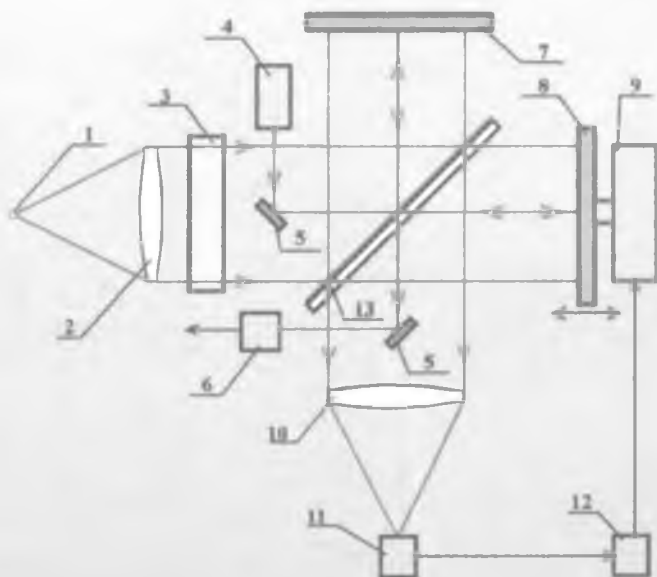


S.F. FOZILOV



NEFT MAHSULOTLARINI TEXNIK TADQIQ QILISH



TOSHKENT



105.62 (045)
7-79

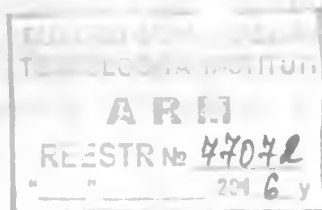
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

S.F.FOZIOV

NEFT MAHSULOTLARINI TEXNIK TADQIQ QILISH

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan 5321300—«Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi» ta'lim
yo'nalishi talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan*

TOSHKENT – 2015



UO*K: 665.62(075)

KBK 35.51ya7

F-79

F-79 S.F.Fozilov. Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish. (Darslik). – T.: «Fan va texnologiya», 2015, 320 bet.

ISBN 978-9943-9900-81-4

Ushbu darslik neft va gaz mahsulotlarini qayta ishlash natijasida olinadigan organik moddalar tuzilishini o'rganish fizik-kimyoviy tahlil qilish usullari eng zamonaviy asboblardan yordamida tekshirilib, ularning tarkibi va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon beradi. Elektrokimyoviy analiz usullaridan konduktometriya, kulonometrik analiz, polyarografiya, potentsiometriya, elektromiqdoriy analiz usullari to'g'risida umumiy tushunchalar berilgan. Optik usullaridan Fotokolorimetrik, ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YaMR), mass-spektrometriya, shuningdek moddalarni tahlil qilishning gaz, gaz-suyuqlik va yuqori samarali suyuqlik xromatografiya usullari keng yoritilgan. Har qaysi usulning nazariy asoslari, ishlatiladigan asboblarning turlari, ularning ishlatilishi bayon etilgan.

Darslikdan oliy o'quv yurtlari kimyoviy texnologiya yo'nalishi bo'yicha o'qiyotgan talabalar hamda neft va gazni qayta ishlash zavodlarida ishlaydigan texnik muhandis xodunlar foydalanishlari mumkin.

...

В данном учебнике изучает процесс переработки нефти и газа, а также построение и получение органических веществ в химической промышленности при помощи современной технологии делает их физико-химический анализ и полный вывод. Здесь освещаются такие понятия как ультрафиолетовый (Уф), инфракрасный (ИК), ядерной магнитно резонанс (ЯМР), масс-спектрокопия, а также анализ газа, газо-жидкостное метод хроматографии высокоэффективной жидкости.

Учебник предназначен для студентов высших учебных заведений, а также для занимающихся профессиональной деятельности.

...

In the given textbook studies process of processing of petroleum and gas, and also construction and the reception of organic substances in chemical industrial through modern technology does(makes) their physical-chemical analysis and complete conclusion. Such concepts as analysis, as well as by UV, IR, NMR, EPR spectroscopy and mass spectrometry and also analysis of gas, gas-liquid method of a highly effective liquid here are shined(covered). The synthesized monomers, identified by liquid chromatography, is a colorless crystalline substance, well soluble in many organic solvents.

UO*K: 665.62(075)

KBK 35.51ya7

Taqrizchilar:

O.M.Yoriyev – Buxoro Tibbiyot instituti professori kimyo fanlari doktori,

S.H.Astanov – Buxoro muhandislik-texnologiya professori fizika-matematika fanlari doktori.

H.B.Do'stov – Buxoro muhandislik-texnologiya instituti professori kimyo fanlari doktori.

ISBN 978-9943-9900-81-4

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2015.

SO'Z BOSHI

Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish usullarini o'rganish hozirgi kunda ko'pchilik texnik oliy o'quv yurtlarining, kimyoviy texnologiya yo'nalishi ayniqsa neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi, neft va gazni qayta ishlash yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan muhandis-texnologlar tayyorlaydigan ixtisosliklarning o'quv dasturlaridan mustahkam o'rin olgan. Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish bir-birini to'ldirib, analitik kimyo fanini tashkil etadi.

Ushbu darslik texnik oliy o'quv yurtlarining talablariga mo'ljallangan bo'lib, tahlilning fizik-kimyoviy, boshqacha aytganda instrumental usullarini o'rganishga bag'ishlangan. Ma'lumki, darslikda asosiy e'tibor fizik-kimyoviy tahlil usullari nazaryasiga qaratilgan bo'lib, bu nazariya fizika va kimyoning asosiy qonunlariga tayana-di. Shu bilan birga kitobda fizik-kimyoviy tahlil usullarining amalda qo'llanilishi masalalari, ularning ahamiyati, imkoniyatlari haqida mukammal fikr yuritiladi.

Darslik asosan yetti bobdan tarkib topgan. Birinchi bobda elektrokimyoviy analiz usullaridan konduktometriya, kulonometrik analiz, polyarografiya, potensiometriya, elektromiqdoriy analiz usullari to'g'risida umumiy tushunchalar berilgan neft va gaz mahsulotlarini fizik-kimyoviy tahlil usullari nazariyasi bayon qilingan. Ikkinchi bobda tahlilning optik usullar – neft va gazlar tarkibini fotokolorimetrik, fotometrik tekshirishga asoslangan usullar berilgan. Uchinchi bob tahlilning spektroskopiya usullari ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), tahlil usullariga bag'ishlangan. To'rtinchi bobda tahlilning yadro magnit rezonansi (YaMR) haqida bayon etilgan. Beshinchi bob tahlilning mass-spektrometriya usuli. Oltinchi bobda xromatografiya usuliga bag'ishlangan.

Har qaysi bobning oxirida materialni yanada chuqurroq o'zlashtirishga mo'ljallangan o'z-o'zini tekshirish uchun savollar berilgan. Darslikning oxirida talabalarni nazariy olgan bilimlarini mustahkamlash maqsadida tahlilning fizik-kimyoviy usullariga doir 100 ta masalalar to'plami berilgan. Muallif o'zlarinig qimmatli maslahatlarini bergan O'zFA akademigi M.Asqarovga, prof,

O.M.Yoriyevga, prof. I.I. Ismoilovga, Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrası mudiri, texnika fanlari doktori, professor A.M. Nasimovga va Buxoro muhandislik-texnologiya instituti professori H.B.Do'stovlarga minnatdorligini izhor etadi.

Shuningdek, muallif darslikni qisqa muddatda nashrga tayyorlashda katta yordam bergan H.S.Fozilovga tashakkur izhor etadi.

Ushbu darslik neft va gaz yo'nalishi bo'yicha dastlabki tajriba bo'lganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli emas. Shuning uchun muallif darslik haqidagi barcha fikr va mulohazalarni samimiyat bilan qabul qiladi.

KIRISH

Ushbu darslik neft va gazni qayta ishlash hamda neft kimyosi sanoatida ishlab chiqariladigan organik moddalarning tuzilishini o'rganishda neft va gaz mahsulotlarini fizik-kimyoviy tahlil qilish usullarining eng zamonaviy asboblari yordamida tekshirilib ularning tarkibi va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilinadi. Shulardan ultrabinafsha, infraqizil, yadro magnit rezonansi, mass-spektrometriya, shuningdek, moddalarni tahlil qilishning gaz, gaz-suyuqlik va yuqori samarali suyuqlik xromatografiya usullari keng yoritilgan. Har qaysi usulning nazariy asoslari, ishlatiladigan asboblarning turlari, ularning ishlatilishi bayon etilgan.

Keyingi yillarda neft va gaz mahsulotlaridan olingan murakkab organik biror moddalarning tuzilishini aniqlashda kimyoviy usullar bilan bir qatorda tahlilning fizik-kimyoviy usullaridan keng foydalanilmoqda. Fizik-kimyoviy usullar kimyoviy usullarga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega:

– Birinchidan, fizik-kimyoviy usullar qo'llanilganda tahlilni juda qisqa vaqtda va kam miqdor moddalar bilan bajarish mumkin.

– Ikkinchidan, fizik-kimyoviy usullar yordamida kimyoviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olish mumkin.

Fizik-kimyoviy usulning bu afzalliklari kimyoviy usulni butunlay inkor etadi, deb tushunish noto'g'ri, albatta. Aksincha, fizik-kimyoviy usullardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olish mumkin.

Tahlilning fizik-kimyoviy usullari moddalarning kimyoviy reaksiyalari jarayonida fizikaviy xossalarini o'rganishga asoslangan. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining bir necha xili mavjuddir. Ulardan hozirgi vaqtda sanoat, ayniqsa, neft va gaz sanoatida neft va gaz mahsulotlarining xossalarini o'rganishda ulardan olingan organik moddalarni, shuningdek, ilmiy tekshirish laboratoriyalari ishlarida keng foydalaniladi. Ularning orasida tajribada katta ahamiyatga ega bo'lganlari quyidagilardir:

- 1) spektral va boshqa optik usullar;
- 2) elektrokimyoviy usullar;
- 3) xromatografik-tahlil usullari.

Yuqorida ko'rsatilgan uchta guruh orasida tahlil usullari sonining ko'pligi jihatidan va tajribada eng muhim ahamiyatga ega bo'lgani bu spektral va boshqa optik usullar guruhidir. Spektral va boshqa optik usullar guruhi quyidagi tahlil usullarini o'z ichiga oladi:

- atom-emission spektrlar;
- atom-absorbsion spektrlar;
- infraqizil spektrlar;
- alangaviy spektrometriya;
- lyuminessensiya va boshqa usullar. Bu usullar moddaning elektromagnit nurlar bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladigan har xil effektlarini o'lchashga asoslangan.

Elektrokimyoviy tahlil usullari guruhi elektr o'tkazuvchanlikni, potentsiallarni va boshqa xossalarni o'lchashga asoslangan bo'lib, potensiometriya, konduktometriya, voltamperometriya va boshqa usullardan iborat.

Xromatografik tahlil usullari guruhiga, gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyasi, yupqa qatlamli, ion almashinish va boshqa xromatografik usullari kiradi. Bu usullarni keyinchalik alohida ko'ramiz.

Neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi organik moddalarni tahlil qilish maqsadlarda fizik va fizik-kimyoviy xossalardan foydalanish fizik-kimyoviy tahlil usullariga asoslangan. Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish usullari muhim afzalliklarga (yuqori sezgirlikka, natijalarning tez olinishiga) ega va qator ko'rsatgichlari bo'yicha klassik usullardan ustunlikka egadir. Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish usullarining yuqori sezgirligi, natijalarning tez olinishi, ularning universalligi, bu usullarni avtomatlashtirish mumkinligi va ko'pgina boshqa afzalliklari, ularni xalq xo'jaligida, fan va texnikaning turli sohalarida qo'llash imkonini beradi. Mahsulot sifatini va mehnat unumdorligini oshirish kabi muhim masalalarni hal qilishda ham g'oyat muhim ahamiyatga ega. Shuningdek, bu neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilish usullari kimyo fanining yangi sohasi—kosmik tahliliy kimyoning asosini tashkil etadi.

Neft mahsulotlarini texnik tadqiq qilishda hozirgi vaqtda fizik-kimyoviy tahlil usullaridan fotokolorimetrik, ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), spektroskopiya, yadro magnit rezonansi (YaMR) elektronparamagnit rezonansi (EPR), mass-spektrometriya, rentgenostruktura, shuningdek, xromatografiya usullari keng qo'llaniladi.

NEFT VA GAZNI FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL USULLARINING UMUMIY TAVSIFI

Neft va gaz mahsulotlarini tuzilishini tadqiq qilishda fizik- kimyoviy tahlil usullardan foydalanishning asosiy tushunchalari

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra yorug'lik ham zarracha, ham to'liq xususiyatiga ega. Boshqacha aytganda, tovush va suv yuzidagi to'liqlar uchun xos qonuniyatlarga yorug'lik kam bo'ysunadi. Suvga biror jism tashlansa, suvning shu joyidan har tomonga halqasimon to'liqlar tarqalishi ma'lum. Bunda tashlangan jismning kinetik energiyasi muhit (misolimizda suv) zarrachalarini tebranma harakatga keltiradi.

Zarrachalarning tebranish yo'nalishi to'liqning tarqalish yo'nalishiga perpendikularidir. Tovush to'liqlarida esa tebranish bilan tarqalish yo'nalishi bir xil. Suv yuzasida tarqalayotgan to'liqlar uchun quyidagi kattaliklar xos: ikkita tepalik («o'rkach») yoki chuqurlik o'rtasidagi masofa; to'liqning balandligi va uning tarqalish tezligi. Ikkita o'rkach yoki chuqurlik orasidagi masofa to'liq uzunligi deyiladi va λ (lyambda) bilan belgilanadi (aslida to'liqning istalgan ikkita bir xil holati oralig'ini to'liq uzunligi deyish mumkin.). Ariq suvidagi to'liqlar uzunligi uncha katta bo'lmagani holda okean va dengizlar yuzasidagi to'liqlar uzunligi bir necha o'n metrga yetadi. To'liqning balandligi uning amplitudasi deyiladi. To'liq tarqalayotgan joydan sal yuqoriroqdagi bir nuqta belgilanib, shu nuqtadan bir sekunda o'tgan balandlik yoki chuqurliklar (boshqacha aytganda, tebranishlar) soni aniqlansa, to'liq chastotasi topilgan bo'ladi. Chastota odatda ν (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Chastota birligi qilib gers qabul qilingan. Bir gers deganda to'liqning sekundiga bir marta tebranishiga aytiladi.

To'liqning tezligi, uzunligi va chastotasi o'zaro bir-biriga bog'liq. Aytaylik, biror tovush to'liqini manbaining chastotasi 200 ta bo'lsin, ya'ni manba sekundiga 200 ta to'liq chiqarsin. To'liq bir sekunda bosib o'tadigan masofa d ga teng, deylik. Tovush uchun

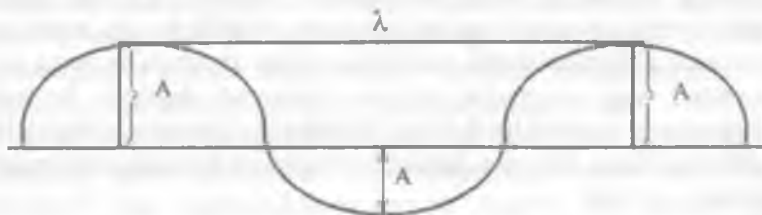
$d=338,4$ metrga teng. Shunday qilib, shu masofada 200 to'liqin joylashadi. U holda, bitta to'liqinning uzunligi 1,692 metrga teng. Ko'rinib turibdiki, to'liqinning uzunligini topish uchun uning bir sekundda bosib o'tadigan masofasini tebraniqlar chastotasiga bo'lish zarur. Tovush (umuman istalgan jism) sekundiga bosib o'ta oladigan masofa uning tezligini bergani sababli $\lambda = v$ bo'ladi. Ushbu formula faqat tovush uchun emas, balki istalgan, masalan, yorug'lik to'liqlari uchun ham to'g'ri keladi. U holda

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad S = \lambda \cdot \nu$$

kabi yozish mumkin.

Yorug'lik va elektromagnit to'liqlari uchun S o'zgarmasdir (300000 km/sek). Demak, yuqoridagi tenglamaning chap tomoni o'zgarmas ekanligi e'tiborga olinsa, λ bilan ν o'zaro bir-biriga bog'liqligi kelib chiqadi. Tenglamaning o'ng tomoni C ga teng bo'lsin uchun λ o'shsa, ν kamayishi zarur, va aksincha. Shunday qilib, to'liqin uzunligi va chastota bir-biriga teskari proporsional kattaliklardir.

Yorug'lik – ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari, inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil nurlar va radioto'liqlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlariga *elektromagnit to'liqlar* deyiladi. Turli xil nurlar to'liqin uzunliklari ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'liqin uzunligi bir necha yuz killometr bo'lgan past chastotali to'liqin (o'zgaruvchan tok) bilan boshlanib, to'liqin uzunligi santimetrning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma-nurlar bilan tugaydi.



1-rasm. To'liqin uzunligining umumiy ko'rinishi.

Ushbu 1-rasmdan ko'rinib turibdiki, radio to'lqinlarning o'zi uchta guruhga ajratiladi. To'lqin uzunligi eng katta (10^5sm) bo'lgan radio to'lqinlarning chastotasi yuqoridagi tenglamaga ko'ra hisoblanadi.

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{300000000\text{sek}}{1000} = 300000\text{sek}$$

Tenglamadan bu to'lqin sekundiga 300 000 marta tebranishi ma'lum bo'ldi. Bu tenglamani yorug'lik nuri uchun ham bajarsak, bir sekunddagi tebranishlar soni 400-800 trillion atrofida bo'lishiga ishonch hosil qilamiz. Bu chastotaga muvofiq, keladigan to'lqin uzunligi juda kichik bo'lgani uchun uni kundalik turmushga qo'llaniladigan o'lchov birliklari (km, m, sm, mm) bilan ifodalab bo'lmaydi. Kichik to'lqin uzunliklarini o'lchash uchun mikron, millimikron, angstrom kabi birliklar qabul qilingan. 1 mikron $=10^{-4}\text{sm}$, ya'ni mikron santimetrning o'n mingdan bir bo'lagi. Millimikron esa millimetrning milliondan bir, santimetrning esa o'n milliondan bir qismini tashkil etadi $1\text{mmk} = 10^{-6}\text{mm} = 10^{-7}\text{sm}$. To'lqin uzunligi o'lchashda ko'pincha angstrom qo'llaniladi. 1 angstrom $1\text{A} = 10^{-7}\text{mm}$, ya'ni angstrom-millimetrning o'n milliondan bir qismi. $1\text{mmk} = 10\text{A}$. Millimikron ba'zan nanometr (nm) deb ham yuritiladi. Ko'zga ko'rinadigan nurlar to'lqin uzunligi 400-800 mmk yoki 4000-8000 A oraliqda yotishishi rasmdan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, kundalik turmushda to'lqin uzunligi bir necha km dan mm ning milliondan bir ulushlariga teng bo'lgan elektromagnit nurlardan foydalanamiz. Ana shu nurlarning juda kam qismini ko'zimiz bilan ko'ramiz.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi. Boshqacha aytganda, har qanday nur ma'lum energiya tashiydi. Bu energiya nur chastotasi bilan bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblab topiladi.

$$E = h \nu$$

h – Plank doimiysi $\approx 6,62 \cdot 10^{-27}\text{erg.sek.}$, ν – chastota.

Ushbu formuladan ko'rinib turibdiki, nur energiyasi uning chastotasiga to'g'ri proporsionaldir. (chunki, Plank doimiysi o'zgarmas miqdor). Masalan, ko'zga ko'rinadigan nurlarning quyi

chegarasi qizil nur (800 mmk) energiyasi binafsha nur (400 mmk) energiyasidan kichik.

Biror organik moddaga nur tushurilsa, nur modda orqali o'tadi yoki yutiladi, agar nur yutilsa modda molekulasida o'zgarishlarga uchraydi. Bu o'zgarishlarning tavsifi nurning tabiatiga va moddaning tuzilishiga bog'liq. Gamma-nurlar yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma-rezonans spektroskopiya). Gamma-rezonans spektroskopiyadan foydalanib yadro kuchlari va ularning ta'sirlashishi xususida ma'lumotlar olishi mumkin. Rentgen nurlari atomlarning ichki, yadroga yaqin elektron qavatlaridan elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiya).

