{\text{ინდ}} - E_{\text{შედ}} &= E_x \\ E_x &= E_{\text{ინდ}}(\zeta) - E_{\text{შედ}}(\alpha) = E_{\text{ინდ}}(\zeta) \\ E_x &= E_\zeta \end{aligned}$$

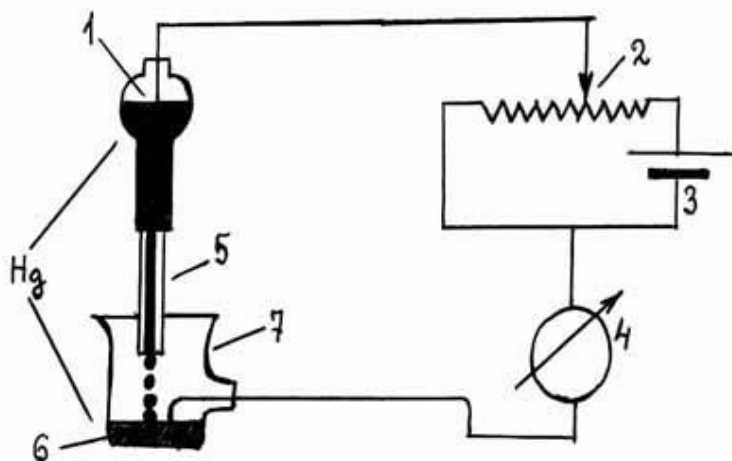
პოტენციალთა სხვაობა მიმართულია ამ ელექტროდებზე დადებული ძაბვის საპირისპიროდ და ამ მოვლენას ეწოდება – *პოლარიზაცია*.

პოლარიზაციის წარმოშობის ძირითადი მიზეზია – ელექტროდთან მიმდებარე ხსნარის ფენაში იონთა კონცენტრაციის ცვლილება. მაშასადამე, პოლაროგრაფიული მეთოდის პრინციპია – საანალიზო ხსნარის ელექტროლიზი, რომლის შედეგადაც ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდებზე წარმოიქმნება დენის ძალა (პოტენციალთა სხვაობა), ამ ელექტროდებზე ნივთიერების აღდგენის ან დაჟანგვის შედეგად, და რომელიც მიმართულია მათზე დადებული ძაბვის საპირისპიროდ. სწორედ ელექტროდებზე წარმოქმნილი დენის ძალა ისაზღვრება ხელსაწყო პოლაროგრაფზე, რომლის პრინციპული სქემა წარმოდგენილია 23-ე ნახაზზე.

თუ საანალიზო ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდებს მივაწვდით ძაბვას, დასაწყისში დენი თითქმის არ გაივლის ხსნარს, რადგანაც ელექტროლიზის პროცესი არ იქნება დაწყებული და დაბალი ძაბვის დროს ელექტროლიზი სუსტად მიმდინარეობს. ამის შემდეგ ზრდიან ელექტროდებზე მიწოდებულ ძაბვას, რაც გამოიწვევს ხსნარში გავლილი დენის ძალის ზრდასაც და საბოლოოდ ძაბვა მიაღწევს ისეთ სიდიდეს, რომელიც საკმარისია საანალიზო ელექტროლიტის ხსნარის იონებად დასაშლელად. *ძაბვის იმ სიდიდეს, რომელიც იწვევს საანალიზო ხსნარის დაშლას, უწოდებენ დაშლის პოტენციალს.* სწორედ ამ მომენტში კათოდზე (ანუ, ჩვენს შემთხვევაში, ვერცხლისწყლის წვეთოვან ელექტროდზე) დაიწყება საანალიზო ხსნარში მყოფი იონების – კათიონების აღდგენა. როგორც აღვნიშნეთ, ყველა მეტალის იონი აღდგება კათოდზე მხოლოდ მისთვის დამახასიათებელი განსაზღვრული პოტენციალის დროს.

პოლაროგრაფიული მეთოდის ძირითადი მოთხოვნილება მდგომარეობს იმაში, რომ კათოდზე და ანოდზე ელექტროდენის სიმკვრივე უნდა იყოს განსხვავებული. ეს განსხვავება მიიღწევა შემდეგნაირად: იმ ელექტროდს, რომელზედაც მიმდინარეობს ელექტრო-

ქიმიური აღდგენის პროცესი (კ), უნდა გააჩნდეს ძალზე მცირე ზედაპირი, სწორედ ამიტომ კათოდად ხშირად იყენებენ ვერცხლისწყლის წვეთოვან ელექტროდს ან მყარ მიკროელექტროდებს – პლატინასა და გრაფიტს. ხოლო მეორე ელექტროდს (ა), ანუ შედარების ელექტროდს, რომელზედაც მიმდინარეობს ელექტროქიმიური ჟანგვის რეაქცია, პირიქით უნდა გააჩნდეს დიდი ზედაპირი, სწორედ ამიტომ ანოდად იყენებენ ვერცხლისწყალს, რომლის ფენა იმყოფება ელექტრობუდის ფსკერზე. ანოდის როლი შეიძლება შეასრულოს ასევე კალომელის ელექტროდმა ან ქლორვერცხლის ელექტროდმა.



ნახ.23. პოლაროგრაფის პრინციპული სქემა

1. ვერცხლისწყლიანი ბალონი
2. რეოსტატი (რეოქორდი)
3. აკუმულატორების ბატარეა (დენის წყარო)
4. ვოლტმეტრი (დენის რეგისტრატორი)
5. ვერცხლისწყლის წვეთოვანი ელექტროდი (კათოდი)
6. ვერცხლისწყლის ფენა (ანოდი)
7. ელექტრობუდე

ელექტროდებზე ძაბვის მიწოდების შემდეგ მოხდება კათოდის და ანოდის პოლარიზაცია. ამ დროს საანალიზო ნივთიერების პოტენციალი

$$E_x = E_a - E_k, \text{ სადაც:}$$

E_a და E_k – არის ანოდის და კათოდის პოტენციალები.

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ანოდის შეხების ზედაპირი დიდია, ხოლო კათოდის შეხების ზედაპირი – მცირე, მაშინ შეგვიძლია ფორმულა შემდეგნაირად გავამარტივოთ:

$$E_x = E_k - 0 = E_k, \quad E_x = E_k.$$

ამრიგად ელექტროდებზე დადებული ძაბვა მთლიანად იხარჯება კათოდის პოტენციალის შეცვლაზე, ანუ ელექტროაღდგენით რეაქციაზე. თუ პირიქით, ანოდის ზედაპირია მცირე, მაშინ $E_x = E_a$ და ამ დროს, ელექტროდებზე დადებული ძაბვა მთლიანად დაიხარჯება ანოდის პოტენციალის შეცვლაზე, ანუ ელექტროჟანგვით რეაქციაზე.

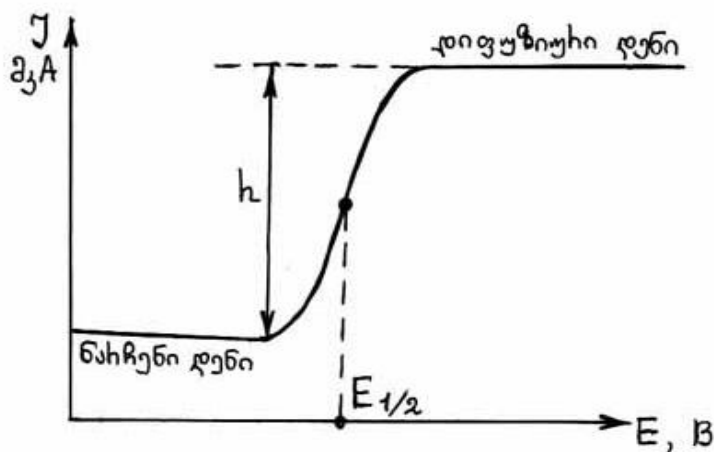
ვიდრე დაიწყებდნენ პოლაროგრაფიული ანალიზის ჩატარებას, თავდაპირველად ნივთიერება გადაჰყავთ ხსნარში და თავიდან იცილებენ ხელისშემშლელ მინარევებს. ამის შემდეგ ხსნარს ამორებენ მასში გახსნილ ჟანგბადს, რომელსაც შეუძლია აღდგეს კათოდზე და ამით ხელი შეუშალოს ანალიზის მსვლელობას.

საანალიზო ხსნარს ათავსებენ ელექტრობუდეში, რომელშიც ჩაშვებულია კათოდის სახით ვერცხლისწყლის წვეთოვანი ელექტროდი, ხოლო ელექტრობუდის ფსკერზე ანოდის

სახით იმყოფება – ვერცხლისწყლის სქელი ფენა, ან კალომელის ელექტროდი. დენის გარეშე წყაროს როლს ასრულებს 2-4 ვოლტიანი აკუმულატორების ბატარეა, რომლიდანაც წამოსული ძაბვა გადაეცემა რეოქორდს და იზომება ვოლტმეტრის საშუალებით. რეოქორდის სკალაზე მცოცავი კონტაქტის გადაადგილებით თანდათანობით ზრდიან ძაბვას და ეს ძაბვა მიეწოდება ელექტროდებს. ძაბვის ზრდასთან ერთად აფიქსირებენ დენის ძალის ცვლილებას და იწერენ მიღებულ მნიშვნელობას.

დენის ძალა, რომელიც გაივლის ელექტრობუდეში ელექტროდებზე ძაბვის მიწოდების შედეგად, გაიზრდება მანამ, სანამ საანალიზო ხსნარში მყოფი მეტალის იონები მთლიანად არ აღდგება კათოდზე. ამის შემდეგ დენის ძალა უკვე სტაბილური ხდება და მისი სიდიდე განისაზღვრება მხოლოდ იონების დიფუზიით და იონების კონცენტრაციით.

პოლაროგრაფიული ანალიზის საფუძველზე აგებენ **პოლაროგრაფიულ ანუ ვოლტამპერულ მრუდს**, რომელსაც ეწოდება **პოლაროგრაფიული ტალღა**. ამ ტალღის ასაგებად, აბსცისთა ღერძზე დააქვთ ძაბვის სიდიდე ვოლტებში, ხოლო ორდინატთა ღერძზე დააქვთ დენის ძალა მიკროამპერებში (ნახ. 24).



ნახ.24.
პოლაროგრაფიული ტალღა
(ვოლტამპერული მრუდი)

პოლაროგრაფიული ანალიზის ჩატარების დასაწყისში, როცა ელექტროდებს მიეწოდება დაბალი ძაბვა, ამ დროს საანალიზო ხსნარში გავლილი დენის ძალა მცირეა, ამიტომ ამ დენის ძალას ეწოდება **ნარჩენი დენი** – ამ დროს ძაბვის ზრდა არ იწვევს დენის ძალის არსებით ცვლილებას, მრუდის ამ მონაკვეთზე ელექტროლიზი არ მიმდინარეობს. მაშასადამე, საანალიზო ხსნარი არ იშლება და არ მიიღება საკვლევი ნივთიერების დაშლის პოტენციალი. მაგრამ როგორც კი ძაბვა გადაამეტებს ისეთ მნიშვნელობას, რომელიც საკმარისია ხსნარის ელექტროლიზისათვის, ამ დროს დენის ძალაც მყისიერად გაიზრდება და მრუდის ამ მონაკვეთში მოხდება მკვეთრი გაზრდა. სწორედ ამ მონაკვეთს ეწოდება **პოლაროგრაფიული ტალღა**, რომელიც ახასიათებს საანალიზო ხსნარის ელექტროლიზის პროცესს, რის შედეგადაც კათოდზე და ანოდზე მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები.

როგორც აღვნიშნეთ, იონების აღდგენა მიმდინარეობს ვერცხლისწყლის წვეთოვან ელექტროდზე (კ), რომლიდანაც თანდათანობით მოწვეთავს Hg-ის წვეთები. აღდგენა მიმდინარეობს ვერცხლისწყლის წვეთის ზედაპირზე, ამიტომ როცა წვეთი დაეცემა

ელექტრობუდის ფსკერზე და შეუერთდება ვერცხლისწყლის ფენას, აღდგენა გაგრძელდება ვერცხლისწყლის ახალ წვეთზე და ასე გაგრძელდება მანამ, სანამ ხსნარში მყოფი ყველა იონი არ აღდგება ვერცხლისწყლის წვეთზე. იმის შემდეგ, როცა ელექტროლიზი მთლიანად დამთავრებულია და ყველა იონი აღდგენილია კათოდზე, დენის ძალის ზრდაც შეწყდება, იგი დასტაბილდება და მრუდი კვლავ მიიღებს ჰორიზონტალურ სახეს, რომელიც იქნება აბსცისთა ღერძის პარალელური. ამ დროს დენის ძალის სიდიდე განისაზღვრება მხოლოდ იონთა დიფუზიის სიჩქარით საანალიზო ხსნარიდან ელექტროდებზე და ასევე იონთა კონცენტრაციით. მრუდის ამ მონაკვეთს **დიფუზიური დენი** ეწოდება. პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე λ – წარმოადგენს იგივე დენის ძალას – I -ს, რომელიც პროპორციულია საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციისა და გამოისახება ფორმულით:

$$I_{\text{დიფ}} = k \cdot C$$

ე.ი რაც უფრო მეტია საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია, მით უფრო მეტია ტალღის სიგრძე, ანუ დიფუზიური დენის ძალა. ამიტომ ამ განტოლების გამოყენება ნივთიერებათა ზუსტი განსაზღვრისათვის წარმოადგენს ერთგვარ სიძნელეს, რადგანაც საჭიროა დიფუზიის კოეფიციენტის $-K$ -ს ცოდნა. აქედან გამომდინარე, როცა სურთ ჩაატარონ რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზი, იყენებენ პოლაროგრაფიის სხვა მეთოდებს. გადაღებულ პოლაროგრაფიულ ტალღას ეწოდება **პოლაროგრამა**. პოლაროგრაფიული ტალღის მდგომარეობა პოლაროგრამაზე ხასიათდება ძირითადი მაჩვენებლით, რომელსაც ეწოდება **ნახევარტალღის პოტენციალი** $E_{1/2}$ – ეს არის პოლაროგრაფიული ტალღის შუა წერტილის პოტენციალი.

ცნობილია, რომ ყოველი პოლაროგრაფიულად აქტიური ნაერთი აღდგება ან იჟანგება მისთვის დამახასიათებელი ნახევარტალღის პოტენციალის სიდიდის დროს.

ნახევარტალღის პოტენციალი დამოკიდებულია:

1. თვით ელექტროლიტის ბუნებაზე, რომელშიც გახსნილია საკვლევი ნაერთი;
2. ხსნარის pH-ზე;
3. იმ მასალაზე, რომლისგანაც დამზადებულია ელექტროდები.

ნახევარტალღის პოტენციალს პოულობენ შემდეგნაირად: გრაფიკის ციცაბო მონაკვეთის შუა წერტილიდან უშვებენ პერპენდიკულარს აბსცისთა ღერძზე, მიღებული სიდიდე გვიჩვენებს პოტენციალის სიდიდეს, რომელიც აუცილებელია ზღვრული დენის ნახევრის მისაღებად.

ნახევარტალღის პოტენციალი დამოკიდებულია მხოლოდ აღდგენილი იონების ბუნებაზე და არ არის დამოკიდებული საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციაზე, ამიტომ ნახევარტალღის პოტენციალის სიდიდის მიხედვით შეიძლება მხოლოდ საკვლევი ნივთიერების თვისებითი ანალიზის ჩატარება. როცა სურთ ჩაატარონ რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზი, მაშინ საჭიროა განისაზღვროს პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე, რადგანაც იგი ახასიათებს სრული დენის ძალას, ამიტომ პირდაპირპროპორციულია კათოდზე აღდგენილი იონების კონცენტრაციისა, ანუ რაოდენობისა. ესე იგი პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე – h საშუალებას იძლევა განისაზღვროს საანალიზო ნივთიერების იონთა კონცენტრაცია, ანუ რაოდენობა.

XVII.6. თვისებითი და რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზი

პოლაროგრაფიული ანალიზის *თვისებითი მეთოდები* დაფუძნებულია ნახევარტალღის პოტენციალის – $E_{1/2}$ განსაზღვრაზე. როგორც აღვნიშნეთ, თითოეულ იონს გააჩნია თავისი ნახევარტალღის პოტენციალი – $E_{1/2}$, ეს არის ამ იონის თვისებითი მახასიათებელი. ზოგიერთი იონის ნახევარტალღის პოტენციალი წარმოდგენილია მე-14 ცხრილში.

ცხრილი 14

მეტალთა იონების ნახევარტალღის პოტენციალი

მეტალი	იონი	ნახევარტალღის პოტენციალი ვოლტებში
ბისმუტი	Bi^{+3}	-0,10
რკინა	Fe^{+2} Fe^{+3}	-1,3 -0,35
კადმიუმი	Cd^{+2}	-0,586
კალიუმი	K^{+}	-2,13
კობალტი	Co^{+2}	-1,20
ლითიუმი	Li^{+}	-2,27
მანგანუმი	Mn^{+2}	-1,45
სპილენძი	Cu^{+2}	-0,02
ნატრიუმი	Na^{+}	-2,11
ნიკელი	Ni^{+2}	-1,10
ტყვია	Pb^{+2}	-0,405
ქრომი	Cr^{+3}	-0,95
თუთია	Zn^{+2}	-1,012

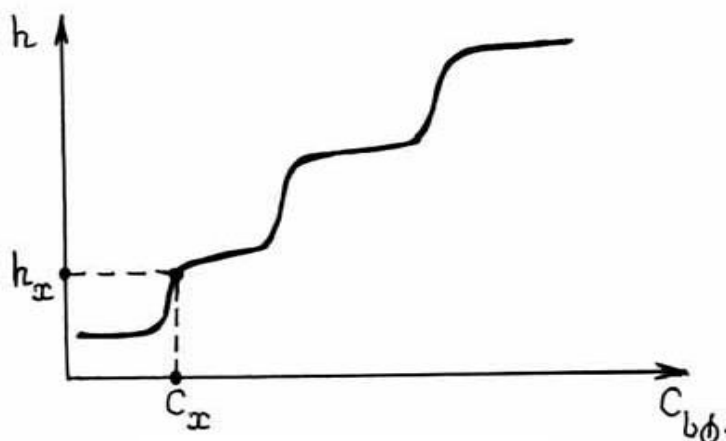
პოლაროგრაფიული მეთოდი საშუალებას იძლევა ვაწარმოოთ ანალიზი იმ ხსნარებშიც, რომლებიც ერთდროულად შედგება რამდენიმე იონის ნარევისაგან. ამ დროს ეს იონები ერთმანეთს ხელს ვერ შეუშლიან, რადგანაც თითოეულ იონს ახასიათებს თავისი ნახევარტალღის პოტენციალი, ამიტომ თითოეული იონი აღდგება მხოლოდ მისთვის დამახასიათებელი ძაბვის დროს. ამ დროს პოლაროგრაფიულ მრუდზე გაჩნდება რამდენიმე საფეხური, ანუ ერთდროულად მივიღებთ რამოდენიმე ტალღას და თუ გავზომავთ თითოეული ტალღის ნახევარპოტენციალს, შეგვიძლია საცნობარო ცხრილის მიხედვით დავადგინოთ, თუ რომელი იონი იმყოფება საანალიზო ხსნარში.

რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს ისაზღვრება პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე – I და იგი პირდაპირპროპორციულია კათოდებზე აღდგენილი იონების რაოდენობისა. ე.ი. თუ თვისებითი პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს საკმარისია იონების ნახევარტალღის პოტენციალის ცოდნა, რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზის დროს აუცილებელია განისაზღვროს პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე – I .

რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზის მეთოდები იყოფა რამდენიმე სახეობად:

1. საკალიბრო მრუდის მეთოდი – ეს მეთოდი დაფუძნებულია საკალიბრო გრაფიკის აგებაზე და ამისათვის საჭიროა სტანდარტული ხსნარების სერიის მომზადება.

როგორც ცნობილია, სტანდარტული ხსნარი შეიცავს საკვლევ იონს ზუსტად ცნობილი კონცენტრაციით. ანალიზის ჩასატარებლად იღებენ სამუშაო ხსნარს, მისგან ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარებს და თითოეული სტანდარტული ხსნარისთვის იღებენ პოლაროგრამას. აგებენ გრაფიკს, რომელიც უჩვენებს ტალღის სიგრძის დამოკიდებულებას სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაციასთან. ამის შემდეგ იღებენ უცნობი საანალიზო ხსნარის პოლაროგრამას და ადგენენ მის ტალღის სიგრძეს, შემდეგ კი გრაფიკის მეშვეობით პოულობენ საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციას (ნახ. 25).



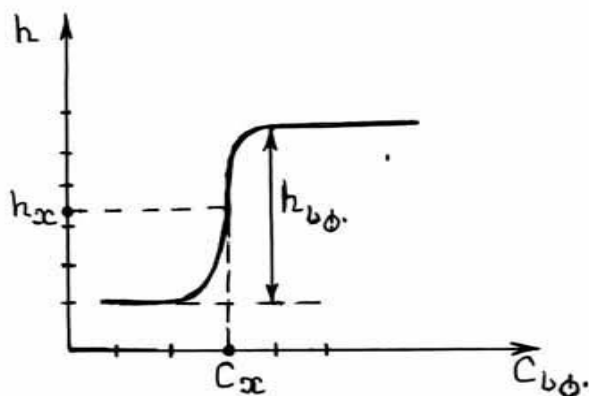
ნახ.25.

h_x – არის საკვლევი იონის პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე;

C_x – არის ამ იონის კონცენტრაცია საანალიზო ხსნარში.

2. სტანდარტული ხსნარის მეთოდი – ამ დროს იღებენ მხოლოდ ერთ სტანდარტულ ხსნარს და გადაიღებენ ამ ხსნარის პოლაროგრამას.

როგორც ცნობილია, სტანდარტულ ხსნარში საანალიზო იონის კონცენტრაცია ცნობილია. ამის შემდეგ იღებენ ასევე ერთ საანალიზო ხსნარს და გადაიღებენ მის პოლაროგრამას. საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების პოლაროგრაფიული ტალღების სიგრძეებს აღნიშნავენ $h_{\text{სტ}}$ და h_x (ნახ. 26).



ნახ.26.

$$C_x / C_{სტ} = h_x / h_{სტ} , \text{ აქედან ვპოულობთ } C_x:$$

$$C_x = C_{სტ} \cdot h_x / h_{სტ} , \text{ სადაც:}$$

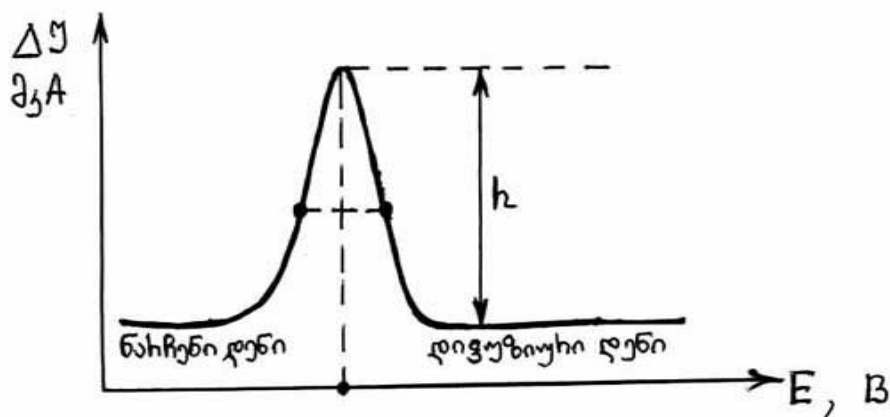
C_x – არის საანალიზო ხსნარში საკვლევი იონების კონცენტრაცია;

$C_{სტ}$ – სტანდარტულ ხსნარში საკვლევი იონების კონცენტრაცია;

h_x – საანალიზო ხსნარში საკვლევი იონების პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე;

$h_{სტ}$ – სტანდარტულ ხსნარში საკვლევი იონების პოლაროგრაფიული ტალღის სიგრძე.

3. დიფერენციალური კლასიკური პოლაროგრაფიის მეთოდი – ამ დროს პოლაროგრაფის მეშვეობით იწერება დიფერენციალური პოლაროგრამა, რომელიც წარმოადგენს დენის ძალის ცვლილების დამოკიდებულებას იონის პოტენციალთან. პოლაროგრამას გააჩნია პიკის ფორმა (ნახ. 27).



ნახ.27.

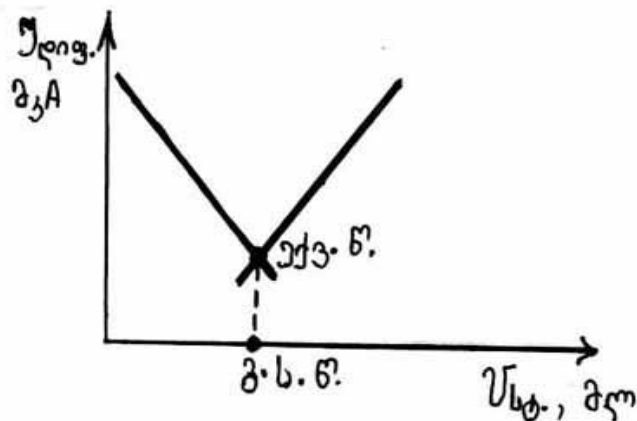
დიფერენციალური კლასიკური
პოლაროგრამა

XVII.7. ამპერომეტრული გატიტვრა, გატიტვრის მრუდები

ამპერომეტრული გატიტვრა დაფუძნებულია იმაზე, რომ გატიტვრის საბოლოო წერტილს პოულობენ ზღვრული დიფუზიური დენის ცვლილებით. ეს დენი გაივლის ხსნარში, მუდმივი ძაბვის მიწოდების შემდეგ ინდიკატორულ და შედარების ელექტროდებზე, მაშასადამე, ამპერომეტრული გატიტვრა – წარმოადგენს დიფუზიური დენის ძალის დამოკიდებულებას გამტიტრავი ხსნარის, ანუ ტიტრანტის მოცულობაზე – $I_{\text{ფიფ}}/V$.

მოცემული შედეგების საფუძველზე აგებენ ამპერომეტრული გატიტვრის გრაფიკს, რომელიც გამოხატავს ზღვრული დენის ძალის დამოკიდებულებას სამუშაო სტანდარტული ხსნარის, ანუ ტიტრანტის მოცულობასთან. გრაფიკის ასაგებად აბსცისთა ღერძზე დააქვთ ტიტრანტის მოცულობა მილილიტრებით, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – გალვანომეტრის მიერ ზღვრული დიფუზიური დენის ძალის ჩვენება.

გრაფიკი წარმოადგენს ორ სწორხაზოვან მრუდს ანუ ტოტს, რომელთა გადაკვეთით ანუ ექსტრაპოლირებით მიიღება სტანდარტული ხსნარის – ტიტრანტის ის მოცულობა მილილიტრებში, რომელიც დაიხარჯა გატიტვრის საბოლოო წერტილის მისაღწევად. ექვივალენტობის წერტილიდან დაუშვებენ პერპენდიკულარს აბსცისთა ღერძზე და პოულობენ გატიტვრის საბოლოო წერტილს, რომლის მიხედვით შემდეგ გაიანგარიშებენ საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას (ნახ. 28).



ნახ.28.

ამპერომეტრული გატიტვრის მრუდი

ამპერომეტრული გატიტვრის დაწყებამდე საჭიროა გამოიცადოს მორეაგირე ნივთიერებების უნარი ელექტროდული რეაქციისადმი (ანუ ელექტროლიზის შედეგად ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციისადმი კათოდზე ან ანოდზე). ამ მიზნით ცალ-ცალკე იღებენ ვოლტ-ამპერულ მრუდს ორივე ხსნარისათვის: საანალიზო ხსნარისათვის და ტიტრანტისათვის. მიღებული მრუდების საფუძველზე ადგენენ იმ პოტენციალს, რომლის დროსაც საანალიზო ხსნარში მყოფი საკვლევი ნაერთები ყველაზე აქტიურია და განიცდიან აღდგენას კათოდზე. ამრიგად, მიღებული პოტენციალის საფუძველზე ადგენენ, თუ რა პირობებში შეიძლება ამპერომეტრული გატიტვრის ჩატარება. ამ პოტენციალის სიდიდე უნდა იყოს ისეთი, რომ მივიღოთ მკვეთრი დიფუზიური დენი. გარდა ამისა, ანოდზე დაჟანგული, ან

კათოდზე აღდგენილი ნივთიერების კონცენტრაციის შეცვლამ უნდა გამოიწვიოს დიფუზიური დენის სიდიდის პროპორციული შეცვლა.

ამპერომეტრული გატიტრის ჩატარების აუცილებელი პირობაა – მუდმივი ელექტრომამომრავებელი ძალის შენარჩუნება.

ამპერომეტრულ გატიტრას ატარებენ პოლაროგრაფზე. ამისათვის ელექტრობუდეში ასხამენ საანალიზო ხსნარს, უშვებენ მასში ინდიკატორულ ელექტროდს ანუ კათოდს (ვერცხლისწყლის წვეთოვანი ელექტროდი) და ასევე უშვებენ მარილის ხიდის ერთ ბოლოს. მარილის ხიდის მეორე ბოლო ჩაშვებულია მარილხსნარის ჭურჭელში და ამავე ჭიქაში იმყოფება შედარების ანუ სტანდარტული ელექტროდი – ანოდი (ვერცხლისწყლის ფენა ჭიქის ფსკერზე). ორივე ელექტროდს – სტანდარტულს და ინდიკატორულს უერთებენ პოლაროგრაფს, რთავენ მაგნიტურ შემრევს, რომელზედაც იმყოფება საანალიზო ხსნარიანი ელექტროლიზური და საზომი ბიურეტიდან უმატებენ სტანდარტული ხსნარის მცირე ულუფებს. ყოველი ულუფის დამატების შემდეგ ხსნარს მოურევინ, დააყოვნებენ და იღებენ პოლაროგრაფულ მრუდს, კერძოდ, სამ წერტილს – ექვივალენტობის წერტილამდე და სამ წერტილს – ექვივალენტობის წერტილის მიღწევის შემდეგ. ამით გატიტრა დასრულებულია და მისი მონაცემების საფუძველზე აგებენ ამპერომეტრული გატიტრის ანუ ვოლტამპერულ მრუდს. მიღებულ წერტილებზე გაავლებენ ორ პირდაპირ ხაზს, რომელთა გადაკვეთა ანუ ექსტრაპოლირება მოგვცემს ტიტრანტის იმ მოცულობას, რომელიც შეესაბამება გატიტრის საბოლოო წერტილს.

მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოიანგარიშებენ **საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას** შემდეგი ფორმულის საფუძველზე:

$$C_x = \frac{C_{\text{სტ}} \times \text{გ.ს.წ.} \times A_x \times V_0}{V_1 \cdot 1000}$$

სადაც: C_x – არის საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია;

$C_{\text{სტ}}$ – არის სტანდარტული ხსნარის, ანუ ტიტრანტის მოლური კონცენტრაცია;

გ.ს.წ. – სტანდარტული ხსნარის ის რაოდენობა მილილიტრებში, რომელიც დაიხარჯა ექვივალენტობის წერტილის მიღწევამდე, ანუ გატიტრის საბოლოო წერტილი;

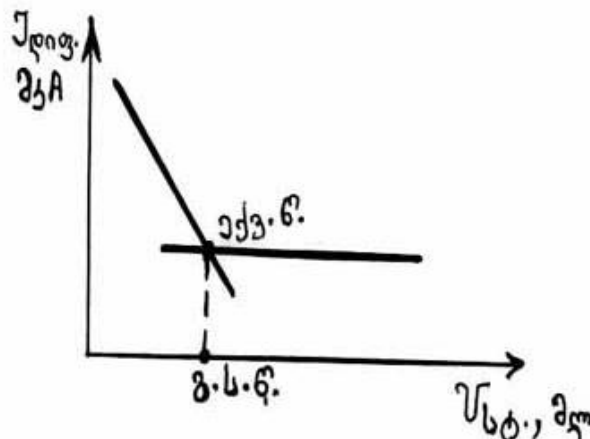
A_x – არის საკვლევი ნივთიერების ატომური ან მოლეკულური მასა;

V_0 – არის საანალიზო ხსნარიანი ჭიქის მოცულობა, მილილიტრებში;

V_1 – პიპეტის ან ბიურეტის მოცულობა მილილიტრებში, რომლის მეშვეობითაც წარმოებდა ტიტრანტის მიმატება საანალიზო ხსნარზე.

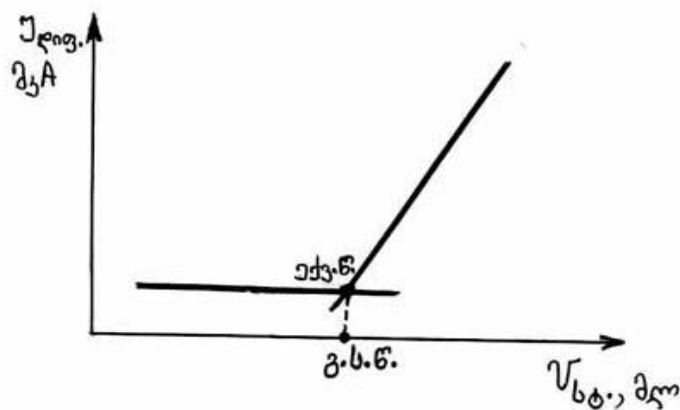
ამპერომეტრული გატიტვრების ჩატარებისას შესაძლოა მივიღოთ სამი სახის მრუდი:

1. როცა საანალიზო ნივთიერება პოლაროგრაფიულად აქტიურია – ამ დროს სტანდარტული ხსნარის, ანუ ტიტრანტის მიმატებისას, საანალიზო ხსნარში დიფუზიური დენის ძალა, რომელიც გატიტვრამდე იყო მაქსიმალური, თანდათანობით შემცირდება და მიაღწევს მინიმალურ მნიშვნელობას. სწორედ ამ მომენტში იმყოფება ექვივალენტობის წერტილი, რადგანაც ამ დროს საკვლევი ნივთიერება მთლიანად აღდგენილია კათოდზე, ხოლო ტიტრანტი კი არ განიცდის აღდგენას (ნახ. 29).



ნახ.29. ამპერომეტრული გატიტვრის მრუდი
საანალიზო ნივთიერება პოლაროგრაფიულად აქტიურია

2. როცა სტანდარტული ხსნარი, ანუ ტიტრანტი პოლაროგრაფიულად აქტიურია – ამ დროს, თავდაპირველად სტანდარტული ხსნარის მიმატებისას, გარკვეულ მომენტამდე დიფუზიური დენის ძალა რჩება მუდმივი და მინიმალური. მხოლოდ იმის შემდეგ, როცა საანალიზო ხსნარს ჭარბად დაემატება ტიტრანტი, დაიწყება დიფუზიური დენის ძალის ზრდა. ამ დროს საანალიზო ნივთიერება არ განიცდის აღდგენას კათოდზე, სამაგიეროდ, ანოდზე განიცდის ოკსიდაციას ტიტრანტი (ნახ. 30).



ნახ.30. ამპერომეტრული გატიტვრის მრუდი
სტანდარტული ხსნარი პოლაროგრაფიულად აქტიურია

3. როცა საანალიზო ხსნარიც და ტიტრანტიც აქტიურები არიან – ამ დროს თავდაპირველი მნიშვნელობა ზღვრული დიფუზიური დენისა იქნება მაქსიმალური. შემდეგ გატიტვრის პროცესში, ტიტრანტის მიმატებით, საანალიზო ნივთიერება დაიწყებს თანდათანობით აღდგენას კათოდზე, ამიტომ ზღვრული დიფუზიური დენის ძალა თანდათანობით შემცირდება და როცა მთელი რაოდენობა საანალიზო ნივთიერების მთლიანად აღდგება კათოდზე, ზღვრული დიფუზიური დენის ძალა იქნება მინიმალური. სწორედ ამ მინიმუმში იმყოფება ექვივალენტობის წერტილი. ამის შემდეგ ტიტრანტის ჭარბი რაოდენობით მიმატება გამოიწვევს თვით ტიტრანტის დაჟანგვას ანოდზე, რის გამოც კვლავ გაიზრდება ზღვრული დიფუზიური დენის ძალა.

მაშასადამე, ამ შემთხვევაში ორივე ნივთიერება, როგორც საანალიზო, ასევე ტიტრანტიც მონაწილეობენ ელექტროდულ (ჟანგვა-აღდგენით) რეაქციაში, ანუ საანალიზო ნივთიერება აღდგება კათოდზე, ხოლო ტიტრანტი – იჟანგება ანოდზე. ამპერომეტრული გატიტვრის მრუდს ექნება შემდეგი სახე (იხ. ნახ. 28).

ამპერომეტრული გატიტვრა საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნივთიერებათა ძალზე მცირე რაოდენობებიც კი, კერძოდ 10^{-4} – 10^{-5} მოლი ნივთიერება. ამპერომეტრულ გატიტვრას იყენებენ დალექვის, კომლექსწარმოქმნით და ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში.

მაშასადამე, ამპერომეტრული გატიტვრის მრუდის ფორმები დამოკიდებულია საანალიზო ნივთიერებისა და რეაგენტების (ტიტრანტების) უნარზე, მონაწილეობა მიიღონ ელექტროდულ (ჟანგვა-აღდგენით) რეაქციაში იმ დროს, როცა ელექტროდებს წინასწარ მიეწოდება გარკვეული ძაბვა (მუდმივი ძაბვა).

თავი XVIII. ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი

XVIII.1. ქრომატოგრაფიის არსი. სორბცია-დესორბციის პროცესები.

ქრომატოგრამა, სორბენტი, ელუენტი, „გადამტანი“

ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარების ნარევის გატარებაზე ქრომატოგრაფიულ სვეტში და მის დაყოფაზე ცალკეულ კომპონენტებად, რომელთა შემდგომი გამოცალკევება და რაოდენობრივი განსაზღვრა შეიძლება ქიმიური ან ინსტრუმენტული მეთოდებით.

ქრომატოგრაფიულმა მეთოდმა თავისი სახელწოდება მიიღო ბერძნული სიტყვებიდან: „chroma“ – ფერი, „grapho“ – ვწერ, ე.ი. ფერწერა. ამ მეთოდის დამაარსებელია რუსი ბიოქიმიკოსი – ცვეტი და მეთოდმა ფართო გამოყენება ჰპოვა ქიმიურ მრეწველობაში, მედიცინაში, გეოქიმიკაში, ბიოლოგიაში, ეკოლოგიაში და კოსმოსურ კვლევებშიც.

ქრომატოგრაფიული მეთოდის საფუძველს წარმოადგენს სორბციის და დესორბციის მოვლენები. მაგალითად: გაზის ან ხსნარის გატარებისას წვრილად დანაწევრებული უხსნა-

დი მასალის (მყარის ან თხევადის) მასაში, ეს უხსნადი მასალა ნაწილობრივ შთან-თქმავს გაზს ან ხსნარს.

შთანთქმული ნივთიერების რაოდენობა დამოკიდებული იქნება:

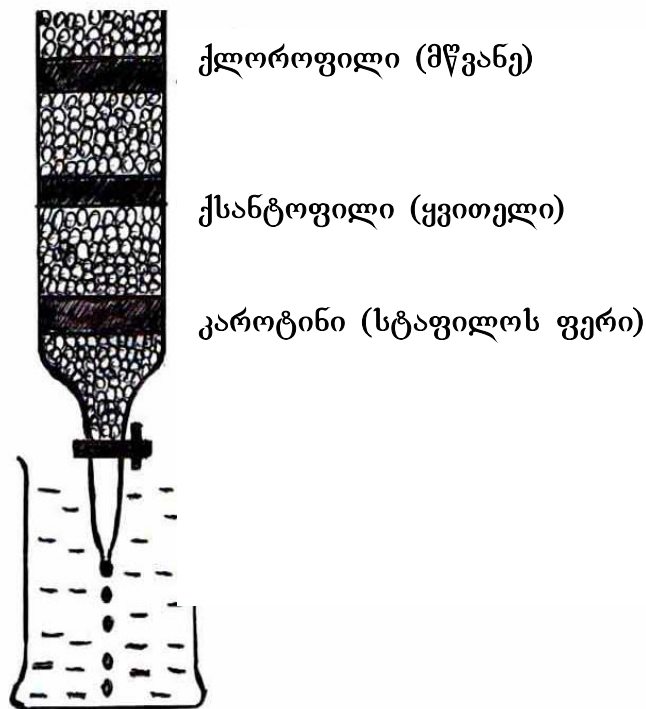
1. შთანთქმელის თვისებებზე;
2. შთანთქმული ნივთიერების ბუნებაზე;
3. გარემო პირობებზე: ტემპერატურაზე; წნევაზე; კონცენტრაციაზე.

გაზის ან სითხის გატარებისას უხსნად, წვრილად დამსხვრეულ მასალაში, ეს უკანასკნელი შთანთქმავს მათ. შთანთქმული ნივთიერების რაოდენობა დამოკიდებული იქნება შთანთქმელის ბუნებაზე და გარემო პირობებზე (ტემპერატურა, წნევა, კონცენტრაცია). ამ მოვლენას ეწოდება – **სორბცია**. შთანთქმელ მასალას ეწოდება – **სორბენტი**. სორბციას, რომელიც მიმდინარეობს სორბენტის ზედაპირზე, ეწოდება **ადსორბცია**. სორბენტის ზედაპირზე სხვადასხვა ნაერთები ადსორბირდებიან მოლეკულების ან იონების სახით და წარმოქმნიან მასთან სხვადასხვა სიმტკიცის სორბციულ ნაერთებს. გარეშე პირობების (ტემპერატურის, წნევის ან კონცენტრაციის) ცვლილების შედეგად, შეიძლება მოხდეს ადსორბციის შექცევადი ანუ უკუპროცესი, რომელსაც **დესორბცია** ეწოდება. ამ დროს ადსორბენტზე სორბირებული ნივთიერებები კვლავ გადადიან ხსარში ან გაზისებრ ფაზაში (ადსორბენტია – მყარი სხეული ან სითხე, ადსორბირებული ნივთიერებებია – სითხე ან გაზი).

ამრიგად, საანალიზო ნარევის ქრომატოგრაფიული დაყოფა დაფუძნებულია ამ ნარევის შემადგენელი კომპონენტის თვისებებზე, კერძოდ კი მათ სხვადასხვანაირ უნარზე ადსორ-ბირდნენ და დესორბირდნენ სორბენტის შრეში გატარების შედეგად.

ქრომატოგრაფიული ანალიზის ჩასატარებლად იყენებენ ე.წ. **ქრომატოგრაფიულ მილების ანუ სვეტებს**. ქრომატოგრაფიული სვეტი შევსებულია სორბენტით და სვეტში ატარებენ საანალიზო ხსნარს ან ხსნარების ნარევის. ქრომატოგრაფიულ სვეტში გავლისას, ხსნარი განიცდის როგორც სორბციას, ასევე დესორბციას. ის კომპონენტები, რომლებიც ნაკლებად მტკიცედ ადსორბირდებიან ადსორბენტის ზედაპირზე, წარიტაცებიან საანალიზო ხსნარის ნაკადით სვეტის ქვედა ნაწილისაკენ, ხოლო ის ნივთიერებები, რომლებიც უფრო მტკიცედ ადსორბირდებიან, დარჩებიან ქრომატოგრაფიული სვეტის ზედა ნაწილებზე. ასე მეორდება სორბციისა და დესორბციის პროცესები მრავალჯერ, ვიდრე საანალიზო ხსნარი გაივლის ქრომატოგრაფიულ სვეტს. ამის შედეგად საანალიზო ხსნარის შემადგენელი კომპონენტები დაიყოფიან და წარმოქმნიან ქრომატოგრაფიულ სვეტზე ცალკეულ ზონებს. სვეტის ზედა ნაწილში განლაგდება ის კომპონენტები, რომელთა შთანთქმის კოეფიციენტი მაღალია და ამიტომ მათი მოძრაობის სიჩქარე დაბალია, ხოლო სვეტის ქვედა ნაწილში განლაგდება ის კომპონენტები, რომელთა შთანთქმის კოეფიციენტები დაბალია, ამიტომ მათი მოძრაობის სიჩქარე იქნება მაღალი.

ანალიზის შედეგად მიიღება **ქრომატოგრამა** (ნახ. 31).



ნახ. 31. ქრომატოგრაფიული სვეტი და ქრომატოგრამა

კომპონენტებად დაყოფა უფრო ეფექტურად შეიძლება იმ შემთხვევაში, თუ საანალიზო ხსნარის გატარების შემდეგ ქრომატოგრაფიულ სვეტში გავუშვებთ *სუფთა გამხსნელს – ელუენტს*. ამის შედეგად ქრომატოგრაფიული სვეტის მთელ სიგრძეზე უფრო მკაფიოდ გამოჩნდება ცალკეული შეფერილი კომპონენტების მიერ წარმოქმნილი ზონები.

არსებობს ქრომატოგრაფიული დაყოფის რამდენიმე სახეობა და ყველა ისინი დაფუძნებულია საკვლევი კომპონენტების განაწილებაზე ორ ფაზას შორის. აქედან პირველი ფაზა წარმოადგენს დიდი ზედაპირის მქონე *უძრავ ფენას, ანუ ადსორბენტს*, ხოლო მეორე ფაზა წარმოადგენს ნაკადს, რომელიც მოძრაობს უძრავი ფაზის გავლით – ეს არის საწყისი საანალიზო ნარევი (ხსნარების ან გაზების ნარევი). *ე.ი უძრავ ფაზას წარმოადგენს ადსორბენტი, ხოლო მოძრავ ფაზას წარმოადგენს საანალიზო ხსნარი. უძრავი ფაზის როლი შეიძლება შეასრულოს „გადამტანმა“*, რომელზედაც დატანებულია ისეთი ნივთიერებები, როლებიც შთანთქავენ და ყოფენ საანალიზო ხსნარის კომპონენტებს, მაგრამ ადსორბენტისაგან განსხვავებით, მატარებელი არ უნდა შევიდეს ურთიერთქმედებაში საანალიზო ნარევთან და იგი მხოლოდ გამოიყენება იმ ნივთიერების დასატანად მასზე, რომლებიც ხელს უწყობენ საანალიზო ნარევის დაყოფას.

XVIII.2. ქრომატოგრაფიის სახეობები

საანალიზო ნივთიერების დაყოფის მექანიზმის მიხედვით, განასხვავებენ *ქრომატოგრაფიული ანალიზის შემდეგ სახეებს*:

1. ადსორბციული ქრომატოგრაფია, რომლის ერთ-ერთი სახეობაა გაზ-ადსორბციული ქრომატოგრაფია.
2. გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია, რომლის სახეობებია: გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია, სითხური ქრომატოგრაფია და ქაღალდის ქრომატოგრაფია.
3. იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია.
4. დალექვითი ქრომატოგრაფია, რომლის ერთერთი სახეობაა ქაღალდის ქრომატოგრაფია.

ადსორბციული ქრომატოგრაფია – დაფუძნებულია საანალიზო ნარევიში შემავალი კომპონენტების სორბციული თვისებების სხვადასხვაობაზე, რის გამოც ეს კომპონენტები შერჩევით, ანუ „სელექტიურად“ ადსორბირდებიან მყარი ფხვნილისმაგვარი ადსორბენტის ზედაპირზე.

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია – დაფუძნებულია კომპონენტების სხვადასხვა განაწილების უნარზე ორ ერთმანეთში შეურეველ გამხსნელს შორის. დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის ისეთ სახეობას, როგორიცაა გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია, რომლის მეშვეობით ატარებენ გაზებისა და აქროლადი ნაერთების ანალიზს. გამანაწილებელ ქრომატოგრაფიაში უძრავი ფაზის გადამტანის როლს ხშირად ასრულებს ქრომატოგრაფიული ქაღალდი.

იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია – დაფუძნებულია იონთა მიმოცვლაზე საანალიზო ხსნარის კომპონენტებსა და ადსორბენტის იონოგენურ ჯგუფებს შორის. იონთა ეს მიმოცვლა შექცევადი სახისაა და ამიტომ კვლავ შეიძლება ადსორბენტის მიერ შთანთქმული იონები გადავიდეს საანალიზო ხსნარში.

დალექვითი ქრომატოგრაფია – შეიმუშავეს გაპონებმა 1948 წელს, იგი დაფუძნებულია სხვადასხვა შედგენილობის ნალექების წარმოქმნაზე საანალიზო ხსნარის გატარების შედეგად ქრომატოგრაფიულ სვეტში. ამ დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში ერთდროულად იმყოფება დამლექავი რეაგენტის და „გადამტანის“ ნარევი. დამლექავი რეაგენტი კი წარმოადგენს ისეთ იონმიმოცვლელს, რომლის იონებიც საანალიზო ხსნარის იონებთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნიან ნალექებს. ეს ნალექები ხასიათდება ხსნადობის სხვადასხვა უნარით, რაც საშუალებას იძლევა დაიყოს საანალიზო ხსნარი ცალკეულ კომპონენტებად, მათი ხსნადობის უნარის ზრდის მიხედვით. მაშასადამე ქრომატოგრაფიული სვეტის ზედა ნაწილში განლაგდება დაბალი ხსნადობის მქონე ნალექები, ხოლო სვეტის ქვედა ნაწილში – უფრო მაღალი ხსნადობის მქონე ნაერთები. როგორც ვხედავთ, ქრომატოგრაფიული ანალიზის სხვადასხვა სახეობის საფუძველს წარმოადგენს ისეთი პროცესები, როგორებიცაა: ადსორბცია-დეადსორბცია, განაწილება, იონმიმოცვლა და დალექვა. ეს საშუალებას იძლევა მოიძებნოს შესაბამისი პირობები სხვადასხვა ორგანული და არაორგანული ნარევების დასაყოფად და საანალიზოდ, რაც ანიჭებს ქრომატოგრაფიულ მეთოდს ფართო გამოყენების შესაძლებლობებს ქიმიურ და ნავთობქიმიურ მრეწველობაში, ასევე ყველა დარგის სამეცნიერო ლაბორატორიებში და საწარმოო ლაბორატორიებში გამოყენების თვალსაზრისითაც.

XVIII.3. ადსორბციული ქრომატოგრაფია

ადსორბციული ქრომატოგრაფია დაფუძნებულია საანალიზო ნარევის შემადგენელი კომპონენტების შერჩევით, ანუ სელექტიურ ადსორბციაზე მყარი ფხვნილისმაგვარი ადსორბენტის ზედაპირზე. ადსორბციული ქრომატოგრაფია, ისევე როგორც იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია, ხორციელდება *სამი წესით*:

1. ფრონტალური წესი;
2. გამოძევების წესი;
3. ელუენტური წესი.

ფრონტალური წესი – ამ დროს ორი A და B კომპონენტებისაგან შემდგარი საანალიზო ნარევი მიეწოდება ქრომატოგრაფიულ სვეტს ზედა ნაწილში და ეს ნარევი ირეცხება სუფთა გამხსნელით, ანუ ელუენტით. ამიტომ ქრომატოგრაფიული სვეტიდან პირველად გამოედინება სუფთა გამხსნელი (ელუენტი). შემდეგ კი, როცა სორბენტი მთლიანად გაიჟღინთება, სვეტიდან გამოიდევენება – ჯერ ნაკლებად სორბირებადი კომპონენტი (მაგ: B), ბოლოს კი სვეტიდან გამოედინება ორივე A და B კომპონენტების შემცველი ხსნარი.

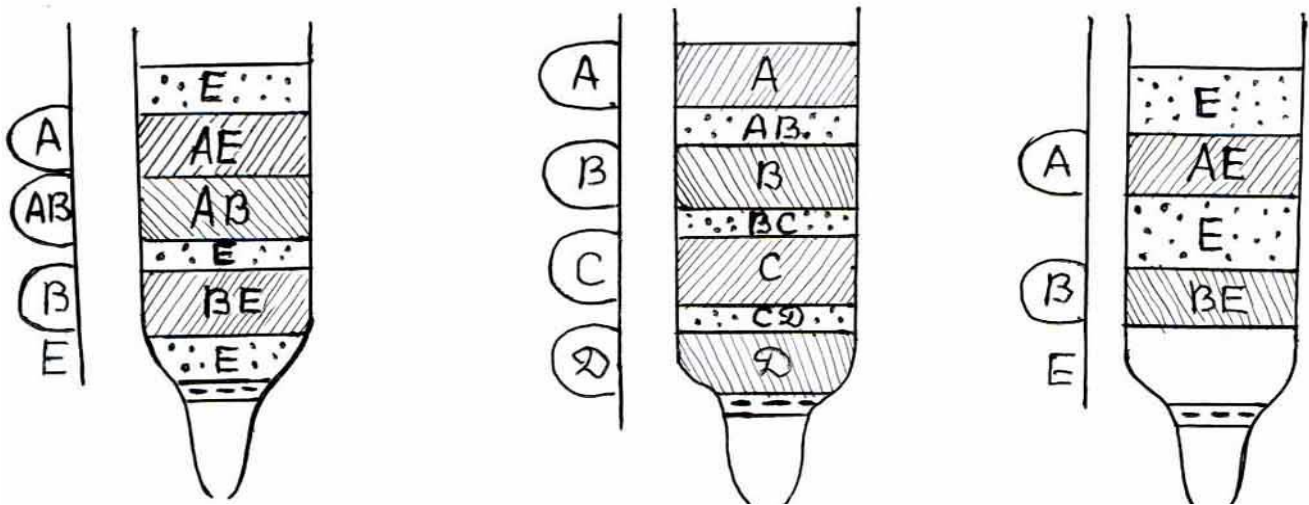
ფრონტალური წესით ვერ ხერხდება საანალიზო ნარევის სრული დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად, რადგანაც ქრომატოგრაფიული სვეტიდან სუფთად გამოძევდება მხოლოდ მცირედ სორბირებადი ნივთიერება.

გამოძევების წესი – ამ დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში შეჰყავთ მრავალკომპონენტიანი საანალიზო ნარევი, რომელთაგან ერთ-ერთი კომპონენტი ყველაზე კარგად სორბირებადი. ამიტომ ეს კარგად სორბირებადი კომპონენტი თანმიმდევრობით გამოაძევებს ქრომატოგრაფიულ სვეტიდან ნაკლებად სორბირებად კომპონენტებს იმისდა მიხედვით, თუ როგორი შერჩევითი სორბციის უნარით ხასიათდება ეს კომპონენტები. ამის გამო I-ლ და მე-II, მე-II და მე-III და ა.შ. კომპონენტების შემცველ ფერად ზონებს შორის გაჩნდება ორი კომპონენტის შემცველი შუალედური ზონა.

ელუენტური წესი – ამ დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში შეჰყავთ მრავალკომპონენტიანი ნარევი, რომელსაც ჩარეცხავენ სუფთა გამხსნელით – E . მიიღება ფერადი ქრომატოგრამა, რომლის დროსაც კომპონენტები, მათი სორბციის უნარის მიხედვით, განლაგდებიან ქრომატოგრაფიული სვეტის სხვადასხვა სიმაღლეზე და წარმოქმნიან ფერად ზონებს. აქედან ყველაზე ბოლო ზონა იქნება სუფთა გამხსნელი – E , ანუ ელუენტი. ქრომატოგრაფიული სვეტიდან პირველად გამოირიცხება, ანუ ელუირდება ყველაზე ნაკლებად სორბირებადი ნივთიერება, ყველზე ბოლოს კი – ყველაზე ძლიერად სორბირებადი ნივთიერება (ნახ. 32).

ადსორბციული ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთი სახეობაა **გაზ-ადსორბციული ქრომატოგრაფია**. როცა ატარებენ გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდს, ამ დროს გაზების ან აქროლადი ნივთიერების ორთქლს გაატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელიც შევსებულია **დიდი ზედაპირის მქონე ნივთიერებით. ეს არის უძრავი ფაზა**. თუ უძრავი ფაზის როლში გამოდის მყარი ნივთიერება, მაშინ ნივთიერებათა დაყოფა ემყარება ამ მყარი ნივთიერების ადსორბციულ თვისებებს. ასეთი **მყარი ადსორბენტების როლში გამოდის: სილიკაგელი, აქტივირებული ნახშირი**. შეიძლება უძრავი ფაზის როლში გამოდიოდეს არა მყარი ნივთიერება, არამედ სითხე. იმისათვის, რომ სითხეს შეუქმნან კონტაქტი გაზის ნაკადთან, ამ სითხეს დაიტანენ მყარ ნივთიერებაზე ანუ „გადამტანზე“. ამ დროს თხევადი ფაზა განითხევა მყარი გადამტანის ზედაპირზე თხელი აპკის სახით და საანალიზო ხსნარის კომპონენტები გამოცალკევდებიან ერთმანეთისაგან ამ სითხეში,

ანუ უძრავ ფაზაში გახსნის შედეგად. ეს უკვე გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის სახეობაა, რომელსაც ეწოდება *გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია*.



ფრონტალური

გამოძივების

ელუენტური

ნახ. 32. ადსორბციული ქრომატოგრაფიის შესრულების ხერხები

XVIII.4. იონიტები. იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია

როგორც აღვნიშნეთ, *იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია დაფუძნებულია ქრომატოგრაფიულ სვეტში გამავალი საანალიზო ნარევის იონებსა და ადსორბენტის იონებს შორის შექცევად გაცვლაზე*. ადსორბენტი, რომელიც შეიცავს იონოგენურ (იონმიმომცვლელ) ჯგუფებს, შედის იონმიმოცვლით რეაქციაში საანალიზო ხსნარის იონებთან. ასეთ ადსორბენტებს უწოდებენ *იონმიმომცვლელებს*, ანუ *იონიტებს*. იონური მიმოცვლითი ხასიათის მიხედვით, გამოყოფენ *ორი ტიპის იონიტებს*:

1. *კათიონიტები* – ეს არის იონიტები, რომლებიც შეიცავენ მოძრავ კათიონებს და მიმოიცვლიან საანალიზო ხსნარის კათიონებზე;

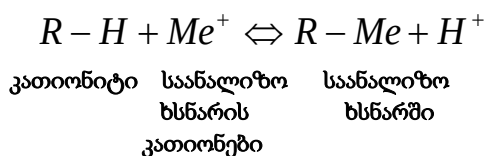
2. *ანიონიტები* – ეს არის იონიტები, რომელსაც გააჩნიათ მოძრავი ანიონები და ეს ანიონები მიმოიცვლებიან საანალიზო ხსნარის ანიონებზე.

ანალიზურ პრაქტიკაში ფართოდ გამოიყენება ისეთი პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ მჟავე ბუნების იონოგენურ ჯგუფებს, *ასეთ კათიონიტებს წარმოადგენენ*: KB – 2; KK – 4; KI – 1; KI – 2. ასევე გამოიყენება პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ ფუძე ბუნების იონოგენურ ჯგუფებს, *ასეთი ანიონიტებია*: AH – 1; AH – 23; AB – 17; AB – 18 და სხვა. გარდა ამისა, გამოიყენება *არაორგანული იონიტები*, როგორებიცაა: ალუმინის ოქსიდი – Al_2O_3 , სილიკატული და სხვა.

სამუშაოს დაწყების წინ იონიტს ასუფთავებენ დაბალმოლეკულური მინარევებისაგან და სხვა გარეშე იონებისაგან. ასეთი გზით იონიტი გადაყვანილია შესაბამის იონოგენურ ფორმაში – მჟავის, ფუძის ან მარილის ფორმაში. იმისათვის, რომ კათიონიტები გადაიყვანონ მჟავა ფორმაში, ანუ H^+ -ფორმაში, ისინი უნდა დაამუშაონ მარილმჟავას

ხსნარით, ამ დროს იონიტების შემადგენლობაში შემავალი ყველა კათიონი ჩაინაცვლება წყალბადის იონებით. ანიონიტი კი გადაჰყავთ ფუძის ფორმაში, ანუ OH^- -ფორმაში, რისთვისაც მას ამუშავებენ მწვავე ტუტეების (KOH -ის, $NaOH$ -ის) ან Na_2CO_3 -ის ხსნარით.