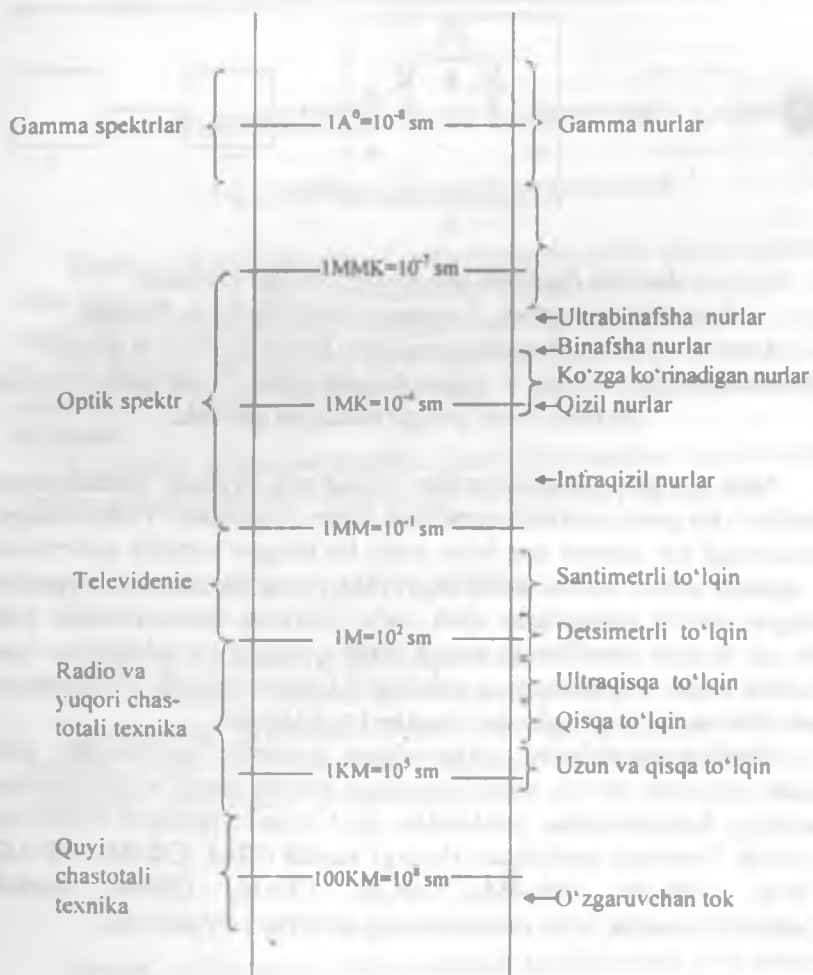
Rentgenospektroskopiya yadroga juda yaqin joylashgan qavatlarida elektronlarning taqsimlanishini hamda ularning energiyasini aniqlashga imkon beradi.

Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekuladagi atomlarning valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi. (UB-spektroskopiya yoki elektron spektrlar).

Infraqizil nurlar modda molekulasidagi atomlarning tebranishiga sabab bo'ladi (IQ-spektroskopiya yoki tebranish spektrlari). UB va IQ-spektroskopiyalar yordamida neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalarning molekulari tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi.

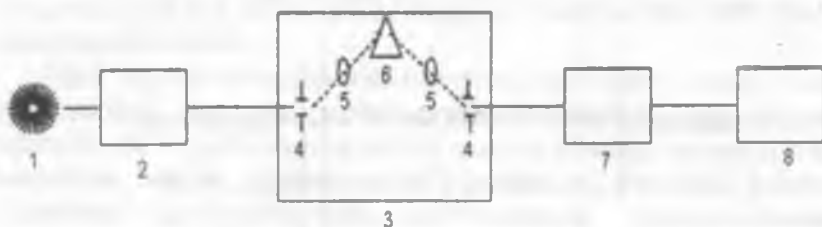
Radio to'lqinlar esa yadro va elektronlar spinlari energetik holatlarini o'zgartiradi (Yadro magnit rezonansi va elektron paramagnit rezonansi spektroskopiyalari).

Yadro magnit rezonansi (YaMR)-spektroskopiya yordamida neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan organik moddalarning tuzilishini o'rganishda boshqa usullar bilan erishib bo'lmaydigan natijalarini olish mumkin. Moddaga nur ta'sir ettirilganda modda nurni yutadi va uning energiyasi ortadi. Ko'pincha, bu xil molekula «hayajonlangan» holatga o'tdi deyiladi. Modda hayajonlangan holatda faqat 10^{-6} sekund bo'la oladi, xolos. Keyin esa yana yutilgan energiyani biror nur, issiqlik holida chiqarib, molekula o'zining avvalgi holatiga qaytadi. Molekulaning turli qismlari har xil energiya yutgani uchun ayni molekulaning shu qismlari nur chiqarganda ham aynan shunday energiya ajraladi. Chiqayotgan nurning to'lqin uzunligini bilgan holda molekulaning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin bu yutilish spektrlari deyiladi.



2-rasm. Elektromagnit spektrlari.

Ba'zan modda cho'g'lanish haroratigacha qizdirilib, cho'g'lanayotgan modda chiqarayotgan nur o'rganiladi. Shular asosida modda molekulasining tuzilishi aniqlanadi bu esa chiqarish spektrlari deyiladi.



3-rasm. Spektral asbobning tuzilish sxemasi:

1-nurlanish manbai, 2-namuna joylashtirilgan kyuveta, 3-monoxromator, 4-monoxromatorni kirish va chiqish tirqishi, 5-fokslanadigan optika, 6- disperslangan setka, 7- nur qabul qiluvchi qurilma, 8- ro'yxatga oladigan qurilma.

Neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan organik moddalarning tuzilishi ko'proq yuritilish spektrlari bilan o'rganiladi. Elektromagnit spektrdagi har qanday nur bilan sodir bo'ladigan yutilish spektrlarini o'rganish uchun barcha hollarda avvalo yorug'lik manbai, o'rganilayotgan modda solinadigan idish, ya'ni kyuveta, monoxromatik yoki bir xil to'liq uzunlikdagi nurlar hosil qiluvchi va tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning jadalligini (intensivligini) o'lchaydigan asboblari va qayd qiluvchi qurilmadan foydalaniladi.

Yutilish spektrlarini o'rganadigan asboblari spektrometr yoki spektrofotometr bo'lib, tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning jadalligi fotoelementlar yordamida qayd etiladi. Spektral asbobning tuzilishi 3-rasmda keltirilgan. Hozirgi vaqtda CΦ-4, CΦ-4A; CΦ-D2; CΦ-8; CΦ-2M; CΦ-4M, CΦ-26, CΦ-16, CΦ-46 markali spektrofotometrlar bilan moddalarning spektrlari o'rganiladi.

I bob. ELEKTROKIMYOVIY TAHLIL USULLARI

1.1-§. Tahlilning konduktometrik usuli

Elektr o'tkazuvchanlik. Konduktometrik tahlil usullari elektrolitlar (kislota, asos, tuz) eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchash bilan eritmada erigan modda miqdorini aniqlashga asoslangan bo'lib, tokning chastotasiga ko'ra past chastotali (10^3 Gs) – konduktometriya va yuqori chastotali (10^6 Gs) - yuqori chastotali titrlashga bo'linadi.

1. Elektr o'tkazuvchanlik. Qarshilikka teskari kattalik-elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$W = \frac{1}{R}, \text{Om}^{-1}$$

bunda, R – eritmaning qarshiligi, Om .

W – eritmaning elektr o'tkazuvchanligi, Om^{-1} .

Eritmaning qarshiligi, (R, Om) eritmaga tushirilgan elektrodlar orasidagi masofaga l (sm) to'g'ri proporsional va elektrodning sirt yuzasiga S (sm^2) teskari proporsional:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

bunda, ρ ($\text{Om}\cdot\text{sm}$) – proporsionallik koeffitsiyenti yoki aniqrog'i o'tkazgichning solishtirma qarshiligi deyiladi.

Agar o'tkazgichning uzunligi $l=1$ sm va ko'ndalang kesim yuzasi $S=1\text{sm}^2$ bo'lsa, $\rho = R$ bo'ladi. Demak, solishtirma qarshilik 1 sm uzunlikdagi, kesim yuzi 1sm^2 ga teng bo'lgan o'tkazgichning qarshiligidir.

2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Solishtirma qarshilikka teskari qiymat solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ) deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalaniladi:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \text{ (Om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}\text{)}$$

Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb yuzalari 1 sm^2 bo'lgan o'zaro 1 sm masofada joylashgan elektrodlar orasidagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

3. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Qalinligi 1 sm va unga tushirilgan elektrodning sirt yuzasi 1 sm^2 teng bo'lgan 1 g-ekv elektrolit saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi ($\lambda, \text{Om} \cdot \text{sm}^2 / \text{g-ekv}$) va u quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\lambda = H \frac{1000}{C}; \quad \lambda = H \cdot V$$

bunda, C – elektrolitning konsentratsiyasi, g-ekv,

V – 1 g-ekv erigan modda saqlagan eritmaning, sm^3 dagi hajmi.

Ion (kation, anion) larning 1 sek-da tashigan tok miqdori (kulonda) quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$J = \frac{\alpha \cdot C \cdot E}{1000 \cdot l} SF(\nu_+ + \nu_-)$$

bunda, α – elektrolitning dissotsiatsiyanish darajasi;

E – elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi, V;

$\nu_+ + \nu_-$ – potentsial 1 V bo'lganda kation va anionlarning 1 sm masofani o'tishdagi absolyut harakat tezligi;

F – Faradey soni, 96500 kulon .

Om qonuniga muvofiq $W = J/E$, bunda elektr o'tkazuvchanlik:

$$W = \frac{\alpha \cdot C \cdot S}{1000 \cdot l} F(\nu_+ + \nu_-)$$

Umuman, $S = 1 \text{ sm}^2$, $l = 1 \text{ sm}$ bo'lganda aniqlangan elektr o'tkazuvchanlik W , solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni H ifodalaydi.

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} F(\nu_+ + \nu_-)$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $\lambda = H \cdot V$, $V = 1000/C$ ekanligini bilgan holda:

$$\lambda = \alpha F(\nu_+ + \nu_-)$$

kelib chiqadi.

Ionlarning absolyut tezligi juda kichik bo'lganligi sababli, F marta katta bo'lgan qiymat-ionlarning harakatchanligidan ($\lambda_+ + \lambda_-$) foydalanamiz:

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda_+ + \lambda_-)$$

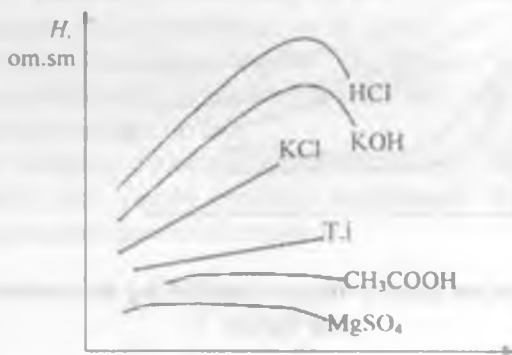
$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad \text{yoki} \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda^0$$

$$\alpha = 1 \text{ bo'lganda, } \lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Shunday qilib, (chegara) cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirilgan eritma (chegara) ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarning yig'indisiga yoki cheksiz suyultirilgan eritmadagi kation va anionlar harakatchanliklarining yig'indisiga teng. Bu Kolraush tomonidan ta'riflangan additivlik (ionlar harakatining mustaqillik) qonuni deyiladi. Elektr o'tkazuvchanlikning qiymati eritma konsentratsiyasi, harorat, erigan modda va erituvchi holatiga bog'liq.

1.2 §. Elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir qiluvchi omillar

Eritma konsentratsiyasining ta'siri. Elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligi elektrolitning tabiatiga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaning oshishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ortishiga va ma'lum qiymatdan keyin kamayishiga olib keladi (4-rasm).



4-rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Eritma konsentratsiyasi oshishi bilan zaryadli zarrachalar soni ham ko'payadi, natijada elektr o'tkazuvchanlik ma'lum qiymatgacha oshadi, keyin esa kamayadi, chunki eritma konsentratsiyasi oshishi bilan eritmaning ion kuchi oshadi, natijada ionlar orasidagi masofa kichrayib, ion juftlari hosil bo'ladi va ionlarning harakatchanligi kamayadi. Demak, konsentratsiya va ionlarning zaryadi qancha katta bo'lsa, eritmaning ion kuchi shuncha katta bo'ladi. Bu bog'lanish Onzager tenglamasi bilan ifodalandi:

$$\lambda = \lambda^0 - \beta \sqrt{\mu^0}$$

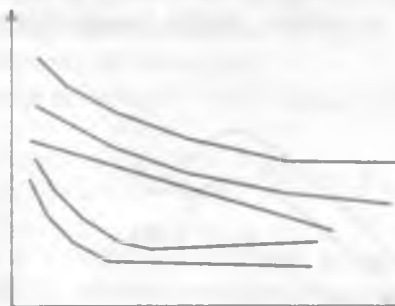
λ – berilgan konsentratsiyadagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi;

λ^0 – cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi;

μ^0 – eritmaning ion kuchi;

β – erituvchining kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lgan kattalik.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik eritmaning suyultirilishi bilan o'zgarib, eritma cheksiz suyultirilganida o'zining eng katta qiymatiga yotadi. Chunki eritma suyultirilishi bilan ionlar orasidagi o'zaro ta'sir susayib, ionlarning harakat tezligi ortadi (5-rasm).



5-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarida konsentratsiyaning kamayishi bilan dissotsiatsiyaning darajasi ortadi; cheksiz suyultirilganda elektrolit amalda to'liq dissotsilangan deb hisoblanadi. Bunday holda ekvivalent

elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligini Kolraush tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot C$$

λ – berilgan konsentratsiyadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik;
 λ_{∞} – cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik;
 A – doimiy qiymat.

Haroratning ta'siri. Haroratning oshishi bilan eritmaning qovushqoqligi kamayib, ionlarning harakatchanligi oshadi. Harorat 1°C ga oshganda eritmaning elektr o'tkazuvchanligi 2-2,5% ga oshadi. Bu bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$H_t = (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

H_t – 0°C haroratdagi eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi;

α, β – elektrolitning kimyoviy tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan kattaliklar;

t° – harorat.

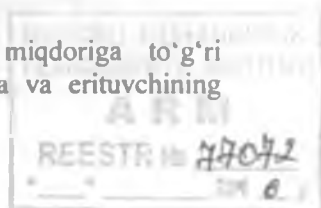
Haroratning juda ham oshib ketishi ionlar harakatini oshiradi. Natijada ionlarning to'qnashlar soni ko'payib, qarshilik oshadi, elektr o'tkazuvchanlik kamayadi.

Erituvchi kimyoviy tabiatining ta'siri. Eritmaning dissotsiatsiyanish darajasi, ya'ni eritmadagi ionlar miqdori ($\pm$) erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga bog'liq. Bu kattalik qancha kichik bo'lsa, dissotsiatsiyanish shuncha kam bo'ladi, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ham kam bo'ladi.

Masalan: Suvning dielektrik singdiruvchanligi 78,3, benzolniki esa 2,3. Demak, suv yaxshi erituvchi hisoblanadi. Bu bog'liqlikni quyidagi tenglamadan ham bilish mumkin.

$$F = \frac{g_1 \cdot g_2}{4\pi\epsilon}$$

Ionlar orasidagi ta'sir kuchi, shu ionlar miqdoriga to'g'ri proporsional, ular orasidagi masofaning kvadratiga va erituvchining

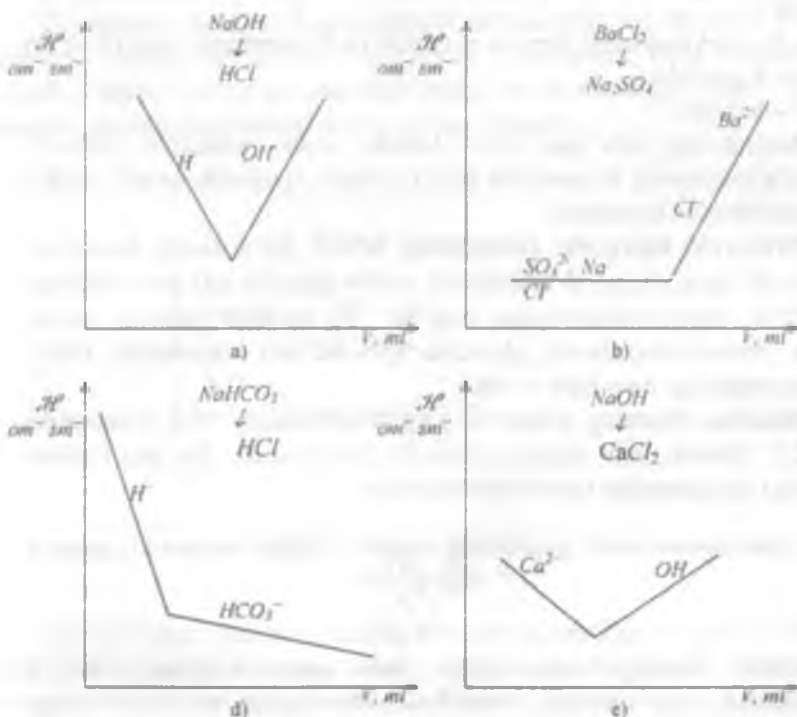


dielektrik singdiruvchanligiga teskari proporsional. Xuddi shunday eritmaning elektr o'tkazuvchanligi erituvchining qovushqoqligiga ham bog'liq. Agar erituvchining qovushqoqligi qancha kichik bo'lsa, ionlar harakati haddan tez bo'lib, elektr o'tkazuvchanlik shuncha katta bo'ladi.

Konduktometrik tahlil usuli to'g'ri (bevosita) konduktometriya va konduktometrik titrlashga bo'linadi.

To'g'ri konduktometriya asosida eritma konsentratsiyasi bilan elektr o'tkazuvchanligi orasidagi bog'lanish yotadi. Bu usul bilan eritmada bo'lgan alohida elektrolitlarning miqdorini aniqlash, ayniqsa, oziq-ovqat mahsulotlari sifatini nazorat qilish mumkin.

Konduktometrik titrlash – titrlash jarayonida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'lchab boriladi. Olingan natijalar asosida (elektr o'tkazuvchanlikning titrant hajmiga bog'liqligi) titrlash egri chiziqlari chiziladi. Aniqlanadigan moddada ionlarning harakatchanligini turlicha bo'lganligiga qarab, titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi quyidagicha bo'ladi.



a) kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash;
 b) cho'kma hosil qilish reaksiyasiga asoslangan titrlash;
 d) kuchli kislotani, kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzi bilan titrlash;

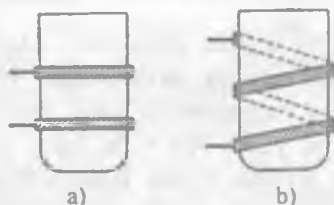
e) kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzni kuchli asos bilan titrlash egri chiziqlari.

Ekvivalent nuqta titrlash egri chiziqlaridan topiladi va hisoblashlar olib boriladi. Konduktometrik titrlashda neytrallanish, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish, qaytar va qaytmas reaksiyalardan foydalanish mumkin.

1.3 §. Yuqori chastotali titrlash

Yuqori chastotali titrlash usuli ham eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan bo'lib, tahlil qilinadigan eritma yuqori chastotali tebranish konturiga (elektr maydoniga) qo'yiladi. Bunda tokning chastotasi megogers va bir necha ligogersga teng bo'ladi. Elektr maydoniga joylashtirilgan eritmadagi ionlar kichik chastotada tebranadi. Chastota amplitudasi oshirilganda ionlarning tebranishi kamayadi, oxirida ionlar harakat qilmaydi. Ayni vaqtda yuqori chastota molekullarni deformatsiyalab, deformatsion qutblanish hosil qiladi. Qutblangan molekullar yuqori chastotali o'zgaruvchan tok maydonida harakat qila boshlaydi, natijada orientatsion qutblanishni hosil qiladi. Qutblanishning har ikkalasi eritmadagi ionlarni siljishiga olib keladi, natijada eritmada qisqa muddatli tok paydo bo'ladi. Molekulani qutblanishi eritmaning elektr o'tkazuvchanligini, dielektrik va magnit kirituvchanlik xususiyatini o'zgartiradi.

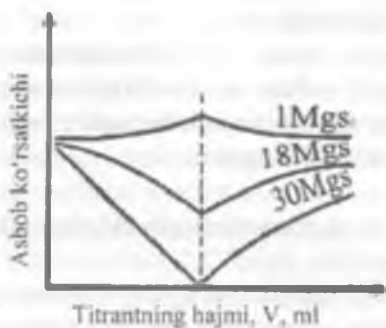
Yuqori chastotali titrlash asboblarning sxemasi konduktometrik (quyi chastotali) titrlash asboblari sxemasidan farq qilib, tahlil qilinadigan eritma yacheykasi kondensator plastinkalari orasida yoki induktiv g'altak ichida joylashtiriladi (6 - rasm).



6-rasm. Yacheykalar:

- a) kondensatorli yoki
 S - sig'imli, S-yacheyka.
 b) induktiv yoki
 L - yacheyka.

Yuqori chastotali titrlashda elektrodlar eritmaga tushirilmaydi. Yuqori chastotali titrlashda asbobning asosiy qismi yuqori chastotali tebranish generatori hisoblanadi. Generatorning tebranish chastotasi titrlash egri chizig'ining ko'rinishiga kuchli ta'sir qiladi. (7-rasm)



7-rasm. Asbob ko'rsatkichining titrant hajmiga bog'liqligi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, ekvivalent nuqta chastota 25-30 mgs. dan katta bo'lganda aniq topiladi. Yuqori chastotali titrlash usulining quyi chastotali (konduktometrik) va potensiometrik titrlashga nisbatan sezgirligi katta. Bundan tashqari, yuqori chastotali titrlash bir necha afzalliklarga ega: elektrodlar eritmaga tushirilmaydi, rangli, quyuq smola, emulsiya, zaharli suv, organik erituvchilar muhitida ham tahlilni olib borish mumkin.

Yuqori chastotali titrlash usulida neytrallanish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan foydalanish mumkin.

Yuqori chastotali titrlash usulining kamchiligi asboblarning murakkab tuzilganligi, yacheyka doimiyligini saqlab turish qiyinligida.

1.4-§. Tahlilning kulonometriya usuli

Moddalarni eritmadagi aniqlanuvchi modda miqdorini elektrokimyoviy to'liq qaytarish yoki oksidlash uchun sarflanadigan elektr miqdorini o'lchashga asoslangan usulga kulonometrik tahlil deyiladi. Bunda moddalarning unumi tok sarfi bo'yicha 100 % bo'lishi, ya'ni induksiya tokining effektivligi 100 % bo'lishi kerak. Kattaliklarning oson o'lchanishi, ishlatiluvchi asboblarning ancha soddaligi bu

usuldan neft va neft mahsulotlari tarkibini analitik jihatdan amaliyotida aniqlashda qulaylik yaratadi. Kulonometrik aniqlashning ikki turi mavjud:

a) bevosita kulonometriya;

b) kulonometrik titrlash.

a) Bevosita kulonometriya usulida tahlil qilinadigan modda kulonometrik yacheykada elektrokimyoviy o'zgarishga uchraydi. Kulonometrik titrlash usulida esa aniqlanuvchi modda kulonometrik yacheykada maxsus tanlab olingan eritmadan hosil bo'luvchi titrant bilan reaksiyaga kirishadi.

b) Kulonometrik titrlash usulida titrlovchi eritmalar oldindan tayyorlanmaydi. Kulonometrik titrlash asosida qulay va oddiy avtotitratorlar yaratish mumkin, ular ishlatilish xususiyatlari va ishonchliligi jihatdan titrlovchi eritmalarini dozalab berishga asoslangan mavjud asboblarga nisbatan ancha afzal bo'ladi. Kulonometriyada aniqlik yuqori bo'ladi, qayta aniqlashlar natijalari bir-biriga juda yaqin va tahlilning xatoligi kam bo'ladi.

Organik va ayniqsa anorganik moddalar eritmalarining elektrolizida ba'zan elektrokimyoviy yacheyka elektrodida faqat bitta reaksiya sodir bo'ladi. Agar elektroliz katod va anod mahsulotlari aralashib ketmaydigan sharoitda olib borilsa, elektroliz jarayonida eritmadan o'tgan elektr miqdorining hammasi faqat bitta moddaning oksidlanishi (anod reaksiyasi) yoki qaytarilishi (katod reaksiyasi) uchun sarflanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar to'liq parchalangunga qadar reaksiyaga sarflangan elektr miqdorini o'lchash yo'li bilan va elektroliz qonunlarini tatbiq etib, shu moddaning miqdorini topish mumkin.

Kulonometrik tahlilda odatda tok manbaidan elektrodlarga elektr energiyasini uzatish uchun metall o'tkazgichlardan va elektrolit o'tkazgichlardan (elektrolit eritmalaridan) foydalaniladi. Elektrolit eritmasidan elektr toki o'tganida eritmaning konsentratsiyasi o'zgaradi yoki elektrodlardan modda ajralib chiqadi va reaksiya sodir bo'lganligi bilinadi. Moddalarning elektrodlarda elektrokimyoviy oksidlanish yoki qaytarilishi va elektron berish yoki qabul qilish bilan boradigan bunday jarayon *elektroliz* deb ataladi.

Elektr-kimyoviy reaksiyaning amalga oshishi uchun eritmada elektrod yuzasi bilan to'qnashganda ma'lum miqdorda elektron qabul qilish yoki uzatishga qodir zarrachalar bo'lishi kerak. Bunda turlicha

zaryadlangan ionlar hosil bo'lib, musbat zaryadlangan ionlar (kationlar) katodga, manfiy zaryadlanganlari (anionlar) esa anodga tomon harakatlanadi, Shunday qilib, metall o'tkazgich va elektrolitdan tarkib topgan zanjirdan tok o'tganida elektrodlar yuzasida elektronlarning zarrachadan elektrodga yoki, aksincha, elektroddan zarrachaga o'tishi sodir bo'ladi.

O'tkazgichdagi kuchlanish V (v), uning qarshiligi R (Om) va undan o'tuvchi tok kuchi I (a) orasidagi bog'liqlik Om qonuni orqali ifodalanadi:

$$I = \frac{U}{R}$$

Kulonometrik tahlilda sarflanadigan elektr miqdori (2 tok kuchining o'tkazgichdagi o'tish vaqtiga ko'paytmasiga teng bo'ladi. Bunda elektr miqdorining birligi sifatida kulon (K) qabul qilinadi, u o'tkazgichning ko'ndalang kesimi orqali 1 sek. davomida o'tgan kuchi 1A bo'lgan elektr miqdoriga teng.

Elektr toki ta'sirida moddaning kimyoviy parchalanishi elektroliz deb ataladi. Manfiy zaryadli elektrod-katodda qaytarilish jarayoni sodir bo'ladi. Masalan:



musbat zaryadli elektrod anodda esa oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi. Masalan:



sulfatlar, fosfatlar va ba'zi bir boshqa tuzlarning suvdagi eritmalari elektroliz qilinganda anodda SO_4^{2-} yoki RO_4^{3-} ionlari o'miga OH^- ionlari oksidlanadi:



Chunki hatto kislota muhitli eritmalarda ham SO_4^{2-} va PO_4^{3-} ionlariga nisbatan OH^- ionlari o'z elektronlarini osonroq beradi.

Anodda faqatgina anionlar emas, balki kationlar ham oksidlanishi mumkin. Masalan, Rb^{+2} ionlari qo'rg'oshin dioksid hosil qiladi:

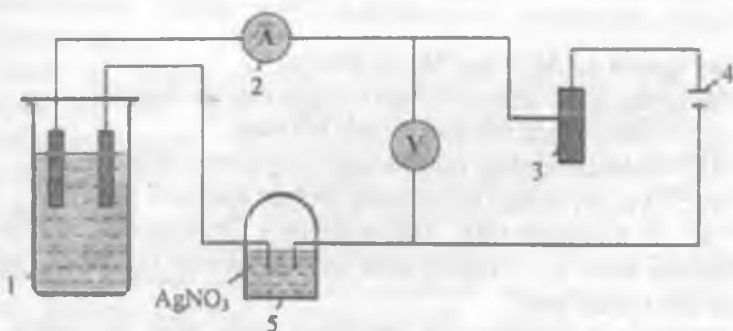


Kulonometrik tahlil usulining nomi elektr miqdorining birligi-kulon so'zidan kelib chiqqan. Elektroliz potentsiali nazorat qilinadigan elektroliz (bevosita kulonometriya) bilan tok kuchi nazorat qilinadigan elektrolizga (bevosita va bilvosita kulonometriya) bo'linadi.

Bevosita elektrolizda aniqlanuvchi moddaning o'zi elektrodlarda reaksiyaga kirishadi. Bilvosita usulda esa aniqlanuvchi modda maxsus tanlab olingan moddaning elektrolitik parchalanish mahsuloti bilan reaksiyaga kirishadi.

Potentsiali nazorat qilinadigan elektroliz bevosita potentsiometrik kulonometriya deb ham aytiladi. Tok kuchi nazorat qilinadigan bevosita elektroliz bevosita amperostatik kulonometriya, tok kuchi nazorat qilinadigan bilvosita elektroliz - kulonometrik titrlash (bilvosita amperostatik kulonometriya) deyiladi.

Bevosita kulonometriya Faradey qonunlaridan foydalanishga asoslangan va elektrokimyoviy reaksiyani o'tkazishda eritmadan o'tgan elektr miqdorini o'lchashdan iborat. Kulonometriya uchun eng oddiy qurilma tekshiriluvchi eritma solingan va elektrodlar botirib qo'yiladigan elektrolitik yacheyka 1, kulonometr 5, doimiy tok manbai 4, reostat 3 va o'lchov asboblari: voltmetr hamda mikroampermetr 2 dan tashkil topgan (8-rasm).



8-rasm. Kulonometrik tekshirish qurilmasining tuzilishi.

Elektrolitik yacheykada katod sifatida ko'pincha simobdan foydalaniladi, chunki u vodorod ajralishida yuqori o'ta kuchlanishga ega (vodorod ajralishidagi o'ta kuchlanish vodorod ionlari $2H^{+} \Rightarrow H_2$ ga qadar qaytariladigan elektrodda manfiy potensialning ortishi). O'ta kuchlanishning qiymati katod tabiatiga, muhit pH iga va boshqa omillarga bog'liq. Kulonometr butun sistemadan o'tgan elektr miqdorini aniqlashga imkon beruvchi asbob. Laboratoriya amaliyotida ko'pincha gazli yoki mis va kumushli kulonometrlar ishlatiladi. Gazli kulonometrlarda elektr miqdori kulonometrdan o'tgan elektr toki ta'sirida tuzning elektrolizida (tuz ishtirokida) ajralib chiqqan kislorod hamda vodorodning hajmi orqali aniqlanadi. Misli va kumushli kulonometrlarda elektr miqdori elektrodga o'tirgan metall (mis yoki kumush) miqdori bo'yicha aniqlanadi. Elektrolitik yacheykadan o'tgan tok kulonometrqa keladi va metallning tuzli eritmasidan elektrodda metall ajralib chiqishini ta'minlaydi. Yuqib quritilgan elektrodni tarozida tortib, ajralib chiqqan metall massasi aniqlanadi va unga qarab elektrolitik yacheykadan o'tgan elektr miqdori hisoblab chiqariladi. Keyingi vaqtlarda asbob shkalasidan elektr miqdorini hisoblashga imkon beruvchi elektr kulonometrlar qo'llana boshlandi.

Kulonometr va elektrolitik yacheyka orqali bir xil miqdordagi elektr o'tadi. Bir xil miqdordagi elektr ta'sirida ekvivalent miqdordagi moddalar ajralishini e'tiborga olib, quyidagi nisbatni keltirib chiqarish mumkin:

$$Q = \frac{q_k \cdot n_k \cdot F}{M_k} = \frac{q_{yu} \cdot n_{yu} \cdot F}{M_{yu}}; \quad n_k = n_{yu}$$

bo'lganda $q_k / M_k = q_{yu} / M_{yu}$ ni olamiz,

bu yerda, q_k — kulonometrda olingan modda massasi;

q_{yu} — yacheykada olingan modda massasi;

M_k — kulonometrda moddaning molyar massasi;

M_{yu} — yacheykadagi moddaning molyar massasi;

p_k — kulonometrda elektrkimyoviy reaksiyada uzatiladigan elektronlar soni; n_{yu} — yacheykada elektrkimyoviy reaksiyada uzatiladigan elektronlar soni.

Bevosita kulonometriya tahlilning juda aniq va sezgir usuli bo'lishiga qaramay, ko'p mehnat talab qilishi va tahlilning uzoq davom etishi sababli, bu usulga qaraganda ko'proq kulonometrik

titrlash usulidan foydalaniladi. Oddiy titrlashdan farqli ravishda bu usulda titrant elektrolitik yacheykaga solingan moddadan hosil bo'ladi. Bu jarayon *titrant generatsiyasi* deyiladi. Masalan, yacheykaga qo'shilgan *Yu* dan elektrkimyoviy reaksiyada titrant I_2 hosil bo'ladi va u aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga kirishadi. Bu usul bilan hatto elektrkimyoviy jihatdan noaktiv moddalarni ham tahlil qilish mumkin. Bundan tashqari, oddiy sharoitda beqaror reagentlardan, masalan, Cu^{2+} ionlardan foydalansa bo'ladi, ularni elektrkimyoviy reaksiya yordamida to'g'ridan-to'g'ri elektrolitik yacheykada ham hosil qilish mumkin.

Reaksiyaga, shuningdek, tegishli apparatlarning mavjudligiga qarab kulonometrik o'lchashlarni o'zgarmas tok kuchida (amperostatik, galvanostatik) yoki jarayon sodir bo'ladigan elektrod potensial o'zgarmas bo'lganda (potensiostatik) olib borish mumkin. Tok kuchini doimiy tutib turish uchun qo'lda yoki avtomatik boshqariladigan amperostatlar (galvanostatlar) dan foydalaniladi.

1.5-§. Potensiostatik kulonometriya

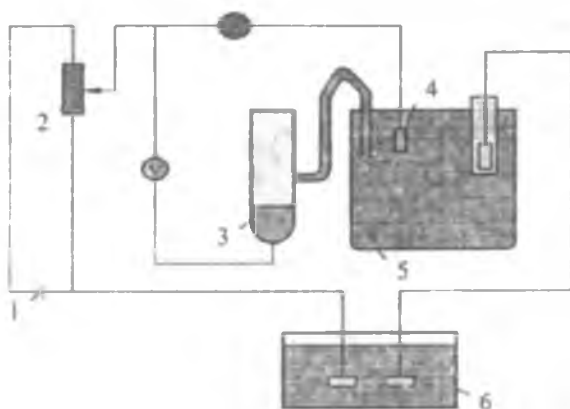
Bevosita kulonometriyada potensial uzluksiz nazorat qilinadigan potensiometrik yoki kulonometrik usullar keng qo'llaniladi.

Potensiometrik kulonometriya aniqlanuvchi moddaning elektrkimyoviy oksidlanishi yoki qaytarilishi uchun sarflangan elektr miqdorini o'lchashga asoslangan. Bunday elektrolizda ishchi elektrodning potentsiali o'zgarmas holda tutib turiladi va uning qiymati tok samaradorligini 100% qilib elektrkimyoviy reaksiyani o'tkazishni ta'minlaydi.

Anod va katod qismlari bir-biridan ajratilgan elektrolitik yacheyka yig'iladi. Inert platina elektrodlardan foydalaniladi va elektroliz boshlanadi. Aniqlanuvchi moddali qismda joylashgan elektrod ishchi elektrod (IE) deyiladi. Ikkinchi elektrod – yordamchi elektrod (EE) dir. Ishchi elektrod potensialini aniqlash va nazorat qilish uchun qutblanmaydigan taqqoslash elektrodi (TE) xizmat qiladi. Taqqoslash elektrodi sifatida aniq qiymatli har qanday elektrod, masalan, kalomel elektrod, kumush xloridli elektrod va boshqalarni ishlatish mumkin.

Elektroliz davomida maxsus qurilma vositasida ishchi elektrodning taqqoslash elektrodiga nisbatan potentsiali nazorat qilib turiladi,

uning qiymati elektrolizning boshidan oxirigacha o'zgarmay turishi kerak. Eritmani aralashtirish uchun magnitli aralashtirgichdan foydalaniladi.



9-rasm. Potensiostatik kulnometriya qurilmasining tuzilishi sxemasi.

Potensiostatik kulonometriyada ishlatiladigan qurilmaning prinsipial sxemasi 9-rasmda keltirilgan.

Akkumulator batareyasi 1 dan kuchlanish taqsimlovchi 2 orqali kulonometrik yacheyka 5 ning ishchi elektrodi 4 ga beriladi. Elektrod potentsiali millivoltmetr yoki potensiometr yordamida, tok kuchi ampermetr yordamida o'lchanadi. Sarflangan elektr miqdori kulonometr 6 yordamida aniqlanadi. Zamonaviy qurilmalarda barqarorlashtirilgan kuchlanish manbai sifatida odatda maxsus elektron asboblardan — potensiastatlardan foydalaniladi. Ular berilgan potentsialni $-2,5$ dan $+2,5V$ gacha bo'lgan oraliqda 10 mV aniqlikda tutib turadi. Ishchi elektrod potentsiali chegara tokiga erishilgan sohada qutblanish egri chizig'i $I-U$ yordamida aniqlanadi.

Kulonometrik yacheykada ishchi elektrod sifatida, odatda platina plastinkasi yoki simob, ba'zan esa oltin, kumush va grafit elektrodlar ishlatiladi. Yordamchi elektrod ham shu materiallarning o'zidan tayyorlanadi. Ishchi va yordamchi elektrodlar maydoni o'zaro ajratilgan bo'ladi. Ular bir-biri bilan g'ovak to'siq orqali tutashadi. Taqqoslash elektrodi sifatida kalomel yoki kumush xloridli elektrodlar

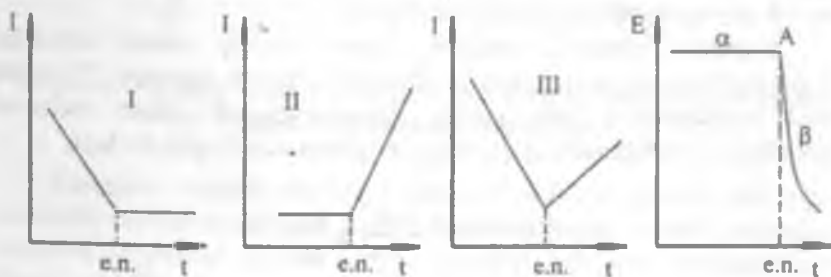
tanlanadi. Elektrkimyoviy reaksiyaning borishi uchun sarflangan elektr miqdori tok integratorlari yoki kulonometrlar vositasida o'lanadi yoki hisoblash usuli bilan topiladi.

Kulonometrlarning ishlashi shunga asoslanganki, zanjirda ketma-ket ulangan asbobdan o'tadigan tok tahlil qilinadigan eritmadan o'tadigan tok kabi bo'ladi, demak, ma'lum vaqt oralig'ida tekshiriluvchi eritmadan ham, asbobdan ham bir xil miqdorda elektr o'tadi. Ketma-ket ulangan unumi 100% bo'lgan kulonometrda ma'lum elektrkimyoviy reaksiya sodir bo'ladi va shunday qilib, elektr miqdorini o'lchash shu jarayonda hosil bo'luvchi modda miqdorini aniqlashdan iborat bo'lib qoladi.

Ajraluvchi modda massasi yoki hajmini o'lchash usuliga qarab kulonometrlar gazli, elektrogravimetrik, titratsion va boshqalarga bo'linadi. *Gazli* kulonometrlarda elektrkimyoviy reaksiya natijasida ajralib chiqqan gaz hajmi aniqlanadi. *Elektrogravimetrik* kulonometrda moddaning massasi aniqlanadi. Masalan, misli kulonometrda mis sulfat eritmasining elektrolizi natijasida ajralib chiqqan mis metallning massasi, kumushli kulonometrlarda kumush nitratning elektrolizida ajralib chiqqan kumushning massasi aniqlanadi.

Yuzasida mis yoki kumush ajralib chiqqan katodni tarozida tortish o'rniga ba'zan shu elektrodlardagi metallni o'zgaras tok kuchida anodda eritishdan foydalaniladi. Jarayon davom etish vaqtini va tok kuchini bilgan holda formula bo'yicha ajralib chiqqan metall massasi yoki to'g'ridan-to'g'ri elektr miqdorini hisoblab topish mumkin:

$$m = \frac{Q \cdot M}{96500}$$



10-rasm. Kulonometrik titrlash egri chiziqlari.

Potensiostatik kulonometriyada titrlash egri chiziqlari «elektrod potentsiali- vaqt» koordinatalarida tuziladi (10-rasm).

Egri chiziqlarning gorizontal qismi elektrodda reaksiya borayotganiga mos keladi, bunda aniqlanayotgan modda eritmada hali anchagina miqdorda bo'ladi. Egri chiziqning qismi esa aniqlanuvchi ion batamom tugaganligi natijasida potentsialning keskin kamayishiga mos keladi. Egilish nuqtasi A ekvivalentlik nuqtasiga, ya'ni titrlashning oxiriga to'g'ri keladi. Masalan: Fe^{+3} ionini platina katodda Fe^{+2} gacha qaytarish orqali aniqlash mumkin. Bunda Fe^{+3} ionlar tugagan vaqt elektrod potentsialining kamayishiga va titrlash egri chizig'ida egilish paydo bo'lishiga to'g'ri keladi.

Sanoatda ishlab chiqarilgan potensiostatlar (PB, PEB, P-5848) galvanostat. rejimida ham ishlashi mumkin, bu esa ulardan ikkala turdagi kulonometriyada ham foydalanishga imkon beradi. Tahlilning boshqa usullaridan farq qilib, kulonometriyani to'liq avtomatlashtirish mumkin, bu esa tasodifiy xatolarini keskin kamaytirishga imkon beradi. Bundan avtomatik kulonometrik titratorlarni yaratishda foydalanilgan, ular nihoyatda sezgir asboblardan bo'lib, tahlildan katta aniqlik talab qilingan hollarda ishlatiladi.

Tajribada olingan ma'lumotlar potensiostatik kulonometriya usulidan asosan moddalarning milligramm (5-200 mg) miqdorlarini aniqlashda foydalanish qulayligini ko'rsatdi. Bu usulni moddalarning mikrogrammlarini aniqlash uchun ham qo'llash mumkin va bu imkoniyat ayniqsa, transuran elementlarni aniqlashda ahamiyatlidir.

Aniqlash xatoligi 0.01-3.0% ni tashkil etadi va konsentratsiyalardan ko'ra ishlatilayotgan apparatlarga hamda tekshiruvchining mahoratiga ko'proq bog'liq. Bitta aniqlash uchun elektrolizga bir necha daqiqadan bir soatgacha vaqt ketadi.