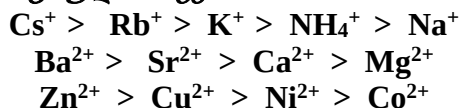
თუ საანალიზო ხსნარს გავატარებთ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელიც შევსებულია იონმიმომცველი კათიონიტით, რომელიც შეიცავს რამდენიმე კათიონს, ამ დროს მოხდება იონმიმომცვლა საანალიზო ხსნარის იონებსა და კათიონიტის იონებს შორის, რის შედეგადაც საანალიზო ხსნარის კათიონებს შთანთქმავს ანუ ადსორბირებს კათიონიტი, ხოლო შესაბამისად კათიონიტში შემავალი წყალბად-იონების ექვივალენტური რაოდენობა გადავა საანალიზო სხნარში:



იონურ მიმოცვლას ფართოდ იყენებენ საანალიზო იონების გამოსაყოფად და ხელისშემშლელი იონების თავიდან მოსაცილებლად. მაგალითად, ფოლადში Mo^{+6} -ის განსაზღვრას ხელს უშლის Fe^{+2} -ის იონების არსებობა. ამიტომ Mo -ისა და Fe -ის იონების ქრომატოგრაფიული დაყოფისათვის იყენებენ Mo -ის თვისებას, ადსორბირდეს კათიონიტზე ძლიერ მჟავა ხსნარიდან. ამისათვის ფოლადის წონაკს ხსნიან ძლიერ მჟავა ხსნარში, რომელიც შედგება HCl -ისა და HNO_3 -ის ნარევისაგან. ამ დროს Fe^{2+} გადადის ხსნარში და წარმოიქმნება დაჟანგული Fe^{3+} -ის იონები, ხოლო Mo^{+6} იჟანგება და წარმოქმნის MoO_2^{+2} -იონებს. Fe^{3+} -ის იონები ძლიერ მჟავა ხსნარიდან პრაქტიკულად არ ადსორბირდებიან კათიონიტზე, ხოლო MoO_2^{+2} -ის იონები – ადსორბირდებიან. ამრიგად Fe^{3+} -ის იონები დარჩება საანალიზო ხსნარში, ხოლო MoO_2^{+2} -ის იონები კი გადავა კათიონიტის შემადგენლობაში. თუ ამის შემდეგ სურთ Mo -ის Fe -ის სრული დაყოფა, ამისათვის ქრომატოგრაფიულ სვეტში გაატარებენ 3-5 % ტუტის ხსნარს. რადგანაც MoO_2^{+2} -ის იონებს გააჩნიათ უფრო მჟავა ბუნება, ვიდრე Fe^{3+} -ის იონებს, ამიტომ ტუტის ზემოქმედებით MoO_2^{+2} -ის იონები კათიონიტიდან გადავა საანალიზო ხსნარში მოლიბდატის იონის ფორმით – MoO_4^{2-} . ამის შემდეგ შესაძლებელია Mo -ის რაოდენობითი განსაზღვრაც. ამისათვის Mo -ის და Fe -ის იონების შემცველ ძლიერი მჟავა ხსნარს გაატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელიც დატენილია კათიონიტით. შემდეგ სვეტში გაატარებენ დისტილირებულ წყალს, შემდეგ კი – ტუტის ხსნარს, რომელიც გამოადევნებს Mo -ს. გამოდევებული Mo -ის რაოდენობით განსაზღვრას აწარმოებენ პერმანგანატომეტრული გატიტვრით.

იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფიული მეთოდით ადვილად განისაზღვრება ხსნარში მარილების შემცველობა. ამ დროს მარილის შემადგენლობაში შემავალი მეტალის კათიონი სორბირდება კათიონიტის მიერ, ხოლო მის ნაცვლად კათიონიტიდან გამოძევებული წყალბად-იონების ექვივალენტური რაოდენობა გადავა საანალიზო ხსნარში. წყალბად-იონების ეს რაოდენობა ადვილად შეიძლება განისაზღვროს მჟავა-ფუძური გატიტრის, ანუ ნეიტრალიზაციის შედეგად და გატიტრული წყალბადის რაოდენობითი შემცველობა ექვივალენტური იქნება საანალიზო ხსნარში მარილის შემცველობისა. ზუსტად ასევე ანალიზდება ორგანული ნაერთების მარილებიც, რომელთა კათიონები სორბირდება კათიონიტის მიერ და ჩაენაცვლებიან H^+ -ის ადგილზე, ხოლო საანალიზო ხსნარში გადადის მჟავას შესაბამისი რაოდენობა.

იონთა სორბირების ხარისხი სხვადასხვა იონიტების (ანუ სორბენტების) მიმართ, იზრდება ერთმუხტიანი იონებიდან 2-და 3-მუხტიანი იონებისაკენ. რაც შეეხება ერთნაირად დამუხტულ იონებს, ისინი იონიტის მიმართ, სორბირების ხარისხის მიხედვით, განლაგებული არიან შემდეგ „სორბციულ რიგებში“:



მაშასადამე, ეს „სორბციული რიგები“ დამოკიდებულია:

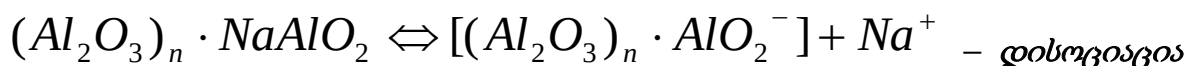
- ა) სორბენტის ბუნებაზე;
- ბ) ქრომატოგრაფირებადი (საანალიზო) ნივთიერების ბუნებაზე;
- გ) ექსპერიმენტის პირობებზე (ტემპერატურა, წნევა, კონცენტრაცია);
- დ) იონის მუხტზე (მისი ზრდით, სორბირების ხარისხიც იზრდება);
- ე) იონის რადიუსზე (მისი ზრდით, სორბირების ხარისხიც იზრდება).

ქიმიური შედგენილობის მიხედვით, იონიტები იყოფა ორ ჯგუფად:

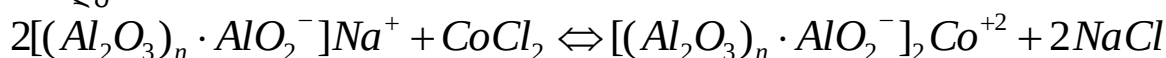
1. მინერალური წარმოშობის იონიტებად, ანუ იონმიმომცველ სორბენტებად;
2. ორგანული წარმოშობის იონიტებად.

მინერალური წარმოშობის კათიონიტია Al-ის ალუმინატური ოქსიდი $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{NaAlO}_2$.

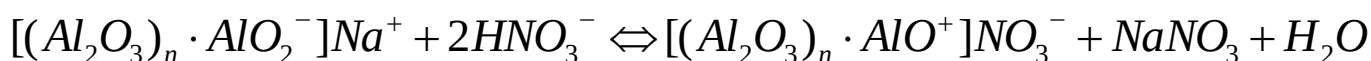
განვიხილოთ Al-ის ალუმინატური ოქსიდის შედგენილობა, ბუნება და თვისებები. ალუმინის ალუმინატურ ოქსიდს ღებულობენ Al-ის გახსნით NaOH-ში ამ დროს მიიღება ნატრიუმის ალუმინატი NaAlO_2 – ნალექის სახით. ეს ნალექი უნდა გამოიწვას. გამოწვის პროცესში მიიღება ალუმინის ოქსიდი, რომელიც მოექცევა ქვემოთ, ხოლო მის ზედაპირზე ადსორბირდება ნატრიუმის ალუმინატი და ასეთნაირად წარმოიქმნება ალუმინის ალუმინატური ოქსიდი. ეს ნაერთი ხსნარში დისოცირდება და მისგან გამოიყოფა ნატრიუმის იონები:



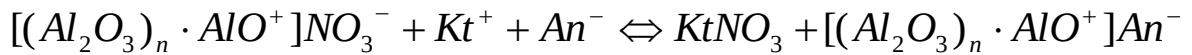
ნატრიუმის ადვილად მოძრავი იონები, რომლებიც იმყოფებიან ძნელად ხსნადი ნალექის – Al_2O_3 -ის ზედაპირზე, შედიან გაცვლით რეაქციებში გახსნილი ელექტროლიტის კათიონებთან. ამ დროს Al-ის ალუმინატური ოქსიდი გამოდის კათიონიტის როლში, რომლის ნატრიუმის იონების ადგილზე მიმოიცვლება ელექტროლიტის კათიონები. მაგალითად, ალუმინის ალუმინატური ოქსიდის ურთიერთქმედებისას CoCl_2 -თან, Co^{2+} -ის იონები მიმოიცვლება Na^+ -ის იონებთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება Co-ის ალუმინატი. რის გამოც სორბენტი შეიფერება ვარდისფრად. ამასთან, კათიონთა მიმოცვლა მიმდინარეობს მკაცრად ექვივალენტური თანაფარდობით, ანუ ყოველი ადსორბირებული კობალტის დადებით ორმუხტიანი იონის სანაცვლოდ, ხსნარში გადადის Na^+ -ის იონების იმდენივე რაოდენობა:



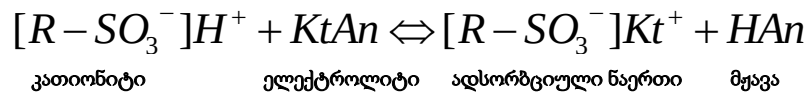
Al-ის ალუმინატური ოქსიდის გამოყენება შეიძლება ანიონიტის სახითაც. ამისათვის მას რეცხავენ აზოტმჟავათი. ამ დროს Na^+ -ის იონების ნაცვლად სორბენტში ჩაენაცვლება ნიტრატ-იონები:



მივიღეთ Al -ის ალუმინატური ოქსიდის ნიტრატი, რომელსაც უკვე მოძრავი იონის სახით გააჩნია NO_3^- -ის იონები, ამიტომ ამ სორბენტს გააჩნია უნარი, შევიდეს გაცვლით რეაქციებში საანალიზო ხსნარის ანიონებთან:



ამჟამად, იონიტების სახით ხშირად იყენებენ სხვადასხვა მარკის სინთეტიკურ ფისებს, რომელთაც ღებულობენ პოლიმერიზაციისა და პოლიკონდენსაციის რეაქციების შედეგად. ეს არის **ორგანული წარმოშობის იონიტები**. ორგანული წარმოშობის კათიონიტისათვის იონური გაცვლის ძირითადი რეაქცია შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



სადაც: R – არის კათიონიტის ნაშთი, ანუ მატრიცა;

SO_3H – იონოგენური ჯგუფი;

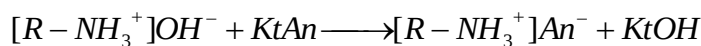
Kt^+ – კათიონი;

An^- – ანიონი;

$KtAn$ – ელექტროლიტი;

H^+ – წყალბადის მოძრავი იონი, რომელსაც გააჩნია გაცვლის უნარი ელექტროლიტის კათიონზე.

ორგანული წარმოშობის ანიონიტებისათვის იონური გაცვლის რეაქცია ჩაიწერება შემდეგი ძირითადი სქემის მიხედვით:



ანიონიტი

ელექტროლიტი

ადსორბირებული
ნაერთი

ფუფე

ამ შემთხვევაში იონიტი შეაკავებს, ანუ შთანთქმავს ელექტროლიტის ანიონებს, ხოლო კათიონები დარჩებიან ხსნარებში და ამგვარად გამოეყოფიან ანიონებს.

იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფია შეიძლება შესრულდეს სამი წესით:

1. ფრონტალური წესით;
2. გამოძევების წესით;
3. ელუენტური წესით.

1. ფრონტალური წესი – ამ დროს ნივთიერებათა ნარევის შემცველი საანალიზო ხსნარი მიეწოდება ქრომატოგრაფიული სვეტის ზედა ნაწილში და შემდეგ იკრიბება ფილტრაციით ცალკეული ფრაქციები. მაგალითად, თუ საანალიზო სისტემა შედგება ორი **A** და **B** კომპონენტისაგან, რომლებიც იმყოფებიან ერთად საანალიზო ნარევაში, პირველად ქრომატოგრაფიული სვეტიდან გამოძევდება სუფთა გამხსნელი – ელუენტი. შემდეგ, როცა სორბენტი მთლიანად გაიჟღინთება ელუენტით (გამხსნელით), სვეტიდან პირველად გამოი-რეცხება ნაკლებად სორბირებადი კომპონენტი (მაგალითად, კომპონენტი **B**). შემდეგ სორბენტი მთლიანად გაიჟღინთება კომპონენტი **A**-თი და საბოლოოდ, სვეტიდან გამოი-რეცხება ხსნარი, რომელიც ერთდროულად შეიცავს **A** და **B** კომპონენტებს. **ფრონტალური წესის ნაკლი** მდგომარეობს შემდეგში: ამ დროს სუფთა სახით ღებულობენ მხოლოდ ნაკლებად სორბირებად ნივთიერებას, ხოლო ძნელად სორბირებადი – სრულად ვერ

გამოძევდება. ამიტომ ამ წესით ვერ ხერხდება საანალიზო ნარევის სრული დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად.

2. გამოძევების წესი – ამ დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში შეჰყავთ მრავალკომპონენტიანი ნარევის ხსნარი და უფრო ძლიერად სორბირებადი კომპონენტების მეშვეობით გამოაძევენ უფრო ნაკლებად სორბირებად კომპონენტებს. მაშასადამე, ძლიერად სორბირებადი ნაერთი თანმიმდევრობით გამოაძევენ ქრომატოგრაფიული სვეტიდან მრავალკომპონენტიანი ნარევის შემადგენელ კომპონენტებს და ეს მოხდება მათი შერჩევითი სორბირების უნარის შესაბამისად.

გამოძევების წესის ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ პირველ და მეორე, ასევე მეორე და მესამე კომპონენტებს შორის წარმოიქმნება შუალედური ზონები, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ ორივე კომპონენტის ნარევს, ამიტომ ეს წესი ვერ ახერხებს სრულიად გამოყოს კომპონენტები საანალიზო ხსნარიდან და ნივთიერების დაყოფის სისრულე დამოკიდებულია ანალიზის ზუსტად ჩატარებასა და მის პირობებზე.

3. ელუენტური წესი – ამ დროს ქრომატოგრაფიულ სვეტში შეჰყავთ საანალიზო ხსნარი, რომელიც შედგება **A**, **B** და **E** კომპონენტებისგან. მიიღება ქრომატოგრამა, რომლის ქვედა ზონაში განლაგდება სუფთა ნივთიერება – **E**. შემდეგ სორბენტს ჩარეცხავენ სუფთა გამხსნელით, რომელსაც ელუენტი ეწოდება. ელუენტის ჩარეცხვისას ხდება ნარევის კომპონენტების გადადგილება ურთიერთგამოძევების შედეგად და მათი სორბირების უნარის მიხედვით.

ამრიგად, ელუენტის მეშვეობით საანალიზო ნარევის კომპონენტები გამოირეცხება, ანუ ელუირდება შემდეგი თანმიმდევრობით: თავდაპირველად გამოირეცხება ნაკლებად სორბირებადი კომპონენტი – **E**, შემდეგ გამოირეცხება საშუალოდ სორბირებადი კომპონენტი – **B**, ხოლო საბოლოოდ – ძნელად სორბირებადი კომპონენტი – **A**.

ელუენტური წესის ნაკლი შემდეგში მდგომარეობს: კომპონენტების გახსნისას გამაძლავნებელ ხსნარში, ანუ ელუენტში, ამ კომპონენტების კონცენტრაცია მცირდება, რაც იძლევა ანალიზის ცდომილებას. ელუენტური ანალიზის საფუძველზე შეიძლება გრაფიკის აგება. ამისათვის აბსცისთა ღერძზე უნდა დავიტანოთ ქრომატოგრაფიულ სვეტში გავლილი ნაკადის რაოდენობა, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – საანალიზო ნარევის ჩარეცხვის შედეგად გამოყოფილი კომპონენტების კონცენტრაცია.

XVIII.5. დალექვითი ქრომატოგრაფია

დალექვითი ქრომატოგრაფიის მეთოდი პირველად შეიმუშავეს 1948წ. რუსმა მეცნიერებმა – გაპონებმა, ხოლო შემდგომში განვითარება ამ მეთოდმა ჰპოვა ოლშანოვას, შემიაკინის, რაჩინსკის ნაშრომებში. **დალექვითი ქრომატოგრაფიის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: ის დაფუძნებულია საანალიზო ნივთიერების ურთიერთქმედებაზე იონმიმომცველის შემადგენლობაში შემავალ დამლექავთან ან „გადამტანთან“ შერეულ დამლექავთან.** იონთა დაყოფა ამ მეთოდში დაფუძნებულია ძნელადხსნადი ნაერთების თანმიმდევრობით (ფრაქციულ დალექვაზე). ამ დროს შეარჩევენ ისეთ დამლექავს, რომელიც წარმოქმნის საანალიზო ხსნარის კომპონენტებთან სხვადასხვა ხსნადობის ნალექებს და ამ ნალექების სხვადასხვა ხსნადობის ხარისხი საშუალებას იძლევა ერთმანეთისაგან გამოიყოს საანალიზო ხსნარის კომპონენტები.

დალექვით ქრომატოგრაფიაში საანალიზო ხსნარს ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, რომელიც წინასწარ შევსებულია იონმიმომცველი სორბენტით. ეს სორბენტი შეიცავს იონებს, რომლებსაც შეუძლიათ მოგვცენ ნალექები საანალიზო ხსნარის იონებთან.

მოცემული ნალექები განლაგდება ქრომატოგრაფიულ სვეტში მათი ხსნადობის ზრდის მიხედვით. ანალიზის შედეგად მიიღება ფერადი ქრომატოგრამა, რომელიც შედგება სხვადასხვა ფერად შეღებილი ნივთიერებებისგან. მაგალითად, თუ ქრომატოგრაფიულ სვეტში გავატარებთ ხსნარს, რომელიც შეცავს: Ag^+ , Pb^{+2} , და Hg^{+2} -იონებს, ხოლო თვით ქრომატოგრაფიული სვეტი შევსებულია I^- -იონების შეცვლილი იონმიმომცველი სორბენტით, მივიღებთ სამი ფერადი ზონისაგან შემდგარ ქრომატოგრამას: ზედა ნაწილში განლაგდება აგურისფერ-წითელი HgI_2 -ის ფენა; შუაში მოთავსდება ღია ყვითელი ფერის AgI -ის ფენა, ხოლო ყველაზე ბოლოს განლაგდება მუქი ყვითელი ფერის PbI_2 -ის ფენა.

დალექვითი ქრომატოგრამები მიიღება აგრეთვე ფილტრის ქაღალდზეც იმ შემთხვევაში, თუ გამოიყენებენ ნეიტრალურ „გადამტანებს“. „გადამტანის“ როლში შეიძლება გამოვიდეს ნაკლებად ხსნადი და დიდი ზედაპირის მქონე ნივთიერება, რომელიც ინდიფერენტულია საანალიზო ხსნარის კომპონენტების მიმართ, ამით განსხვავდება იგი სორბენტისაგან. „გადამტანის“ როლი შეიძლება შეასრულოს ისეთმა ნეიტრალურმა ნივთიერებებმა, როგორებიცაა: სილიკაგელი, სახამებელი, Al_2O_3 , $BaSO_4$, კვარცი, აზბესტი, მინის ფხვნილი და სხვა იონიტები, ხოლო ნალექების სრულად გამოყოფა ერთმანეთისაგან შეიძლება იმ შემთხვევაში, თუ ისინი ძლიერ განსხვავდება ერთმანეთისაგან ხსნადობის მიხედვით.

საანალიზო ხსნარის უკეთ დაყოფა კომპონენტებად შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, თუ მას ჩავრეცხავთ ქრომატოგრაფიულ სვეტში ელუენტით (სუფთა გამხსნელით). ამ დროს ზონები გამოცალკევდება და მათი საზღვრები გახდება უფრო მკაფიო.

დალექვითი ქრომატოგრაფიის ქაღალდის წესი - დალექვითი ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთი სახეობაა, რომლის დროსაც „გადამტანის“ როლში გამოდის საშუალო სიმკვრივის ფილტრის ქაღალდების ზოლები ან რგოლები. ქაღალდს რამდენიმე წუთის განმავლობაში ჩაძირავენ დამლექავის შემცველ ხსნარში, რომლის კონცენტრაცია წინასწარ განსაზღვრულია, შემდეგ ქაღალდს აშრობენ ჰაერზე. გაშრობის შემდეგ დამლექავი რეაგენტით გაჟღენთილი ქაღალდის ცენტრში მიკროპიპეტით წვეთობით დააქვთ საანალიზო ხსნარი, ამასთან, ყოველი მომდევნო წვეთი დააქვთ მხოლოდ წინა წვეთის გაწოვის შემდეგ. წარმოიქმნება სხვადასხვა ფერად შეღებილი ძნელადხსნადი ნაერთები, რომლებიც მათი ხსნადობის მიხედვით რგოლისებურად განლაგდებიან ცენტრის გარშემო. როგორც აღვნიშნეთ, ცენტრს წარმოადგენს ფილტრის ქაღალდზე საანალიზო ხსნარის დატანების ადგილი. ფერადი ქრომატოგრამის გასაფართოებლად, მას რეცხავენ გამხსნელის 2-3 წვეთით, რომელიც ასევე მიკროპიპეტის მეშვეობით დააქვთ ფილტრის ქაღალდის ცენტრში. გამხსნელის როლში, უმრავლეს შემთხვევაში, გამოდის დისტილირებული წყალი. ამ დროს გამხსნელი გადაადგილდება ცენტრიდან პერიფერიებისაკენ და ახდენს ნალექთა ზოლების გაფართოებას და მათ დამატებით დაყოფას.

შეიძლება ამ მეთოდის დროს წარმოიქმნას უფრო ნაერთებისაგან შემდგარი ნალექები, ამიტომ საჭირო ხდება მათი გამჟღავნება ანუ იდენტიფიკაცია, მშრალ ქრომატოგრამაზე შესაბამისი გამამჟღავნებლების შესხურებით.

დალექვითი ქრომატოგრაფიის ქაღალდის წესით თვისებითი ანალიზი ტარდება საკვლევი იონის შეფერვის ინტენსიობის მიხედვით და შეფერილი ნაერთების ადგილმდებარეობის მიხედვით, ხოლო რაოდენობით ანალიზს აწარმოებენ შეფერილი ზონების სიგანის მიხედვით, ე.ი. ზონის სიგანე პირდაპირპროპორციულადაა დამოკიდებული ხსნარში საკვლევი იონის კონცენტრაციაზე.

XVIII.6. გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია. გაზ-ადსორბციული და გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის მეთოდი დაფუძნებულია ნივთიერებათა განაწილების პროცესზე ორ ერთმანეთში შეურეველ გამხსნელს შორის.

განვიხილოთ მაგალითი: თუ ბრომიან წყალხსნარს შევანჯღევთ ბენზოლთან და დავაყოვნებთ, დავინახავთ, რომ ბრომი უკეთესად იხსნება ბენზოლში ანუ ორგანულ გამხსნელში, ვიდრე წყალში. ამის შედეგად ბრომი გადავა წყალხსნარიდან ბენზოლის ფენაში და შეღებავს მას მურა-ყვითელ ფერად. ე.ი. ბრომი ერთდროულად განაწილდება ორ ერთმანეთში შეურეველ გამხსნელს შორის: ერთი არის არაორგანული გამხსნელი ანუ წყალი, მეორე კი – ორგანული გამხსნელი ანუ ბენზოლი. ამ განაწილების შემდეგ დამყარდება მოძრავი წონასწორობა, რომლის დროსაც ბრომის კონცენტრაციის შეფარდება ორგანულ გამხსნელში ბრომის კონცენტრაციასთან წყალში ტოლია ბრომის განაწილების კოეფიციენტისა. *განაწილების კოეფიციენტი გამოისახება ფორმულით:*

$$K_g = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

სადაც: K_g – არის განაწილების კოეფიციენტი და იგი მუდმივი სიდიდეა;

C_{org} – საკვლევი კომპონენტის (ბრომის) კონცენტრაციაა (მოლი/ლ) ორგანულ გამხსნელში, რომელიც ამ შემთხვევაში, წარმოადგენს უძრავ ფაზას;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ – საკვლევი კომპონენტის (ბრომის) კონცენტრაციაა (მოლი/ლ) წყალში, რომელიც ამ შემთხვევაში წარმოადგენს მოძრავ ფაზას.

განაწილების კოეფიციენტი დამოკიდებულია შემდეგ მაჩვენებლებზე:

- ა) საკვლევი ნაერთების ბუნებაზე;
- ბ) გამხსნელის ბუნებაზე;
- გ) ტემპერატურაზე;
- დ) ექსპერიმენტის ჩატარების ტექნიკურ მხარეზე.

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია ქაღალდზე – ეს მეთოდი არის გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთი სახეობა, რომლის დროსაც „გადამტანის“ როლში გვევლინება უძრავი ფაზა და ამ უძრავ ფაზას წარმოადგენს ფორებიანი ქრომატოგრაფიული ქაღალდი. წინათ ამ მეთოდის ჩასატარებლად იყენებდნენ საშუალო სიმკვრივის ქაღალდებს. მაგრამ შემდეგ, მეთოდის განვითარებასთან დაკავშირებით, შემუშავებული იქნა *ქრომატოგრაფიული ქაღალდის რამდენიმე ტიპი*, კერძოდ №1, №2, №3 და №4. ქაღალდის ეს ტიპები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან მხოლოდ სიმკვრივის მიხედვით. სწორედ ქრომატოგრაფიული ქაღალდის სიმკვრივეზეა დამოკიდებული გამხსნელის მოძრაობის სიჩქარე. ამიტომ *№1 და №2 ქაღალდებს უწოდებენ „სწრაფს“* (უფრო დაბალი სიმკვრივის), ხოლო *№3 და №4 ქაღალდებს უწოდებენ „ნელს“* (მაღალი სიმკვრივის).

გამანაწილებელ ქრომატოგრაფიაში გამოყენებული ქაღალდი უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს:

- ა) უნდა იყოს სუფთა;
- ბ) მისი შედგენილობა უნდა იყოს ერთგვაროვანი;

- გ) არ უნდა შეიცავდეს ისეთ არაორგანულ და ორგანულ ნაერთებს, რომლებიც იხსნებიან გამხსნელში;
- დ) ცელულოზას შემცველობა ასეთ ქაღალდში უნდა შეადგენდეს ქაღალდის მასის 96-99%-ს.

ქრომატოგრაფიული ქაღალდი აკავებს თავის ფორებში წყალს (ტენიანობის 20%-მდე), რომელიც ამ შემთხვევაში თამაშობს უძრავი გამხსნელის როლს. ასეთი ქაღალდის დამუშავებისას მოძრავი გამხსნელით, ქაღალდზე დატანებული საკვლევი ნაერთები გადადიან მოძრავი ფაზის შემადგენლობაში და გადაადგილდებიან ქაღალდის კაპილარებში სხვადასხვა სიჩქარით, რის შედეგადაც ისინი გამოიყოფიან ერთმანეთისაგან და წარმოიქმნება ფერადი ქრომატოგრამა.

გამანაწილებელ ქრომატოგრაფიას ქაღალდზე ატარებენ შემდეგნაირად: საანალიზო ნივთიერების ნარევის ერთ წვეთს დაიტანენ ქრომატოგრაფიულ ქაღალდზე, მისი ბოლოდან გარკვეულ მანძილზე და ამ ბოლოთი ქაღალდს უშვებენ ჭურჭელში, რომლის ფსკერზე იმყოფება გამხსნელი (მოძრავი ფაზა). ანალიზის ჩასატარებლად შეიძლება გამოვიყენოთ ბრტყელძირიანი კონუსური კოლბა, რომლის ფსკერზე იმყოფება გამხსნელი, ხოლო კოლბის ყელში ათავსებენ საცობს, რომლის ქვედა ნაწილში ჩამაგრებულია კაუჭი და ამ კაუჭზე შეიძლება ჩამოვკიდოთ ქრომატოგრაფიული ქაღალდის ზოლი. ცოტა ხნის შემდეგ ქაღალდის კაპილარები გაიჟლინთება გამხსნელით, რის შედეგადაც ქაღალდზე დატანებული საანალიზო ნარევის ნივთიერებები გადავლიან მოძრავ ფაზაში, ანუ გამხსნელში და მასთან ერთად დაიწყებენ გადაადგილდებას ქაღალდის კაპილარებზე ქვემოდან ზემოთ. რადგანაც სხვადასხვა ნაერთები სხვადასხვანაირად სორბირდება ქაღალდის მიერ, ამიტომ ისინი სხვადასხვა სისწრაფით გადაადგილდებიან ქაღალდზე და წარმოიქმნიან ფერად ზოლებს.

თუ საანალიზო ნაერთების ნარევი შეფერილია, მაშინ ქრომატოგრამაზე წარმოიქმნება შეფერილი ზონები, ხოლო თუ ნივთიერებები უფეროა, მაშინ ქრომატოგრამას ესაჩიროება გამჟღავნება. **ქრომატოგრამის გამჟღავნება ხდება შემდეგნაირად:** მიღებულ უფერო ქრომატოგრამას აშრობენ და ასხურებენ სპეციფიკური ინდიკატორის ხსნარს, რომელიც იძლევა ნარევის კომპონენტებთან ფერად რეაქციას. გამხსნელის მოძრაობის მიმართულების მიხედვით განასხვავებენ: აღმავალ, დაღმავალ და წრიულ ქრომატოგრამებს. წრიული ეწოდება ქრომატოგრამას, როცა საანალიზო ნარევი დატანებულია ქაღალდის წრის ცენტრში, აქვე დააქვთ გამხსნელი და ამ შემთხვევაში გამხსნელი მოძრაობს ცენტრიდან პერიფერიებისაკენ.

სხვადასხვა ნივთიერების ქაღალდზე დაყოფის უნარის **რაოდენობრივი მახასიათებელია სიდიდე R_f** – ეს მაჩვენებელი გამოხატავს საანალიზო ნივთიერების მიერ გავლილი მანძილის შეფარდებას იმავე დროში სუფთა გამხსნელის მიერ გავლილ მანძილთან. თუ ამ უკანასკნელს ჩათვლიან 1-ის ტოლად (რაც ხდება უძრავლეს შემთხვევაში), მაშინ სხვადასხვა ნაერთებისათვის **R_f -სიდიდე დამოკიდებულია შემდეგ ფაქტორებზე:**

1. საანალიზო ნივთიერების ბუნებაზე;
2. ქრომატოგრაფიული ქაღალდის სორტზე;
3. ქრომატოგრაფიულ ქაღალდზე ბოჭკოების მიმართულებაზე;
4. ტემპერატურაზე;
5. ექსპერიმენტის ჩატარების პირობებზე.

თუ ექსპერიმენტის ჩატარების პირობები ერთნაირია, მაშინ ერთი და იმავე ნივთიერებისათვის, ან თვისებებით მსგავსი ნივთიერებათა ჯგუფისათვის **R_f** სიდიდე იქნება შედარებით მუდმივი. რაც უფრო მეტია სხვაობა ორი ნივთიერების **R_f** სიდიდეს შორის, მით უფრო ადვილად შეიძლება მათი გამოყოფა ქაღალდის ქრომატოგრაფიის წესით.