Tegishli moddani aniqlash uchun zaruriy ishchi elektrod potentsialining qiymatini turli usullar bilan topish mumkin. Elektrod faol moddalarning har qanday konsentratsiyasi uchun elektrod potentsiali E ni Nernstning quyidagi tenglamasidan topsa bo'ladi:

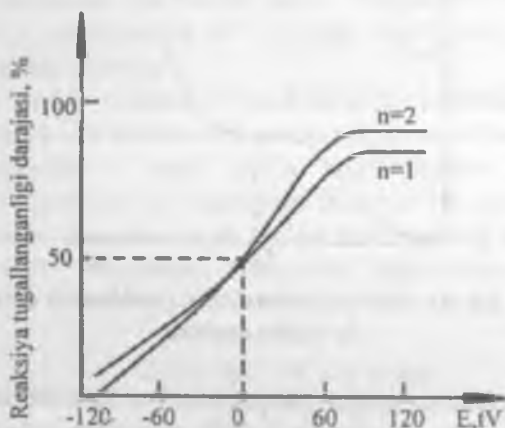
$$E_{\text{an/c}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{r}}}$$

bu yerda, E° – oksidlanish-qaytarilish sistemasining rasmiy potentsiali.

Amalda elektrolizni o'tkazish uchun ishchi elektrod potentsiali E ning qiymatiga nisbatan manfiyroq (qaytarilishda) yoki musbatroq (oksidlanishda) qilib olinadi. Potensialning siljish qiymati ΔE moddaning elektrkimyoviy o'zgarishini qaysi darajada tugallash lozimligiga qarab aniqlanadi. 11-rasmdan ko'rinib turibdiki, 90% li tugallanish uchun bu siljish bir elektronli ($p=1$) reaksiyada 120 mV ni tashkil etadi. Bu holda o'zgarmas sharoitda elektroliz o'tayotgan tok kuchi quyidagi tenglama (katod jarayoni) orqali aniqlanadi:

$$i = i_p \left(1 - \exp \frac{nF}{RT} \Delta E \right)$$

bu yerda, i_{cr} — moddaning ayni konsentratsiyasida moddaning elektrodga o'tish tezligi diffuzion, nazorat qilinganda olinishi mumkin bo'lgan eng katta tok kuchi.



11-rasm. Elektrod reaksiyasi tugallanish darajasining elektronlar va potensial miqdoriga bog'liqligi.

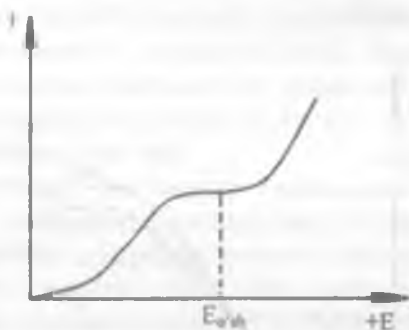
Elektroliz vaqtida diffuziya kuchlari evaziga elektrod yuzasiga keluvchi barcha zarrachalar darhol zaryadsizlangani sababli, ularning elektrod yaqinidagi konsentratsiyasi noldan juda kam farqlanadigan bo'lib qoladi. Shu paytdan boshlab tok kuchini orttirib bo'lmaydi. Elektrod konsentratsion qutblanish deb ataluvchi holatga keladi.

Zanjirdan o'tayotgan tok diffuziya chegara (eng katta) toki deyiladi. Sodir bo'lgan turg'un diffuziya jarayoni quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$i_{gr} = nF \cdot D \frac{C_0}{\delta}$$

bu yerda, F – Faradey doimiysi, A·s/mol; D – elektrod faol moddaning diffuziya koeffitsiyenti, sm^2/s , C_0 – uning eritma hajmidagi konsentratsiyasi, mol/ml, δ – diffuzion qatlamning qalinligi, sm. Modda shu qatlamdan elektrodga o'tadi.

Tenglamadan ko'rinishicha, diffuziya chegara tokining kuchi diffuzion qatlam qalinligiga bog'liq bo'lib, qalinlik ortishi bilan tok kuchi kamayadi.



12-rasm. Ishchi elektrod potensialini qutblanish egri chizig'i bo'yicha tanlash.

Tahlilni o'tkazish uchun tok-potensial qutblanish egri chiziqdan aniqlanuvchi moddaning chegara tokiga erishilgan potenciallar sohasi topiladi. Ishchi elektrod potensial 12-rasmda ko'rsatilganidek, chegara toki maydonida olinadi. Potensiostatlashning bu holi yacheykadan o'tuvchi tok ekspotensial qonun bo'yicha kamayib boradi. Istalgan t vaqtdagi tok quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$i_t = I_0 \cdot e^{-Kt} = I_0 \cdot 10^{Kt} K = 2,303k'$$

bunda, I_t – vaqtning t momentidagi tok; I_0 – elektroliz boshlanish paytidagi tok; K yoki K' – elektroliz sharoitlariga (diffuziyanish

koeffitsiyenti, elektrod sathi va boshqa qiymatlarga) bog'liq konstantalar.

Agar konstanta K ma'lum bo'lsa tenglama (1) tahlil qilinayotgan moddani istalgan darajada parchalash uchun zaruriy elektroliz vaqtini hisoblab chiqish imkonini beradi. Hisoblashlar elektrolizni 99,99 % borishi uchun zaruriy vaqt $3/K$ ga teng bo'lishini ko'rsatdi. K ning qiymati elektr faol moddaning diffuziyanish koeffitsiyenti D ishchi elektrodning sathi A ga, tekshirilayotgan eritma hajmi V ga va diffuziyanuvchi qatlam qalinligi b ga bog'liq:

D va 8 larning aniq qiymatlarining yo'qligi K qiymatlarining aniqligini chegaralaydi. Shu sababli, potentsiostatik kulonometriyada elektroliz amalda oxirigacha yetkazilmay, tok kuchi tahlil qilinayotgan namunadan istalgan miqdorda modda olinishini ta'minlaydigan qiymatga qadar kamayganda to'xtatiladi. Masalan: $K = 0,1 - 0,2$ bo'lganda xato 0,1% chegarasida bo'lishi uchun elektrolizni kamida 15-30 min. davomida olib borish kerak. Tenglama (1) dan moddani elektrkimyoviy parchalashda sarf qilingan elektr miqdorini aniqlash uchun foydalanish mumkin.

Umumiy elektr miqdorini hisoblashning elektrkimyoviy reaksiyani oxirigacha olib borish talab etilmaydigan usuli ham mavjud. Bu usul tok logarifmi - vaqt grafik bog'liqligidan foydalanishga asoslangan. Bu grafik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lib, uning ordinatalar o'qi bilan kesishish nuqtasi I_0 ga, og'ish burchagining tangensi esa Q ga to'g'ri keladi. Tenglamani I_t bo'yicha logarifmlasak, quyidagini olamiz:

$$\lg I_t = \lg I_0 - K' t, \text{ u holda}$$

$$K' = \frac{I_0 / I_t}{t}$$

Elektr miqdorini hisoblash uchun Q formulaga I_t ning qiymatlarini qo'ysak

$$Q = \int_0^{\infty} I_0 I^{-K'} \cdot dt = I_0 \int_0^{\infty} \frac{e^{-Kt}}{K} = \frac{I_0}{K} = \frac{I_0}{2.303K}$$

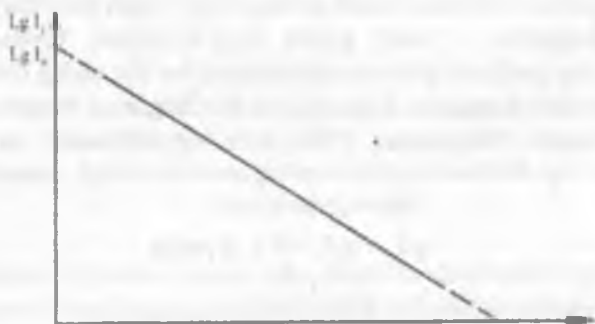
K ning qiymati grafikdan topiladi. (2) tenglamani o'zgartiramiz:

$$\lg I_t = \lg I_0 - \frac{K_t}{2.303}$$

$\lg I_t$ - I koordinatalarda (a) bog'liqlik burchak koeffitsiyenti $K/2,303$ bo'lgan to'g'ri chiziqdan iborat. Ekstropolatsiya qilinganda bu to'g'ri chiziq ordinatada I_0 ga teng kesmani kesib o'tadi (13-rasm).

Elektrolizni eng yuqori tok kuchida ham o'tkazish mumkin. Eng yuqori tok o'tishiga mos keluvchi potensialni topish uchun oldin tahlil qilinayotgan eritmaning qutblanish xarakteristikasini (i - E bog'lanishni) olish zarur. Eng yuqori tok kuchi konsentratsiyaga mutanosib bo'lgani sababli elektroliz sodir bo'lgan sari modda konsentratsiyasining kamayib borishiga bog'liq ravishda qayd etiluvchi tok kuchi ham kamayib boradi. Shartga ko'ra $E = \text{Const}$.

Tok kuchining kamayishi $i = I_{t=0} \cdot \exp(-K_t)$ tenglama orqali ifodalanadi. Bunda $I_{t=0}$ elektroliz boshlangan paytdagi tok kuchi, A ; K - konstanta. T - elektroliz boshlanganidan tokni o'lchash paytigacha o'tgan vaqti, s. Yarim logarifmlangan koordinatalarda ushbu bog'liqlik to'g'ri chiziq shaklida bo'ladi (13-rasm).



13-rasm. Potensiostatik sharoitlarda tok vaqt bog'liqligining koordinatalarda ifodalanishi.

Amalda jarayon davom etish vaqti ko'pincha 30 daqiqadan ortmaydi. Qaytarilishning oxiri odatda ma'lum vaqt orasida tok kuchining o'zgarmay qolishiga qarab aniqlanadi. Bunda tok kuchi deyarli nolgacha kamayib ketadi. Ba'zi hollarda, masalan, qoldiq toki

katta bo'lganda aniqlashning kimyoviy yoki fizik - kimyoviy usullaridan foydalanadi.

Aniqlanuvchi moddaning massasi ushbu formula yordamida topiladi:

$$m = \frac{Q}{96500} M$$

Tok kuchini va elektroliz vaqtini bilgan holda qoldiq tokka tuzatish kiritiladi.

Kulonometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun kimyoviy va asbobiy usullardan foydalanadi. Indikatorlar qo'shiladi, rangli birikmalar fotometrlash yoki spektrofotometrlash yo'li bilan aniqlanadi. Masalan, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yacheykaga KI va kraxmal eritmasi qo'shilgandan keyin titrlanadi. Elektrodda J^- ionlaridan titrant J_2 hosil bo'ladi va u $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan reaksiyaga kirishadi. Titrlashning tugallanish momentida J_2 ning ortiqchasi paydo bo'ladi va u yacheykadagi eritma ta'sirida ko'k rangga kiradi. Tok kuchini bilgan holda titrlashga sarflangan vaqtni aniqlab, elektr miqdori va $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning miqdori hisoblab topiladi.

Elektrkimyoviy aniqlashning maxsus usullari ham mavjud bo'lib, ularda titrlanuvchi eritmaga qo'shimcha elektrodlar jufti botiriladi va tegishli elektrokimyoviy asbob bilan ulanadi. Masalan, ekvivalentlik nuqtasiga aniqlash uchun elektrodleri titrlanadigan eritmaga botirilgan potensimetrdan foydalanish mumkin. Shuning singari, eritmaga elektrodlar juftini tushirib va bunday indikator zanjiridagi tok qiymatini qayd etib, qo'shimcha elektrokimyoviy reaksiyaning vujudga kelishini (titrantning ortiqchasi bo'yicha) yoki oxirini (aniqlanuvchi modda bo'yicha) aniqlash mumkin (bioampermetrik aniqlash). Elektrkimyoviy indikator zanjirlaridan foydalanilganda tahlil natijalari titrlash egri chiziqlari yordamida aniqlanadi.

Bioampermetrik aniqlashda (indikatsiyada) kulonometrik titrlash egri chiziqlari elektroliz vaqti t indikator zanjiridagi tok qiymati I koordinatalarida chiziladi. Titrllovchi moddaning bir me'yorda hosil bo'lishida uning aniqlanayotgan modda bilan o'zaro ta'siriga sarf bo'lgan miqdori vaqtga mutanosib bo'ladi. Hosil bo'luvchi (titrllovchi) reagent bilan tekshirilayotgan moddaning elektrkimyoviy faolliklariga bog'liq ravishda titrlash egri chiziqlari turli ko'rinishda bo'ladi.

Birinchi holatda (10-rasm, I-egri chiziq) indikatsiya (ta'sir) aniqlanuvchi modda bo'yicha kuzatilib, egri chiziq aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi kamayganida indikator tokining ham kamayishini ko'rsatadi. Sinish nuqtasi moddaning oxirgi qismining ham yo'qolishiga to'g'ri keladi va shundan keyin chiziq gorizontal bo'ladi. Masalan, Se^{+1} ionlaridan Se^{+4} hosil bo'lishi evaziga faol Fe^{+2} ionlarni oksidlashda titrlash jarayonida Fe^{+2} ionlari konsentratsiyasining kamayishi tufayli indikator toki kamayadi. Fe^{+2} ning hammasi Fe^{+3} ga qadar oksidlanganda tok minimal bo'ladi va barqarorlashadi.

Ikkinchi holda (10-rasm, II egri chiziq) indikatsiya hosil bo'layotgan faol titrant bo'yicha olib boriladi. U aniqlanayotgan ion bilan reaksiyaga kirishayotganda indikator zanjirida tok o'zgar-masligicha qolaveradi (fon toki). Aniqlanuvchi ion to'liq bog'langandan keyin yacheykada faol titrantning ortiqchasi paydo bo'ladi va tok vaqtga mutanosib ravishda ortib boradi. Masalan, «kislotali muhitda elektrokimyoviy nofaol Zn^{+2} ni yacheykaga solingan $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi bilan titrlashda elektrodda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionlari $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlariga qadar qaytariladi va bu ionlar $2p^{+2}$ ionlari bilan reaksiyaga kirishadi. Indikator zanjiridagi tok avval o'zgarmaydi, ammo ekvivalentlik nuqtasida faol $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlarining paydo bo'lishi tokning ortishiga olib keladi. Uchinchi holda (10-rasm, III egri chiziq) aniqlanuvchi modda ham, hosil bo'luvchi titrant ham elektrkimyoviy faol bo'lgani sababli indikator zanjiridagi tok dastlab kamayadi va so'ngra ortadi. Barcha hollarda ham titrlash egri chizig'idagi sinish nuqtasi ekvivalentlik nuqtasiga mos keladi.

Kulonometrik titrlash usuli neytrallanish, oksidlanish - qaytarilish, cho'ktirish yoki kompleks hosil qilish reaksiyalarining qaysi biriga asoslangandan qat'i nazar, titrlash oxirini barcha ma'lum usullar bilan aniqlash mumkin. chunki bu usul titrlovchi reagentni kiritish texnikasi bilangina farqlanadi.

Kislota - asosli titrlashda eritmaning rangi ekvivalentlik nuqtasida rangli indikatorlardan foydalanilganda o'zgaradi, oksidlanish - qaytarilish usulida eng oddiy holda rangni titrlanuvchi yoki titrlovchi reagent o'zgartiradi. Shunga binoan titrlash oxirini ko'z bilan kuzatib aniqlash mumkin. Bu maqsad uchun fotokolorimetrlardan foydalanish ishonchliroq natijalar beradi.

Tahlil qilinadigan modda va titrant optik diapazonda rangsiz bo'lganida (bu ayniqsa organik moddalar tahlilida ko'p uchraydi) titrlash oxirini spektrofotometrik yo'l bilan aniqlash mumkin, bunda avval shu reaktivlar spektrining qaysi sohasida «rangli» bo'lishi aniqlab olinadi. Shunday qilib, titrlash eritmani UB yoki IQ nurlar bilan yoritib va aniqlash uchun tegishli spektrofotometrning qayd qilish sistemasidek foydalanib o'tkazish mumkin.

Titrlashda qiymatining keskin o'zgarishi ekvivalentlik nuqtasini topish uchun xizmat qiladigan uchta elektrik xarakteristikani aytish mumkin: bular indikator elektrodining potentsiali (aniqrog'i, indikator elektrodi bilan taqqoslash elektrodi orasidagi potentsiallar ayirmasi), indikator elektrodleri orasidagi tok kuchi; eritmaning elektr o'tkazuvchanligi. Shunga mos ravishda titrlash tugaganligini aniqlashning potensiomietrik, amperimetrik va konduktometrik usullari bor.

Potensiomietrik usulda kislota asosli titrlash uchun ko'pincha shisha elektrod, oksidlanish - qaytarilish reaksiyasiga asoslangan titrlashda platina elektrodlar ishlatiladi. Shisha elektrodning potentsiali eritmaning pH i bilan oddiy $E = 0,059 \text{ pH}$ bog'liqlik orqali bog'langani sababli ekvivalentlik nuqta yaqinida eritma pH keskin o'zgarishi kerak. Buni ko'z bilan ko'rib aniqlash yoki tegishli elektron sxema yordamida avtomatik (o'zi yozar moslamadan foydalanib) qayd qilish mumkin. Oksidlanish - qaytarilish sistemasi uchun ham shunga o'xshash bog'liqlik mavjud:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ok}}}{C_{\text{red}}}$$

«Ikki indikator elektrodli ampermetriya» deb ataluvchi *ampermetrik* usul asosan ampermetrik titrlashdan kelib chiqqan. Potensiomietrik kulonometriyadan ma'lumki, zanjirdagi tok kuchi eritmadagi elektrod faol moddanning konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi, shu sababli yacheykaga ikkita qo'shimcha indikator elektrodini kiritib, ushbu elektrodlar orasidaga tok kuchini o'lchash yo'li bilan aniqlanuvchi modda konsentratsiyasini nazorat qilish mumkin. Tok kuchi nolga qadar kamayganida ekvivalentlik nuqtasi paydo bo'ladi.

Konduktometrik usulda ekvivalentlik nuqtasi eritma elektr o'tkazuvchanligining elektroliz vaqtiga bog'liqligi grafigidagi bukilish joyiga qarab topiladi, bunda eritma elektr o'tkazuvchanligining ionlar

konsentratsiyasiga bog'liqligidan foydalaniladi. Eritmada tuzlarning umumiy konsentratsiyasi odatda katta bo'lgani sababli yuqorida ko'rsatilgan bog'liqlik aniq chiqmaydi va shu sababli, bu usul keng tarqalmagan. Ko'pincha, titrlanuvchi ionlar va reaksiya mahsulotlarining harakatchanligi o'zgarishiga bog'liq bo'lgan elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishidan foydalaniladi. Shularga qaramasdan kislotasosli titrlashda yetarli aniqlikday bog'liqliklarni olish mumkin. Egri chiziqda bukilish nuqtasini topish uchun turli kulonometrlardan foydalaniladi, ba'zan ular o'zi yozar moslamalar bilan birga ishlatiladi. Sanoatda ishlab chiqariladigan, kulonometriyada foydalaniladigan asboblarning anchagina murakkabdir. Elektrolizyorlarning tuzilishi esa qo'llaniladigan usulga bog'liq bo'lib, ko'pincha yangi obyektlarni tahlil qilishda ataylab o'zgartirishni talab etadi. Shu munosabat bilan kulonometrik tahlilning ba'zi usullarida ishlatiluvchi ayrim elektrolizyorlarning tavsifini aytib o'tamiz.

Ideal elektrolizyor quyidagi shartlarni qanoatlantirishi kerak: germetiklik, termostatlash, erigan elektr faol gazlarni chiqarib yuborish uchun gaz kiritish; tekshiriluvchi eritmani yaxshilab aralashtirilishi; elektrodning mexanik yoki magnitli aralashtirgichning va elektrolitik kalitning yaxshi joylashuvi; anod va katod atrofidagi moddalarning bir kameradan ikkinchisiga diffuziyan masligi. Lekin kulonometrik tahlil o'tkazishning barcha hollarida ko'rsatilgan shartlarning hammasiga rioya qilinishi shart emas. Masalan, termostatlash xona haroratidan yuqoriroq yoki pastroq haroratlarda ishlash talab qilinadigan hollardagina zarur. Germetiklikni va ideal gaz kiritishni ta'minlash elektrod jarayonlarida yoki kimyoviy reaksiyalarda ishtirok etib, tekshirish natijalarining buzilishiga sabab bo'luvchi CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , H_2S kabilar eritma tarkibida mavjud bo'lgan yoki havodan o'tishi mumkin bo'lgan hollardagina kerak.

Boshqa barcha talablarga rioya qilinishi shart. Mexanik yoki magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirish elektrkimyoviy reaksiya tezligini oshirishdan tashqari, elektr ta'sirida hosil bo'lgan mahsulotning aniqlanuvchi modda bilan samarali ta'sirlashishini ham ta'minlaydi. Oxirgi nuqtani elektrkimyoviy yo'l bilan aniqlashda generatorli va indikatorli elektrodlar, shuningdek, bitta eritmaning o'ziga boshqalari bilan birga tushirilgan qo'shimcha elektrodlar elektrolizyor kamerasida bir-biriga va aralashtirgichga tegmaydigan qilib o'rnatilishi kerak.

Elektrodlar. Kulonometrik tahlilda nechta ishchi elektrod talab qilinadi. Zaruriy elektrkimyoviy reaksiya boradigan elektrod generator (yoki ishchi) elektrod. ikkinchisi esa yordamchi elektrod deyiladi. Bulardan tashqari potensiostatik kulonometriyada taqqoslash elektrodi ham talab qilinadi va u orqali generator elektrodning potentsiali nazorat qilinadi. Kimyoviy reaksiyalar tugaganligini aniqlashning elektrkimyoviy usullaridan foydalaniladigan kulonometrik titrlashda tegishli qo'shimcha indikator elektrodlar ham bo'lishi kerak.

Generator elektrodlar tayyorlash uchun platina, oltin, kumush, amalgamalar, grafit, ba'zan volfram, mis, qo'rg'oshin va boshqalardan foydalanish mumkin. Bulardan platina va simob eng ko'p ishlatiladi. Platina anoddagi jarayonlar uchun ko'proq yaroqlidir. Moddalarning elektr ta'sirida o'zgarishi elektrod potentsialining vodorod ajraladigandan ko'ra musbatroq qiymatlarida sodir bo'ladigan hollarda katoddagi jarayonlar uchun ham platina ishlatish mumkin. Simob elektrodda vodorodning o'ta kuchlanishi katta bo'lgani sababli deyarli barcha katod jarayonlarini amalga oshirish mumkin. Ammo simobning anodda oson erishi sababli elektrolizni NVE potentsiali qiymatlaridan musbatroq qiymatlarda olib borib bo'lmaydi. Shunday qilib, bu elektrod bir-birining kamchiligini to'ldiradi.

Oltin elektrod platina elektrodga o'xshash bo'ladi. Kumush elektrod galogenidlarni va Ag^+ bilan yaxshi erimaydigan hamda kompleks birikmalar hosil qiluvchi anionlarni aniqlashda Ag^+ ni hosil bo'lishi sifatida ishlatiladi.

Ba'zi hollarda vodorodning o'ta «kuchlanishini orttirish uchun nodir metallar yuzasi simob qatlami bilan elektrolitik usulda yoki simobda ma'lum vaqt tutib turish yo'li bilan qoplanadi: ba'zan esa tegishli amallar qo'llaniladi.

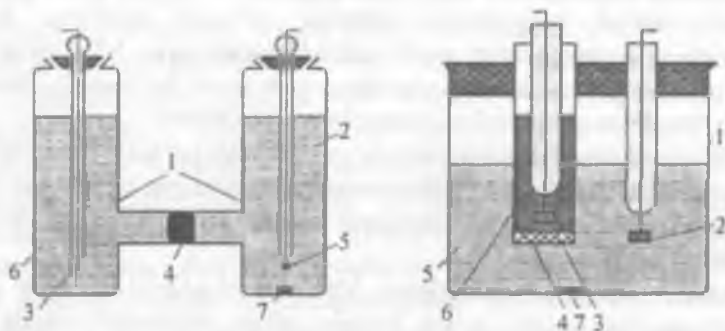
Grafit elektrod nodir metallardan tayyorlangan elektrodarga nisbatan potentsiallarning manfiy qiymatida ishlash imkonini beradi. Lekin g'ovakligi sababli eritmadagi moddalarni adsorbsialanishi natijasida elektr parametrlarni o'lchashda takroriy natijalar bir xil chiqmaydi va qoldiq tok ancha katta bo'ladi. Lekin grafitga tegishli ishlov berilganda (unga turli smolalar, parafin va b. shimdirish) grafitni juda foydali generator (shuningdek, indikator) elektrod sifatida ishlatish mumkin.

Metall elektrodnlarni turlicha shakllarda yasash mumkin: ular plastinkalar, simlar, spirallar, to'rlar holida foydalaniladi. Grafit

elektrodlar, odatda, silindr shaklida bo'ladi. Katta sathli elektrod olish uchun simob elektrolizer tubiga quyiladi. Bunda elektr kontakti amalga oshirish uchun idish tubiga nodir metall simi kavsharlanadi. simning ikkinchi uchi tokli (mis) simga ulanadi. Ba'zan metall elektrodlar mis simga kavsharlanadi, so'ngra sim bilan birgalikda shisha naycha ichiga kavsharlanadi.

Yordamchi elektrodlar sifatida asosan nodir metallardan yasalgan elektrodlar, ko'pincha platina ishlatiladi. Ba'zan anodda platinani yemiruvchi gaz holatidagi xlor ajralib chiqish ehtimoli bo'lganida kumush elektrod ishlatiladi. Bu esa yordamchi elektrodni generator elektrod bilan bir kamerada o'rnatishga imkon beradi.

Taqqoslash elektrodleri qutblanmaydigan bo'lishi, ya'ni ulardan kichik tok o'tganida potentsiali o'zgarmaydigan bo'lishi kerak. Taqqoslash elektrodni sifatida to'yingan kalomel elektrod ko'proq ishlatiladi, lekin boshqa taqqoslash elektrodlaridan ham foydalanish mumkin.



14-rasm. Ikki elektrodli yacheykaning tuzilishi:

a- elektrodlar ajratilgan; b- elektrodlar ajratilmagan.

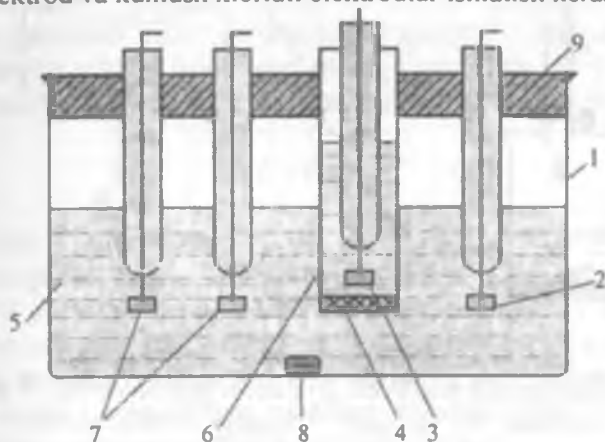
1 - elektrolizyorning qobig'i; 2- regeneratsiyalanuvchi reagent; 3-VE;

4- ajratuvchi g'ovak membrana; 5 - tekshirilayotgan modda;

6 - qo'shimcha elektrolit; 7 - magnitli aralashtirgich.

14-rasmda potentsiostatik, amperostatik kulonometriya uchun va titrlash oxiri eritma rangining o'zgarishiga qarab aniqlanadigan kulonometrik titrlash uchun yaroqli qo'sh elektrodli yacheykalarining variantlari keltirilgan. Bunday yacheykada tekshiriluvchi eritma yacheykaning ishchi hajmiga quyiladi va titrantni hosil qiluvchi tok

2 va 3 elektrodlar orasidan o'tadi. Bunda yordamchi o'lchov sistemasi bo'lmaydi. 15-rasmda to'rt elektrodli universal yacheyka keltirilgan. 14-rasmda keltirilgan yacheykadan ikkita indikator elektrodli borligi bilan farq qiladi, ular bu yacheykadan ampermetrik, konduktometrik va ba'zi potensiommetrik titrlashlarni o'tkazishda foydalanish imkonini beradi. Kislota - asos usulida titrlash uchun indikatorli sxema o'rninga shisha elektrod va kumush xloridli elektrodlar ishlatish kerak.



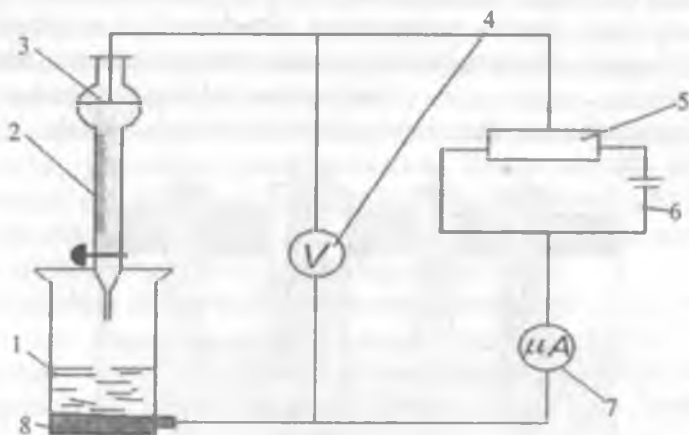
15-rasm. To'rt elektrodli yacheykaning tuzilishi:

1-elektrolizorning qobig'i; 2 - RE; 3- VE; 4 - ajratuvchi g'ovak membrana; 5- tekshirilayotgan modda; 6-qo'shimcha eritma; 7-IE; 8-magnitli aralashtirgich; 9- elektrolizorning qopqog'i.

1.6-§. Polyarografiya usuli

Polyarografik tahlil usuli 1922-yilda chex olimi Ya. Geyrovskiy tomonidan ishlab chiqilgan va bu kashfiyoti uchun u Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. Polyarografiya usulida tekshirilayotgan eritmadagi aniqlanishi lozim bo'lgan element (ion)ning miqdori tekshirilayotgan eritmani polyarograf deb ataladigan maxsus asbobda elektroliz qilish natijasida hosil bo'lgan volt-amper egri chizig'i (polyarogramma)ning tuzilishiga qarab aniqlanadi. Polyarografiyaning rivojlanishiga rus olimi A. N. Frumkin katta hissa qo'shdi, u elektrod jarayonlari va qo'sh elektr qavat nazariyasining asosiy qoidalarini ishlab chiqdi.

Polyarografik tahlil usuli maxsus asboblarda-polyarograflarda amalga oshiriladi.



16-rasm. Oddiy polyarografning tuzilishi:

1- polyarografik yacheyka; 2 - tomchi mikroelektrod; 3-simohli rezervuar; 4 - voltmetr; 5 - reostat; 6 - akkumulator; 7- mikroampermetr; 8- simob elektrod.

Eng oddiy polyarograf polyarografiya yacheykasi 1, potensial-kuchlanish bilan ta'minlovchi qurilma-akkumulator 6, reostat 5, voltmetr 4 va mikroampermetr 7 dan tashkil topgan (16-rasm). Polyarografik yacheyka tarkibida eritilgan modda bor elektrolit eritmasi (fon eritma) quyilgan shisha idishdan iborat. Yacheykaga tomchi simob elektrod 2 joylashtirilgan bo'ladi. Tomchi simob elektrod kapillardan iborat bo'lib, u rezina naycha orqali simob solingan balloncha 3 bilan tutashtirilgan bo'ladi. Kapillardan chiqadigan simob diametri 1 mm li osilib turuvchi tomchilar hosil qiladi va ular vaqt-vaqti bilan kapillardan uzilib turadi. Simob tomchilari almashinib turishi natijasida elektrod yuzasi doimo yangilanib turadi, bu esa elektrod yuzasining tozaligini va qaytarilgan ionlar bilan ifloslanmasligini ta'minlaydi. Simob tomchi elektrodning yuzasi kichik bo'lib, elektrokimyoviy qaytarilishda u orqali katta toklar o'tadi. Shu sababli tomchi simob elektrodning potentsiali elektrokimyoviy reaksiyani o'tkazish uchun zaruriy muvozanat

potensialidan farq qiladi. Bu hodisa *elektrodning qutblanishi* deyiladi va tahlil usulining nomi – polyarografiya (qutblanishga asoslangan yozish usuli) ana shundan kelib chiqqan. Bu usul *voltampermetriya* usuli deb ham ataladi.

Katod sifatida tomuvchi simob elektrod, anod sifatida deyarli qutblanmaydigan kalomel elektrod ishlatiladigan sistemadagi elektrolizni ko'rib chiqamiz. Bunday sistemadan tashqari EYuKning o'zgarishi batamom katod potensialini o'zgartirish sarflanadi. Agar eritmada elektr toki ta'sirida qaytariladigan moddalar bo'lmasa, tok kuchi I berilgan kuchlanishga E mutanosib bo'ladi (Om qonuni):

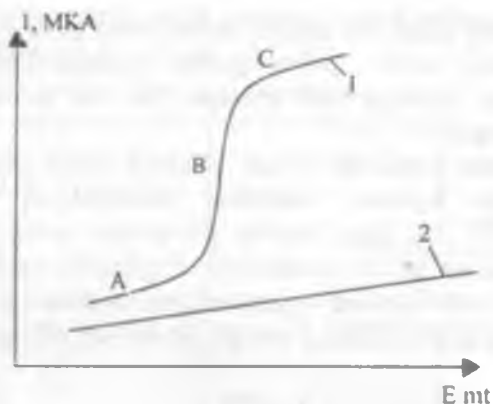
$$I = E/R$$

bu yerda, R – qarshilik.

Polyarografik to'liqin 17-rasmda ifodalangan. Potensial qiymati kichik (AV qismi) ishchi mikroelektrodda elektr-kimyoviy reaksiyani sodir qilish uchun yetarli bo'lmaganida yacheyka orqali juda kichik tok o'tadi, bu tok avvalo qo'sh elektr qavatning zaryadlanish toki va eritmada analiz qilinayotgan moddaga nisbatan elektr kimyoviy faolroq aralashmalar mavjudligi tufayli hosil bo'ladi.

Potensial oshganida depolyarizator deb ataluvchi elektr-kimyoviy faol modda elektrodda elektr-kimyoviy reaksiyaga kirishadi va buning natijasida tok keskin oshadi (*VS* qismi). Bu tok *Faradey diffuziya toki* deyiladi. Potensial yanada ko'payganida tok eng yuqori (chegara) qiymatgacha oshadi va so'ngra o'zgarmay (*SD* qism). Chegara tok potentsiallarning ushbu sohasida yaqinidagi qatlamda depolyarizatorning hammasi elektr-kimyoviy reaksiya natijasida sarflanib bo'lgani tufayli vujudga keladi; depolyarizator kamaygan qatlamga esa eritma hajmidan depolyarizator diffuziyalanib o'tadi. Bunday sharoitda diffuziya tezligi umumiy elektr-kimyoviy jarayonning tezligini belgilaydi. Bunday tok *diffuziya chegara toki* deyiladi. Depolyarizatorning elektrodlar maydonida elektrostatik siljishini yo'qotish va yachekadagi qarshilikni kamaytirish uchun o'lchashlar fon deb ataluvchi kuchli elektrolitning mo'l miqdori ishtirokida olib boriladi.

Indifferent fon elektrolit ko'p miqdorda ortiqcha bo'lganida ionlarning elektrod yaqinidagi qatlamga kelishining boshqa, nodiffuzion mexanizmlarining hissasi juda kichik bo'ladi.



17-rasm. Polyarografik aktiv birikma ishtirokida (1) va shu birikma bo'lmaganda (2) olingan voltampermetrik egri chiziq.

Nodiffuzion jarayonlar orasida ionlarning elektr maydoni ta'sirida katod tomon harakatlanishi asosiy ahamiyatga ega. Agar ushbu jarayon natijasida paydo bo'ladigan migratsion toklar yo'qotilmasa, umumiy tokni nazorat qilib bo'lmay qoladi. Migratsion (siljituvchan) tokni yo'qotish uchun eritmaga ajralish potentsiali tekshiriluvchi ionnikiga nisbatan ancha manfiyroq bo'lgan fon elektrolit yetarli konsentratsiyada qo'shiladi. Fon elektrolitning kationlari elektrodni to'sishi natijasida elektr maydoni ta'sirida ko'chish kuchi amalda nolgacha kamayadi.

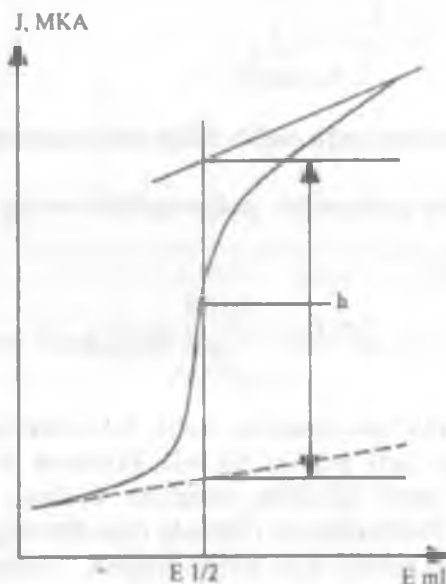
Fon eritmadagi modda elektrokimyoviy indifferent (nofaol) bo'lib, aniqlanuvchi modda bilan kimyoviy reaksiyalarga (ko'pincha kompleks hosil qilish reaksiyalariga) kirishishi mumkin. Ba'zan fon elektrolit ayni vaqtning o'zida bufer eritma vazifasini bajaradi. Masalan, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ionlarni polyarografik aniqlashda fon eritma sifatida yuqorida aytib o'tilgan barcha funksiyalarni bajaruvchi ammiakli bufer eritmadan foydalaniladi.

Katod potentsialining ma'lum qiymatida simob tomchisi yuzasidagi ionlar konsentratsiyasi S_m eritmaning massasidagi konsentratsiyasiga nisbatan juda kichik miqdorgacha kamayadi va katodda ionlarning zaryadsizlanish tezligi diffuziya tezligiga tenglashib qoladi.

Qaytariluvchi ionning eritma ichkarisidagi konsentratsiyasi o'zgarmas bo'ladi, chunki elektroliz juda kichkina tok kuchida (taxminan 10^{-5}A) ham sodir bo'ladi va elektrodga yaqin qatlamdagi

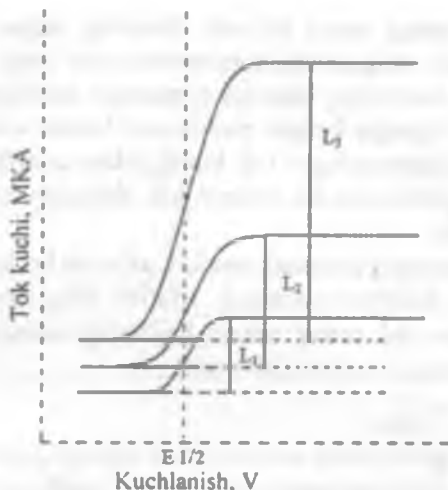
konsentratsiya nolga yaqin bo'ladi. Shuning uchun ayni haroratda diffuziya tezligini belgilovchi konsentratsiyalar farqi ham o'zgarmas bo'ladi. Bu esa ionlarning katodga o'zgarmas tezlikda kelib turishiga sabab bo'ladi. Vujudga kelgan muvozanat holati kuchlanishi yanada oshirilganda o'zgarmaydigan tok kuchi bilan tavsiflanadi. Diffuziya orqali nazorat qilinuvchi bu doimiy tok *diffuzion tok* deyiladi va i_d bilan belgilanadi.

Polyarogrammada qimmatli analitik axborot bo'ladi: yarim to'lqin potentsiali $E_{1/2}$ depolyarizatorning sifatini belgilaydi, ayni vaqtda chegara diffuzion tok uning eritma hajmidagi konsentratsiyasi bilan chiziqli bog'lanishda bo'ladi (18-rasm).



18-rasm. Yarim to'lqin potentsiali va to'lqinning balandligi ko'rsatilgan polyarogramma.

Misol tarzida 19-rasmda konsentratsiya ortishi bilan potentsial-larning siljishi tasvirlangan. Rasmdan ko'rinishicha, egri chiziqlar yarim to'lqin potentsiali deyiladigan o'rtacha potentsiali nisbatan simmetrik bo'lar ekan. Yarim to'lqin potentsiali $E_{1/2}$ o'zgarmas kattalik bo'lib, uning qiymati qaytariluvchi ion konsentratsiyasiga ham, o'lchashning tanlangan usuliga ham bog'liq emas.



19-rasm. Konsentratsiya ortishi bilan potentsiallarning siljishi.

Yarim to'liqin potensialini polyarografik to'liqin tenglamasidan topish mumkin:

$$E = E_{1/2} - \frac{0.058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}$$

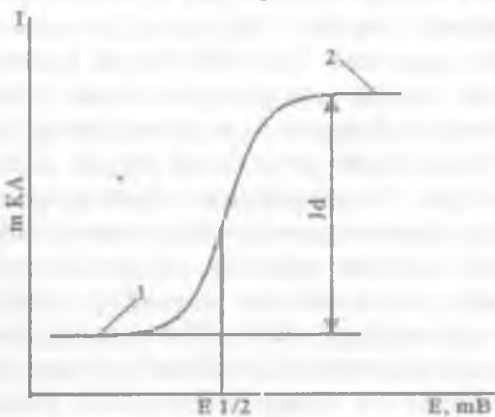
Ammo yarim to'liqin potentsiali muhit, fon elektrolitning tabiati va konsentratsiyasiga juda bog'liq bo'ladi. Eritmada aniqlanuvchi ion bilan kompleks hosil qiluvchi moddalar bo'lishi, ayniqsa, katta ahamiyatga ega. Tekshiriluvchi eritmada ligandlarning bo'lishi yarim to'liqin potensialini manfiy soha tomon siljitadi, bundan koordinatsion birikmalarning tarkibini va barqarorlik konstantalarini aniqlashda foydalaniladi. Eritmaga ligand kiritilganda yarim to'liqin potentsialining siljishi polyarografik tahlil usulining imkoniyatlarini ancha kengaytiradi, bitta eritmadagi bir necha komponentlarni oldindan bir-biridan ajratmay turib aniqlashga imkon beradi. Masalan, 1 M KCl eritmasidagi qo'rg'oshin (II) va talliy (I) ionlarining yarim to'liqin potentsiallari tegishlicha 0,435 B va 0,483 B ga teng bunda ularni alohida-alohida aniqlab bo'lmaydi. 1 M NaOH eritmasida qo'rg'oshinning yarim to'liqin potentsiali 0,755 B ga teng bo'ladi, talliyniki

esa amalda o'zgarmay qoladi. Shu sababli, bu ionlarni ishqoriy eritmada birga ishtirok etganida ham aniqlash mymkin.