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის ქაღალდის წესი გამოიყენება უმთავრესად ნარევების თვისებითი ანალიზის ჩასატარებლად და მისი საშუალებით არ შეიძლება განისაზღვროს ნარევის შემადგენელი კომპონენტების რაოდენობა (რაოდენობითი ანალიზი).

გამანაწილებელი ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთ სახეობად ითვლება **გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია**. ამ მეთოდში „გადამტანს“ არ მონაწილეობს სორბციულ პროცესში, არამედ იგი მხოლოდ ქმნის გამხსნელისათვის დიდ ზედაპირს. ამიტომ „გადამტანს“ უნდა გააჩნდეს დიდი ზედაპირი და ამავე დროს იგი უნდა იყოს ინერტული საანალიზო ნარევის კომპონენტების მიმართ. „გადამტანის“ როლში ხშირად იყენებენ ცეოლიტს. უძრავი ფაზის როლს ასრულებს სითხე, რომელმაც უნდა გახსნას საანალიზო ნარევის ყველა კომპონენტი, მაგრამ უნდა გახსნას სხვადასხვანაირად. მაშასადამე, უძრავ ფაზას უნდა გააჩნდეს შერჩევითი, ანუ სელექტიური გახსნის უნარი საანალიზო ხსნარის სხვადასხვა კომპონენტების მიმართ. გარდა ამისა, უძრავი ფაზა უნდა იყოს ქიმიურად ინერტული და არააქროლადი. უძრავი ფაზის როლში იყენებენ სხვადასხვა ხსნარებს, რომელთაც გააჩნიათ მაღალი დუდილის ტემპერატურა, მაგალითად: ვაზელინის ზეთი, ტრიეთილენგლიკოლი, დიბუტილფტალატი, ტრიკრეზილფოსფატი.

გაზ-სითხური ქრომატოგრაფიის ჩატარების მსვლელობა შემდეგია: საანალიზო ნარევს სპეციალური მოწყობილობის – **დოზატორის** მეშვეობით შეიტანენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, სადაც საანალიზო ნარევი შთაინთქმება უძრავი ფაზის, ანუ სითხის მიერ. ამ მომენტში საანალიზო ნარევის დაყოფა ჯერ კიდევ არ მიმდინარეობს და ეს ნარევი შთაინთქმება ქრომატოგრაფიული სვეტის ზედა, შედარებით მცირე მონაკვეთში. ამის შემდეგ ქრომატოგრაფიულ სვეტში გაატარებენ გაზის უწყვეტ ნაკადს. სწორედ **გაზი წარმოადგენს „გადამტანს“**, რომელიც არ ურთიერთქმედებს არც უძრავ გამხსნელთან, ანუ სითხესთან და არც საანალიზო ნარევის კომპონენტებთან. **ასეთ გაზებს წარმოადგენენ:** H_2 , He და ზოგ შემთხვევაში ჰაერის ნაკადი.

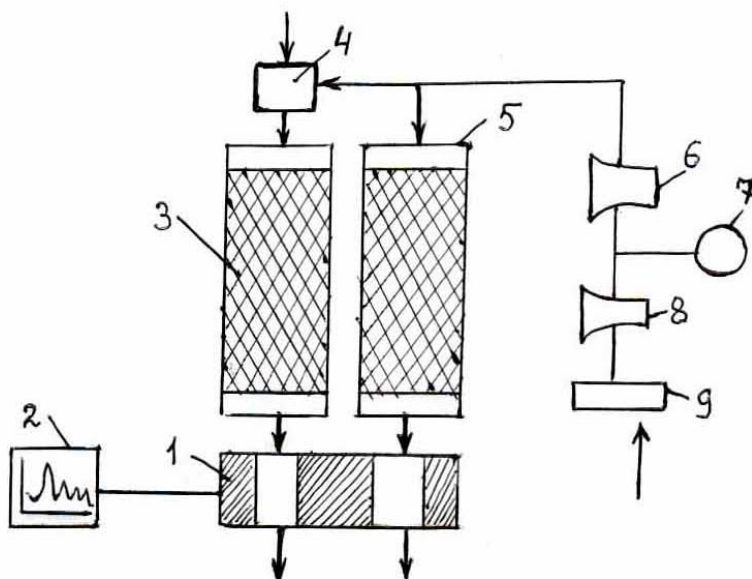
ქრომატოგრაფიულ სვეტში გაზ-გადამტანის გავლისას, ნარევის კომპონენტები გადაადგილდებიან ზემოდან ქვემოთ და მათი გადაადგილების სიჩქარე დამოკიდებული იქნება მათ ბუნებაზე. ის კომპონენტები, რომლებიც ძნელად იხსნებიან გამხსნელში და ამის გამო სუსტად კავდებიან უძრავი ფაზის მიერ, გადაადგილდებიან გაზის ნაკადით ქრომატოგრაფიულ სვეტში უფრო დიდ მანძილზე. ხოლო ის კომპონენტები, რომლებიც კარგად იხსნებიან გამხსნელში და ამის გამო ძლიერად კავდებიან უძრავი ფაზის მიერ, გადაადგილდებიან შედარებით მცირე მანძილზე. ამ პროცესის შედეგად მოხდება საანალიზო ნარევის დაყოფა შემადგენელ კომპონენტებად და ცალკეული ფერადი ზონების წარმოქმნა. გაზ-გადამტანის შემდგომი გატარებით ქრომატოგრაფიულ სვეტში, საანალიზო ნარევის კომპონენტები ერთიმეორის მიყოლებით გამოძევდებიან ქრომატოგრაფიული სვეტიდან და პირველად გამოძევდება ის კომპონენტი, რომელიც ყველაზე ცუდად იხსნება გამხსნელში. ყოველი კომპონენტის გამოსვლის შემდეგ, ქრომატოგრაფიული სვეტიდან გამოვა სუფთა გაზ-გადამტანის რაღაც რაოდენობა, რომელიც ჰყოფს ფერად ზონებს.

XVIII.7. ქრომატოგრაფის პრინციპული სქემა. ქრომატოგრამის აგების პრინციპები

ქრომატოგრაფი შედგება: დეტექტორისგან, მარეგისტრირებელი ხელსაწყოდან, შედარების სვეტისგან და საანალიზო სვეტისგან, ამორთქლებლისგან, წნევის რეგულატორისაგან და ფილტრისგან (ნახ. 33).

ქრომატოგრაფის მუშაობის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: ქრომატოგრაფიული სვეტისაგან გამოსული გაზის ნაკადი შედის **დეტექტორში (1)**. დეტექტორი წარმოადგენს ხელსაწყოს, რომლის მგძნობიარე ელემენტი იჭერს გაზის ნაკადის რომელიმე ფიზიკური მაჩვენებლის მნიშვნელობას: თბოგამტარობას, სიმკვრივეს, ელექტროგამტარობას. დეტექტორის მგძნობიარე ელემენტი გაზის ნაკადის ამ ცვლილებას სიგნალის სახით მიაწოდებს ჩამწერ ანუ **მარეგისტრირებელ ხელსაწყოს (2)**.

ქრომატოგრაფიის პრინციპული სქემა შემდეგნაირია: გაზის ნაკადი ბალონიდან მიეწოდება თავდაპირველად **ფილტრს (9)** შემდეგ ხვდება **წნევის რეგულატორზე (8)** და ფიქსირდება **მანომეტრის** მეშვეობით **(7)**. წნევის რეგულატორს **(8)**, **გაზის ხარჯვის რეგულატორს (6)** და მანომეტრს **(7)** ერთად აღებული უწოდებენ **გაზების მომზადების ბლოკს**, რომელიც უზრუნველყოფს გაზ-მატარებლის ხარჯვის რეგულირებას, სტაბილიზაციას და წმენდას. ამის შემდეგ გაწმენდილი გაზი მიეწოდება **ამორთქლებელს (4)**, იქიდან კი – **შედარების და საანალიზო სვეტებს (3,5)**.



1. დეტექტორი
2. მარეგისტრირებელი ხელსაწყო
3. შედარების სვეტი
4. ამორთქლებელი
5. საანალიზო სვეტი
6. გაზის ხარჯის რეგულატორი
7. მანომეტრი
8. წნევის რეგულატორი
9. ფილტრი

ნახ.33. ქრომატოგრაფის პრინციპული სქემა

უნდა აღინიშნოს, რომ ამორთქლებელი ორივე სვეტთან ერთად, მოთავსებულია თერმოსტატში, სადაც სპეციალური მარეგულირებელი დანადგარები ინარჩუნებენ თავდაპირველ ტემპერატურას. ამორთქლებელში ასევე მიეწოდება საანალიზო ნივთიერების სინჯი მადოზირებელი ხელსაწყოს, ანუ დოზატორის მეშვეობით. თუ საანალიზო ნივთიერებები გაზებია, მისაწოდებლად გამოიყენება გაზის პიპეტები, ხოლო თუ საანალიზო ნივთიერებები სითხეებია, ისინი მიეწოდება სპეციალური მიკროშპრიცებით.

რაც შეეხება მყარ ნივთიერებებს, მათ წინასწარ ხსნიან შესაბამის გამხსნელში და ასეთი სახით მიაწოდებენ ამოორთქლებელს. ტემპერატურა ამოორთქლებელში გაცილებით მაღალია, ვიდრე ტემპერატურა ქრომატოგრაფიულ სვეტში, ამიტომ საანალიზო სინჯის ორთქლი გაზ-გადამტანის ნაკადით წარიტაცება **საანალიზო სვეტში (5)**. როგორც ნახაზზე ჩანს, საანალიზო სვეტის პარალელურად, ქრომატოგრაფს გააჩნია **შედარების სვეტი (3)**. ეს სვეტი შევსებულია იგივე სორბენტით, როგორც საანალიზო სვეტი და მასში გადის სუფთა გაზ-გადამტანი იმავე სიჩქარით, როგორც საანალიზო სვეტში. მაშასადამე შედარების სვეტი ქრომატოგრაფიულ ანალიზში თამაშობს იგივე როლს, როგორც საკონტროლო ცდა ქიმიურ ანალიზში. ორივე სვეტიდან (3,5) გამომავალი გაზის ნაკადი შემდეგ ხვდება **დეტექტორში (1)**.

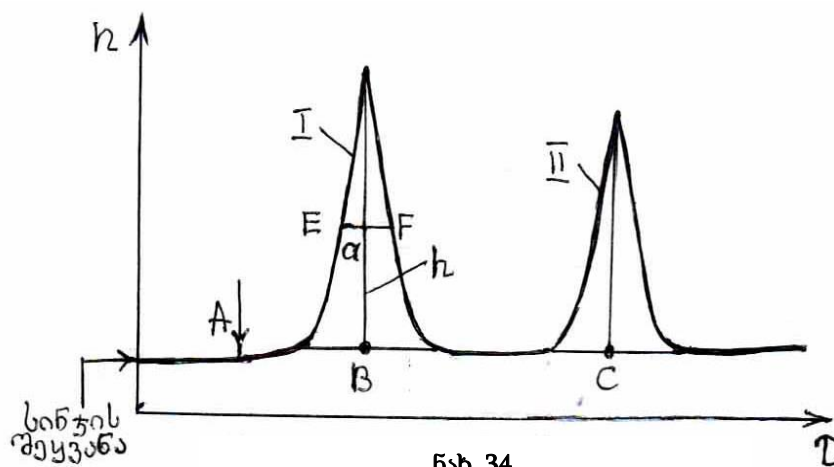
დეტექტორს, თავის მხრივ, გააჩნია ორი კამერა:

- ა) **შედარების კამერა**, სადაც ხვდება შედარების სვეტიდან (3) გამოსული სუფთა გაზ-გადამტანი;
- ბ) **გამზომი კამერა**, სადაც ხვდება საანალიზო ნივთიერებებისა და გაზ-გადამტანის ნარევი საანალიზო სვეტიდან (5).

სანამ ორივე კამერაში მიეწოდება სუფთა გაზ-გადამტანი, მანამ დეტექტორის გამზომი სქემა იმყოფება წონასწორობაში და მარეგისტრირებული ხელსაწყო (2) თვითჩამწერის კალმით ქაღალდის ლენტზე წერს „**ნულოვან ხაზს**“. მხოლოდ იმის შემდეგ, როცა საანალიზო სვეტიდან დეტექტორში, სუფთა გაზ-გადამტანთან ერთად, გამოძევდება საანალიზო ნარევი, დეტექტორის გამზომი სქემის წონასწორობა მაშინვე დაირღვევა. ამ დროს დეტექტორში წარმოიქმნება სიგნალი, რომელიც ავტომატურად ხვდება ჩამწერ ხელსაწყოზე და ფიქსირდება თვითჩამწერი კალმის მიერ, როგორც გადახრა ნულოვანი ხაზიდან – ამ დროს წარმოიქმნება ნახაზზე **პიკი**.

დეტექტორის მიერ მიწოდებული სიგნალი დამოკიდებულია:

1. საანალიზო ნარევის ამა თუ იმ კომპონენტის ბუნებაზე;
2. საანალიზო ნარევის ამა თუ იმ კომპონენტის კონცენტრაციაზე;



ნახ. 34.
ორკომპონენტიანი ნარევის
ქრომატოგრამა
n-სიგნალი; τ – დრო (მოცულობა)

დეტექტორის მიერ გადაცემული სიგნალით შეიძლება განისაზღვროს ქრომატოგრაფიული სვეტიდან საანალიზო ნარევის ყოველი მომდევნო კომპონენტის გამოსვლის დასაწყისი და დასასრული, ამიტომ დეტექტორის მიერ გადაცემული სიგნალის საფუძველზე, ქაღალდის ლენტზე თვითჩაწერის კალმით იწერება ქრომატოგრაფიული მრუდი, ანუ *ქრომატოგრამა*, რომლის აბსცისთა ღერძზე მოცემულია *დრო* – τ ან მოცულობა – მლ-ში, ხოლო ორდინატთა ღერძზე მოცემულია დეტექტორის მიერ მიწოდებული *სიგნალის ინტენსივობა* n (ნახ. 34).

სანამ ორივე ქრომატოგრაფიულ სვეტში (შედარების სვეტში და საანალიზო სვეტში) მიედინება სუფთა გაზ-გადამტანი, ქრომატოგრამაზე იხაზება პირდაპირი ხაზი, რომელსაც მეორენაირად ძირითადი ანუ ნულოვანი ხაზი ეწოდება – **A**. როდესაც საანალიზო სვეტში შეჰყავთ საკვლევი ნივთიერების ნარევი, პირველად სვეტიდან გამოედინება ყველაზე ადვილად აქროლადი კომპონენტები, ანუ ისეთი კომპონენტები, რომლებიც გაცილებით სუსტად შეკავდებიან უძრავი ფაზის მიერ, ვიდრე სხვები. ამ დროს ქრომატოგრამაზე გამოისახება შესაბამისი პიკი – **D**, რომლის შუა წერტილი იმყოფება – **B** წერტილში. ეს არის *I-ლი პიკი*.

იმის შემდეგ, როცა პირველი კომპონენტი სრულად გამოძევდება ქრომატოგრაფიული სვეტიდან, მას მოჰყვება ისევ სუფთა გაზ-გადამტანი, რომელიც აცალკევებს პირველ კომპონენტს მომდევნო კომპონენტისაგან, ამიტომ ქრომატოგრამაზე კვლავ გამოისახება ძირითადი ანუ ნულოვანი ხაზი. შემდეგ საანალიზო სვეტიდან გამოედინება საანალიზო ნარევის მომდევნო კომპონენტი, ამიტომ ქრომატოგრამაზე აღინიშნება *მე-2 პიკი*, რომლის შუა წერტილი იქნება – **C** წერტილი.

ამრიგად, *ქრომატოგრამას ექნება პიკების ფორმა*, რომლებიც განლაგებულია ძირითადი ანუ ნულოვანი ხაზის მიმართ და ქრომატოგრამას ექნება იმდენი პიკი, რამდენიცაა საანალიზო ნარევაში შემავალი კომპონენტების რიცხვი. მანძილი პიკიდან ნულოვან წერტილამდე შეესაბამება იმ დროს, რომლის განმავლობაშიც საკვლევი კომპონენტი გაივლის საანალიზო ქრომატოგრაფიულ სვეტს. ამ დროის მონაკვეთს შეესაბამება გაზ-გადამტანის შესაბამისი მოცულობა.

დროის ამ მონაკვეთს უწოდებენ *შეკავების დროს*, ხოლო დროის ამ მონაკვეთში დახარჯული გაზ-გადამტანის შესაბამის მოცულობას უწოდებენ *შეკავების მოცულობას*. შეკავების მოცულობა დამოკიდებულია ქრომატოგრაფიულ სვეტში საკვლევი კომპონენტის გავლის სიჩქარეზე. კერძოდ, რაც უფრო მცირეა შეკავების მოცულობა, მით უფრო ჩქარა გამოდის კომპონენტი. ანალიზის მსვლელობისას ტემპერატურის გაზრდა ხელს უწყობს ქრომატოგრაფიული სვეტიდან კომპონენტების გამოსვლის დაჩქარებას, რაც შესაძლებლობას იძლევა შევამციროთ ანალიზის ჩატარების დრო.

ნარევის კომპონენტების შემცველობის გამოსათვლელად იყენებენ *პიკის ფართობს* – **S**, *რომელიც გამოითვლება შემდეგნაირად*: ამ დროს პიკის სიმაღლეს ამრავლებენ პიკის სიგანეზე, ანუ იმ სიგანეზე, რომელიც გაზომილია პიკის სიმაღლის შუა წერტილში. ნახაზზე პიკის სიგანეს შეესაბამება **EF**.

$$S = h \cdot a, \quad a = E \cdot F, \quad h = D \cdot B, \quad \text{სადაც:}$$

S – არის პიკის ფართობი;

h – არის პიკის სიმაღლე;

a – არის პიკის სიგანე;

თავი XIX. ატომურ-აბსორბციული ანალიზი

XIX.1. ატომურ-აბსორბციული ანალიზის არსი, სახეობები

ანალიზურ ქიმიაში ხშირად საჭირო ხდება განისაზღვროს ნივთიერების უმნიშვნელო, ანუ ძალიან მცირე რაოდენობა, რასაც ეწოდება კვალი. მაგალითად, მეტალებში სხვადასხვა მინარევების შემცველობა აღწევს მეათასედ პროცენტს. ასეთი მცირე რაოდენობის განსაზღვრა შეუძლებელია ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდების საშუალებით. ამი-ტომ ხშირად ასეთ შემთხვევაში მიმართავენ და იყენებენ ოპტიკურ მეთოდებს. **ოპტიკური მეთოდის მემშვეობით** დგინდება დამოკიდებულება საანალიზო ნივთიერების შემადგენლობასა და მის ოპტიკურ თვისებებს შორის. ოპტიკურ მეთოდს მიეკუთვნება ატომურ-აბსორბციული სპექტრული ანალიზი, რომლის ჩატარება შეიძლება როგორც სინათლის სხივის თვალთ ჩილულ, ასევე უხილავ – ულტრაიისფერ (უი) და ინფრაწითელ (იწ) უბნებში. **ატომურ-აბსორბციული ანალიზი დაფუძნებულია ატომებისა და მოლეკულების უნარზე, შთანთქონ გარკვეული ტალღის სიგრძის მქონე გამოსხივება. ამ მეთოდის სახელწოდება წარმოდგება ლათინური ფუძისგან „absorptio“, რაც ნიშნავს „შთანთქმას“.** ამრიგად, ოპტიკურ მეთოდებს ხშირად ატომურ-აბსორბციულ მეთოდებსაც უწოდებენ და შუქშთანთქმის მეთოდებსაც. ოპტიკური მეთოდები განსაკუთრებით ფართოდ გამოიყენება ნივთიერებათა ხსნარების საანალიზოდ და დაფუძნებული არიან ხსნარების მიერ შუქშთანთქმის დამოკიდებულებაზე ამ საანალიზო ხსნარში არსებული საკვლევი ნივთიერების ბუნებასთან და კონცენტრაციასთან. მაშასადამე, ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია პროპორციულია ამ ხსნარში გავლილი სინათლის ნაკადის შთანთქმის ხარისხისა.

ხელსაწყოთა ტიპების მიხედვით, ოპტიკური მეთოდი იყოფა შემდეგ სახეობებად:

1. კოლორიმეტრია – ეს მეთოდი დაფუძნებულია შეფერილი ხსნარების მიერ სინათლის სხივის შთანთქმაზე და ამ შთანთქმის ინტენსივობა განისაზღვრება ვიზუალურად, ანუ თვალთ. კერძოდ, თვალთ ადარებენ სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, გამავალს სტანდარტულ და საანალიზო ხსნარებში.

2. ფოტოკოლორიმეტრია – იგი დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარის მიერ პოლიქრომატული (სხვადასხვა ტალღის სიგრძის მქონე სხივები) გამოსხივების შთანთქმაზე. ამ დროს საანალიზო და სტანდარტულ ხსნარში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობას ზომავენ სპეციალური ხელსაწყოების მემშვეობით, რომელთაც ფოტოკოლორიმეტრები ეწოდება.

3. სპექტროფოტომეტრია – იგი დაფუძნებულია ერთგვაროვანი, ანუ ჰომოგენური სისტემის მიერ შთანთქმული მონოქრომატული (ერთი ტალღის სიგრძის მქონე სხივი) სინათლის ნაკადის გაზომვაზე და ეს გაზომვები წარმოებს სინათლის როგორც ჩილულ, ასევე თვალთ უხილავ ულტრაიისფერ და ინფრაწითელ უბნებში. ე.ი. სპექტროფოტომეტრიის გამოყენება შეიძლება სინათლის სპექტრის სამივე უბანში: ჩილულში, ულტრაიისფერში და ინფრაწითელში.

4. ნეფელომეტრია – იგი დაფუძნებულია სინათლის ნაკადის ინტენსიობის გაზომვაზე, რომელსაც გაჰფანტავს საანალიზო ნივთიერების სუსპენზიის ნაწილაკები. გაფანტული სხივის ინტენსიობა პროპორციულია საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციისა. ამ მეთოდით ისაზღვრება წყალში უხსნადი ნივთიერებების კონცენტრაცია, რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად სუსპენზიებს გახსნისას. მაგალითად, შეიძლება განისაზღვროს Ag^+ -ის იონების კონცენტრაცია $AgCl$ -ის სუსპენზიაში; ასევე Ba^{2+} -ის იონების კონცენტრაცია $BaSO_4$ -ის სუსპენზიაში და სხვა.

ნეფელომეტრულ განსაზღვრებს ატარებენ სპეციალურ ხელსაწყო ნეფელომეტრზე, რომელიც კოლორიმეტრის ანალოგიურია, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ ნეფელომეტრზე დაკვირვებას აწარმოებენ არა პირდაპირ, არამედ გვერდიდან, რადგანაც ამ დროს აკვირდებიან გაფანტულ სხივს. ნივთიერების კონცენტრაციას ნეფელომეტრიაში გამოითვლიან დანაყოფიანი (გრადუირებული) გრაფიკის მეშვეობით, რომელიც წინასწარ იქნება მომზადებული სტანდარტული სუსპენზიების სერიის საფუძველზე.

5. ტურბიდიმეტრია – იგი დაფუძნებულია სუსპენზიაში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობის გაზომვაზე, რომელიც პირდაპირპროპორციულია საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციისა. ტურბიდიმეტრიულ გამოკვლევებს ატარებენ კოლორიმეტრებზე და ფოტოკოლორიმეტრებზე, ხოლო საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციის გაანგარიშებას აწარმოებენ დანაყოფიანი გრაფიკის მეშვეობით, რომელსაც აგებენ სტანდარტული სუსპენზიების სერიის საფუძველზე.

6. რეფრაქტომეტრია – იგი დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარის მიერ მასში გამავალი სინათლის სხივის გარდატეხის მაჩვენებლის განსაზღვრაზე. რეფრაქტომეტრული ანალიზით შეიძლება განისაზღვროს საკვლევი ნივთიერების შემცველობა ხსნარებში ან ხსნარების ნარევი.

XIX.2. შუქშთანთქმის კანონები. ბუგერ-ლამბერტ-ბერის განტოლება.

საანალიზო ხსნარის მიერ შთანთქმული სინათლის რაოდენობრივი დამოკიდებულება საკვლევი ნივთიერების ბუნებასა და კონცენტრაციაზე გამოსახება სინათლის შთანთქმის კანონებით, რომლებიც მდგომარეობს შემდეგში: სინათლის ნაკადი, რომლის ინტენსიობაა I_0 , ეცემა კიუვეტას, რომელშიც იმყოფება შეფერილი საანალიზო ხსნარი. ამ სხივის ერთი ნაწილი აირეკლება კიუვეტის ზედაპირიდან და მისი ინტენსიობაა – I_r . სინათლის სხივის მეორე ნაწილი შთაინთქმება საანალიზო ხსნარის მიერ და მისი ინტენსიობაა – I_a , ხოლო სინათლის სხივის მესამე ნაწილი გაივლის საანალიზო ხსნარში და მისი ინტენსიობაა – I_t (ნახ. 35).

სინათლის სხივის სამივე ნაწილს შორის არსებობს შემდეგი დამოკიდებულება:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (1)$$

როცა იყენებენ ერთსა და იმავე ზომის კიუვეტას, მაშინ არეკლილი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა – I_r მუდმივია და $I_r = const$, მაშინ

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

I_a – უშუალოდ არის დამოკიდებული საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების მოლეკულების ან იონების არსებობაზე, ამიტომ I_a -ს განსაზღვრა პირდაპირ შეუძლებელია. I_a გამოითვლება საანალიზო ხსნარზე დაცემული სინათლის ინტენსიობასა და საანალიზო ხსნარში გამავალი სინათლის ინტენსიობას შორის სხვაობით:

$$I_a = I_0 - I_t \quad (3)$$

სადაც: I_0 – არის საანალიზო ხსნარზე დაცემული სინათლის ინტენსიობა;

I_t – არის საანალიზო ხსნარში გამავალი სინათლის ინტენსიობა.

სინათლის შთანთქმის ინტენსივობა დამოკიდებულია:

1. საკვლევი ნივთიერების ბუნებაზე;
2. საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციაზე;
3. საანალიზო ხსნარის ფენის სისქეზე.

ე.ი ნივთიერების კონცენტრაციის და ხსნარის ფენის სისქის გაზრდით, გაიზრდება სინათლის შთანთქმის ინტენსიობაც.

ამრიგად, საანალიზო ხსნარში გავლისას, სინათლის ნაკადი კარგავს ინტენსიობას და მით მეტი რაოდენობით, რაც უფრო მეტი მოლეკულები ან იონებია საანალიზო ხსნარში. სწორედ ამიტომ, სინათლის ნაკადის ინტენსიობის შესუსტება ხსნარში გავლისას, დამოკიდებული იქნება არა მარტო საკვლევი ნივთიერების ბუნებაზე, არამედ მის კონცენტრაციისა და საანალიზო ხსნარის ფენის სისქეზეც.

ბუგერის და ლამბერტის მიერ დადგენილი იქნა ურთიერთკავშირი საანალიზო ხსნარის ფენის სისქესა და ამ ხსნარის მიერ სინათლის ნაკადის შთანთქმის ინტენსიობას შორის – ეს დამოკიდებულება ჩამოყალიბდა **ბუგერ-ლამბერტის კანონად და გამოითქმება შემდეგნაირად: საკვლევი ნივთიერების შემცველი საანალიზო ხსნარის ერთი და იგივე სისქის ფენები ყოველთვის შთანთქავენ სინათლის ნაკადის ერთსა და იგივე ნაწილს:**

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (4)$$

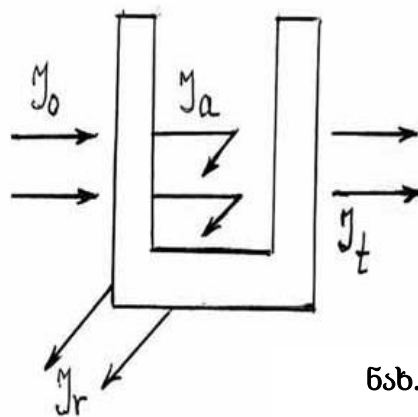
სადაც: I_t – არის საანალიზო ხსნარში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა;

I_0 – არის საანალიზო ხსნარზე დაცემული სინათლის სხივის ინტენსიობა;

e – ნატურალური ლოგარითმის ფუძე;

k – სინათლის შთანთქმის კოეფიციენტი;

l – საანალიზო ხსნარის ფენის სისქე.



ნახ. 35.

(4) ფორმულა შეიძლება ჩაიწეროს ლოგარითმების ათობითი სისტემის გამოყენებით შემდეგნაირად:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl} \quad (5)$$

კოეფიციენტი k დამოკიდებულია არა მხოლოდ საკვლევი ნივთიერების ბუნებაზე, არამედ მის მიერ შთანთქმული სინათლის ტალღის სიგრძეზეც. რაოდენობრივად k ტოლია ხსნარის ფენის სისქის უკუპროპორციული სიდიდისა, რომელიც ასუსტებს სინათლის

ნაკადის ინტენსიობას 10-ჯერ, ე.ი $k = \frac{1}{10}$

ბუგერ-ლამბერტის კანონი სამართლიანია მონოქრომატული სხივისთვის, ანუ ერთი გარკვეული ტალღის სიგრძის მქონე სხივისათვის. ამის შემდეგ ბერმა შეისწავლა სინათლის ნაკადის შთანთქმის ცვლილება მუდმივი სისქის მქონე ხსნარის ფენის მიერ, როცა ამ ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია იყო ცვალებადი და დაადგინა შემდეგი: *სინათლის შთანთქმა პირდაპირპროპორციულია საანალიზო ხსნარში მყოფი საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციისა. ბერის კანონი მათემატიკურად შემდეგნაირად გამოისახება:*

$$k = \varepsilon \cdot c \quad (6) ,$$

სადაც: k – არის სინათლის შთანთქმის კოეფიციენტი;

ε – არის პროპორციულობის მოლური კოეფიციენტი, რომელიც არ არის დამოკიდებული საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციაზე, მაგრამ დამოკიდებულია საანალიზო ნივთიერების ბუნებაზე;

c – არის საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია საანალიზო ხსნარში.