Agar eritmada yarim to'liqin potentsiallari bir-biridan 100 rV va undan ortiqroq farqlanuvchi bir necha modda bo'lsa u holda polyarogammada bitta emas, bir necha qaytaruvchi ionlar soniga teng to'liqin hosil bo'ladi (20-rasm). Ba'zan to'liqinlar soni qaytariluvchi ionlar sonidan ortiqroq ham bo'lishi mumkin, chunki ionlar pog'onali qaytarilganda har biri ikkita to'liqin hosil qilishi mumkin.



20-rasm. Polyarogrammada to'liqinning ionlar soniga bog'liqligi.



21-rasm. Polyarogramma:
1-qoldiq tok; 2-diffuzion tok.

Masalan, Si^{2+} ioni 1M NH_4OH ishtirokida ikkita to'liqin hosil qiladi: birinchisining yarim to'liqin potentsiali-0.20 V ga, ikkinchisniki esa 0.48 V ga teng bo'ladi. Shu tariqa ionlarning polyarografik spektrlarini olish, so'ngra bu ma'lumotlar hamda o'lchangan yarim to'liqin potentsiali bo'yicha tekshiriluvchi moddani aniqlash mumkin. Ravshanki, bunday spektrda elementning holati fon elektrolitga uning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

21-rasmda ifodalangan polyarogramma birmuncha ideallashtirilgan, chunki unda simob tomchilarining vaqti-vaqti bilan uzilishi tufayli ro'y beradigan tok ossillatsiyasi ko'rsatilmagan. Ba'zan bunday ossillatsiya, ayniqsa, aniqlanuvchi elementning konsentratsiyalari kichik bo'lganda ishni juda qiyinlashtiradi. Polyarografiyada ishchi elektrod potentsialini o'lchash maqsadida foydalaniladigan hisoblash nuqtasini standartlash uchun potensimetriyadagi singari kalomel elektroddan foydalaniladi.

Kalomel elektrod yasash oson va u elektrolit tarzida kaliy xloridining to'yingan eritmasi ishlatilganda juda qulay bo'ladi. U ko'pchilik polyarografik ishlarda to'yingan kalomel elektrod (TKE) nomi bilan standart sifatida foydalaniladi.

Suvsiz eritmalar bilan ishlanganda taqqoslash elektrodi erituvchining tabiatini hisobga olib tanlanadi. Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, molekulalarida harakatchan vodorod ionlari bo'lmaydigan va ma'lum darajada dipolga ega bo'lgan dipolyar erituvchilar uchun taqqoslash elektrodi sifatida litiy metalini ishlatish qulaydir. Polyarografiyada taqqoslash elektrodi sifatida kalomel elektroddan tashqari kumush xloridli elektrod yoki katta yuzali elektrod - ko'pincha yacheyka tubidagi simob qatlami ishlatiladi. Katta yuza qutblanishning oldini olish uchun kerak bo'ladi. Elektrodlar polyarografga birlashtirilgan. Polyarograf elektrodlarda potentsialning 0 dan 3 V gacha ortishini va polyarogramma chizilishini ta'minlaydi.

Polyarografik tahlilda tekshiriluvchi moddalarning eritmaları bufer eritmalarda yoki tekshiriluvchi moddaga nisbatan yuqoriroq potentsiallarda qaytariladigan elektrolitlar eritmalarida (fon elektrolitlar) tayyorlanadi. Bu elektrolitlar eritmaning yuqori elektr o'tkazuvchanligini ta'minlash va uning polyarografik jarayonga ta'sirini yo'qotish uchun kerak.

Polyarografiyada massa kuchishi quyidagicha amalga oshishi mumkin: elektrod faol moddaning erituvchi oqimida konvektiv

ko'chishi; elektr maydonida ionlarning migratsion ko'chishi; sistema-ning turli qismlarida konsentratsiya turlicha bo'lishi natijasida diffuzion ko'chish.

Polyarografiyada konvektiv va migratsion massa ko'chishining oldini olish choralari ko'riladi. Buning uchun elektroliz aralash-maydigan eritmada mo'l fon elektrolit ishtirokida olib boriladi. Bunda fon elektrolit ionlarining oksidlanish, qaytarilish potentsiallari tekshiruvchini qiziqtiruvchi potentsiallar sohasidan tashqarida bo'lishi kerak.

Fon elektrolitlarning konsentratsiyalari 0,1-1,0 mol/l oralig'ida, ya'ni elektrod faol modda konsentratsiyasidan ancha katta bo'ladi. Bu shartlarga rioya qilinganida elektrod faol moddani elektrod - eritma ajralish chegarasiga ko'chirishning yagona usuli diffuziya bo'lib qoladi.

Diffuziya jarayonining vujudga kelish va sodir bo'lish mexanizmini mukammalroq ko'rib chiqaylik.

Elektroliz boshlanishidan oldin elektrod faol moddalarning eritma hajmidagi va elektrod - eritma ajralish chegarasidagi konsentratsiyalari bir xil bo'ladi. Qutblanish davomida elektrod potentsiali elektrofaol modda reaksiyaga kirishishi uchun yetarli qiymatgacha ortadi. Reaksiya natijasda elektrodga yaqin joyda reaksiyaga kirishuvchi zarrachalarni (tuz elektroliz qilinganda ionlarning yoki organik birikmalar elektrolizida neytral molekulalarning) bir qismi yo'qolishiga olib keladi.

Elektrod potentsiali ko'paygan sari vaqt birligida reaksiyaga kirishuvchi zarrachalar soni ortib boradi. Bunda zanjirda ajratish kuchi ko'payadi, zarrachalar konsentratsiyasi elektrod yaqinidagi qavatda eritma hajmidagiga nisbatan kamayib boradi. Konsentratsiya gradiyenti vujudga keladi, u zarrachalarni eritma hajmidan elektrod yuzasiga diffuzion ko'chirishining harakatlantiruvchi kuchi hisoblanadi. Potensial yetarli darajada kattalashganda shunday vaqt keladiki, unda diffuziya evaziga elektrodga yaqinlashganda zarrachalarning hammasi darhol zaryadsizlanadi va ularning elektrod yaqinidagi qatlamdagi konsentratsiyasi juda kamayib, noldan salgina farqlanuvchi bo'lib qoladi. Ana shu paytdan boshlab tok kuchining yanada ortishi mumkin bo'lmay qoladi. Elektrod konsentratsion qutblanish deb ataluvchi holatga keladi. Bunda zanjirdagi tok eng katta diffuzion tok i_d deb ataladi. Vujudga keladigan statsionar diffuziya jarayoni quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$i_d = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_0}{\delta}$$

bunda. F – Faradey doimiysi; D – elektrodfaol moddaning diffuziyanish koeffitsiyenti, sm^2/s ; C_0 – uning eritma hajmidagi konsentratsiyasi, mol/ml , δ – elektrodga moddani uzatuvchi diffuzion qatlamning qalinligi, sm . Tenglama eng katta diffuzion tokning kuchi diffuzion qatlamning qalinligi δ ga bog'liqligini va qatlam qalinligi ortishi bilan tok kuchi kamayishini ko'rsatadi.

1.7-§. Bevosita polyarografiya

Bevosita polyarografiya usullari polyarografiya to'liqini tenglamasidan

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_d - i}{i} \quad (1)$$

va *Ilkovich tenglamasidan* bevosita foydalanishga asoslangan.

Yarim to'liqin potentsiali konsentratsiyaga bog'liq emas va moddaning sifatini belgilovchi hisoblanadi. Odatda yarim to'liqin potentsiali grafik yo'l bilan aniqlanadi.

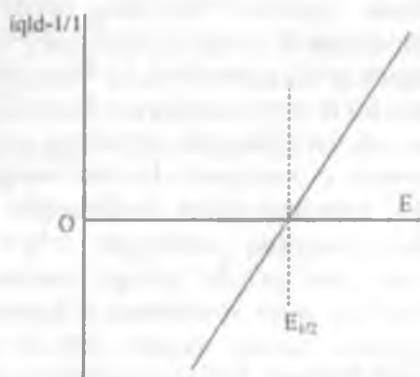
Tenglama (1) $\lg \frac{i_d - i}{i}$ E ning chiziqli funksiyasi ekanligini ko'rsatadi.

Demak, agar grafikka E ning funksiyasi sifatida $\lg \frac{i_d - i}{i}$ ni qo'yilsa, u holda absissa o'qini h' nuqtada, ya'ni $E = E_{1/2}$ bo'lganida, demak, $\lg \frac{i_d - i}{i} = 0$ bo'lganida kesib o'tuvchi to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (22-rasm).

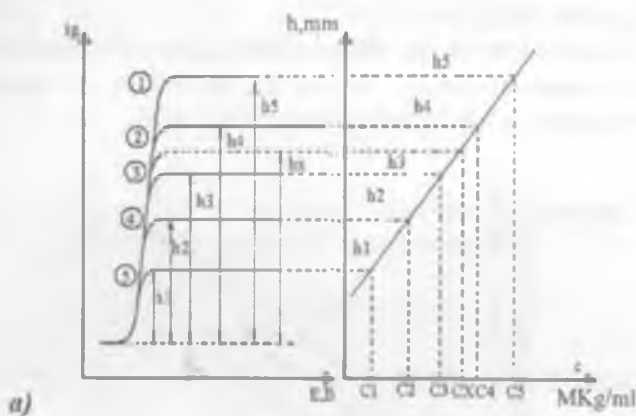
Noma'lum moddani aniqlash uchun ushbu usul bilan yarim to'liqin potentsialini aniqlab hamda yarim to'liqinlar potentsiallari jadvalidan yoki polyarografik spektrdan foydalanib, elementni eng katta ehtimollik bilan topish mumkin. Ko'pincha, bu xossadan fon elektrolitni tanlash uchun foydalaniladi.

Namunaning sifat tarkibini bilgan holda jadval ma'lumotlari bo'yicha shunday fon tanlanadiki, unda aniqlanuvchi elementning

polyarografik to'liqini xalaqit beruvchi elementning to'liqini evaziga yoki boshqa elektrod jarayoni evaziga hech qanday xatoliksiz olinadi.



22-rasm. Yarim tuzilish potensialini grafik yordamida aniqlash.



23-rasm. Darajalash (kalibrlash) egri chiziqlari.

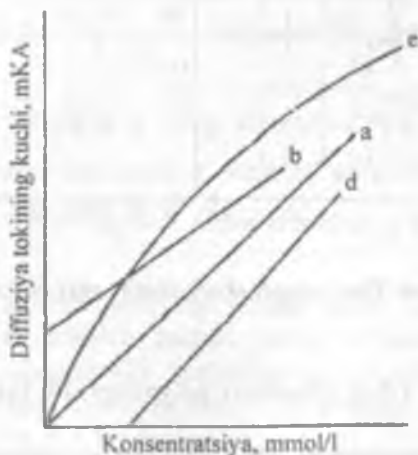
1.8-§. Miqdoriy polyarografik tahlil

Miqdoriy polyarografik tahlil Ilkovich tenglamasiga asoslangan. Darajalash grafigi eng ko'p qo'llaniladi. Grafik bir necha

(odatda 5-6) standart eritmalarini polyarografiyalash ma'lumotlari bo'yicha tuziladi. Ordinata o'qiga diffuzion tok kuchiga mutanosib bo'lgan polyarografik to'lqin balandligi, abssissa o'qiga esa aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi qo'yiladi. Ilkovich tenglamasiga binoan $i=KC$ darajalash grafigi koordinat (a) boshlanishidan o'tuvchi to'g'ri mutanosiblikni ko'rsatuvchi chiziqdan iborat (23-rasm).

Standart eritma va aniqlanuvchi namunani polyarografiyalash mutlaqo bir xil sharoitda o'tkazilganda bu usul aniq natijalar beradi. Ba'zi hollarda to'g'ri mutanosiblikdan cheklanishlar ham kuzatiladi. Koordinata boshidan yuqoriroq joylashgan to'g'ri chiziqlar (b), odatda, aniqlanuvchi ion to'lqini ustiga potentsiali musbatroq qiymatlarda qaytariladigan biror moddaning to'lqinlari qo'shilganida hosil bo'ladi. Ko'pincha, bunday modda sifatida eritmada erigan kislorod ishtirok etadi. Xalaqit beruvchi modda bartaraf etilgandan so'ng ko'pchilik hollarda to'g'ri mutanosib bog'liqlik olinadi. Aniqlanuvchi modda konsentratsiyalari kichkina bo'lgan sohalarda to'g'ri mutanosiblik buzilishidan kesishuvchi darajalangan to'g'ri chiziqlar hosil bo'ladi (24-rasm).

Katta konsentratsiyalarda olingan moddalarni polyarografiyalashda to'g'ri mutanosiblikning, ko'pincha, diffuzion toklarning kamayishi tomoniga og'ishi kuzatiladi (e egri chizig'i).



24-rasm. Darajalash egri chiziqlarining turlari.

Bunga qaytaruvchi moddaning konsentratsiyasi katta bo'lganida diffuzion tok qiymati faqatgina diffuziyanlash tezligiga emas, balki katodda moddaning qaytarilish tezligiga ham bog'liqligi sabab bo'lishi mumkin. Darajalash grafigi usuli juda sodda usuldir.

Standart eritmalar usuli. Bu usulda mutlaqo bir xil sharoitda standart va tekshiriluvchi eritmalarining polyarogrammalari olinadi va tenglamaga asoslangan mutanosiblikdan noma'lum konsentratsiya hisoblab topiladi.

$$C_x = C_{st} \frac{h_x}{h_{st}}$$

bunda, C_{st} – standart eritma konsentratsiyasi; h_x va h_{st} – polyarografiyalashda olingan tekshiriluvchi va standart eritmalarining to'liq balandliklari. Usuldan polyarografiyalash sharoitini qat'iy standartlagandagina foydalanib bo'ladi. Polyarografiyada modda miqdorini aniqlash uchun qo'shimcha qo'shish usuli ham keng tarqalgan. Tekshiriladigan eritmani polrografiyaashda diffuzion tok kuchi

$$i_x = K \cdot C_x \quad (2)$$

deb olaylik. Ushbu eritmaga standart eritmaning S_{st} aniq, miqdorini qo'shib, diffuzion tokni yana o'lchaymiz:

$$i_{x+st} = K(C_x + C_{st}) \quad (3)$$

Tenglama (1) ni tenglama (3) ga hadma-had bo'lganimizda

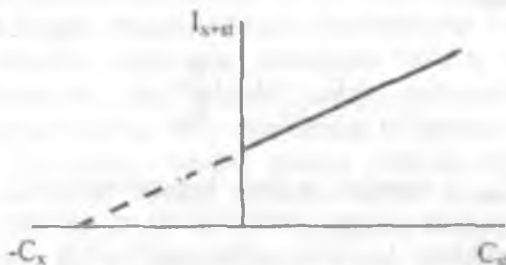
$$\frac{i_x}{i_{x+st}} = \frac{C_x}{C_x + C_{st}} \text{ ni olamiz, bundan}$$

$$C_x = C_{st} \cdot \frac{i_x}{i_{x+st} - i_x}$$

kelib chiqadi. Bu nisbatdan tekshiriluvchi eritma konsentratsiyasi topiladi.

Grafik usuldan ham foydalanish mumkin. Bu holda olingan ma'lumotlar i_{x+st} ning C_{st} ga bog'liqligi grafigiga qo'yiladi (25-rasm).

Tenglama (a) dan ko'rinib turibdiki, i_{x+st} da $C_x = -C_{st}$, bo'ladi, ya'ni ekstrapolatsiya qilinganda ushbu grafigdagi to'g'ri chiziq $i_{x+st}=0$ bo'lganida abssissa o'qida aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga teng kesmani kesib o'tadi. Qo'shish usulida



25-rasm. Qo'shish usulida tok kuchining eritma konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigi.

fonning va uchinchi komponentlar deb ataluvchi komponentlarning ta'siri avtomatik hisobga olinadi. Bu esa undan murakkab aralashmalarni tahlil qilishda foydalanish imkonini beradi.

Agar tekshiriluvchi eritmada simob katodda qaytariladigan bir necha modda ishtirok etsa, polyarogrammada, yuqorida aytib o'tilganidek, bir necha to'lqin hosil bo'ladi. Bunda yarim to'lqin potensialining qiymati bo'yicha har qaysi komponentning sifat tarkibi, diffuzion tok kuchi bo'yicha esa konsentratsiyasi aniqlanadi. Masalan, 24-rasmdagi polyarogramma uchta to'lqindan tashkil topgan va ularning har biri aralashma komponentlaridan birini tavsiflaydi: A komponentning yarim to'lqin potentsiali $E_{1/2(A)}$, diffuzion toki $i_{d(A)}$, ga teng, V komponentda yarim to'lqin potentsiali $E_{1/2(V)}$ ga va diffuzion tok $i_{d(V)}$ ga teng va h .

Bu usul amaliyotda, masalan, ruda tarkibidagi mis va ruxni bitta polyarogramma orqali aniqlashda muvaffaqiyat bilan qo'llaniladi.

Diffuzion tok i_d ning konsentratsiya S_m va boshqa kattaliklar bilan bog'liqligi Ilkovich tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$i_d = 605 Z D^{1/2} C_m \tau^{2/3} \tau^{1/6}$$

bunda, Z – ionning zaryadi, D – diffuziya koeffitsiyenti, m – kapillardan 1 sek da oqib chiquvchi simobning massasi, τ – tomchi hosil bo'lish vaqti (elektrod sifatida ishlash davri).

Ushbu tenglamaga kiruvchi kattaliklar orasida diffuziya koeffitsiyenti D ni tajribada aniqlash ancha qiyindir. Shuning uchun modda konsentratsiyasi bilan diffuzion tok kuchi orasidagi mutanosiblik koeffitsiyenti, odatda, standart eritmalar yordamida topiladi. Darhaqiqat, polyarografiyalash sharoiti o'zgarmas bo'lganida D , m va τ larning qiymatlari o'zgarmas bo'ladi va Ilkovich tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$i_d = K^* C_m$$

bunda

$$K = 607 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$$

Shu munosabat bilan polyarografiyaga doir ishlarda doimo kapillar xarakteristikasi deb ataladigan va $m^{2/3} \tau^{1/6}$ sifatida hisoblab topiladigan kattalik ko'rsatiladi. To'g'ri chiziqli bog'lanish miqdori $i = K^* S$ polyarografik tahlilning asosi hisoblanadi.

Elektroddagi jarayon tezligini diffuzion massa uzatish orqali nazorat qilishning o'ziga xos xususiyati elektrod muvozanatining saqlanib qolishidir, bunda zanjirdan tok o'tishiga qaramay elektrod potentsiali Nernst tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

bunda, F – Faradey doimiysi: 96500 kulon; D – elektrod faol moddaning diffuziyanlash koeffitsiyenti, sm^2/s ; C – potentsialni belgilovchi zarrachalarning sirdagi konsentratsiyasi.

Jarayon tezligi ortganida C kamayadi, natijada elektrod potentsiali Nernst tenglamasiga binoan siljiydi. Bundan konsentratsion qutblanish deyiluvchi atamaning ma'nosi yaqqol ko'rinadi.

Tegishli $Ox + n\bar{e} = \text{Red}$ reaksiyasi uchun elektrod potentsiali quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} ; \quad E = E^0_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

bunda [Ox], [Red] tegishli oksidlangan va qaytarilgan shakllarning konsentratsiyalari.

Har qanday turdagi polyarografda tahlilni voltamperometrik usulda o'tkazish quyidagi tartibda bajarilishi kerak:

1. Elektrodlar sistemasi tayyorlanadi: tegishli taqqoslash elektrodi tanlanadi, qattiq elektrod yuzasi tozalanadi yoki tomchi simob elektrodini tomish rejimi belgilanadi, buning uchun kapillar ustidagi simob ustunning balandligi rostlanadi.

2. Elektrolitik yacheykaga tekshiriluvchi eritma to'ldiriladi, unga ishchi mikroelektrod va taqqoslash elektrodi botiriladi.

3. Tekshiriladigan eritma azot yoki argon o'tkazish yo'li bilan xavfsizlantiriladi.

4. Qutblariga rioya qilgan holda elektrodlar polyarografning tegishli klemmalariga birlashtiriladi.

5. Polyarografni tokka ulab, asbob pasportida ko'rsatilganidek isitiladi.

6. Polyarografda zaruriy ish rejimi o'rnatiladi: qutblovchi kuchlanishni yuzaga keltiruvchi amplituda, boshlangich kuchlanish, qutblovchi kuchlanishning o'zgarish tezligi, sezgirlik va b. Parametrlar belgilanadi. Sezgirlik $E_{1,2}$ ga nisbatan 0,2 V ortiq, potensialda tanlanadi, polyarografik to'liq balandligi 25 sm bo'lishi kerak.