თუ გავაერთიანებთ ბუგერ-ლამბერტის და ბერის ფორმულებს, მივიღებთ *ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას:*

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l} \quad (7)$$

$\frac{I_t}{I_0}$ – წარმოადგენს სინათლის ნაკადის გატარების მაჩვენებელს და აღინიშნება T ასოთი,

$$\text{მაშინ:} \quad T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l} \quad (8)$$

$$\text{ე.ი.} \quad T = 10^{-\varepsilon c l} \quad (9)$$

როცა $l = 1 \text{ სმ}$, მაშინ მას ეწოდება *სინათლის გატარების კოეფიციენტი*.

$\lg \frac{1}{T}$ სიდიდეს ეწოდებენ *ოპტიკურ სიმკვრივეს ანუ შთანთქმას და იგი აღინიშნება*

D ასოთი:

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{1}{10^{-\varepsilon c l}} \quad (10), \quad D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (11)$$

(11) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ სინათლის შთანთქმა – D პირდაპირპროპორციულია საანალიზო ხსნარში არსებული საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციის და საანალიზო ხსნარის ფენის სისქისა.

XIX.3. შუქშთანთქმის სპექტრი

უფერული მზის სხივი, პრიზმაში გავლისას, იშლება რამდენიმე ფერად სხივად, რომლებიც განსხვავდებიან ტალღის სიგრძის მიხედვით. მზის სხივი წარმოადგენს პოლიქრომატულს, ანუ მრავალი ტალღის სიგრძის სხივებისაგან შემდგარს, ხოლო დაშლის შემდეგ მიიღება ერთი გარკვეული ტალღის სიგრძის (შეფერილობის) მონოქრომატული სხივი. მონოქრომატული სინათლის სხივის ტალღის სიგრძე იზომება ნანომეტრებში (ნმ) ან მიკრომეტრებში (მკმ). სინათლის სპექტრი იყოფა თვალთა ხილულ ზონად და თვალთა უხილავ ზონად.

თვალთ ხილულ ზონაში შედის 400-დან 800 ნმ-მდე ტალღის სიგრძის მქონე სინათლის სხივები.

თვალთ უხილავი ზონა კი, თავის მხრივ, იყოფა ორ ქვეზონად:

- 1) ულტრაიისფერი (უი) – ამ ზონაში შემავალი სხივების ტალღის სიგრძე 100 – 400 ნმ-ია.
- 2) ინფრაწითელი ზონა (იწ) – ამ ზონაში შემავალი სხივების ტალღის სიგრძე > 800 ნმ-ზე.

ტალღის სიგრძეს აღნიშნავენ λ -სიმბოლოთი. შეფერილი ხსნარების მიერ სინათლის სხივის შთანთქმის გრაფიკული დამოკიდებულება ტალღის სიგრძესთან – D/λ იწოდება შუქშთანთქმის სპექტრად. შეფერილი ხსნარები, რომლებიც შთანთქავენ სინათლის სხივებს თვალთ ხილული სპექტრის სხვადასხვა უბნებში, გვეჩვენება სხვადასხვანაირად შეფერილი. მაგალითად, კალიუმის ბიქრომატის $K_2Cr_2O_7$ -ის ხსნარი – ყველაზე ინტენსიურად შთანთქავს ლურჯ სხივს, რომლის ტალღის სიგრძეა $\lambda=450-480$ ნმ და ამ დროს ეს ხსნარი გვეჩვენება ყვითლად შეფერილი. სპილენძის ამიაკატის ხსნარი – $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ყველაზე ინტენსიურად შთანთქავს ყვითელ სხივს, რომლის ტალღის სიგრძეა $\lambda=575-590$ ნმ და ეს ხსნარი გვეჩვენება ლურჯად შეფერილი.

მე-15 ცხრილში მოცემულია ხსნარების მიერ ყველაზე ინტენსიურად შთანთქმული სინათლის სხივების ფერების შესაბამისად, ამ ხსნარების მიერ მიღებული შეფერილობა.

ცხრილი №15

ხილული სპექტრის ძირითადი და დამატებითი ფერები

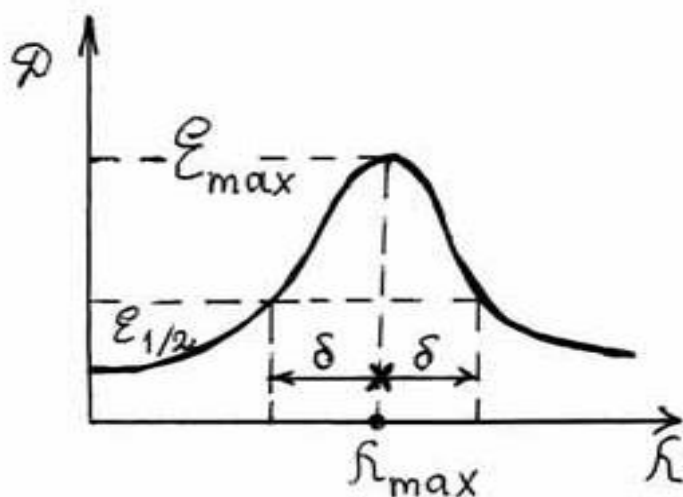
შთანთქმული სხივის ფერი	ტალღის სიგრძე – λ , ნმ	ხსნარის მიღებული ფერი
იისფერი	400 – 450	მოყვითალო-მწვანე
ლურჯი	450 – 480	ყვითელი
მომწვანო-ლურჯი	480 – 490	ნარინჯისფერი
მოლურჯო-მწვანე	490 – 500	წითელი
მწვანე	500 – 560	სისხლისფერი წითელი
მოყვითალო-მწვანე	560 – 575	იისფერი
ყვითელი	575 – 590	ლურჯი
ნარინჯისფერი	590 – 625	მომწვანო-ლურჯი
წითელი	625 – 750	მოლურჯო-მომწვანო

სხვადასხვა ქიმიური თვისებების მქონე ხსნარები შთანთქავენ სხვადასხვა სიგრძის ტალღებს, ამიტომ ამ ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივე – D დამოკიდებულია მათზე დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე. ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება მასზე დაცემული სინათლის სხივის სიგრძეზე – λ არის მნიშვნელოვანი მახასიათებელი

ხსნარების ოპტიკური თვისებებისა და ამ მახასიათებლის გამოსახვა შეიძლება გრაფიკულად მრუდის სახით. ამისათვის აბსცისთა ღერძზე დააქვთ დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე – λ , ხოლო ორდინატთა ღერძზე – ამ სიგრძის შესაბამისი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე – D .

ნივთიერების შთანთქმის სპექტრში ხდება *სინათლის სხივის მაქსიმალური შთანთქმა, რომელიც ხასიათდება სამი მაჩვენებლით* (ნახ. 36).

1. სინათლის ტალღის სიგრძით – λ , რომელიც ამ შემთხვევაში მაქსიმალურია;
2. მოლური შთანთქმის სიდიდით – $\epsilon_{\max}$, რომელიც ასევე მაქსიმალურია;
3. შთანთქმის ზოლის სისქით – 2δ .



ნახ. 36. შუქშთანთქმის სპექტრი

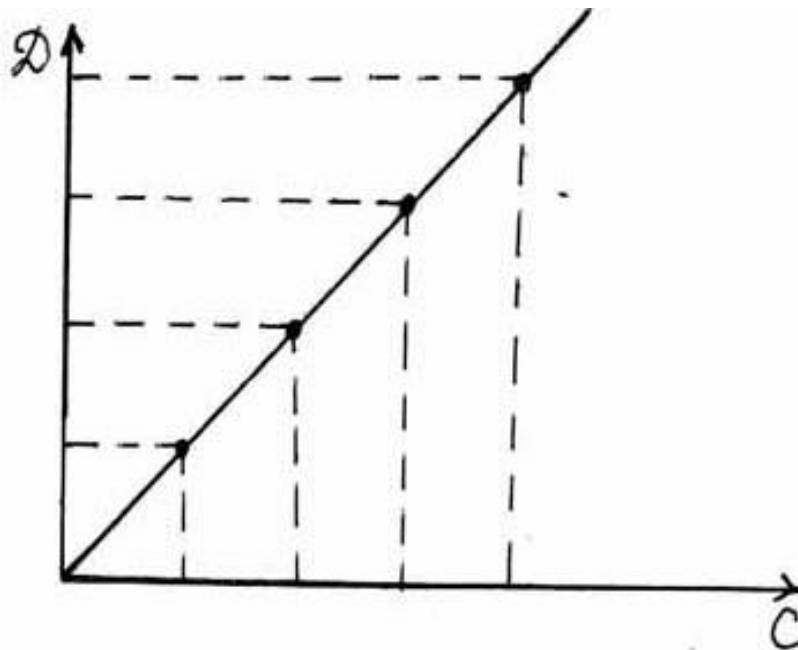
სინათლის ტალღის სიგრძის მაქსიმუმი დამახასიათებელია ყოველი ნივთიერებისათვის. რაც უფრო მეტია მოლური შთანთქმის სიდიდე – ϵ , მით უფრო ინტენსიურია შეფერილობა და მით უფრო მგრძნობიარე და ზუსტია ოპტიკური მეთოდი. ამიტომ ოპტიკური ანალიზისათვის არჩევენ შეფერილ ნივთიერებათა ხსნარებს, ხოლო თუ ნივთიერებებს არ გააჩნიათ შეფერილობა, მაშინ მათზე წინასწარ ატარებენ ქიმიურ რეაქციას, რომლის შედეგადაც ღებულობენ შეფერილ პროდუქტს და შემდეგ მას საზღვრავენ ოპტიკურად. ასეთ რეაქციებს *ფოტომეტრული რეაქციები* ეწოდება.

XIX.4. ოპტიკური სიმკვრივის და ხსნარის კონცენტრაციის დამოკიდებულების საკალიბრო გრაფიკის აგება

თუ საანალიზო ხსნარი ექვემდებარება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს, მაშინ საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას პოულობენ საკალიბრო (დანაყოფებიანი) გრაფიკის მეშვეობით, რომელიც გამოხატავს ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულებას საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციაზე – D/C .

ეს გრაფიკი ამ შემთხვევაში წარმოადგენს პირდაპირ ხაზს და იგი იგება სტანდარტული ხსნარების სერიის საფუძველზე (ნახ. 37). ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი ირღვევა მაშინ, როცა საქმე გვაქვს ნივთიერების ძალზე მცირე ან ძალზე დიდ კონცენტრაციასთან, რაც იწვევს გრაფიკის გამრუდებას (ამ დროს $D < 0,1$ ან $D > 1,5$).

როცა $D = 0,4 - 1,2$ მაშინ გაზომვებს ექნება მინიმალური ცდომილება და გრაფიკიც იქნება სწორხაზოვანი.



ნახ. 37. D/C საკალიბრო მრუდი

თავი XX. კოლორიმეტრული ანალიზი

XX.1. კოლორიმეტრიის თეორიული საფუძვლები

კოლორიმეტრია – ატომურ-აბსორბციული ანალიზის ყველაზე მარტივი მეთოდია, რომელიც პირველად შემოგვთავაზა სევერგინმა 1795წ. კოლორიმეტრიის მეთოდი დაფუძნებულია საანალიზო ხსნარის შეფერილობის შედარებაზე სტანდარტული ხსნარის ფერთან. თვითონ ცნება „ხსნარის შეფერილობა“ არის პირობითი, რადგანაც ეს არის სინათლის სპექტრის ხილული ნაწილის გამოსხივების შთანთქმა. ყოველი ნივთიერება შთანთქმავს და აირეკლავს ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას და ყველა ნივთიერება, რომელსაც გააჩნია უნარი შთანთქოს 400–დან 800 ნმ–მდე ტალღის სიგრძის გამოსხივებას (ე.ი. თვალით ხილული სინათლე), წარმოადგენს შეფერილს. რაც უფრო ინტენსიურია ხსნარის შეფერილობა, მით უფრო მეტია ნივთიერების ან იონის კონცენტრაცია მოცემულ ხსნარში. თუ საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების შეფერილობა ერთნაირია, ეს იმას ნიშნავს, რომ მათში ერთნაირია საკვლევი ნივთიერების რაოდენობა. თუ საანალიზო ხსნარის შეფერილობა უფრო ინტენსიურია, ვიდრე სტანდარტულისა, მაშინ საანალიზო ხსნარს ანზავებენ. იციან რა რამდენჯერ გაანზავეს იგი სტანდარტულთან შედარებით, შეიძლება განისაზღვროს მასში საკვლევი ნივთიერების ან იონის კონცენტრაცია:

კოლორიმეტრული მეთოდი გამოიყენება ნივთიერების უმცირესი რაოდენობის განსაზღვრისათვის, ამასთან, ამისათვის იხარჯება გაცილებით ნაკლები დრო.

მრავალი ნივთიერების ხსნარი არ ექვემდებარება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს. ამის მნიშვნელოვან მიზეზად ითვლება:

1. ხსნარში გარეშე იონების არსებობა;
2. საანალიზო ნივთიერების დისოციაციის ხარისხის ცვლილება გახსნის პროცესში, რომელიც მოქმედებს შეფერილობის შეცვლაზე და იწვევს ოპტიკური სიმკრივის შეცვლასაც;
3. ანალიზის პროცესში ხსნარების განსაზღვრისას ნივთიერებათა ჰიდროლიზის პროცესი ხელს უშლის ანალიზის ჩატარებას;
4. pH -ის ცვლილება, რომელიც, რომელიც იწვევს სინათლის შთანთქმის პროცესის დარღვევას;
5. ხსნარის ტემპერატურის ცვლილება.

XX.2. კოლორიმეტრიის ვიზუალური და ინსტრუმენტული მეთოდები

კოლორიმეტრული ანალიზის დროს საანალიზო ხსნარის შეფერილობის ინტენსივობას ადარებენ ან სტანდარტული ხსნარის შეფერილობას, ან შედარების ხსნარის შეფერილობას, რომელიც არ შეიცავს საკვლევ ნივთიერებას.

შედარებას ახდენენ ორი მეთოდით:

1. ვიზუალური მეთოდით;
2. ინსტრუმენტული მეთოდით.

**ვიზუალური მეთოდების დროს ხდება საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების
ფერების გათანაბრება სხვადასხვა ხერხით:**

- ა) ხსნარის ფენის სისქის შეცვლით;
- ბ) ხსნარის კონცენტრაციის შეცვლით.

ინსტრუმენტული მეთოდებით მუშაობისას ხდება საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების ფერების შედარება სპეციალური ხელსაწყოების მეშვეობით (ფოტოკოლორიმეტრები, სპექტროფოტომეტრები) და ამ დროს საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაციას პოულობენ დანაყოფებიანი გრაფიკის მეშვეობით, რომელსაც აგებენ სტანდარტული ხსნარების სერიის საფუძველზე. როგორც ცნობილია, სტანდარტულ ხსნარებში ზუსტადაა ცნობილი საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია, ამიტომ გაზომავენ თითოეული სტანდარტული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს – D -ს და აგებენ $\frac{D}{C}$ დამოკიდებულების გრაფიკს.

თვითონ სტანდარტული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს კი ზომავენ შედარების ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივესთან დამოკიდებულებით. **შედარების ხსნარის როლში უმრავლეს შემთხვევაში გამოდის სუფთა გამხსნელი (დისტილირებული წყალი).** შედარების ხსნარი უნდა შეიცავდეს საანალიზო ხსნარის ყველა კომპონენტს, გარდა საკვლევი ნივთიერებისა.

სინათლის სხივებს შთანთქავს არა მხოლოდ საკვლევი ნივთიერება, არამედ გამხსნელიც და მასზე დამატებული რეაქტივებიც, ამიტომ შედარების ხსნარის გამოყენება გამორიცხავს ოპტიკური ანალიზის უზუსტობას, რომელიც გამოწვეულია გამხსნელის და დამატებული რეაგენტების მიერ სინათლის შთანთქმით. საანალიზო ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივეც იზომება ისევე, როგორც სტანდარტული ხსნარებისა, იმავე შედარების ხსნართან დამოკიდებულებაში. ისეთი არაორგანული ნაერთები, რომელთაც გააჩნიათ თავიანთი საკუთარი ინტენსიური შეფერილობა, მცირე რაოდენობითაა, ამიტომ ხშირად უფერული ნივთიერება ან მისი იონები გადაჰყავთ შეფერილში სპეციალური ინდიკატორის მიმატებით. მაგალითად, Cu^{2+} -ის იონს წყალხსნარში გააჩნია სუსტი ცისფერი, ამიაკის დამატებისას კი იგი გადადის ინტენსიურ ლუჯ-ფერად შეფერილ კომპლექსში – სპილენძის ამიაკატში – $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Ni^{2+} -ის მარილების წყალხსნარები სუსტი ვარდისფერია, ხოლო დიმეთილგლიოქსიმის ანუ ჩუგავეის რეაქტივის მიმატებით, წარმოიქმნება ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატის წითელი ფერის შიგაკომპლექსური ნაერთი.

XX.3. სტანდარტული ხსნარების სერიების მეთოდი

კოლორიმეტრიის ვიზუალურ მეთოდებს მიეკუთვნება სტანდარტული ხსნარების სერიების მეთოდი – ეს არის კოლორიმეტრიის ყველაზე მარტივი მეთოდი, რომელსაც არ სჭირდება სპეციალური აპარატურა და რომლის დროსაც არ არის საჭირო კოლორიმეტრის ძირითადი კანონის – ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონის დაცვა.

ანალიზის პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: წინასწარ ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, რომელთა კონცენტრაციაც ერთმანეთისაგან განსხვავდება 10-15%-ით და ამ სერიას ადარებენ ვიზუალურად (თვალით) საანალიზო ხსნარის შეფერილობას. თუ საანალიზო ხსნარის შეფერვა იმყოფება ორი ერთმანეთთან ახლობელი სტანდარტული ხსნარების შეფერილობას შორის, მაშინ საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციას პოულობენ,

როგორც საშუალო არითმეტიკულ სიდიდეს ამ ორი სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაციის საფუძველზე. ამ მეთოდით მუშაობისას აუცილებელია ვისარგებლოთ ახლად დამზადებული სტანდარტული ხსნარებით.

ანალიზის მსვლელობა: წინასწარ ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, რომლებიც შეიცავენ საკვლევი ნივთიერების ზუსტ რაოდენობას და დანაყოფებიან, ერთნაირი ზომის და ფორმის სინჯარებში ასხამენ სტანდარტული ხსნარის სხვადასხვა პორციებს. ერთ ასეთივე სინჯარაში კი ასხამენ საანალიზო ხსნარს, რომელშიც უცნობია საკვლევი ნივთიერების კონცენტრაცია. ამ სინჯარაში არსებული ხსნარის ფერს ვიზუალურად ადარებენ სტანდარტული ხსნარების სერიების ფერს, თეთრი ქაღალდის ფონზე.

სინჯარები უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ მოთხოვნებს:

- ა) ისინი უნდა იყოს ერთნაირი ფორმის;
- ბ) ერთნაირი ზომის;
- გ) ერთნაირი მოცულობის;
- დ) ერთნაირი მინისაგან დამზადებული;
- ე) სამუშაოდ გაცილებით მოსახერხებელია დანაყოფებიანი სინჯარების გამოყენება;
- ვ) სინჯარებს სასურველია გააჩნდეთ მიხეხილი საცობები.

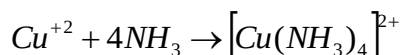
ასეთ სინჯარებში შეიძლება პირდაპირ მოვამზადოთ სტანდარტული ხსნარები შემდეგნაირად: ჩავასხათ ისინი ბიურეტიდან სხვადასხვა პორციებით, დავამატოთ შესაბამისი რეაქტივები და შევავსოთ ნიშანხაზამდე დისტილირებული წყლით. სინჯარებს ათავსებენ შტატივზე, მათი კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად, და ღებულობენ ფერად სკალას.

მეთოდის ნაკლი მდგომარეობს შემდეგში:

- 1) მეთოდის სიზუსტე დაბალია;
- 2) აუცილებელია სტანდარტული ხსნარების მთელი სერიის მომზადება;
- 3) აუცილებელია ახლად დამზადებული სტანდარტული ხსნარებით სარგებლობა.

მაგალითი: Cu^{2+} -ის იონების განსაზღვრა მისი მარილის ხსნარში კოლორიმეტრიის სტანდარტული ხსნარების სერიების მიხედვით

წინასწარ ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას, რისთვისაც იღებენ გადაკრისტალეზულ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ მარილს და ამზადებენ სტანდარტული ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,5 გრამ ან 1 გრამ Cu^{2+} -ის იონს 1ლ დისტილირებულ წყალში. მომზადებულ ხსნარზე უმატებენ H_2SO_4 -ის მცირე რაოდენობას, რათა ჩაახშონ წყალხსნარში CuSO_4 -ის ჰიდროლიზი და დანაყოფებიან სინჯარაში ასხამენ სტანდარტული ხსნარის სხვადასხვა პორციას მზარდი კონცენტრაციით. შემდეგ სინჯარებში უმატებენ ამიაკს ჯერ H_2SO_4 -ს გასანეიტრალებლად, შემდეგ კი – სპილენძის ამიაკატის ლურჯი კომპლექსის წარმოსაქმნელად:



ხსნარების მოცულობა სინჯარებში მიჰყავთ ნიშანხაზამდე დისტილირებული წყლით. ასევე ამზადებენ საანალიზო ხსნარსაც, რომელშიც უცნობია Cu^{2+} -ის იონების კონცენტრაცია და ადარებენ საანალიზო ხსნარს შეფერვის ინტენსიობას სტანდარტული ხსნარების ფერად სკალას თეთრი ქაღალდის ფონზე.

XX.4. კოლორიმეტრული გატიტვის მეთოდი

კოლორიმეტრული გატიტვის მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში:

წინასწარ ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარს, რომელშიც ცნობილია საკვლევი ნივთიერების ან იონის ზუსტი კონცენტრაცია. შემდეგ იღებენ ორ ერთნაირი ზომის ცილინდრს: პირველში ათავსებენ გარკვეული მოცულობის საანალიზო ხსნარს, რომელშიც უცნობია საკვლევი ნივთიერების ან იონების კონცენტრაცია და უმატებენ შემფერავ რეაგენტს; მეორე ცილინდრში კი ასხამენ შემფერავ რეაგენტს და ამ რეაგენტის ხსნარს წვეთობით უმატებენ წინასწარ დამზადებულ სტანდარტულ ხსნარს მანამ, სანამ ორივე ცილინდრში ხსნარების შეფერილობა არ გაუტოლდება ერთმანეთს. გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობის მიხედვით გაიანგარიშებენ საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების ან იონის კონცენტრაციას შემდეგი ფორმულის საფუძველზე:

$$C_x \cdot V_x = C_{სტ} \cdot V_{სტ}$$

$$\text{აქედან: } C_x = C_{სტ} \cdot V_{სტ} / V_x$$

სადაც: C_x – არის საანალიზო ხსნარში საკვლევი ნივთიერების ან იონის კონცენტრაცია;

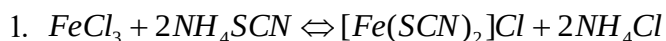
$C_{სტ}$ – არის სტანდარტული ხსნარის კონცენტრაცია;

$V_{სტ}$ – არის გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობა, მილილიტრებში;

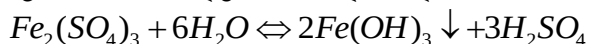
V_x – არის საანალიზო ხსნარის მოცულობა, მილილიტრებში.

მაგალითი: Fe^{3+} -ის იონების კოლორიმეტრული გატიტვრა როდანიდული წესით.

როგორც ცნობილია, Fe^{3+} -ის იონები როდანიდ-იონებთან წარმოქმნიან სხვადასხვა შედგენილობის წითელი ფერის კომპლექსებს. ამ კომპლექსების შედგენილობა დამოკიდებულია დამატებული რეაგენტის რაოდენობაზე და pH -ზე;



თავდაპირველად ამზადებენ Fe^{3+} -ის იონების შემცველ სტანდარტულ ხსნარს, რისთვისაც წონიან 8,64 გრამ რკინა-ამონიუმის შაბს $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ და ხსნიან 1 ლიტრ დისტილირებულ წყალში. ასეთნაირად დამზადებული სტანდარტული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 1 მგ Fe^{3+} /მლ. შემდეგ იღებენ ორი ერთნაირი ზომის ცილინდრს: ერთში ასხამენ საანალიზო ხსნარს, რომელშიც უცნობია Fe^{3+} -ის იონების კონცენტრაცია, უმატებენ მცირე რაოდენობით რომელიმე მინერალურ მჟავას (გოგირდმჟავას, აზოტმჟავას ან მარილმჟავას), რათა ჩაახშონ წყალხსნარში რკინის მარილების ჰიდროლიზი:



ე.ი რკინის მარილების ჰიდროლიზის შედეგად, ხსნარს გააჩნია მჟავე რეაქცია, რადგანაც ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაცია გაცილებით სჭარბობს ჰიდროქსილ-იონების კონცენტრაციას. რკინის მარილების ჰიდროლიზის ჩახშობა შესაძლებელია ხსნარზე რომელიმე მინერალური მჟავას დამატებით, რათა ხსნარში ჭარბად დაგროვდეს

წყალბად-იონები, რომლებიც შექმნიან ძლიერ მჟავა გარემოს და რეაქცია წარიმართება მარჯვნიდან მარცხნივ, რითაც რკინის მარილებს საშუალება მიეცემა ადვილად და სრულად შევიდნენ რეაქციაში როდანიდ-იონებთან.

ამის შემდეგ ცილინდრში ამატებენ 50მლ წყალს, 10მლ 2N NH_4Cl -ს და 10მლ 3N NH_4SCN -ს. ცილინდრი 100მლ-მდე მიჰყავთ დისტილირებული წყლით. მეორე ცილინდრში კი ასხამენ 50 მილილიტრამდე დისტილირებულ წყალს, 10მლ 2N NH_4Cl , 10მლ 3N NH_4SCN -ს და წვეთობით უმატებენ წინასწარ მომზადებულ სტანდარტულ ხსნარს მანამ, სანამ ცილინდრში შეფერილობა არ გაუთანაბრდება საანალიზო ხსნარის შეფერილობას. ამის შემდეგ ჩაიწერენ გატიტვრაზე დახარჯული სტანდარტული ხსნარის მოცულობას მილილიტრებში და გამოთვლიან *საანალიზო ხსნარში Fe^{3+} -ის იონების კონცენტრაციას ფორმულით:*

$$C_x = \frac{C_{სტ} \cdot V_{სტ}}{V_x}$$

XX.5. ფერთა გათანაბრების მეთოდი

ფერთა გათანაბრების მეთოდის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: თუ გაქვს ორი შეფერილი ხსნარი, რომლებიც შეიცავენ ერთსა და იმავე ნივთიერებას, მაგრამ სხვადასხვა კონცენტრაციით, მაშინ ხსნარისათვის ოპტიკური სიმკვრივე ანუ სინათლის შთანთქმის ინტენსიობა იქნება შემდეგი:

$$\begin{aligned} D_1 &= \varepsilon \cdot C_1 \cdot l_1 \\ D_2 &= \varepsilon \cdot C_2 \cdot l_2 \end{aligned}$$

თუ მივალწევთ ორივე ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გათანაბრებას, მაშინ $D_1 = D_2$ და მათი მნიშვნელობებიც ერთმანეთის ტოლი იქნება:

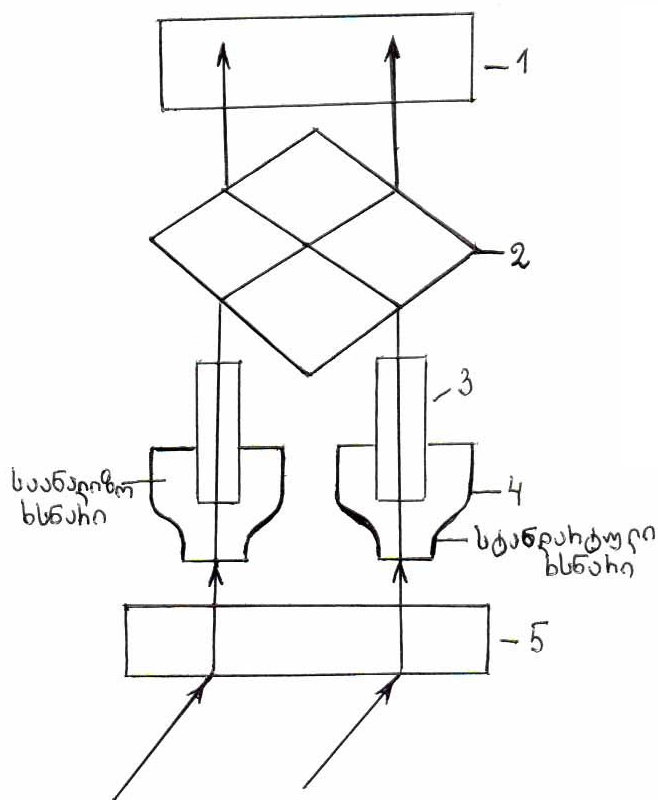
$$\begin{aligned} C_1 \cdot l_1 &= C_2 \cdot l_2 \\ \frac{C_1}{C_2} &= \frac{l_2}{l_1} \end{aligned}$$

მაშასადამე, თუ ერთნაირი ბუნების ნივთიერება სხვადასხვა კონცენტრაციით იმყოფება ორ ხსნარში, მაშინ ხსნარების ოპტიკური წონასწორობის დროს, ამ ხსნარების კონცენტრაციათა ნამრავლი ხსნარების ფენის სისქეზე იქნება ერთმანეთის ტოლი. ანუ ოპტიკური სიმკვრივეების ტოლობის დროს, ორი შესადარებელი ხსნარის ფენების სისქის შეფარდება უკუპროპორციულია ამ ხსნარების კონცენტრაციების ფარდობისა. ფერთა გათანაბრების მეთოდი სრულდება სპეციალურ ხელსაწყოებზე, კერძოდ, *დიუბოსკის კოლორიმეტრზე ან КОЛ-1М-ზე.*

დიუბოსკის კოლორიმეტრზე მუშაობის წესები შემდეგია: სინათლის სხივი თავდაპირველად ეცემა **სარკეზე**, აირეკლება მისგან და ხვდება ხსნარიან კიუვეტებში. კოლორიმეტრში თავსდება **ორი კიუვეტა**: როგორც წესი, **მარცხენა კიუვეტში ისხმება საანალიზო ხსნარი, მარჯვენაში კი – სტანდარტული ხსნარი**. შემდეგ სინათლის სხივი გაივლის **ცილინდრებს**, რომლებსაც შეუძლიათ ვერტიკალურად გადაადგილება კოლორიმეტრის შტატივის მიმართ, ამ შტატივზე დამონტაჟებული სახელურებიანი კბილანებიანი ბორბლების მეშვეობით, რომელთაც **კრემალიერები** ეწოდებათ. კოლორიმეტრებს გააჩნიათ **ორი ცილინდრი**: მარცხენა ცილინდრი, რომელიც ჩადის მარცხენა კიუვეტში და მარჯვენა ცილინდრი, რომელიც ეშვება მარჯვენა კიუვეტში (ნახ. 38).

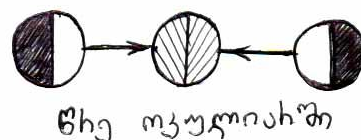
ამის შემდეგ სინათლის სხივი ხვდება **პრიზმაში**, შემდეგ – **ლინზებში**, გარდატყდება და საბოლოოდ ხვდება **ოკულიარში**. დამკვირვებელი ოკულიარის მილში ხედავს მრგვალ შეფერილ **წრეს**, რომელიც გაყოფილია ორ ნახევრად და ეს ნახევრები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან შეფერილობის ინტენსიობის მიხედვით. **მარჯვენა ნახევარწრე შეესაბამება მარცხენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, რომელიც გადის საანალიზო ხსნარში, ხოლო მარცხენა ნახევარწრე შეესაბამება მარჯვენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, რომელიც გაივლის სტანდარტულ ხსნარს**.

კრემალიერების მეშვეობით ცილინდრებს ორივე კიუვეტში აყენებენ იმ სიმაღლეზე, რომლის დროსაც ორივე კიუვეტში მოთავსებული ხსნარების ოპტიკური სიმკვრივეები ერთმანეთის ტოლი გახდება. ამ მომენტში ოკულიარში ოპტიკური მინდვრის გამყოფი საზღვარი გაქრება.



ნახ. 38. დიუბოსკის კოლორიმეტრის პრინციპული სქემა

1. ოკულიარი
2. პრიზმა
3. მოძრავი ცილინდრები
4. კიუვეტები
5. სარკე



ამის შემდეგ მარჯვენა და მარცხენა შტატივებზე დამონტაჟებულ სკალებზე აითვლიან სტანდარტული და საანალიზო ხსნარების ფენის სისქეს (ფენის სიმაღლე) და გამოთვლიან *საანალიზო ხსნარის კონცენტრაციას ფორმულით:*

$$C_x \cdot l_x = C_{\text{სტ}} \cdot l_{\text{სტ}}$$

$$\text{აქედან: } C_x = \frac{C_{\text{სტ}} \cdot l_{\text{სტ}}}{l_x}$$

დიუბოსკის კოლორიმეტრში განათებისათვის იყენებენ დღის გაფანტულ სინათლეს ან მკრთალი ნათურის სინათლეს (სინათლის წყარო).

XX.6. კოლორიმეტრიის პრაქტიკული გამოყენება

კოლორიმეტრია ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა შენადნობებში რკინის და მძიმე მეტალების მინარევების განსაზღვრისათვის, ასევე სამედიცინო პრეპარატებში სხვადასხვა მინარევების განსაზღვრისათვის, გარემოს *pH* -ის განსაზღვრისათვის და სხვა.

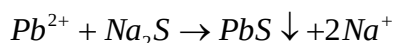
მაგალითი 1: სხვადასხვა შენადნობებში რკინის მინარევების განსაზღვრა.

განსაზღვრას საფუძვლად უდევს რკინის მიერ სულფოსალიცილის მჟავასთან ყვითელი შეფერილობის კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნა, რომლის შეფერილობის ინტენსიობა ისაზღვრება ეტალონთან ანუ საკონტროლო ხსნართან შედარებით.

ანალიზის მსვლელობა შემდეგია: წინასწარ ამზადებენ ეტალონს ანუ საკონტროლო ხსნარს, რისთვისაც იღებენ 10 მლ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,0003% Fe^{3+} -ის იონებს, უმატებენ 2 მლ სულფოსალიცილის მჟავას – $SO_3H(OH)C_6H_3COOH$ და ასევე უმატებენ 1 მლ NH_4OH -ის ხსნარს. ხსნარი მიიღებს გარკვეული ინტენსიობის ყვითელ შეფერილობას. ამის შემდეგ ამზადებენ საანალიზო ხსნარს, რისთვისაც იღებენ 10 მლ ხსნარს, რომელშიც უცნობია Fe^{3+} -ის იონების კონცენტრაცია, უმატებენ 2მლ სულფოსალიცილის მჟავას, 1 მლ NH_4OH -ს და 5 წუთის შემდეგ ადარებენ საანალიზო ხსნარის შეფერილობას ეტალონის შეფერილობას. საანალიზო ხსნარის შეფერვის ინტენსიობა არ უნდა აღემატებოდეს ეტალონის შეფერვის ინტენსიობას.

მაგალითი 2: მძიმე მეტალთა მინარევების განსაზღვრა კოლორიმეტრიული მეთოდით.

განსაზღვრას საფუძვლად უდევს მძიმე მეტალთა ურთიერთქმედება ნატრიუმის სულფიდთან – Na_2S , რომლის შედეგადაც ისინი ილექებიან:



ანალიზის მსვლელობა შემდეგია: წინასწარ ამზადებენ ეტალონს, რისთვისაც იღებენ 10 მლ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,00005% Pb^{2+} -ის იონებს. უმატებენ 1 მლ განზავებულ CH_3COOH -ს და 1-2 წუთ Na_2S -ს, ხსნარი შეიფერება. შემდეგ ამზადებენ საანალიზო ხსნარს, რისთვისაც იღებენ 10 მლ ხსნარს, რომელშიც უცნობია საკვლევი Pb^{2+} -ის იონების შემცველობა. უმატებენ 10 მლ განზავებულ CH_3COOH -ს და 1-2 წუთ Na_2S -ს. საანალიზო ხსნარის შეფერილობის ინტენსიობა ნაკლები უნდა იყოს ეტალონის შეფერილობაზე.

თავი XXI. ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდი

XXI.1. ფოტოკოლორიმეტრიის თეორიული საფუძვლები

ხსნარის შეფერილობის ინტენსივობა დამოკიდებულია არა მარტო ამ ხსნარის კონცენტრაციაზე (C) და მისი ფენის სისქეზე (l), არამედ ხსნარში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობაზეც. ამიტომ სინათლის ნაკადის ინტენსიობაზე მსჯელობენ ფოტოდენის ძალის მიხედვით – ფოტოელექტროკოლორიმეტრებში, ხოლო ფოტოდენის ძალას ზომავენ ფოტოელემენტების მეშვეობით.

ფოტოელემენტები წარმოადგენენ ხელსაწყოებს, რომლებიც გარდაქმნიან მათზე დაეძგმულ სინათლის ენერგიას ელექტროდენად, რადგანაც სინათლის ნაკადის ინტენსიობის ცვლილება იწვევს ფოტოელემენტების მიერ გამომუშავებული ელექტროდენის ცვლილებას. საანალიზო ხსნარში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა ისაზღვრება სპეციალურ ხელსაწყოზე, რომელსაც *ფოტოელექტროკოლორიმეტრი*, ანუ *ფეკ-ი* ეწოდება.

ფეკ-ზე იზომება საანალიზო ხსნარის მიერ სინათლის ტალღის ოპტიკური შთანთქმა. ბოლო წლებში ანალიზურ პრაქტიკაში უფრო გავრცელებულია ორი ფოტოელემენტისაგან შემდგარი ე.წ. „ორმხრიანი“ ფეკ-ები. თითოეულ ფოტოელემენტს გააჩნია დიაფრაგმა და ორივე ფოტოელემენტი ისეა ჩართული ფეკ-ის სქემაში, რომ მათ მიერ გამომუშავებული ფოტოდენები ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულებისაა. მაშასადამე, ფოტოელემენტები ისეა ჩართული გალვანომეტრის წრედში, რომ მათზე წარმოქმნილი ფოტოდენები მიემართება ერთმანეთის შემხვედრი მიმართულებით. ამიტომ თუ ორივე ფოტოელემენტზე ეცემა ერთნაირი ინტენსივობის სინათლის ნაკადები, მაშინ მოხდება ფოტოელემენტების მიერ ერთნაირი ფოტოდენების გამომუშავება, ე.ი. მოხდება *ფოტოდენების კომპენსაცია* და ამ დროს გალვანომეტრის ისარი დადგება 0–ვან მდგომარეობაზე, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ წრედში დენი არ არის. ხოლო როცა ფოტოელემენტებზე ეცემა სხვადასხვა ინტენსიობის ნაკადები, მაშინ ფოტოდენების კომპენსაცია არ მოხდება და გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულოვანი მდგომარეობიდან.

სინათლის ნაკადის ინტენსივობის შესაცვლელად, ფეკში გამავალი სინათლის გზაზე დაყენებულია *ორი დიაფრაგმა*: ერთს ეწოდება *გამზომი დიაფრაგმა*, რომელიც დაკავშირებულია თავის მხრივ დოლთან, რომელზედაც დამონტაჟებულია ამთვლელი სკალა; მეორე – *მაკომპენსირებელი დიაფრაგმა*, რომელიც ახდენს ფოტოდენების გათანაბრებას და გალვანომეტრის ისრის დაყენებას ნულოვან მდგომარეობაში.

ფოტოელექტროკოლორიმეტრზე მუშაობისას იყენებენ *სამ კიუვეტას*, აქედან: 1-2 კიუვეტებში ასხამენ შედარების ხსნარს, რომელიც არ შეიცავს საკვლევ კომპონენტს (შედარების ხსნარის როლში ხშირ შემთხვევაში გამოდის სუფთა გამხსნელი – დისტილირებული წყალი); მესამე კიუვეტაში კი ისხმება სტანდარტული ხსნარი ან საანალიზო ხსნარი.

ლაბორატორიებში ხშირად იყენებენ შემდეგ ტიპის ფოტოკოლორიმეტრებს: ფეკ-56, ფეკ-56M, ფეკ-M. მათი პრინციპული სქემა თითქმის ერთნაირია და ისინი ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან ფოტოელემენტების ტიპებით, ფოტოელემენტების გაძლიერებული სისტემით და შუქფილტრების რაოდენობით.

XXI.2 ფოტოელექტროკოლორიმეტრის (ფეკ) მუშაობის პრინციპი

ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვამდე 10-20 წუთით ადრე რთავენ ხელსაწყოს, რათა მოხდეს მისი გახურება და სტაბილური სამუშაო რეჟიმის ჩამოყალიბება. ამთვლელი დოლის მეშვეობით აყენებენ დიაფრაგმას მინიმალურად გახსნილ მდგომარეობაში. ამ მომენტში თავდაპირველად ორივე სინათლის ნაკადის გზაზე დაყენებულია შედარების ხსნარებიანი კიუვეტები. ამ დროს სინათლის შთანთქმა ორივე კიუვეტში ერთნაირია. მაგრამ რადგანაც მარჯვენა სინათლის ინტენსიობა უფრო შესუსტებულია დიაფრაგმის მეშვეობით, ამიტომ მარჯვენა ფოტოელემენტს დაეცემა ნაკლები ინტენსიობის შუქი და ამ მომენტში 0-გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულოვანი მდგომარეობიდან. ამ შემთხვევაში ახდენენ ფოტოდენების კომპენსაციას, რისთვისაც ამცირებენ მარცხენა დიაფრაგმის ფართობს მანამ, სანამ გალვანომეტრის ისარი არ დაუბრუნდება 0-ს. ამრიგად, ფეკ-ი გაწონასწორებულია ნულოვან მდგომარეობაში შედარების ხსნარების მიმართ.

შემდეგ მარჯვენა მესამე კიუვეტში ასხამენ საანალიზო ხსნარს, რომელიც შეფერილია. რადგანაც შეფერილი ხსნარი სინათლეს შთანთქავს უფრო ძლიერად, ვიდრე შედარების ხსნარი, ამიტომ მარჯვენა მესამე კიუვეტში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა შემცირდება და მარჯვენა ფოტოელემენტს დაეცემა ნაკლები ინტენსიობის შუქი. ამ დროს კვლავ დაირღვევა ფოტოდენების კომპენსაცია და გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულიდან. მის დასაბრუნებლად ნულოვან მდგომარეობაში, ატრიალებენ მარჯვენა ამთველ დოლს, რითაც თანდათან აღებენ მარჯვენა გამზომ დიაფრაგმას. ამით მარჯვენა ფოტოელემენტზე დაცემული სინათლის ინტენსიობა კვლავ გაძლიერდება და როცა იგი გაუტოლდება მარცხენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, კვლავ მოხდება ფოტოდენების კომპენსაცია, რომლის დროსაც გალვანომეტრის ისარი კვლავ დაუბრუნდება 0-ს. ამ მომენტში მარჯვენა ამთველი დოლის სკალაზე აითვლიან საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს – D -ს.

მარჯვენა დოლზე დამონტაჟებულია ოპტიკური სიმკვრივის სკალა, მარცხენა დოლზე კი დამონტაჟებულია სინათლის გამტარიანობის სკალა. სინათლის მარჯვენა ნაკადს ეწოდება გამზომი ნაკადი, მარცხენა ნაკადს კი მაკომპენსირებელი ნაკადი. სინათლის სხივს ორი ნაკადად ჰყოფს სინათლის *პრიზმები*, რომლებიც მოთავსებულია ფეკში სინათლის წყაროს წინ. ხერელებიანი დიაფრაგმები დაკავშირებულია დოლებთან. კერძოდ, მარჯვენა ამთველი დოლთან დაკავშირებულია *მარჯვენა გამზომი დიაფრაგმა*, ხოლო მარცხენა დოლთან დაკავშირებულია *მარცხენა მაკომპენსირებელი დიაფრაგმა*.

კიუვეტები წარმოადგენენ მცირე ზომის სპეციალური მინისაგან ან კვარცისაგან დამზადებულ სწორკუთხა ან ცილინდრულ ჭურჭელს, რომლებსაც გააჩნიათ კედლების განსაზღვრული სისქე და კედლებს შორის განსაზღვრული დაშორება. კიუვეტებში თავსდება საანალიზო და შედარების ხსნარები.

ანალიზური განსაზღვრისათვის მნიშვნელოვანია არა ხსნარის საერთო მოცულობა, რომელიც თავსდება კიუვეტში, არამედ ამ ხსნარის ფენის სისქე. თუ კიუვეტები სწორკუთხაა, მაშინ ხსნარის ფენის სისქე განისაზღვრება კიუვეტების წინა და უკანა კედლებს შორის დაშორებით, ხოლო თუ კიუვეტები ცილინდრული ფორმისაა, მაშინ ხსნარის ფენის სისქე განისაზღვრება კიუვეტის ზედა და ქვედა სახურავებს შორის დაშორებით.

კიუვეტები მზადდება სპეციალური მინისაგან, რომელიც ატარებს თვალთ ხილული სპექტრის ყველა სხივს, ხოლო ულტრაიისფერ უბანში სამუშაოდ იყენებენ კვარცის კიუვეტებს. რაც უფრო ინტენსიურად არის შეფერილი საანალიზო ხსნარი, მით უფრო ნაკლები უნდა იყოს მისი ფენის სისქე და ე.ი. მით უფრო მცირე ზომის უნდა იყოს კიუვეტი. ყოველ ფეკ-ს ახლავს კიუვეტების კომპლექტი, რომლებშიც შედის ერთნაირი სისქის **წყვილი კიუვეტები: ერთი საანალიზო ხსნარისათვის, მეორე –შედარების ხსნარისათვის**. კიუვეტებს წინასწარ რეცხავენ დისტილირებული წყლით, შემდეგ – საანალიზო ხსნარით და მხოლოდ ამის შემდეგ შეავსებენ. არ შეიძლება კიუვეტში დიდხანს იმყოფებოდეს შეფერილი ხსნარები, რადგანაც ზოგი ნივთიერება ადვილად ადსორბირდება ხსნარიდან კიუვეტის ზედაპირზე. სამუშაოს დამთავრების შემდეგ კიუვეტის კედლებს გარედან შეამშრალენ რბილი ნაჭრით და დაამხოვენ, რათა შიგნითა ზედაპირიდან ჩამოირეცხოს წვეთები. დაუშვებელია კიუვეტის კედლების გახეხვა, რადგანაც უმნიშვნელო განაკაწრიც კი შეცვლის მათ ოპტიკურ თვისებებს. თუ საჭიროა კიუვეტების შიგნითა ზედაპირის გასუფთავება, მაშინ იყენებენ ორგანულ გამხსნელებს ან კონცენტრირებულ აზოტმჟავას. კიუვეტები მუდმივად უნდა იმყოფებოდეს დისტილირებულ წყალში ან სპირტში.

თუ ხსნარის ოპტიკური სიმკრივე $D > 0,5$, მაშინ იყენებენ უფრო ნაკლები სიმაღლის კიუვეტებს, ხოლო თუ ხსნარის ოპტიკური სიმკრივე $D < 0,5$, მაშინ შეარჩევენ უფრო მაღალ კიუვეტებს. მუშაობის დროს კიუვეტები უნდა იყოს აბსოლუტურად სუფთა, რადგანაც უმცირესი დაბინძურებაც კი ამახინჯებს ხელსაწყოს ჩვენებას.

შუქფილტრები. შუქფილტრების შერჩევა მიმდინარეობს შემდეგნაირად: წინასწარ შერჩეულ კიუვეტში ათავსებენ საანალიზო ხსნარს და საზღვრავენ მის ოპტიკურ სიმკრივეს ყველა ფერის შუქფილტრებზე. შემდეგ აგებენ D/λ დამოკიდებულების შუქმთანთქმის სპექტრს და გრაფიკზე გამოყოფენ იმ უბანს, სადაც D მაქსიმალურია და ამავე დროს D უმნიშვნელოდაა დამოკიდებული λ -ზე. ამ დროს მრუდს უნდა ჰქონდეს მაქსიმალური და ამავე დროს აბსცისთა ღერძის პარალელური ფორმა.

მუშაობისათვის გამოიყენებენ იმ შუქფილტრებს, რომლის დროსაც ხდება სინათლის მაქსიმალური გატარება და რომელიც შეესაბამება ამ უბნისათვის დამახასიათებელ ტალღის სიგრძეს – λ -ს.

შუქფილტრები ფოტოკოლორიმეტრებში დაყენებულია სინათლის ნაკადის გზაზე და ისინი ატარებენ სპექტრის მხოლოდ ერთ განსაზღვრულ ნაწილს, რომელსაც გააჩნია თავისი განსაზღვრული ტალღის სიგრძე – λ და რომელზედაც ხდება საანალიზო ნივთიერების ხსნარის მიერ სინათლის მაქსიმალური შთანთქმა. ე.ი. ამ უბანში ოპტიკური სიმკვრივე მაქსიმალურია. სხვადასხვა ფოტოკოლორიმეტრებს გააჩნიათ 5-დან 11 ცალამდე შუქფილტრი, რომელთა მიერ სინათლის გამტარიანობა შეესაბამება და მოიცავს სინათლის თვალთ ხილული უბნის მთელ დიაპაზონს: $\lambda = 400-800$ ნმ-მდე.

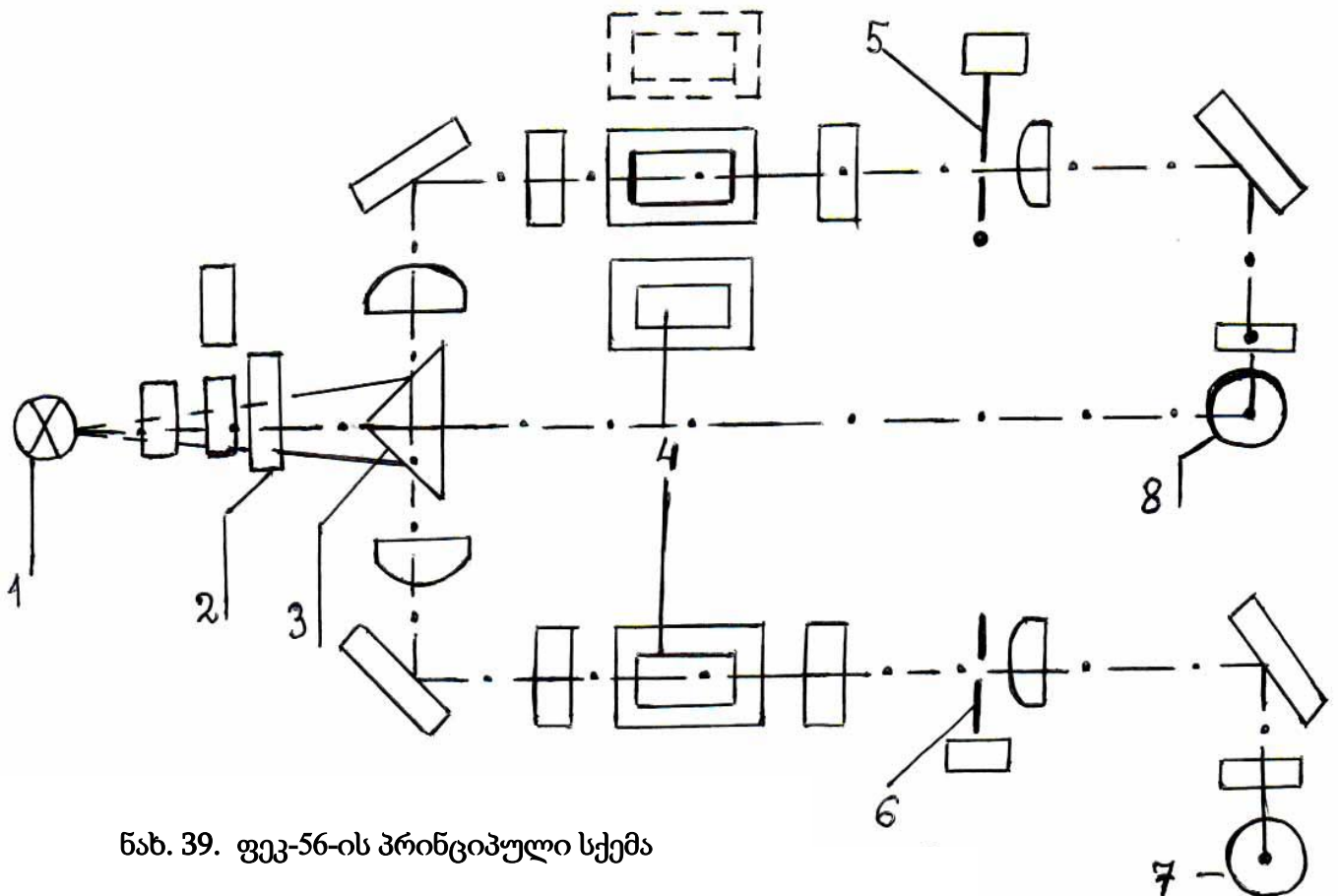
XXI.3. ფეკ-56-ის პრინციპული სქემა და მასზე მუშაობის წესები

ფეკ-56-ში სინათლის ენერგიის მიმღებებს წარმოადგენს ორი ფოტოელემენტი, ხოლო *0-ხელსაწყო*ს მოვალეობას ასრულებს ინდიკატორული ნათურა ან მიკროამპერმეტრი, სინათლის წყაროს მოვალეობას ასრულებს:

1. გამახურებელი ნათურა;
2. ვერცხლისწყლიანი კვარცის ზემაღალი წნევის ნათურა. ამ ნათურას მეშვეობით შესაძლებელია მუშაობა სინათლის ტალღების შემდეგი სიგრძის დიაპაზონში $\lambda = 315-630$ მილიმიკრონი (მმკ).

ულტრაიისფერ უბანში სამუშაოდ გამოიყენება ვერცხლისწყლიანი კვარცის ნათურა.

ფეკ-56-ის მუშაობის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: სინათლის წყაროდან (1) წამოსული სინათლის ნაკადი გაივლის *შუქფილტრებს* (2) და ეცემა *პრიზმაზე* (3). პრიზმა ჰყოფს სინათლის ნაკადს მარჯვენა და მარცხენა ორ ნაკადად. პრიზმიდან არეკლილი სინათლის კონები იყოფიან და გამოდიან ერთმანეთის პარალელურად. შემდეგ სინათლის მარჯვენა და მარცხენა ნაკადები გაივლიან *ხსნარიან კიუვეტებში* (4) და ხვდებიან *ლინზებში*. ლინზები ფეკ-56-ში წარმოადგენენ დიაფრაგმებს, რომელთა ფოკუსებში მოთავსებულია მკრთალი მინები (ნახ. 39).



ნახ. 39. ფეკ-56-ის პრინციპული სქემა

1. სინათლის წყარო
2. შუქფილტრი
3. პრიზმა
4. კიუვეტები
5. გამზომი დიაფრაგმა
6. მაკომპენსირებელი დიაფრაგმა
7. ფოტოელემენტი
8. ფოტოელემენტი

მარჯვენა ლინზა წარმოადგენს *გამზომ დიაფრაგმას (5)*, მარცხენა ლინზა კი – *მაკომპენსირებელ დიაფრაგმას (6)*. ამ დიაფრაგმების უკან კი განლაგებულია მარცხენა (7) და მარჯვენა *ფოტოელემენტები (8)*. მარცხენა სინათლის ნაკადში თავსდება მხოლოდ გამხსნელის ან შედარების ხსნარიანი კიუვეტა, ხოლო მარჯვენა სინათლის ნაკადში – საანალიზო ხსნარიანი კიუვეტა. დიაფრაგმები მათთან დაკავშირებული დოლის ბრუნვის მეშვეობით იცვლიან თავიანთ ფართობს, რის შედეგადაც იცვლება ან მარჯვენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობა, რომელიც ეცემა მარჯვენა ფოტოელემენტს, ან მარცხენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობა, რომელიც ეცემა მარცხენა ფოტოელემენტს.

როგორც წესი, სინათლის მარცხენა ნაკადი მაკომპენსირებელია, ხოლო სინათლის მარჯვენა ნაკადი – გამზომი. *მარჯვენა დოლზე დამონტაჟებულია ოპტიკური სიმკვრივის სკალა, მარცხენაზე კი – სინათლის გამტარიანობის სკალა.*

თავდაპირველად მარჯვენა დოლის მეშვეობით აყენებენ მარჯვენა გამზომ დიაფრაგმას მინიმალურად გაღებულ მდგომარეობაში და ამ დროს ორივე სინათლის ნაკადის გზაზე დააყენებენ შედარების ხსნარიან კიუვეტებს. ამ მომენტში მარჯვენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობას ხელოვნურად ასუსტებს დიაფრაგმა, ამიტომ მარჯვენა ფოტოელემენტს დაეცემა ნაკლები ინტენსიობის სინათლე და 0-გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება ნულოვანი მდგომარეობიდან. იმისათვის, რომ ისარი დააბრუნონ ნულზე, მარცხენა დოლის ბრუნვის მეშვეობით ახდენენ მარცხენა დიაფრაგმის ფართობის შემცირებას. შემდეგ მარჯვენა კიუვეტში ჩასახამენ საანალიზო შეფერილ ხსნარს და დააყენებენ მარჯვენა სინათლის ნაკადის გზაზე. რადგანაც შეფერილი ხსნარი უფრო ძლიერად შთანთქავს სინათლეს, ვიდრე შედარების ხსნარი, ამიტომ მარჯვენა ფოტოელემენტს დაეცემა ნაკლები ინტენსიობის სინათლე, რის შედეგად იგი გამოიმუშავებს ნაკლებ ფოტოდენს და გალვანომეტრის ისარი კვლავ გადაიხრება ნულიდან. ამ შემთხვევაში ისრის დასაბრუნებლად ნულოვან მდგომარეობაში, მოატრიალებენ მარჯვენა დოლს, რითაც თანდათანობით აღებენ მარჯვენა დიაფრაგმას. ამით მარჯვენა ფოტოელემენტზე დაცემული სინათლის ინტენსიობა გაძლიერდება და როცა იგი გაუტოლდება მარცხენა სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, მოხდება კომპენსაცია, რის შედეგადაც 0-გალვანომეტრის (მიკროამპერმეტრის) ისარი კვლავ დაუბრუნდება ნულს. ამ მომენტში მარჯვენა დოლის სკალაზე აითვლიან საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივს.

თავი XXII. სპექტროფოტომეტრული ანალიზი

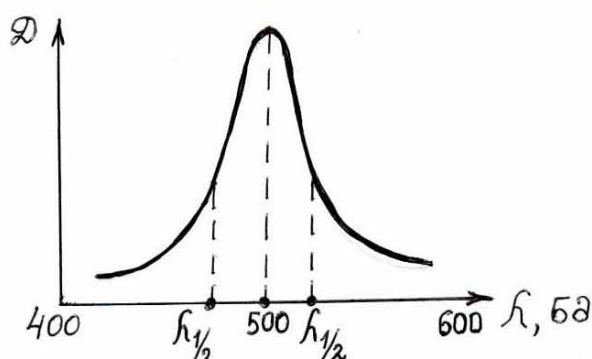
XXII.1. სპექტროფოტომეტრიის თეორიული საფუძვლები

ფოტოკოლორიმეტრული გაზომვების ცდომილება დიდია და იგი შეადგენს 5%-მდე, რადგანაც ფოტოკოლორიმეტრში სინათლის ნაკადებს გააჩნიათ სპექტრის ზოლი სისქით 400-დან 800ნმ-მდე და არ არიან მონოქრომატული. ამიტომ ზუსტი ანალიზისათვის სარგებლობენ სპექტროფოტომეტრებით, რომლებშიც გამოიყენება მონოქრომატული გამოსხივება, ანუ ერთი სიგრძის ტალღის მქონე სინათლის ნაკადი. ამასთან, *სპექტროფოტომეტრული გაზომვების ჩატარება შეიძლება სპექტრის როგორც თვალით ხილულ, ასევე თვალთ უხილავ ულტრაიისფერ (<400 ნმ) და ინფრაწითელ (>800 ნმ) უბნებში.* მონოქრომატულ სხივს გააჩნია ტალღის სიგრძის ფართო დიაპაზონი და ამიტომ სპექტრო-

ფოტომეტრიას, სხვა მეთოდებთან შედარებით, მეტი შესაძლებლობები გააჩნია და ზუსტი მეთოდია. სპექტროფოტომეტრული გაზომვები ტარდება სპეციალურ ხელსაწყოებზე, რომელთაც **სპექტროფოტომეტრები** ეწოდება. ამ ხელსაწყოების მეშვეობით იზომება ხსნარის მიერ **მონოქრომატული გამოსხივების შთანთქმა ანუ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე**, რომელიც პირდაპირპროპორციულად არის დამოკიდებული დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე.

ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის ანუ შუქშთანთქმის დამოკიდებულება დაცემული სხივის სიგრძეზე გამოიხატება გრაფიკულად და მას ეწოდება **შუქშთანთქმის მრუდი, ანუ სპექტრი**, რომელიც წარმოადგენს მნიშვნელოვან მახასიათებელს. გრაფიკულად სპექტრი გამოისახება შემდეგნაირად: აბსცისთა ღერძზე დააქვთ ტალღის სიგრძის – λ მნიშვნელობები, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობა – D , ან შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის მნიშვნელობები – ε .

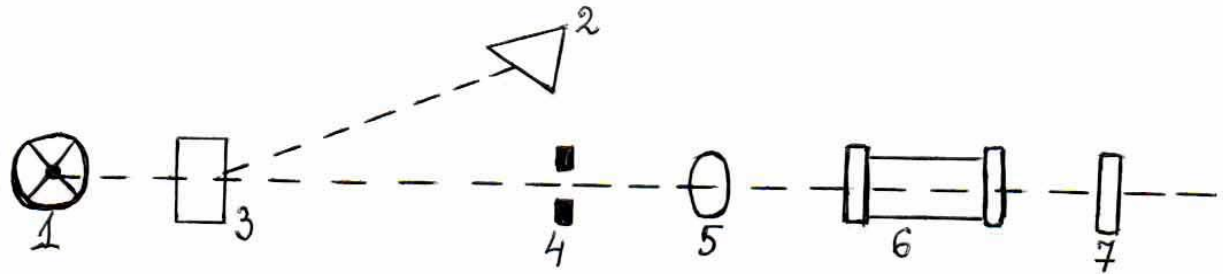
შუქშთანთქმის სპექტრი ხასიათდება გარკვეული ზოლებით, ანუ უბნებით და თითოეული ამ უბნისათვის დამახასიათებელია **მაქსიმალური ტალღის სიგრძე** – $\lambda_{\text{მაქს.}}$, რომელსაც შეესაბამება **ხსნარის მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე**. სპექტროფოტომეტრული მეთოდის ეს უპირატესობა საშუალებას იძლევა ანალიზი ვაწარმოოთ ნივთიერების უმცირეს რაოდენობაზე. შუქშთანთქმის სპექტრი თითოეული ნივთიერებისათვის წარმოადგენს ინდივიდუალურ მახასიათებელს (ნახ. 40).



ნახ. 40. შუქშთანთქმის სპექტრი

ყველა შემთხვევაში ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის განსაზღვრა საჭიროა ჩატარდეს ტალღის მაქსიმალური სიგრძის დროს – $\lambda_{\text{მაქს.}}$, რომელიც შეესაბამება საკვლევი ხსნარის მიერ სინათლის მაქსიმალურ შთანთქმას. მხოლოდ ამ შემთხვევაში მიიღწევა ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის განსაზღვრისას უდიდესი სიზუსტე. როგორც შუქშთანთქმის სპექტრის გრაფიკიდან ჩანს, რაც უფრო მეტია ტალღის სიგრძე – λ , მით უფრო მეტია ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე – D , ამიტომ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის განსაზღვრა წარმოებს $\lambda_{\text{მაქს.}}$ -ზე. რაოდენობითი სპექტროფოტომეტრული ანალიზის ჩატარებისათვის საჭიროა ისეთნაირად შეირჩეს საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაცია, რომ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის სიდიდე იმყოფებოდეს $D = 0,2 - 0,8$ -ის ფარგლებში, რადგანაც როცა $D > 0,8$ ან $D < 0,2$, მაშინ მკვეთრად იზრდება სპექტროფოტომეტრული გაზომვების ცდომილება. **სპექტროფოტომეტრული მეთოდის ზღვრული მგრძნობიარობა შეადგენს 10^{-8} მოლი/ლ.**

XXII.2. სპექტროფოტომეტრ CΦ-4A-ს პრინციპული სქემა



ნახ. 41. სპექტროფოტომეტრ CΦ-4A-ს პრინციპული სქემა

1. სინათლის წყარო
2. კვარცის პრიზმა
3. სარკის ობიექტივი
4. გამოსასვლელი ხვრელი (დიაფრაგმა)
5. კვარცის ლინზა
6. ხსნარიანი კიუვეტი
7. ფოტოელემენტი

სპექტროფოტომეტრი CΦ-4A წარმოადგენს უმარტივეს ხელსაწყოს, რომლის მუშაობის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: სინათლის წყაროდან (1) მომავალი სინათლის ნაკადი თავდაპირველად გაივლის სარკეების სისტემას და ხვდება კვარცის პრიზმაზე (2). ეს პრიზმა შლის სინათლის ნაკადს სპექტრად და მიმართავს მას სარკის ობიექტივისაკენ (3), სარკის ობიექტივი აფოკუსირებს სინათლის სხივს ხელსაწყოთა გამოსასვლელი ხვრელისაკენ – დიაფრაგმისკენ (4). პრიზმის შემოტრიალებით შეიძლება მივმართოთ ხელსაწყოთა გამოსასვლელ ხვრელზე სპექტრის სხვადასხვა უბნები, რაც საშუალებას იძლევა გამოსასვლელიდან მივიღოთ პრაქტიკულად მონოქრომატული გამოსხივება. ხვრელიდან გამოსული მონოქრომატული სხივი გაივლის კვარცის ლინზას (5) და ხვდება ხსნარიანი კიუვეტის წინა კედელზე (6). კიუვეტში გავლის შემდეგ, ხსნარის მიერ შთანთქმული სინათლის ნაკადი ხვდება ფოტოელემენტზე (7). ფოტოელემენტის წრედში წარმოქმნილი ფოტოდენი ძლიერდება სპეციალური მაკომპენსირებელი სქემის მიხედვით (ნახ. 41).

გაზომვამდე 10 წთ-ით ადრე რთავენ ხელსაწყოს, რათა მოხდეს მისი გახურება და სტაბილური სქემის დაყენება. შემდეგ გაზომვის დაწყებამდე, ტალღის სიგრძეების აღმნიშვნელი დოლის მეშვეობით პრიზმას აყენებენ ისეთ მდგომარეობაში, რომელიც შეესაბამება გარკვეული ტალღის სიგრძეს, რომელზედაც ხდება ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვა.

იღებენ ორ კიუვეტს, რომელთაგან ერთი მუშა კიუვეტია, მეორე კი – შედარების კიუვეტი. მუშა კიუვეტში ასხამენ საანალიზო ხსნარს, შედარების კიუვეტში კი – შედარების ხსნარს და ორივე კიუვეტს ათავსებენ ხელსაწყოთა კიუვეტების კამერაში. თავდაპირველად სინათლის ნაკადის გზაზე აყენებენ შედარების ხსნარიან კიუვეტს, ამ დროს ფოტოელემენტებზე წარმოიქმნება ფოტოდენი, რომელსაც აკომპენსირებენ წრედში ჩართული სპეციალური პოტენციომეტრის საშუალებით მანამ, სანამ გამზომ ქსელში ჩართული 0-გალვანომეტრის ისარი არ დაიკავებს 0-ვან მდგომარეობას.

ამის შემდეგ შემოატრიალებენ კიუვეტების კამერას და სინათლის ნაკადის გზაზე უკვე მოათავსებენ საანალიზო ხსნარიან კიუვეტს. რადგანაც საანალიზო ხსნარი შთანთქავს

გაცილებით მეტ სინათლეს, ამიტომ მისი ოპტიკური სიმკვრივე უფრო მაღალია, ვიდრე შედარების ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე. საანალიზო ხსნარის მიერ სინათლის შთანთქმის შედეგად, მასში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა შემცირდება. ეს ნაკადი დაეცემა ფოტოელემენტს და 0-გალვანომეტრის ისარი კვლავ გადაიხრება 0-ვანი მდგომარეობიდან. ამ შემთხვევაში ისარს 0-ვან მდგომარეობაში აბრუნებენ ამოვლელი პოტენციომეტრის მეშვეობით, რომლის სკალაზეც აითვლიან საანალიზო ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს.

ამოვლელი პოტენციომეტრის სკალა დაკალიბრებულია ოპტიკური სიმკვრივის ერთეულების (0-დან 2-მდე) და შუქგამტარიანობის პროცენტულობის (0-დან 100 %-მდე) მიხედვით. ამის შემდეგ პრიზმის მეშვეობით დააყენებენ ახალი ტალღის სიგრძეს და იმავე წესით აწარმოებენ ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვას ახალი ტალღის სიგრძეზე. გაზომვების შედეგები შეაქვთ ცხრილში და მის საფუძველზე აგებენ საანალიზო ხსნარის შუქშთანთქმის სპექტრს.

სპექტროფოტომეტრზე CФ-4A შეიძლება განისაზღვროს ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე სპექტრის არა მხოლოდ ხილულ უბანში (400–800 ნმ), არამედ ულტრაიისფერ (220–400 ნმ) და ინფრაწითელ უბნებში (800–1100 ნმ). ამის გამო ხელსაწყოს გააჩნია **განათების ორი წყარო:**

1) წყალბადის ნათურა 220–350 ნმ ტალღის სიგრძის უბანში სამუშაოდ (ულტრა-იისფერი უბანი);

2) გამახურებელი ნათურა 320–1100 ნმ უბანში სამუშაოდ (სპექტრის ხილული და უხილავი ინფრაწითელი უბნები).

ულტრაიისფერ უბანში მუშაობისას იყენებენ კვარცის კიუვეტებს.

CФ-4A-ს ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ ამ ხელსაწყოზე მუშაობისას საჭირო ხდება ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვა სათითაოდ ტალღის სხვადასხვა სიგრძეზე და მიღებული შედეგების საფუძველზე იგება შუქშთანთქმის სპექტრი.

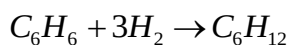
XXII.3. სპექტროფოტომეტრული ანალიზის ჩატარება სპექტრის ულტრაიისფერ უბანში

ბევრი ნივთიერება, რომელიც არ შთანთქავს გამოსხივებას სპექტრის ხილულ უბანში და ამის გამო მათი ხსნარები უფერულია, კარგად შთანთქავენ ულტრაიისფერ სხივებს. ასეთ ნივთიერებებს მიეკუთვნება: ბენზოლი C_6H_6 , ტოლუოლი $C_6H_5-CH_3$, აცეტონი $CH_3-CO-CH_3$. ამიტომ ამ ნივთიერებებისათვის შუქშთანთქმის სპექტრის გადაღება შეიძლება ულტრაიისფერ უბანში და მათი შთანთქმის მაქსიმუმი განლაგებული იქნება ულტრაიისფერ უბანში. **ხსნარების მიერ სინათლის შთანთქმა ულტრაიისფერ უბანში ექვემდებარება ისეთივე კანონებს, როგორც სპექტრის ხილულ უბანში (ე.ი. ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს).** ულტრაიისფერ უბანში სპექტროფოტომეტრულ ანალიზს ატარებენ შემდეგი ხელსაწყოების მეშვეობით: **სპექტროფოტომეტრები CФ-8 ან CФ-9.**

სპექტროფოტომეტრული ანალიზისათვის მინის კიუვეტები გამოუსადეგარია, რადგანაც ჩვეულებრივი მინა არ ატარებს ულტრაიისფერ სხივებს, ამიტომ ამ შემთხვევაში მუშაობენ **კვარცის კიუვეტებით.** კიუვეტების სამუშაო ზედაპირის გულმოდგინე გასუფთავებას გააჩნია დიდი მნიშვნელობა, რადგანაც მათი უმნიშვნელო დაბინძურებაც კი, რომელიც თვალისათვის შეუმჩნეველია, იწვევს ულტრაიისფერი სხივების და ანალიზის შედეგების დამახინჯებას. ულტრაიისფერ უბანში ანალიზისათვის, გამხსნელის როლში,

გარდა დისტილირებული წყლისა, შეიძლება გამოყენებული იქნას ორგანული გამხსნელები: ეთილის სპირტი C_2H_5OH , ციკლოპექსანი C_6H_{12} , ქლოროფორმი $CHCl_3$ და სხვა.

მაგალითი: ბენზოლის მინარევის განსაზღვრა ციკლოპექსანში.



ამ შემთხვევაში ბენზოლი წარმოადგენს ნივთიერებას, რომელიც შთანთქავს ულტრა-ისფერ გამოსხივებას, ხოლო ციკლოპექსანი ულტრაისფერ უბანში არ შთანთქავს გამოსხივებას. ბენზოლი ინტენსიურად შთანთქავს $\lambda = 250-260$ ნმ ტალღის სიგრძის მქონე გამოსხივებას. ანალიზის ჩასატარებლად ამზადებენ ეტალონურ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 1 ლიტრ ციკლოპექსანზე 1 გრამ ბენზოლს და ზომავენ ამ ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს $\lambda = 225$ ნმ ტალღის სიგრძეზე. სტანდარტული ხსნარის როლში გამოდის სუფთა ციკლოპექსანი. ეტალონური ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვის შემდეგ საზღვრავენ საანალიზო ბენზოლიანი ციკლოპექსანის ოპტიკურ სიმკვრივეს $\lambda = 225$ ნმ ტალღის სიგრძეზე. კიუვეტების ფენის სისქე უნდა შეადგენდეს 1 სმ-ს. ამის შემდეგ **ბენზოლის ნარევის შემცველობას ციკლოპექსანის საანალიზო ნიმუშში გამოითვლიან ფორმულით:**

$$C = 10 \cdot (D_x : D_{\text{სტ}}), \text{ სადაც:}$$

- C – არის ბენზოლის მინარევის კონცენტრაცია ციკლოპექსანში, გ/ლ;
- 10 – არის ბენზოლის რაოდენობა (10გ) 1 ლიტრ ციკლოპექსანში, ანუ ეტალონურ ხსნარში;
- D_x – არის საანალიზო ციკლოპექსანის ოპტიკური სიმკვრივე, რომელიც შეიცავს ბენზოლის მინარევს;
- $D_{\text{სტ}}$ – არის სუფთა ციკლოპექსანის ოპტიკური სიმკვრივე.

XXII.4. სპექტროფოტომეტრული ანალიზის ჩატარება სპექტრის ინფრაწითელ უბანში

ეს მეთოდი დაფუძნებულია გამოსხივების შთანთქმის გაზომვაზე სპექტრის ინფრაწითელ უბანში, რომელიც იწყება დაახლოებით 800 ნმ-დან. ინფრაწითელ უბანში ტალღის სიგრძის საზომ ერთეულად ითვლება მიკრომეტრი – მკმ. ხშირად ინფრაწითელ გამოსხივებას ახასიათებენ ტალღური რიცხვით γ (ნიუ) – ეს არის ტალღის სიგრძის საპირისპირო სიდიდე, რომელიც გამოსახება სმ-ში. ამიტომ ტალღური რიცხვი გამოისახება სმ⁻¹ სიდიდით.

ნივთიერების მიერ ინფრაწითელი გამოსხივების შთანთქმა დამოკიდებულია მოლეკულების ატომთა რხევის ენერგიაზე. სწორედ მოლეკულების შემადგენელი ატომთა რხევა განაპირობებებს სპექტრში შთანთქმის ზოლების წარმოქმნას, რომლებიც დამახასიათებელია მოცემული ნივთიერების მოლეკულებისათვის. სპექტრში შეიძლება გამოიყოს ზოლები, რომლებიც დამახასიათებელია ატომთა გარკვეული ჯგუფისათვის, მაგ: მეთილის ჯგუფისათვის $-CH_3$, ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის $-OH$, კარბონილის ჯგუფისათვის $-CO$ და ა.შ. ამ ზოლებს უწოდებენ **დამახასიათებელ ზოლებს** და ისინი წარმოიქმნებიან ყველა

იმ მოლეკულათა სპექტრში, რომელთა შემადგენლობაში შედიან ატომთა ზემოთჩამოთვლილი ჯგუფები.

ინფრაწითელი სპექტრი წარმოადგენს ნივთიერების უმნიშვნელოვანეს მახასიათებელს. ორი ნივთიერების ინფრაწითელი სპექტრების იდენტურობა წარმოადგენს იმის დამამტკიცებელს, რომ ეს ორი ნივთიერება იდენტურია.

არსებობს სპეციალური კატალოგები ან ატლასები, რომლებშიც თავმოყრილია ცნობილი ნივთიერებების უმრავლესობის ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრები. სპეციალურ ცხრილებში მოყვანილია ტალღის სიგრძეები, რომლებიც დამახასიათებელია ელემენტთა, ატომთა ჯგუფების ან მოლეკულაში ცალკეული ქიმიური ბმებისათვის. ამ მონაცემების მეშვეობით შეიძლება **საანალიზო ნივთიერების იდენტიფიცირება ანუ აღმოჩენა** ან შეიძლება იმის დადგენა, თუ რომელი სტრუქტურული ელემენტი შედის მოცემულ ნივთიერებაში. **ნივთიერების მიერ შუქშთანთქმა სპექტრის ინფრაწითელ უბანში ემორჩილება იმავე კანონებს, როგორც სპექტრის ხილულ უბანში (ზუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი).**

ინფრაწითელ უბანში სპექტროფოტომეტრულ ანალიზს აწარმოებენ ინფრაწითელი სპექტროფოტომეტრების მეშვეობით რომელთა მარკებია: ИКС-16 ან ИКС-22А.

ИКС-16 -ის მეშვეობით შესაძლებელია შუქშთანთქმის სპექტრის რეგისტრაცია და განსაზღვრა ტალღის სიგრძის შემდეგ ინტერვალში: $\lambda = 0,75 - 25 \mu\text{მ}$. ეს არის ორსხივანი ხელსაწყო, რომელიც ავტომატურად იწერს შთანთქმის სპექტრს. ამ ხელსაწყოში ინფრაწითელი გამოსხივების წყაროს წარმოადგენს **სილიტის (სილიციუმის შენადნობი ალუმინთან) ღერო**, რომელიც ხურდება ელექტროდენით. გახურებისას სილიტის ღერო გამოსხივებს და ეს გამოსხივება სარკეების სისტემის მეშვეობით იყოფა **ორ ერთნაირ ნაკადად**. ერთი ნაკადი გაივლის საანალიზო ნივთიერებას, მეორე ნაკადი კი ქმნის შედარების სხივს.

თუ საანალიზო ნივთიერებას ხსნარის სახით მოათავსებენ სინათლის ნაკადში, მაშინ შედარების სხივში ათავსებენ ასეთივე კიუვეტს, რომელშიც ჩასხმულია სუფთა გამხსნელი. შემდეგ სინათლის ნაკადები გაივლიან რთულ ოპტიკურ სისტემას, **მონოქრომატორს**, რომელიც „ამოჭრის“ სპექტრიდან მონოქრომატულ გამოსხივებას და საბოლოოდ სინათლის ნაკადები ხვდებიან **თერმოელემენტზე**. თუ ორივე სინათლის ნაკადის ინტენსიობა ერთნაირია, მაშინ თერმოელემენტის სიგნალი ნულის ტოლია. თუ საანალიზო ნივთიერება შთანთქავს სინათლეს, მაშინ სინათლის ნაკადების ინტენსიობის ტოლობა ირღვევა და თერმოელემენტის სიგნალი გადაიხრება ნულისაგან.

შემდეგ ეს სიგნალი სპეციალური **გამაძლიერებლის** მეშვეობით დაეცემა ხელსაწყოს კინეტიკურ სქემას და ამ დროს **თვითჩამწერის კალამი** გადაადგილდება. თვითჩამწერის კალამის გადახრა პროპორციულია საანალიზო ნიმუშში გამავალი ტალღის სიგრძისა. გატარების სპექტრი იწერება თვითჩამწერზე **უწყვეტი მრუდის** სახით.

ინფრაწითელი სპექტრომეტრისათვის პრიზმებსა და კიუვეტებს ამზადებენ ისეთი მასალისაგან, რომლიც გამჭვირვალეა ინფრაწითელი გამოსხივების მიმართ. ასეთი მასალაა: ქვამარილი (NaCl), KBr და ა.შ.

თავი XXIII. ალური ფოტომეტრია.
ნეფელომეტრია და ტურბიდიმეტრია
XXIII.1. ალური ფოტომეტრიის თეორიული საფუძვლები.
ალური ფოტომეტრის პრინციპული სქემა

ალური ფოტომეტრია – წარმოადგენს ემისიური სპექტრული ანალიზის სახესხვაობას, რომელიც დაფუძნებულია ალში ელემენტთა სხივური ენერგიის გამოსხივებაზე. ალური ფოტომეტრიის დროს, საანალიზო ხსნარი შეკუმშული ჰაერის ან ჟანგბადის მეშვეობით შეჰყავთ გაზქურის ალში აეროზოლის სახით. ალში ხდება საანალიზო ხსნარის აორთქლება და თუ ეს ხსნარი შეიცავს ადვილად „აღზნებადი“ ელემენტების ატომებს, მაშინ ალი შეიფერება ამ ატომებისთვის დამახასიათებელი გამოსხივების შედეგად. ამ გამოსხივების ინტენსიობა, რომელსაც გამოყოფს სინათლის საერთო ნაკადიდან შუქფილტრი, დაეცემა ფოტოელემენტზე, დაფიქსირდება მასზე და ამის შედეგად წარმოქმნილი ფოტოდენის (რომელიც შეესაბამება გამოსხივებას) ინტენსიობა იზომება მგრძნობიარე გალვანომეტრით.

უმრავლეს შემთხვევაში ფოტოდენის სიდიდის ცვლილება წარმოებს საკვლევი ელემენტის კონცენტრაციის ცვლილების პროპორციულად, მაგრამ გამოსხივების ინტენსიობის (I) ასეთი დამოკიდებულება ელემენტის კონცენტრაციაზე (C) შენარჩუნებულია კონცენტრაციათა მხოლოდ გარკვეულ ინტერვალში, რომლის საზღვრებს მიღმა ეს დამოკიდებულება ხშირად ირღვევა. ფოტოდენის სიდიდე დამოკიდებულია არა მხოლოდ თავისუფალი ატომების კონცენტრაციაზე ალში, არამედ თვით ალის შედგენილობაზე, ალის ტემპერატურაზე, ნივთიერებათა დისოციაციის ხარისხზე ატომებად და ამ ატომების იონიზაციის ხარისხზე ალში.

აღზნების ელექტრული წყაროებისაგან განსხვავებით, ალი იძლევა შედარებით არამალ ტემპერატურას და ეს დამოკიდებულია მის შედგენილობაზე:

<u>საწვავი ნარევი:</u>	<u>ალის ტემპერატურა, °C</u>
1. ბუტანი – ჰაერი	1300 – 1900
2. პროპანი – ჰაერი	1900 – 2000
3. წყალბადი – ჰაერი	2100
4. ბენზინი – ჰაერი	2200
5. აცეტილენი – ჰაერი	2100 – 2400
6. წყალბადი – ჟანგბადი	2500 – 2700
7. აცეტილენი – ჟანგბადი	3100 – 3200

ასეთ ალში, პირველ რიგში, „აღიგზნებიან“ ისეთი ელემენტის ატომები, რომლებიც გააჩნიათ იონიზაციის დაბალი პოტენციალები. ამჟამად ალოვანი ფოტომეტრია ფართოდ გამოიყენება ფერად მეტალურგიაში სხვადასხვა წიაღისეულის საანალიზოდ. ამ მეთოდის საშუალებით შეიძლება დაახლოებით 50 – მდე ქიმიური ელემენტის აღმოჩენა, მათ შორის:

Na-ის, Ca-ის K-ის, Ba-ის, Mg-ის და სხვების. განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ამ მეთოდს იმ ნარევების საანალიზოდ, რომლებიც შეიცავენ ტუტე- და ტუტემიწათა მეტალების უმნიშვნელო რაოდენობას.

ალური ფოტომეტრი შედგება ძირითადი კვანძებისაგან:

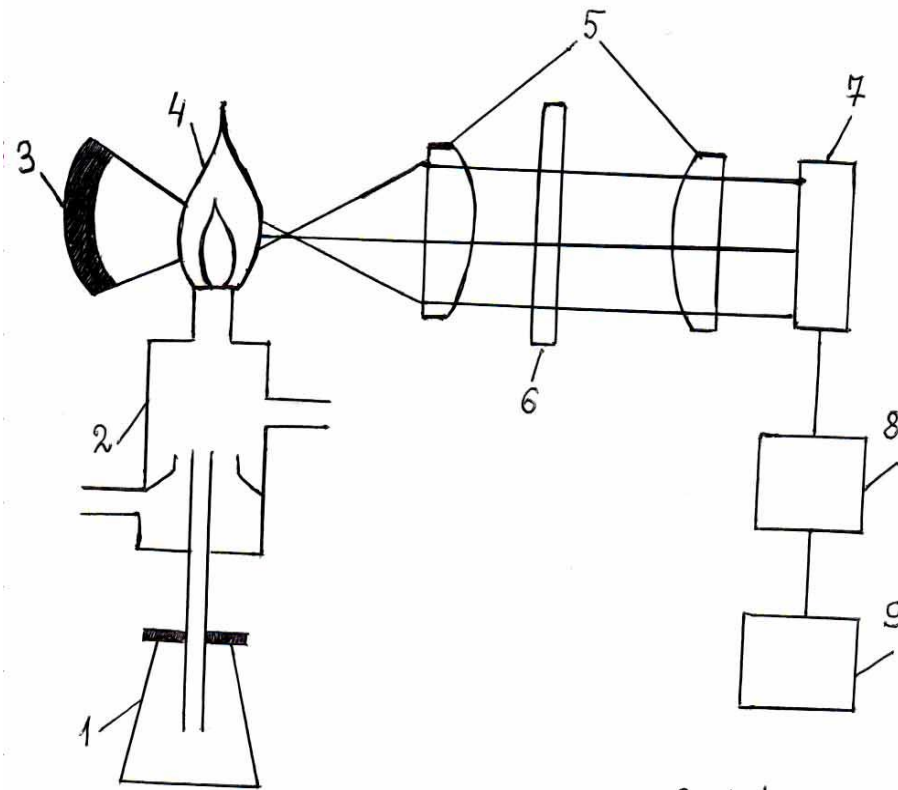
1. სინათლის წყარო – რომელსაც წარმოადგენს გაზქურა კვების სისტემით და საანალიზო სინჯის მიწოდების სისტემით;
2. ოპტიკური სისტემა;
3. ფოტომიმლები მოწყობილობა (ნახ. 42).

ნახ. 42.

ალური ფოტომეტრის

პრინციპული სქემა:

1. საანალიზო ხსნარიანი კოლბა
2. შემრევი (გამფრქვევი)
3. სარკე
4. გაზქურის ალი
5. ლინზები
6. შუქფილტრები
7. ფოტოელემენტი
8. ფოტოგამამრავლებელი
9. მარეგისტრირებელი ხელსაწყო



საწვავი გაზი ჰაერი და საანალიზო ხსნარი – ერთად ეს ნარევი განიფრქვევა ჰაერის ნაკადის მეშვეობით სპეციალურ გამფრქვევში, რომელიც მუშაობს პულვერიზატორის პრინციპით, რომლის შედეგად საანალიზო ნარევი აეროზოლის სახით მიეწოდება გაზქურის ალში. წარმოიქმნება გამოსხივება, რომელიც ოპტიკური სისტემის მეშვეობით პროექტირდება მონოქრომატიზირებად დანადგარზე, რომელიც გამოჰყოფს გარკვეული სიგრძის ტალღების მქონე გამოსხივებას.

ალურ ემისიურ ფოტომეტრებში მონოქრომატიზირებადი დანადგარის როლს ასრულებს ცვლადი შუქფილტრების ბლოკი. ამის შემდეგ გამოყოფილი გამოსხივება მიემართება **ფოტოელემენტისაკენ**, რომელზედაც დაცემის შემდეგ წარმოიქმნება ფოტოდენი, ეს ფოტოდენი ძლიერდება და ეცემა **გალვანომეტრზე**. ატომთა გამოსხივების ინტენსიობა და შესაბამისად გალვანომეტრის ისრის გადახრა, უმრავლეს შემთხვევაში, პროპორციულია საანალიზო ხსნარში ნივთიერების კონცენტრაციისა. შესაბამისი შუქფილტრების გამოყენებით, ალური ფოტომეტრით შეიძლება განისაზღვროს ერთდროულად **Na**-სა და **K**-ის შემცველობა საანალიზო ნარევაში, რადგანაც ამ ელემენტების გამოსხივების ზოლები საგრძნობლად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ტალღის სიგრძის მიხედვით (**Na** – 589ნმ, **K** – 766ნმ).

ჰაერი, რომელიც ხვდება *შემრევში (2)*, წარიტაცებს მასთან ერთად კოლბაში მყოფი *საანალიზო ხსნარის წვეთებს (1)*, წარმოიქმნება *აეროზოლი*, რომელიც საწვავ გაზთან ერთად ხვდება *გაზქურის ალში (4)*. *სარკის* მეშვეობით (3) ალის გამოსახულება გაივლის *ლინზებს (5)*, *შუქფილტრებს (6)* და პროექტირდება *ფოტოელემენტზე (7)*. ამის შედეგად, ფოტოელემენტზე წარმოიქმნება *ფოტოდენი*, რომელიც ძლიერდება *ფოტოგამამრავლებლის (8)* მეშვეობით და *წარმოქმნილი სიგნალი* საბოლოოდ ხვდება *მარეგისტრირებელ ხელსაწყოზე (9)*. თუ მარეგისტრირებელი ხელსაწყოს მოვალეობას ასრულებს მილიამპერმეტრი, მაშინ მისი ისრის გადახრა პროპორციული იქნება ხსნარში საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციისა. ხშირად ანალიზის ჩასატარებლად ამზადებენ ეტალონური ხსნარების სერიას, რომელთა საფუძველზე აგებენ საკალიბრო გრაფიკს და ამ გრაფიკით გამოითვლიან საანალიზო ნივთიერების კონცენტრაციას ხსნარში.

ლაბორატორიაში ხშირად სარგებლობენ ალური ფოტომეტრით, რომლის მარკაა **ФП-101**. ამ ფოტომეტრში აღზნებადობის წყაროს წარმოადგენს გაზქურა, რომელიც მუშაობს პროპან-ბუტანის ნარევეზე. ხელსაწყოზე ისაზღვრება *Na*, *K*, *Li*, *Ca* და ამ ხელსაწყოს კონსტრუქცია საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ერთდროულად ორი ელემენტი, ამასთან ძლიერ განზავებულ ხსნარებშიც. ამ მეთოდის აღმოსაჩენი ზღვარი შეადგენს: *Na*-ის, *K*-ის, *Li*-ის – 0,01 მგ/ლ; *Ca*-ის – 0,1 მგ/ლ.