7. Sezgirlik va qutblanishning boshlangich potentsiali to'g'rilab olinadi va so'ngra volt-ampere egri chizig'i qayd etiladi. Polyarogrammadagi to'liqlar soni tekshiriluvchi eritmadagi polyarografik faol moddalarning taxmin etiluvchi sonidan kam bo'lmashligi kerak. Elektr-kimyoviy jarayonning ko'p bosqichli bo'lishi evaziga to'liqlar soni ko'proq bo'lishi ham mumkin. Polyarogramma bir necha bor takrorlab qayd etiladi.

8. Elektrolizyor polyarografdan ajratiladi. Polyarografda tumblerlarni o'chirish tartibiga rioya qilib, polyarograf o'chiriladi. Elektrolizyorni yuvib, ichiga distillangan suv solib qo'yiladi. Taqqoslash elektrodi KCl ning to'yingan eritmasiga botiriladi. Qattiq elektrod quritiladi. Elektrolizyordagi tomchi simob elektrodning tomishi to'xtatiladi.

Asboblardan foydalaniladigan boshqa usullarga nisbatan polyarografiya usulining qator afzalliklari bor. Undan fan va texnikaning turli sohalarida, anorganik va organik moddalarning holati, tabiati, xossalari va tarkibi haqida axborot olishning nihoyatda yaxshi natija beruvchi usuli sifatida keng foydalaniladi.

Voltamperometrik usullar metallarni, kation va anionlarni, organik birikmalarni hamda dori preparatlarni tahlil qilishda keng qo'llaniladi. Kation va anionlarni polyarografik analiz qilish uchun ular elektrodalarda oksidlanadigan va qaytariladigan bo'lishi kerak. Bunda fon elektrolitning xususiyati va uning elektrodalarda zaryadsizlanish potentsiali katta ahamiyatga ega. Ba'zi ionlarning yarim to'liqin potentsiallari, elektrod reaksiyalari va ularni aniqlash shartlari ilovada keltirilgan.

Ko'pchilik organik birikmalar polyarografik faol bo'lib, elektrodalarda oksidlanadi yoki qaytariladi va polyarograf yordamida ularni miqdoriy aniqlash mumkin.

Ko'pchilik organik birikmalarning polyarogrammalarida elektrodalardagi adsorbsion hodisalar tufayli adsorbsion cho'qqilar deb ataluvchi cho'qqilar hosil bo'ladi. Ular odatda, sirt faol moddalarning (jelatina) eritmalari vositasida yo'q qilinadi.

Polyarografiya elektrokimyoviy qaytarilishi yoki oksidlanishi mumkin bo'lgan dori preparatlarni tahlil qilishda ham keng qo'llanila boshladi. Masalan, polyarografiya usulida salisilat kislotasi ($E_{1/2} \approx -1,66$ B 0,1 n $(CH_3)_4N^+$, vitamin B₁ $E_{1/2} \approx -1,25$ B 0,1 n eritmalari va shunga o'xshash preparatlarni tahlil qilish mumkin.

Fon elektrolitlar yacheykaning yuqori elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydi. pH ni o'zgarimas holda tutib turish zarur bo'lganida fon elektrolit sifatida bufer eritmadan foydalanilsa bo'ladi. Eng ko'p ishlatiladigan fon elektrolitlar va bufer eritmalar jadvalda keltirilgan.

Har bir fon elektrolitning elektrodda zaryadsizlanish potentsiali bo'ladi va uning qiymati usulning imkoniyatlarini cheklaydi. Modda yarim to'liqinining potentsiali fon elektrolitning zaryadsizlanish potentsialidan kichik bo'lganidagina tahlilni o'tkazish mumkin.

Tahlilni bajarishda fon elektrolit tanlab, uning ma'lum hajmi yacheykaga solinadi, fon polyarogrammasi olinadi, so'ngra tekshiriluvchi eritmadan aniq hajm qo'shiladi va yana polyarogramma olinadi.

Yarim to'liqin potentsiali $E_{1/2}$ - 0,4 V dan ortiq bo'lgan moddalarni tahlil qilishda suvda erigan havo kislorodi xalaqit beradi, chunki u ikkita baland polyarografik to'liqin (- 0,2 -0,4 V oralig'ida va - 1,2 V da) hosil qiladi. Shu sababli eritmadan kislorodni azot puflash orqali yoki NaHSO_3 qo'shib yo'qotiladi. NaHSO_3 qo'shilganda u kislorodni bog'lab, o'zi Na_2SO_4 gacha oksidlanadi.

Polyarografiyaning afzalliklariga uning juda sezgirligi (10^{-5} - 10^{-6} mol/l gacha), yaxshi tanlovchanligi (moddalar aralashmasini analiz qilish munimkinligi), qayta tajribalarda o'xshash natijalar berishini (farqi 1-2%) kiritish mumkin. Polyarografik aniqlash mumkin bo'lgan moddalarning xillari juda ko'p bo'lib, o'nlab mingga yetadi.

Polyarografik tahlilni to'q rangli qoramtir suyuqliklarda, eritma-ning oz hajmlarida. eritma oqimida (avtomatlashtirish mumkinligi) o'tkazish mumkin. Tahlil natijalari o'ziyozar moslama tomonidan qayd qilinadi.

Polyarografiyadan kimyo, biologiya, tibbiyot, geologiya, metal-lurgiya, yarimo'tkazgichlar texnikasida, atrof-muhitni tekshirishda va boshqa sohalarda foydalaniladi. U moddalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish xususiyatlarini, ularning eritmada mavjud bo'lish shakllarini, ularning reaksiya davomida o'zgarish kinetikasi va mexanizmini tekshirishga imkon yaratadi.

Ko'pchilik analitik masalalarni hal etishda polyarografiya va volt-amperometriya usullari eng qulay yoki yagonadir. Bunday masalalar qatoriga, avvalo, organik birikmalarni tahlil qilishdagi miqdoriy aniqlashlar, ayniqsa, ularning asarini aniqlash kiradi. Bundan tashqari, bu usullar murakkab aralashmalarning biologik faol tarkibiy qismlari bilan ishlashga. ko'pchiligi polyarografik nafaol bo'lgan birga ekstraksiyalanuvchi moddalarning mo'l miqdori ishtirokida, shuning-dek, rangli va loyqa eritmalarda tahlil olib borishga imkon beradi.

1.9-§. Tahlilning potentsiometrik usuli

Bu tahlil usuli elektrokimyoviy tahlil usullarining asosiylaridan biridir. Bu usul eritmaga tushirilgan elektrodlar (galvanik elementlar) da yuzaga keladigan potentsiallar farqi-elekt r yurituvchi kuchni o'lchash bilan eritmada erigan modda miqdorini (konsentratsiyasini) aniqlashga asoslangan.

Ma'lumki, ko'pchilik texnologik jarayonlarda foydalaniladigan yoki hosil bo'ladigan eritmalardagi biror modda miqdorini aniqlash uchun shu modda tarkibidagi biror ion miqdori aniqlanadi. Aksariyat hollarda eritmadagi vodorod ionlari - H^+ miqdori, ba'zi hollarda Cl^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , NH_4^+ ... ionlarning miqdori aniqlanadi. Shu olingan natijalarga asosan ishlab chiqarish jarayonlari nazorat qilinadi yoki boshqariladi.

Potensiometrik usulning qisqacha nazariy asoslari. Eritmada erigan modda (ion, ionning aktivligi) miqdori (C_{ion}) bilan elektrodalarda yuzaga keladigan potensial o'rtasida o'zaro to'g'ri bog'lanish mavjud bo'lib, u Nernst formulasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{ion}$$

Bu yerda,

E – elektrodda yuzaga keladigan potensial, V yoki mV.

R – universal gaz doimiysi, 8,314 kJ mol/grad.

T – absolyut harorat, K.

F – Faradey soni, 96500 Kl.

n – ionning zaryadi yoki berilgan (qabul qilingan) elektronlar soni.

E^0 — miqdori aniqlanayotgan ionning standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali bo'lib, eritmada $S = 1 \text{ mol/l}$ bo'lganda elektrodda yuzaga keladigan potensial qiymati. Uning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi.

$\frac{2,3RT}{nF} = Q$ bilan belgilanadi. $n=1$, $t=25^\circ\text{C}$ bo'lganda 0,059 B, $n=2$, $t=25^\circ\text{C}$ bo'lganda esa 0,029 B

Ushbu formuladan ko'rinib turibdiki, elektrodalarda yuzaga keladigan potensial eritma bilan elektrodning sirt chegarasida elektron almashinuvigagina emas. balki eritmadagi potensial aniqlovchi ion konsentratsiyasining o'zgarishiga ham bog'liqdir. Shuning uchun potensiometrik usulda neytrallanish, oksidlanish-qaytarilish, cho'kma hosil bo'lish va kompleks hosil bo'lish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Nernst formulasiga ko'ra elektrodalarda yuzaga keladigan potensialning qiymati, potensial hosil qiluvchi ionning tabiatiga, haroratga, normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali $-E^0_{oksidlanish/qaytarilish}$ hamda ionning konsentratsiyasiga $-C_{ion}$ bog'liq.

Potensiometrik usulda qo'llaniladigan asosiy tushunchalar. *Elektrod* – eritma bilan o'zining sirt chegarasida elektronlar yoki ionlar almashinuvi natijasida potentsiallar farqi yuzaga keladigan eritma va unga tushirilgan metall plastinkadan iborat elektrokimyoviy sistemadir.

Eng oddiy elektrod – rux sulfat tuzi eritmasiga tushirilgan rux plastinkasidir. Bunda eritmaga tushirilgan rux plastinka «aktiv metall» bo'lgani uchun eriy boshlaydi, ya'ni oksidlanadi.

Natijada plastinka sirtida elektronlar qoladi, eritmaga esa rux ionlar Zn^{2+} o'tadi. Plastinka sirti manfiy zaryadlanadi, plastinkaning sirtiga tegib turgan eritma musbat zaryadlanadi, ya'ni eritma bilan plastinka (o'rtasida) sirt chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Qo'sh elektr qavatda potentsiallar farqi yuzaga keladi va bu *elektrod potentsiali* deb aytiladi.

Elektrodda yuzaga keladigan potentsial Nerst tenglamasi

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg C_{Zn^{2+}}$$

bilan ifodalanadi. Har bir elektrod uchun yuqoridagi singari elektrod potentsialini hisoblash formulalari mavjud.

Elektrodlar ularda boradigan elektrokimyoviy reaksiyaning mexanizmiga va ishlatish maqsadiga ko'ra bir necha turga bo'linadi.

Birinchi tur elektrodlar – elektrod potentsiali eritmadagi potentsial hosil qiluvchi ionning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan elektrodlar. Bu elektrodlar eritmada o'z ionlariga nisbatan qayta ishlaydigan, eritmaga tushirilgan metall plastinkalardir. Birinchi tur elektrodlarga misollar:

Kumush elektrodi $AgNO_3$ eritmasiga tushirilgan Ag plastinkasi ($Ag/AgNO_3$); Mis elektrodi $CuSO_4$ eritmasiga tushirilgan Cu plastinkasi ($Cu/CuSO_4$); vodorod elektrodi, xingidron elektrodi, shisha elektrodi va hokazolar. Bu elektrodlar ishlatilish maqsadiga ko'ra *indikator elektrodlar* deyiladi. Shu elektrodlardan ayrimlari bilan yaqindan tanishib chiqaylik.

Normal vodorod elektrodi. Normal vodorod elektrodi (NVE) - tarkibida vodorod ionlari bo'lgan eritma (H_2SO_4) ga tushirilgan sirtiga vodorod gazi singdirilgan platina (Pt) plastinkasidan iborat sistema.

Bu elektrod sirtida quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boradi:



Elektrodda yuzaga keladigan potensial quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$E = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_H}{p_{H_2}^{1/2}} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_H - \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}$$

bunda, p_{H_2} – vodorod gazining bosimi.

Vodorod elektrodning potentsiali shartli ravishda istalgan haroratda ham nolga teng deb olingan. Elektrod $p_{H_2} = 1$ atm vodorod bilan to'ldirilib, $a_H = 1$ bo'lgan kislotaga tushirilganda elektrodning potentsiali:

$$E_{NVE} = -0,059pH$$

ko'rinishiga keladi.

Demak, normal vodorod elektrodning potentsiali eritmaning pH-ga, ya'ni eritmaning kislotaliligiga to'g'ri proporsionaldir. Normal vodorod elektrod asosan metallarning standart oksidlanish-qaytarilish potentsialini o'lchashda foydalaniladi.

Vodorod elektrodning potentsiali quyidagi shartlarga rioya qilinganda doimiy bo'ladi:

- 1) juda toza vodorod va elektrolit qo'llanilganda;
- 2) elektrodni eritmaga muayyan chuqurlikkacha botirilganda;
- 3) elektrodga juda oz miqdorda tok berilganda.

Vodorod elektrodni nitrat, xlorat, permanganat, manganat, temir (III) singari oksidlovchilar va qaytaruvchilar bo'lgan. shuningdek to'yinmagan organik birikmalar, aminlar, nitrofenollar, alkaloidlar ishtirok etganda ishlatib bo'lmaydi.

Shisha (ionoselektiv membranali) elektrod. Shisha elektrod nazariyasini akademik B.P.Nikolskiy tomonidan ishlab chiqilgan. Shisha elektrodidagi shisha membrana vodorod ionining konsentratsiyasi har xil bo'lgan ikki eritmani bir-biridan ajratib turadi. Bu vaqtda elektrod sirtida potensial yuzaga keladi. Tekshirishlarning

ko'rsatilishiga ko'ra shisha to'rsimon kremniy-kislorod zanjirlaridan iborat bo'lib, oradagi bo'sh joylar ishqoriy metallarning kationlari bilan band.



Shishaning tuzilishi

Bo'sh joylardagi kationlar to'ring tuzilishini buzmasdan qayta ravishda almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Vodorod selektiv shisha elektrodning sharsimon qismiga kumush xloridli elektrod joylashtiriladi va u 0,1 m HCl (yoki boshqa elektrolit) bilan to'ldiriladi. Bu tekshiriladigan eritmaga tushiriladigan yarim elementni tashkil etadi. Shisha elektrod potentsiali shisha membrananing har ikkala tomonidagi eritmalar potentsiallarining ayirmasiga tengdir.

Odatda ichki eritmaning potentsiali doimiy bo'lganligi uchun bu ayirma elektrod tushirilgan eritmaning potentsialiga teng bo'ladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$E_{sh.c} = Const + 0,059 \lg a_H$$

$$E_{sh.c} = Const - 0,059 pH$$

Ushbu formulalardan ko'rinib turibdiki, shisha elektrodi H^+ - ionlariga nisbatan qayta ishlaydigan elektrod bo'lib, undan asosan eritmalarining pH ini o'lchashda, vodorod ionlarining miqdori – $[H^+]$ ni va shu kattaliklarga mos keladigan eritma potentsialini o'lchashda foydalaniladi.

Ikkinchi tur elektrodлари – elektrod potentsiali elektrodni hosil qiluvchi metall bilan kam eriydigan birikma hosil qiluvchi anionga nisbatan qaytar bo'lgan va potentsiali tashqi eritmadagi boshqa ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan elektrodlardir.

Bu tur elektrodlar amaliyotda asosan solishtirma elektrodlar sifatida ishlatiladi. Solishtirma (taqqoslash) elektrodlanga misollar: Kalomel elektrodi - KE, kumush xloridli elektrodi-KXE.

Kumush xloridli elektrod. Kumush xloridli elektrod – KCl ning to'yingan eritmasiga tushirilgan va sirti kam eriydigan AgCl moddasi bilan qoplangan kumush simdir. Uning formulasi: Ag/AgCl, Cl⁻.

KXE ning potentsiali a_{Ag^+} ga bog'liq bo'lib, elektrod ichki eritmasidagi Cl⁻ ionlariga nisbatan qaytar elektroddir. Buning sababini KXE potentsiali – E_{KXE} ni hisoblash formulasini keltirib chiqarish bilan tushuntirish mumkin.

$$\text{Umuman, KXE uchun: } E_{KXE} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+}.$$

Lekin ichki eritmada Ag⁺ ionlari yo'q. Bu ion elektrod sirtidagi AgCl ning dissotsilanishi tufayli hosil bo'ladi

$$\text{Shunga asosan: } EK_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Bu ifodadan elektro-kimyoviy jarayonda qatnashadigan kumush ionning aktiv konsentratsiyasi:

$a_{Ag^+} = \frac{EK_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$ ga tengligini e'tiborga olsak, E_{KXE} quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$E_{KXE} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg \frac{EK_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg EK_{AgCl} - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

Bu formuladagi $E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg EK_{AgCl} = E_{Ag^+/AgCl}^0$ ga teng bo'lib, 20°C da uning qiymati +0,2220 v ga teng. Bu qiymatni yuqoridagi formulaga qo'yilsa: $E = 0,2220 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$ bo'ladi.

Bu formula KXE ning potentsialini hisoblash formulasi deyiladi.

Yuqorida aytilganidek, bu elektrodning potentsiali a_{Cl^-} ga bog'liq. Agar ichki eritma sifatida 0,1 n KCl (HCl) eritmasidan foydalanilsa, $E_{KXE} = +0,2900$ v; agar 1n KCl (HCl) eritmasi bo'lsa, $E_{KXE} = +0,2370$ v bo'ladi.

Uchinchi tur elektrodleri. Bir xil anionga ega bo'lgan ikki kationdan biriga nisbatan qaytar elektrodlardir. Bunga simobning simob va kalsiy oksalatidagi elektrodini misol qilib keltirish mumkin. Uning potentsiali ikkinchi metall ionining aktivligi bilan belgilanadi.

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}$$

Uchinchi tur elektrodning qaytarlik darajasi yuqori va ular elektrod metaliga nisbatan begona bo'lgan kationlarni aniqlash uchun indikator elektrod sifatida ishlatiladi.

Elektrodlar ishlatilishiga ko'ra ikki xil bo'ladi:

Indikator elektrodlar – tekshiriladigan eritmadagi ionning elektrod aktivligiga qarab potensialini o'zgartiradigan elektrodlardir. Indikator elektrodleri elektrod-eritma sirti chegarasida boradigan elektro-kimyoviy jarayonning mexanizmiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

1) oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodlar; bunday elektrodlarda elektronlar almashinishi kuzatiladi;

2) birinchi, ikkinchi tur metall va metallmas elektrodlar; bunday elektrodlarda elektron-ion almashinishi kuzatiladi;

3) ionselektiv membranali elektrodlar, bunday elektrodlarda ion almashinishi sodir bo'ladi.

Elektrodlar agregat holatlariga ko'ra qattiq (platina, kumush, grafit va boshqalar), suyuq (simob) va gaz (vodorod, xlor) elektrod-larga bo'linadi. Bundan tashqari, elektrodlar aktiv (kumush, mis va boshqalar) va befarq (platina, oltin, grafit va boshqalar) elektrod-larga bo'linadi.

Solishtirma elektrodlar – sifatida elektrod potensialini o'lchash uchun mo'ljallangan qaytar (normal vodorod to'yingan kalomel, kumush xloridli, talliy xloridli va boshqa) elektrodlar (etalon sifatida) ishlatiladi.

Solishtirma elektrodlar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. potensial belgilovchi elektrodning ichki reaksiyasi termo-dinamik qaytar bo'lishi kerak;

2. elektrod kam kutblanuvchan bo'lishi, ya'ni undan tok o'tganda o'z potensialini nihoyatda kam o'zgartirishi kerak;

3. elektrod uzoq vaqt saqlanganda va turli xil sharoitlarda ham o'z potensialini o'zgartirmasligi shart.

Potensiometrik tahlil usuli to'g'ri potensiometriya va potensio-metrik titrlashga bo'linadi.

To'g'ri potensiometrik usuli yordamida ionlarning aktivligini (pH, pNO₃ va pK), dissotsiatsiya konstantasi, muvozanat konstantasi, kompleks birikmalarning barqarorlik konstantasi, yomon eriydigan

moddalarning eruvchanlik ko'paytmasi kabi fizik-kimyoviy kattaliklarning qiymatlari o'lchanadi.

Bu usul ionlarning aktivligini to'g'ridan-to'g'ri aniqlashga imkon beradigan yagona usul hisoblanadi. Bu usul quyidagi turlarga bo'linadi:

pH-metrik – eritmalarning pH qiymatlari, kislota va asoslarning (protolitlarning) kislotali-asosli konstantalari, protolitik xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalarning barqarorlik konstantalari va shu kabilarni aniqlashga imkon beradi.

Ionometrik – pH metriyaning rivojlanishi natijasida mustaqil usul bo'lib ajralgan zamonaviy usullardan biri. Bu usulda indikator elektrodi sifatida turli xil ionoselektiv elektrodlar qo'llaniladi.

Redoksmetrik – oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari va redoks juftlarning potentsiallarini o'lchashga asoslangan usul bo'lib, uning yordamida redoks juftlarning standart va real potentsiallari, ular asosida esa turli xil konstantalar hamda kinetik kattaliklar aniqlanadi.

Potensiometrik titrlash – aniqlanayotgan modda miqdoriga ekvivalent miqdorda aniqlovchi modda (standart) eritmasidan qo'shilganda elektrodlar sistemasida yuzaga keladigan, potentsiallar ayirmasining keskin o'zgarishiga asoslangan miqdoriy tahlil usulidir. Ekvivalent nuqta yaqinida elektrokimyoviy reaksiyalarning biri ikkinchisi bilan almashinadi.