ხელსაწყოს რთავენ წრედში, შემდეგ ალებენ გაზის ბალონის რედუქტორს ან გაზსადენის ონკანს, ანთებენ გაზქურას და რთავენ კომპრესორს. ვინტილის საშუალებით გაზქურის ალს ხდიან ერთგვაროვანს. მანომეტრის მეშვეობით არეგულირებენ წნევას, რომელიც არ უნდა აღემატებოდეს 0,5–0,6 ატმოსფეროს. გამოსხივების გზაზე დააყენებენ საჭირო შუქფილტრს, რომელიც გაატარებს ფოტოელემენტისაკენ მხოლოდ განსაზღვრული ელემენტის გამოსხივებას, შემდეგ კი საანალიზო ხსნარს შეკუმშული ჰაერის მეშვეობით აეროზოლის სახით მიაწვდიან გაზქურის ალში.

XXIII.2. ნატრიუმის განსაზღვრა ალურ ფოტომეტრზე

Na-ის რაოდენობის განსაზღვრავად გამოიყენება შედარების მეთოდი. ამისათვის ამზადებენ ორ სტანდარტულ ხნარს, რომელთა კონცენტრაციები – C_1, C_2 ცნობილია და ერთ საანალიზო ხნარს, რომლის კონცენტრაცია – C_x უცნობია. საზღვრავენ სამივე ხსნარის გამოსხივების ინტენსივობას, ხოლო C_x *პოულობენ ფორმულით*:

$$C_x = C_2 + \frac{C_1 - C_2}{a_1 - a_2} \cdot (a - a_2),$$

სადაც: a – არის ფოტოდენის სიდიდე, რომელიც შეესაბამება საკვლევ ხსნარში *Na*-ის გამოსხივებას;

a_1 და a_2 – არის იმ ფოტოდენების სიდიდეები, რომლებიც შეესაბამება კონცენტრაციებს – C_1 -ს და C_2 -ს.

ალში აღიგზნებიან და გამოასხივებენ ტუტე– და ტუტემიწათა მეტალების ატომები, ამიტომ მათი განსაზღვრა შეიძლება პირდაპირ ხსნარებიდან.

რეაგენტი: 0,005 N *NaCl*-ის ხსნარი.

ანალიზის მსვლელობა:

საანალიზო ხსნარს ასხამენ 100მლ საზომ კოლბაში, ავსებენ ნიშანხაზებამდე დისტილირებული წყლით და შეანჯღრევენ. საანალიზო ხსნარი უნდა შეიცავდეს 0,3–0,6მგ *Na*-

ს. შემდეგ ორ 100მლ საზომ კოლბაში ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარებს, რომლებიც შეიცავენ: 1) 3–5მკგ/მლ Na -ს; 2) 5–6მკგ/მლ Na -ს. ხსნარების დამზადება რეკომენდებულია ორჯერ გამოხდილ წყალზე. შემდეგ საანალიზო და სტანდარტულ ხსნარებს ასხამენ ქიმიურ ჭიქებში, საიდანაც ისინი ჰაერის საშუალებით მიეწოდება გაზქურის ალში. ანალიზის წინ საჭიროა „ბრმა“ ცდის ჩატარება: ამისათვის დააყენებენ შესაბამის შუქფილტრს, რომელიც გაატარებს Na -ის ატომების გამოსხივებას, განაფრქვევენ მხოლოდ ერთ გამხსნელს (დისტილირებულ წყალს) და მიაწოდებენ მას გაზქურის ალში. თუ გალვანომეტრის ისარი გადაიხრება იმის გამო, რომ დისტილირებული წყალი მაინც შეიცავს Na -ის უმცირეს რაოდენობას, კორექტორის მეშვეობით მას დააყენებენ გალვანომეტრის ნულოვან დანაყოფზე. ამის შემდეგ თანმიმდევრობით საზღვრავენ საანალიზო და სტანდარტული ხსნარების გამოსხივების ინტენსიობას. ყოველი გაზომვის შემდეგ გამფრქვევს და გაზქურას გულმოდგინედ ჩარეცხავენ წყლით. ყოველ გაზომვას ატარებენ არა უმცირეს სამჯერ.

XXIII.3. კალიუმის, კალციუმის და ნატრიუმის საერთო განსაზღვრა ერთ საანალიზო ხსნარში ალური ფოტომეტრით

კალიუმის, კალციუმის და ნატრიუმის საერთო განსაზღვრისათვის ერთი საანალიზო ხსნარიდან ალური ფოტომეტრით ამზადებენ სტანდარტული ხსნარების სერიას და აგებენ საკალიბრო გრაფიკს ცალკეულად თითოეული იონისათვის. შემდეგ ზომავენ ამ ელემენტთა ატომების გამოსხივების ინტენსიობას საანალიზო ხსნარებში და გრაფიკის მიხედვით პოულობენ მათ კონცენტრაციას. საკვლევი ხსნარი ანალიზდება იმავე პირობებში, როგორ პირობებშიც აგებენ საკალიბრო გრაფიკებს.

Na ისაზღვრება $\lambda = 589 - 589,6$ მმკ ტალღის სიგრძეზე და მისი სპექტრული ხაზის ფერი ყვითელია;

K -ისაზღვრება $\lambda = 766 - 769$ მმკ ტალღის სიგრძეზე და მისი სპექტრული ხაზის ფერი იისფერია;

Ca -ისაზღვრება $\lambda = 422,7 - 622$ მმკ ტალღის სიგრძეზე და მისი სპექტრის ფერი მწვანეა.

- რეაგენტები:* 1) 0,005N $NaCl$ -ის ხსნარი;
2) 0,005N KCl -ის ხსნარი;
3) 0,005N $CaCl_2$ -ის ხსნარი.

ანალიზის მსვლელობა:

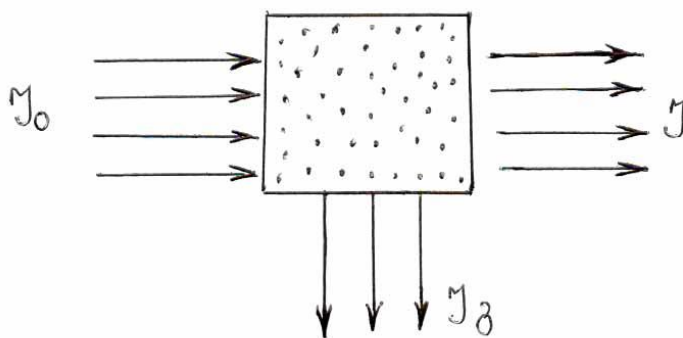
საზომ კოლბებში ამზადებენ სტანდარტულ ხსნარებს, რომლებიც შეიცავენ: 2-8 მკგ/მლ Na^+ -ს, 20-80 მკგ/მლ K^+ -ს, 0,2-0,8 მკგ/მლ Ca^{2+} -ს სხვა კოლბაში ამზადებენ საანალიზო ხსნარს, რომელიც შეიცავს 0,4-0,5 მგ Na^+ -ს, 4-5 მგ K^+ -ს, 40-50 მგ Ca -ს. ხსნარებს ამზადებენ დისტილირებულ წყალზე.

ამის შემდეგ ზომავენ Na -ის სტანდარტული ხსნარების გამოსხივების ინტენსიობას. შემდეგ ახდენენ K -ისა და Ca -ის შემცველი სტანდარტული ხსნარების ფოტომეტრირებას. ანალიზის ბოლოს საკალიბრო გრაფიკის მეშვეობით პოულობენ საანალიზო ხსნარში Na^+, K^+, Ca^{2+} -ის იონების კონცენტრაციას.

XXIII.4. ნეფელომეტრული და ტურბიდიმეტრული ანალიზი

სინათლის სხივი, რომელიც გაივლის დისპერსიულ სისტემას (მაგალითად, ხსნარში მყოფი მყარი ნივთიერების უმცირეს შეწონილ ნაწილაკებს), თანდათან შესუსტდება, რადგანაც სინათლის ნაწილი გაიფანტება მყარი ნაწილაკების მიერ. სწორედ ამ მოვლენაზეა დაფუძნებული ანალიზის ნეფელომეტრული და ტურბიდიმეტრული მეთოდები.

ნეფელომეტრული ანალიზის დროს ზომავენ გაფანტული სინათლის ნაკადის ინტენსიობას, რომელიც გაივლის სუსპენზიაში. ამ დროს გაზომვებს ატარებენ სუსპენზიაზე დაცემული სინათლის ნაკადის მიმართ 90° -იანი კუთხით (ნახ. 43.)



ნახ. 43.

I_0 - დაცემული სხივის ინტენსიობა

I - სუსპენზიაში გასული სხივის ინტენსიობა

I_g - გაფანტული სხივის ინტენსიობა

სინათლის ნაკადის ინტენსიობა, რომელიც გაფანტულია სუსპენზიაში მყოფი წვრილი მყარი ნაწილაკების მიერ, გამოითვლება ფორმულით:

$$I_g = I_0 \cdot k \cdot C,$$

სადაც: I_g – არის გაფანტული სინათლის ინტენსიობა;

I_0 – არის სუსპენზიაზე დაცემული სინათლის ინტენსიობა;

C – არის მყარი ნაწილაკების კონცენტრაცია სუსპენზიაში;

k – არის პროპორციულობის კოეფიციენტი.

ამ ტოლობიდან გამოდინარეობს, რომ რაც უფრო მეტია სუსპენზიაში შეწონილი ნაწილაკების კონცენტრაცია, მით უფრო მეტი ნაწილი გაიფანტება სუსპენზიაზე დაცე-

მული სინათლისა. ე.ი. გაფანტული სინათლის ნაკადის ინტენსივობა პირდაპირპროპორციულია სუსპენზიაში არსებული ნაწილაკების კონცენტრაციისა.

თუ საქმე გვაქვს ორ სუსპენზიასთან, რომლებშიც იმყოფება ერთნაირი ზომისა და ფორმის შეწონილი ნაწილაკები, მაშინ ამ სუსპენზიების მიერ გაფანტული სინათლის ინტენსიობის შეფარდება ტოლი იქნება ამ სუსპენზიაში ნივთიერებათა ნაწილაკების კონცენტრაციის შეფარდებისა:

$$\frac{I}{I'} = \frac{C}{C'}$$

შესაბამისად, თუ იზომება საანალიზო სუსპენზიის მიერ გაფანტული სინათლის ინტენსიობა (I) და შედარების სუსპენზიის მიერ გაფანტული სინათლის ინტენსიობა (I'), რომლის კონცენტრაცია – C' ცნობილია, მაშინ შეიძლება განისაზღვროს **საანალიზო სუსპენზიის კონცენტრაცია**:

$$C = C' \cdot \frac{I}{I'}$$

ტურბიდიმეტრული ანალიზის დროს ისაზღვრება სინათლის ნაკადის ინტენსიობა – I , რომელიც გაივლის კიუვეტს და სუსტდება, ერთის მხრივ, სუსპენზიის მიერ გაფანტვის ხარჯზე, ხოლო, მეორეს მხრივ, სუსპენზიის მიერ შთანთქმის ხარჯზე. **სუსპენზიაში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა დამოკიდებულია სუსპენზიის კონცენტრაციაზე და გამოისახება ფორმულით:**

$$D = k \cdot C \cdot l,$$

სადაც: D – არის სუსპენზიის ოპტიკური სიმკრივე, ანუ სუსპენზიაში გამავალი სინათლის ნაკადის ინტენსიობა;

C – არის მყარი ნაწილაკების კონცენტრაცია სუსპენზიაში;

l – არის სუსპენზიის შთანთქმავი ფენის სისქე;

k – არის პროპორციულობის კოეფიციენტი (სიმღვრივის კოეფიციენტი).

ეს განტოლება მსგავსია სინათლის შთანთქმის ძირითადი კანონისა – ბუგერ-ლამბერტ-ბერის განტოლებისა, მაგრამ იმ განსხვავებით, რომ k – ამ შემთხვევაში წამოადგენს **სიმღვრივის კოეფიციენტს**.

ნეფელომეტრულ და ტურბიდიმეტრულ ანალიზებს ატარებენ ფოტოელექტრული კოლორიმეტრების მეშვეობით, რომელთაც **ნეფელომეტრები** ეწოდება (მათ გააჩნიათ ვიზუალური დაკვირვების ოკულიარი). რაოდენობით ანალიზს კი აწარმოებენ წინასწარ აგებული საკალიბრო გრაფიკის მეშვეობით.

სავალდებულო ლიტერატურა

1. ა. კ. ბაბკო, ი. ვ. პიატნიცკი. რაოდენობითი ანალიზი. – თბ., უნ-ტის გამომცემლობა, 1975. – 594 გვ.
2. ფ. ბროუჩევი, ც. ლუდუშაური. ფოტომეტრული მეთოდები (დამხმარე სახელმძღვანელო). – თბილისი: გამ-ბა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2000. – 52 გვ.
3. ლ. ბოკუჩავა. ანალიზური ქიმიის კურსი. – თბილისი: გამ-ბა “ტექნიკური უნივერსიტეტი”, 2005. – 204 გვ.
4. ვ. ნ. ვერხოვსკი, ა. დ. სმირნოვი. ქიმიური ექსპერიმენტის ტექნიკა. ტ.2. – თბილისი: “განათლება”, 1987. – 424 გვ.
5. ი. ზედგინიძე. ექსპერტიზა. მეთოდები და საშუალებები (სახელმძღვანელო). – თბილისი: გამ-ბა ტექნიკური უნ-ტი, “ინფორმატიზაციის ცენტრი”, 1999. – 333 გვ.
6. ლ. მორჩილაძე, რ. მაჩხოშვილი. ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიული სახელმძღვანელო. – თბილისი: ს.ს. ორბელიანის სახ. თბილისის სახელმწიფო პედაგოგიური უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2003. – 191 გვ.
7. ნ. ა. ტანანაევი. ანალიზური ქიმია. – თბ; “ტექნიკა და შრომა”, 1983. – 362 გვ.
8. ა. ჩხენკელი. ანალიზური ქიმია. – თბილისი: “განათლება”, 1982. – 302 გვ.
9. Барсукова З. А. Аналитическая Химия. – М.: «Высшая школа». 1990. – 319 с.
10. Гурвич Я. А. Химический анализ. – М.: «Высшая школа», 1985. – 295 с.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. – М.: «Химия», 1970. – 456 с.
12. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: «Химия», 1970. – 471 с.
13. Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С. Аналитическая химия. – М.: «Просвещение», 1975. – 478 с.
14. Москвин Л. М., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – М.-Л.: «Химия», 1991. – 254 с.
15. Пономарёв В. Д. Аналитическая химия. – М.: «Медицина», 1982. – 303 с.
16. Стыскин Е. Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: «Химия», 1986. – 968 с.

დამატებითი ლიტერატურა

1. ვ. ს. ასათიანი. ფოტომეტრული ქიმიური ანალიზი. წიგნი II. – თბ; 1964. – 335 გვ.
2. დ. ი. ერისთავი. ანალიზური ქიმიის კურსი. – თბ; “ცოდნა”, 1964. – 360 გვ.
3. ნ. საჯაია, ნ. დოლიძე. ანალიზური ქიმია. – თბ; “განათლება”, 1966. – 196 გვ.
4. ნ. ფირცხალავა, კ. გამსახურდია. ანალიზის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები. – თბ; უნ-ტის გამ-ბა, 1959. – 369 გვ.
5. Алексеев В. Н. Количественный анализ. – М.: «Химия», 1972. – 504 с.
6. Барсукова З. А. Аналитическая химия. – М.: «Высшая школа», 1990. – 319 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: «Химия», 1971. – 456 с.
8. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. – М.: «Химия», 1990. – 845 с.
9. Физико-химические методы анализа : Практ. руководство / под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: «Химия», 1988. – 372 с.
10. Чмутов К. В. Хроматография. – М.: «Химия», 1978. – 128 с.
11. Шапиро С. А., Шапиро М. А. Аналитическая химия. – М.: «Высшая школа», 1971. – 342 с.
12. Ушакова Н. Н. Пособие по аналитической химии: Качеств. анализ. – М.: МГУ, 1978. – 223 с.

შინაარსი

წინასიტყვაობა	3
შ ე ს ა ვ ა ლ ი	4

I ნაწილი.

თავი I. ექსპერიმენტის დაგეგმვა და ჩატარება	11
I.1. ანალიზური რეაქციები	11
I.2. ქიმიური ანალიზის ძირითადი ეტაპები	12
I.3. ანალიზის მწარმოებლურობა (შემთხვევითი შეცდომები) და ანალიზის სიზუსტე (სისტემატური შეცდომები)	12
I.4. ანალიზის შედეგების მათემატიკური დამუშავება	15
თავი II. ქიმიური რეაქციების მგრძნობიარობა. ხსნარში იონთა აღმოჩენის პირობები	17
II.1. ანალიზური რეაქციების მგრძნობიარობა და მასზე მოქმედი ფაქტორები	17
II.2. მათემატიკური ურთიერთკავშირი ანალიზური რეაქციების მგრძნობიარობის პარამეტრებს შორის	19
II.3. ხსნარში იონთა აღმოჩენის პირობები	20
II.4. ჯგუფობრივი, სელექტიური, სპეციფიკური რეაგენტები	21
II.5. ანალიზური შენიღბვა. შემნიღბავი რეაგენტები	22
თავი III. ნიმუშის დაშლისა და ნივთიერების აღმოჩენის მეთოდები	24
III.1. მაკრო-, ნახევრადმიკრო- და მიკროანალიზი	24
III.2. ნიმუშის დაშლის “მშრალი” მეთოდები	24
III.3. ნიმუშის დაშლის “სველი” მეთოდები	26
III.4. ანალიზის წვეთური მეთოდი	27
III.5. მიკროკრისტალოსკოპიური რეაქციები	28
თავი IV. მოქმედ მასათა კანონი (მმკ) როგორც თვისებითი ანალიზის საფუძველი	29
IV.1. ქიმიური წონსწორობა. მმკ-ს მისადაგება შექცევადი რეაქციებისადმი ჰომოგენურ სისტემებში	29
IV.2. იონიზაცია და დისოციაცია	32
IV.3. იონიზაციის კონსტანტა და იონიზაციის ხარისხი	33
IV.4. ოსტვალდის განზავების კანონი, როგორც კავშირი სუსტი ელექტროლიტის იონიზაციის ხარისხსა და კონსტანტას შორის	35
IV.5. იონის აქტივობა. ხსნარის იონური ძალა	36

II ნაწილი.

თავი V. კათიონთა მჟავურ-ტუტოვანი კლასიფიკაცია	37
V.1. ანალიზის სისტემატური და წილადური მსვლელობა	37
V.2. კათიონთა სულფიდური კლასიფიკაცია	38
V.3. კათიონთა I-II-III ანალიზური ჯგუფების დახასიათება	39
V.4. კათიონთა IV-V-VI ანალიზური ჯგუფების დახასიათება	41
თავი VI. წყლის იონური ნამრავლი. ბუფერული სისტემები	43
VI.1. წყლის იონიზაციის თერმოდინამიკური კონსტანტა	43
VI.2. წყლის იონური ნამრავლი. წყალბადის მაჩვენებელი— pH და ჰიდროქსილის მაჩვენებელი— pOH	44
VI.3. თანაფარდობა წყალბად-იონის კონცენტრაციას, pH-სა, pOH-სა და ხსნარის რეაქციას შორის	45
VI.4. ხსნარების pH-ის განსაზღვრის მეთოდები	46
VI.5. ბუფერული სისტემები და მათი ქიმიური შედგენილობა	47
VI.6. ბუფერული მოქმედების ქიმიური მექანიზმი	47
თავი VII. მოქმედ მასათა კანონი და ჰეტეროგენული პროცესები	48
VII.1. წონასწორობა სისტემაში: ნალექი-ნაჯერი ხსნარი. ხსნადობის ნამრავლი	48
VII.2. დალექვა და გახსნა ქიმიურ ანალიზში	50
VII.3. მარილის ეფექტი. წილადური დალექვა	52
VII.4. ძნელადხსნადი ელექტროლიტების გადაყვანა სხვა ძნელადხსნად ელექტროლიტებში	53
თავი VIII. თანამედროვე წარმოდგენები მჟავებსა და ფუძეებზე ბრენსტედ-ლოურის პროტოლიტური თეორიის საფუძველზე	54
VIII.1. მჟავებისა და ფუძეების პროტოლიტური თეორია	54
VIII.2. მჟავებისა და ფუძეების კლასიფიკაცია პროტოლიტური თეორიის საფუძველზე	55
VIII.3. მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების მექანიზმი. ლიონიუმის კათიონი და ლიატის ანიონი	57
VIII.4. მჟავურობის და ფუძურობის კონსტანტები. მჟავებისა და ფუძეების ძალისმიერი მაჩვენებელი	58

III ნაწილი

თავი IX. რაოდენობითი ანალიზის თეორიული საფუძვლები	59
IX.1. რაოდენობითი ანალიზის საგანი, ამოცანები და მეთოდები	59

IX.2. რაოდენობითი ანალიზის ჩატარების პირობები	60
IX.3. რაოდენობითი ანალიზის შეცდომები	61
IX.4. რაოდენობითი ანალიზის ჭურჭელი, ხელსაწყოები და აპარატურა	62
IX.5. რაოდენობითი ანალიზის ძირითადი ოპერაციები	63
თავი X. გრავიმეტრული (წონითი) ანალიზი	65
X.1. გრავიმეტრული ანალიზის არსი და თეორიული საფუძვლები	65
X.2. ანალიზური სასწორი, საშუალო ნიმუშის და ანალიზური წონაკის აღება	67
X.3. გრავიმეტრული ანალიზის ჩატარების საერთო სქემა და ძირითადი ოპერაციები	68
X.4. გაანგარიშებები გრავიმეტრულ ანალიზში	69
თავი XI. ტიტრიმეტრული (მოცულობითი) ანალიზი	70
XI.1. ტიტრიმეტრული ანალიზის არსი, თავისებურებები, თეორიული საფუძვლები	70
XI.2. ტიტრიმეტრული ანალიზის მეთოდები, რეაქციებისადმი წაყენებული მოთხოვნები ტიტრიმეტრიაში	71
XI.3. გატიტვრის პროცესი	72
XI.4. ძირითადი, სამუშაო და სტანდარტული ხსნარების დამზადება. ფიქსონალები	74
XI.5. ანალიზური კონცენტრაციების განსაზღვრა და გაანგარიშება ტიტრიმეტრულ ანალიზში	75
თავი XII. მჟავურ-ფუძური გატიტვრა (ნეიტრალიზაცია)	79
XII.1. ნეიტრალიზაციის არსი და თეორიული საფუძვლები	79
XII.2. მჟავურ-ფუძური გატიტვრის ინდიკატორები	80
XII.3. ინდიკატორის გადასვლის ინტერვალი. ინდიკატორის მაჩვენებელი – pK და გატიტვრის მაჩვენებელი – pT	81
XII.4. სამუშაო ხსნარების მომზადება	82
XII.5. გატიტვრის მრუდები	83
XII.6. გატიტვრა უწყლო ხსნარებში	86
XII.7. მჟავურ-ფუძური გატიტვრის პრაქტიკული გამოყენება	
თავი XIII. რედოქსიმეტრიის (ჟანგვა-აღდგენის) მეთოდები	88

XIII.1. რედოქსიმეტრიის არსი, მეთოდები	88
XIII.2. რედოქს-პოტენციალები, რედოქს-რეაქციების მიმართულება. რედოქს-რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები	89
XIII.3. რედოქს-მეთოდების გატიტვრის მრუდები. რედოქს-ინდიკატორები	90
XIII.4. პერმანგანატმეტრიის საფუძვლები. პერმანგანატის სამუშაო ხსნარის დამზადება	92
XIII.5. იოდმეტრია. სამუშაო ხსნარები იოდმეტრიაში, იოდის სტანდარტული ხსნარის დამზადება	94
XIII.6. სახამებელი, როგორც ინდიკატორი იოდმეტრიაში. იოდმეტრიის პრაქტიკული გამოყენება	96
XIII.7. ოქსიდომეტრიის სხვა მეთოდები	97
თავი XIV. დალექვითი გატიტვრა	98
XIV.1. დალექვითი მეთოდების არსი და თეორიული საფუძვლები	98
XIV.2. დალექვითი მეთოდების კლასიფიკაცია	99
XIV.3. არგენტომეტრია – მორის, ფაიანსის მეთოდები	100
XIV.4. როდანომეტრული გატიტვრა	101
XIV.5. მერკურომეტრია და მერკურიმეტრია. სულფატომეტრული გატიტვრა	102
თავი XV. კომპლექსონმეტრული გატიტვრა	103
XV.1. ტიტრიმეტრიაში გამოყენებული კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები	103
XV.2. ექვივალენტობის წერტილის და გატიტვრის საბოლოო წერტილის დადგენა კომპლექსონმეტრიაში	105
XV.3. კომპლექსონმეტრული გატიტვრის პირობები	105
XV.4. კომპლექსონმეტრული გატიტვრის ინდიკატორები	106
XV.5. კომპლექსონმეტრული გატიტვრის მეთოდები	108
IV ნაწილი	
თავი XVI. ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდები.	
ელექტროგრაფიმეტრული და პოტენციომეტრული ანალიზი	110

XVI.1. ანალიზის ინსტრუმენტული მეთოდების არსი, კლასიფიკაცია	110
XVI.2. ელექტროგრავიმეტრული ანალიზის თეორიული საფუძვლები	113
XVI.3. ელექტროგრავიმეტრული ანალიზის ჩატარების პრინციპული სქემა და პირობები	115
XVI.4. პოტენციომეტრიის არსი. პოტენციომეტრიაში გამოყენებული ელექტროდების სახეები	117
XVI.5. ელექტროდული პოტენციალის განსაზღვრა ნერნსტის განტოლებით. პოტენციომეტრული გაზომვების სქემა	120
XVI.6. პირდაპირი პოტენციომეტრია. ლაბორატორიული pH-მეტრები. ხსნარების pH-ის განსაზღვრა pH-მეტრზე	122
XVI.7. პოტენციომეტრული გატიტვრის არსი. პოტენციომეტრული გატიტვრის ჩატარება დალექვის, ნეიტრალიზაციის და ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში	124
თავი XVII. კონდუქტომეტრია, პოლაროგრაფია, ამპერომეტრია	129
XVII.1. კონდუქტომეტრიის არსი. ხსნარების ელექტროგამტარობის განსაზღვრა	129
XVII.2. პირდაპირი კონდუქტომეტრია	132
XVII.3. კონდუქტომეტრული გატიტვრა	133
XVII.4. კონდუქტომეტრული გატიტვრის ჩატარება ნეიტრალიზაციისა და დალექვის რეაქციებში	134
XVII.5. პოლაროგრაფიის პრინციპები. პოლაროგრაფიული(ვოლტამპერული) მრუდი	137
XVII.6. თვისებითი და რაოდენობითი პოლაროგრაფიული ანალიზი	140
XVII.7. ამპერომეტრული გატიტვრა, გატიტვრის მრუდები	143
თავი XVIII. ანალიზის ქრომატოგრაფიული მეთოდი	147
XVIII.1. ქრომატოგრაფიის არსი, სორბცია-დესორბციის პროცესები. ქრომატოგრამა, სორბენტი, ელუენტი, “გადამტანი”	147
XVIII.2. ქრომატოგრაფიის სახეობები	149
XVIII.3. ადსორბციული ქრომატოგრაფია	150
XVIII.4. იონიტები. მიმოცვლითი ქრომატოგრაფია	151

XVIII.5. დალექვითი ქრომატოგრაფია	155
XVIII.6. გამანაწილებელი ქრომატოგრაფია. გაზ-ადსორბციული და გაზ-სითხური ქრომატოგრაფია	157
XVIII.7. ქრომატოგრაფის პრინციპული სქემა. ქრომატოგრამის აგების პრინციპები	160
თავი XIX. ატომურ-აბსორბციული ანალიზი	163
XIX.1. ატომურ-აბსორბციული ანალიზის არსი, სახეობები	163
XIX.2. შუქშთანთქმის კანონები. ბუგერ-ლამბერტ-ბერის განტოლება	164
XIX.3. შუქშთანთქმის სპექტრი	166
XIX.4. ოპტიკური სიმკვრივის და ხსნარის კონცენტრაციის დამოკიდებულების საკალიბრო გრაფიკის აგება	168
თავი XX. კოლორიმეტრული ანალიზი	169
XX.1. კოლორიმეტრიის თეორიული საფუძვლები	169
XX.2. კოლორიმეტრიის ვიზუალური და ინსტრუმენტალური მეთოდები	170
XX.3. სტანდარტული ხსნარების სერიების მეთოდი	171
XX.4. კოლორიმეტრული გატიტვრის მეთოდი	172
XX.5. ფერთა გათანაბრების მეთოდი	174
XX.6. კოლორიმეტრიის პრაქტიკული გამოყენება	176
თავი XXI. ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდი	176
XXI.1. ფოტოკოლორიმეტრიის თეორიული საფუძვლები	176
XXI.2. ფოტოელექტროკოლორიმეტრის (ფეკ) მუშაობის პრინციპი	177
XXI.3. ფეკ-56-ის პრინციპული სქემა და მასზე მუშაობის წესები	179
თავი XXII. სპექტროფოტომეტრული ანალიზი	181
XXII.1. სპექტროფოტომეტრიის თეორიული საფუძვლები	181
XXII.2. სპექტროფოტომეტრ CΦ-4A-ს პრინციპული სქემა	182

XXII.3. სპექტროფოტომეტრული ანალიზის ჩატარება სპექტრის ულტრაიისფერ უბანში	184
XXII.4. სპექტროფოტომეტრული ანალიზის ჩატარება სპექტრის ინფრაწითელ უბანში	185
თავი XXIII. ალური ფოტომეტრია. ნეფელომეტრია და ტურბიდიმეტრია	186
XXIII.1. ალური ფოტომეტრიის თეორიული საფუძვლები. ალური ფოტომეტრის პრინციპული სქემა	186
XXIII.2. ნატრიუმის განსაზღვრა ალურ ფოტომეტრზე	188
XXIII.3. კალიუმის, კალციუმის და ნატრიუმის საერთო განსაზღვრა ერთ საანალიზო ხსნარში ალური ფოტომეტრით	189
XXIII.4. ნეფელომეტრული და ტურბიდიმეტრული ანალიზი	190
სავალდებულო ლიტერატურა	192
დამატებითი ლიტერატურა	192