Potensialning keskin o'zgarishiga potensial sakrash yoki titrlashning oxirgi nuqtasi (t.o.n) deyiladi. Potensial sakrashga quyidagi omillar ta'sir qiladi:

- a) erituvchi va elektrolit foni tabiati (α , K_{diss});
- b) elektrolitning konsentratsiyasi;
- d) elektrod materiali va sirt yuzasi;
- e) harorat.

Potensiometriyada titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun quyidagi usullardan foydalaniladi:

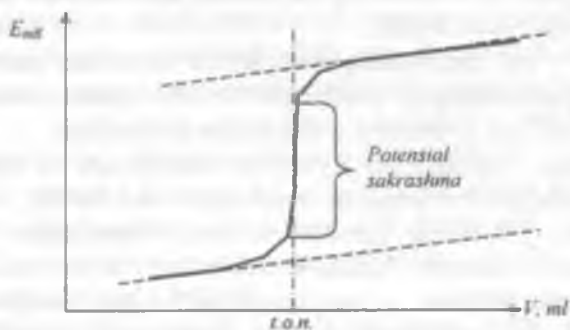
- 1) hisoblash usullari;
- 2) rasm usullari.

1. Hisoblash usullarida titrlanadigan modda eritmasiga titrantning eritmasidan teng (1ml.dan) miqdorda qo'shib har bir qo'shilgan hajm, unga to'g'ri keladigan potentsialning qiymati va har ikki yaqin nuqta orasidagi potentsiallar farqi ham qayd qilinadi.

ΔE eng katta bo'lgan soha ekvivalentlik nuqta joylashgan soha hisoblanadi.

2. Rasm usullar. Titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlashning rasm usullari integral (to'liq), differensial (farqli), ikkinchi tartibli hosila va boshqa usullarga bo'linadi.

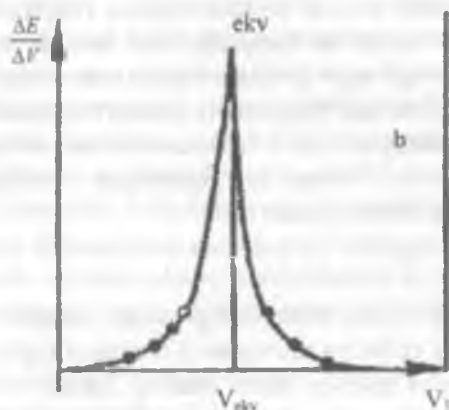
a) Integral usulida EYuK ning titrant hajmi (V) ga bog'liqligi rasmi chiziladi.



26-rasm. Potensiometrik titrlashning integral egri chizig'i.

Bu rasm asosida ekvivalent nuqta va titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun urinmalar o'tkaziladi. O'tkazilgan urinmalar kesishish nuqtalarining abssissalar o'qiga perpendikular bo'lgan balandligi topiladi. Bu balandlik teng ikki qismga bo'linadi va kesishgan nuqtadan titrlash egri chizig'i bilan kesishguncha ordinatalar o'qiga parallel o'tkaziladi. Shu parallelning titrlash egri chizig'i bilan kesishish nuqtasidan esa abssissalar o'qiga perpendikular tushiriladi. Ushbu perpendikularning abssissalar o'qi bilan kesishish nuqtasi $t.o.n$ siga to'g'ri keladi (26-rasm).

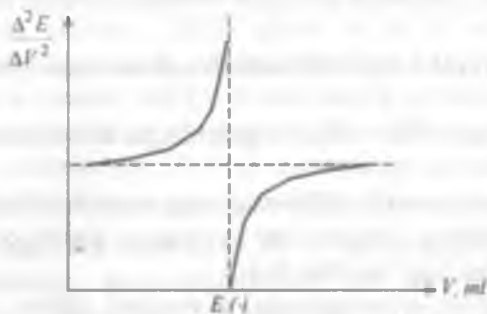
b) Differensial usul $t.o.n$ sini topishning ancha oson va aniq usulidir; bunda $\Delta E/\Delta V$ nisbatning qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi ko'rinishi chiziladi. Cho'qqisimon egri chiziq cho'qqisidan abssissalar o'qiga tushirilgan perpendikular, titrlashning ekvivalent nuqtasiga ($t.o.n$ siga) to'g'ri kelgan hajmini ko'rsatadi (27-rasm).



27-rasm. Potensiometrik titrlashning differensial egri chizig'i.

Differensial usulda t.o.n sini topishning aniqligini oshirish uchun ikkinchi tartibli hosila olish usulidan foydalaniladi.

d) Ikkinchi tartibli hosila olish usulida $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ ning qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi ko'rinishi chiziladi.



28-rasm. Potensiometrik titrlashning ikkinchi darajasining titrlash egri chizig'i.

Rasmdan ko'rinayaptiki, egri chiziqlar abssissa o'qining har ikkala tomonida joylashgan (28-rasm). Egri chiziqlarning uchlarini tutashtirganda abssissa o'qi bilan chiziqning kesishish nuqtasi t.o.n siga to'g'ri keladi.

Potensiometrik titrlash kislota - asosli (neytrallash), oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish va kompleks hosil bo'lish reaksiyalari asosida, shunday xossalarga ega bo'lgan moddalarni aniqlash va tekshirish uchun keng qo'llaniladi. Natijada, moddalarning konsentratsiyasining emas, balki ularning turli xil konstantalarini ham aniqlash mumkin.

Potensiometrik titrlashda boradigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

a) reaksiya tegishli yo'nalishda stexiometrik nisbatda oxirigacha borishi;

b) kimyoviy reaksiyaning tezligi yetarli darajada katta bo'lishi;

d) kimyoviy reaksiya muvozanati tez qaror topishi;

e) qo'shimcha reaksiyalar bo'lmazligi kerak.

Potensiometrik va boshqa asboblarda yordamida titrlash usullarining, vizual (ko'z bilan kuzatiladigan) usullarga ko'ra bir qator afzalliklari mavjud. Ular quyidagilardan iborat:

a) titrlashda subyektiv xatolarga yo'l qo'yilmaydi;

b) aniqlashning sezuvchanligi ancha yuqori bo'ladi;

d) loyqa va rangli eritmalarini titrlash mumkin;

e) bir vaqtning o'zida aralashmadagi bir necha komponentni tabaqalab (ketma-ket) titrlash mumkin;

f) titrlash jarayonini osongina avtomatlashtirish mumkin.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Eritmada elektrolitlarning ionlarga, dissotsialanish sabablarini tushuntiring.

2. Konduktometrik tahlil usulining mohiyatini tushuntiring.

3. Solishtirma, molyar va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar orasida qanday bog'lanishlar bor.

4. Elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qanday fizik ma'noga ega?

5. Nima uchun elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashda doimiy tok emas, balki o'zgaruvchan tok ishlatiladi?

6. Eritma elektr o'tkazuvchanligini o'lchashda yacheyka doimiyligiga ta'sir qiluvchi omillarni ko'rsating.

7. Erituvchi sifatida suv o'rniga aseton ishlatilsa, kuchsiz elektrolitning dissotsialanish konstantasining qiymati o'zgaradimi? Nima uchun?

8. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kuchli va kuchsiz elektrolitlar konsentratsiyasi bilan qanday bog'liqlikda bo'ladi?

9. Bevosita va bilvosita konduktometriya usullari orasida qanday farq bor? Qaysi usul ko'proq tanlash xususiyatga ega? Nima uchun?

10. Ekvivalent nuqta yaqinidagi qanday o'zgarish konduktometrik titrlashni tugatishga sabab bo'ladi?

11. Yuqori chastotali titrlashda yacheykalarining qanday turlari ishlatiladi?

12. Murakkab aralashmalarni konduktometrik titrlash qanday bajariladi? Titrlashdagi egri chiziqlarning ko'rinishiga misollar keltiring.

13. Konduktometrik titrlash egri chizig'i silliq bo'lsa, ekvivalent nuqta qanday aniqlanadi?

14. 0,1 n $NaCl$ eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $79,2 \text{ sm}^2/\text{Om}$. Eritmaning qarshiligi 5 Om bo'lishi uchun sirt yuzasi 5 sm^2 ga teng bo'lgan parallel elektrodlar orasidagi masofa qanchaga teng bo'lishi kerak?

15. Cheksiz suyultirilgan KCl eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $130,1 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 / \text{g-ekv}$. Cl^- ionlarining tashish soni 0,504 ga teng. Eritmadagi K^+ va Cl^- ionlarining harakatchanligini hisoblang.

16. 18°C da zichligi $1,0255 \text{ g/sm}^3$ 4 % li sulfat kislota eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,1675 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ teng. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

17. Dissotsiatsiylanish konstantasi $1,76 \cdot 10^{-5}$ teng bo'lgan 0,1 n sirka kislota eritmasidagi $[H^+]$ va eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang ($K_{CH_3COOH} = 390,7$).

18. Dissotsilanish konstantasi $1,79 \cdot 10^{-5}$ va darajasi 0,01 bo'lgan NH_4OH eritmasining konsentratsiyasini va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. To'yingan $AgBr$ eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,57 \cdot 10^{-7} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Chegara ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $121,9 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ $AgBr$ ning eruvchanligini hisoblang.

19. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $109,9 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ bo'lgan 0,050 n KNO_3 eritmasiga tushirilgan elektrodlar orasidagi masofa 2 m, elektrodning sirt yuzasi 5 sm^2 teng. Shu eritmaning elektr o'tkazuvchanligi nimaga teng?

20. Yacheyka doimiyligi $0,5 \text{ sm}^{-1}$ bo'lganda $0,0100 \text{ n KNO}_3$ eritmasining qarshiligi 423 Om . eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

21. Harorat 298 K $0,10 \text{ n NH}_4\text{OH}$ eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,037 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Shu eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va pHni hisoblang.

22. 18°C da ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi, $94,3 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ ga teng 1 n AgNO_3 eritmasi bo'lgan yacheykadagi elektrodning sirt yuzasi 25 sm^2 va ular orasidagi masofa $5,5 \text{ sm}$ ga teng bo'lsa, eritmaning elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

II bob. TAHLILNING OPTIK USULLARI

2.1-§. Yorug'likning yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini ifodalash usullari

Optik spektrlar deganda infraqizil, ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlardan foydalanib hosil qilinadigan spektrlarga aytiladi. Optik spektrlar uchun yorug'lik yutilishining umumiy qonuniyatlari mavjud bo'lib, bu qonuniyatlar o'rganilayotgan yoki tekshirilayotgan modda va yutilayotgan nurning miqdori bilan bog'liq. Bu bog'liqlik Lambert-Buger-Ber qonuni orqali ifodalanadi. Tekshirilayotgan neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalar eritmasi orqali o'tgan nur jadallikligi eritma qavati qalinligi bilan uning konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir.



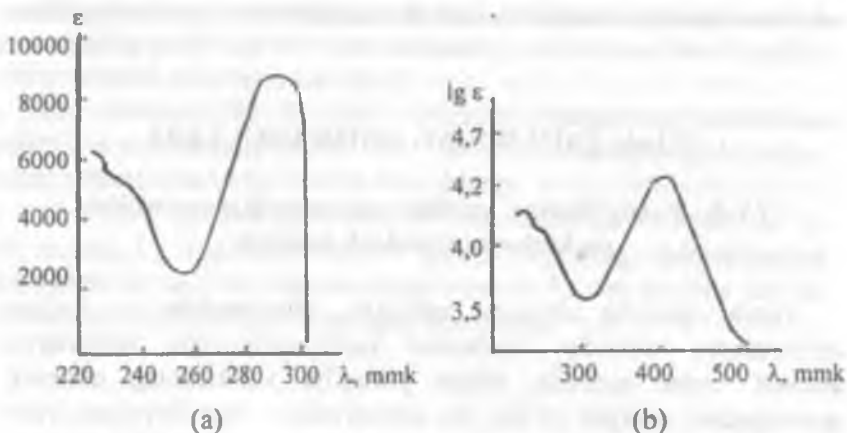
Bu yerda, I_0 – eritmaga tushayotgan nur jadalligi, I – chiqayotgan nur jadalligi, l – eritma qavatining qalinligi, R – yutilish koeffitsiyenti, S – eritmaning konsentratsiyasi, L – natural logarifm asosi.

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \quad (4)$$

Nurning jadalligi, ya'ni nurning jadalligi yoki tezligi deganda amplitudasi yoki tebranish kengligi tushuniladi. Quyidagi formuladan foydalaniladi (29-rasm).

$$\lg \frac{I_0}{I} = D$$

optik zichlik deyiladi.



29-rasm. Kofein (a) va xinolin(b)ning UB - spektrlari.

Nurning yutilish spektrlarini grafik usulda ifodalash uchun yutilish koeffitsiyentining to'liq uzunlikka bog'liqligi asos qilib olinadi yoki ikkita o'zgaruvchan kattaliklar – jadallik, ya'ni jadalligi va to'liq uzunligi omillari koordinatlar o'qiga qo'yilib, spektr hosil qilinadi. Ko'pincha, absissa o'qiga to'liq uzunligi, ordinata o'qiga esa jadallik joylashtiriladi. Xullas, moddaning spektri deganda, muayyan chastotada yoki to'liq uzunlikda elektromagnit to'liqning qancha qismi yutilishi (yoki chiqarilishi) ko'rsatuvchi grafik tushuniladi. Agar (2) formulada konsentratsiya mol/litr, eritma qavatining qalinligi sm da olinsa, ϵ -yutilishning molyar koeffitsiyenti yoki ekstinksiya deyiladi.

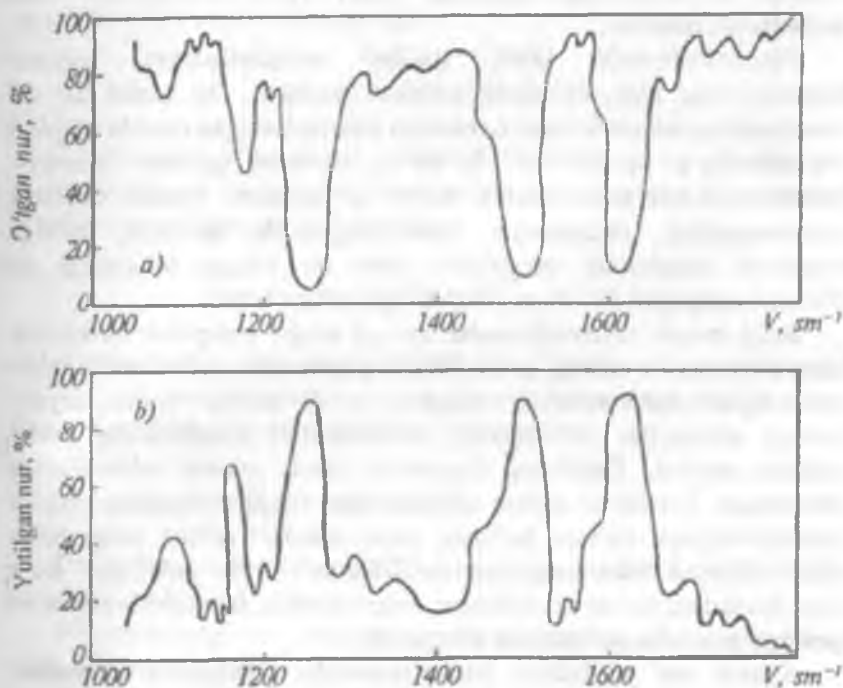
$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{yoki} \quad \epsilon = \frac{D}{c \cdot l} \quad (5)$$

bu yerda, ϵ – ekstinsiya.

Ultrabinafsha (UB)-spektroskopiyada odatda ordinata o'qiga ϵ yoki LgA absissa o'qiga esa millimikron (mmk) yoki angstrom (Å) da ifodalangan to'liq uzunligi quyiladi. (29-rasm). IQ-spektroskopiyada esa ordinata o'qiga quyidagi kattaliklardan biri joylashtiriladi.

I/I_0 – o'tgan (yoki yutilmagan) nur miqdori, $(I/I_0) \cdot 100$ yutilmagan» nur foizi, $(I_0 - I)/I_0$ yutilgan nur miqdori, $(I_0 - I)/I_0 \cdot 100$ yutilish foizi, $D = Lg(I_0/I)$ – optik zichlik, $\epsilon = \frac{D}{c \cdot L}$ ekstinksiya yoki molyar yutilish

koeffitsiyenti (qavati qalinligi 1 sm bo'lgan 1 molyar eritmaning optik zichligi). To'liq soni esa absissa o'qiga quyiladi. To'liq soni – bu bir sm masofada joylashishi mumkin bo'lgan to'liqlar soni bo'lib, sm^{-1} da olingan to'liq uzunligining teskari qiymatidir. To'liq soni sm^{-1} kabi belgilanadi (teskari santimetr). Juda kamdan-kam hollarda absissa o'qiga mikronlarda ifodalangan to'liq uzunligi quyiladi.



**30- rasm. Neftdan olingan difenil efirining
IQ- spektri.**

30-rasmda IQ-spektrlarning ko'p qo'llaniladigan grafik ifodasi keltirilgan. Spektroskocho'qqi usullar neft va gaz mahsulotlaridan olingan murakkab organik moddalarni tuzilishini o'rganishda eng ko'p qo'llaniladigani IQ-spektroskopiya.

2.2- §. Optik tahlil usullari. Fotokolorimetrik tahlil usullari. Beger-Lambert-Ber qonuni

Fotokolorimetrik tahlil usulining mohiyati. Fotokolorimetrik usul bilan modda miqdorini ko'zga ko'rinadigan spektrlar sohasida (400-780 nm) aniqlash standart va aniqlanayotgan rangli eritma tomonidan nur yutilishini solishtirishga asoslangan. Buni barqaror rangli har xil organik va noorganik birikmalar hosil qilish mumkinligi bilan tushuntirish mumkin.

Fotokolorimetrik tahlil usulini aniqlaniladigan konsentratsiyalarning katta doirasida ishlatish mumkin. Bu usulni har xil murakkab texnik birikmalar tarkibidan aniqlaniladigan modda miqdori 1% dan ko'p va 10^{-5} - 10^{-4} % bo'lganda ham qo'llash mumkin. Fotokolorimetrik tahlil usulini ba'zi bir moddani ajratish usullari-xromatografiya, ekstraktsiya bilan birgalikda qo'llash, modda miqdorini aniqlashda sezgirlikni yana bir foizga oshirishga va o'lchash aniqligini 10^{-5} % ta yetkazishga imkon beradi.

Ko'p metall va metallmaslar har xil rangli kompleks birikmalar bilan o'zaro ta'sir etishga qodir. Shuning uchun fotokolorimetrik tahlil usulining aniqlash sohasini chegarasi yo'q: hozirgi vaqtda deyarli hamma elementlar va ularning birikmalarini aniqlashning oddiy usullari mavjud. Tahlilning fotometrik usuli asosan solishtirishga asoslangan. Tekshirish uchun tayyorlangan rangli eritmaning rangini konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan, ya'ni standart eritma rangi bilan solishtiriladi. Eritma rangining jadallikligini yoki jadalligini ko'z bilan kuzatiladi va har xil asboblari: kolorimetrlar, fotokolorimetrlar va spektrofotometrlar yordamida aniqlanadi.

Agarda nur yutilishini fotokolorimetrlar yordamida o'lchansa, bunday usulni *fotokolorimetrik* usul deyiladi.

Fotometrik tahlilda qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar, boradigan jarayonning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lmay, balki eritma tomonidan nur o'tishi, o'zgarishi yoki susayishiga bog'liqdir. Reaksiya tez, oxirigacha va takrorli sodir bo'lishi kerak. Bundan tashqari, hosil bo'layotgan tahlil qilinayotgan moddaning rangi vaqt davomida yorug'likka turg'un (barqaror) bo'lishi kerak.

Fotometrik tahlil usulida kompleks va ichki kompleks birikmalar olishda oksidlanish-qaytarilish va organik moddalarni sintez qilish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Nur yutilishinig asosiy qonuni. Modda tomonidan nur yutilayotganda, bizni yutilayotgan nurning sifatigina emas, balki uning miqdoriy xususiyatlari ham qiziqtiradi. Atom, ion yoki molekula nur kvantini yutishi natijasida yuqori energetik holatga o'tadi.

Agar J_0 jadallilikka ega bo'lgan monoxromatik nur oqimi biror eritmaning bir xil qavatiga tushayotgan bo'lsa, unda uning bir qismi qaytadi (jadallikligi J_r), bir qismi (J_a) yutiladi, bir qismi (J_t) esa qavatdan o'tib ketadi, shunday qilib:

$$J_0 = J_r + J_a + J_t \quad (6)$$

Oddiy ko'z bilan kuzatiladigan kolorimetriya va fotokolorimetriyada bir xil idishdagi eritmalar solishtirilgani uchun J_r miqdorini hisobga olmasa ham bo'ladi. Unda

$$J_0 = J_a + J_t \quad (7)$$

Shunday qilib, nur oqimi eritmadan o'tganda o'z jadalligining ma'lum qismini yo'qotadi. J_0 va J_t nur o'rtasidagi bog'lanishni *Buger-Lamberg qonuni* orqali ifodalash mumkin:

$$J_t = J_0 \cdot L^A \quad (8)$$

Bu yerda, J - natural logarifm asosi; A - yutilish ko'effitsiyenti; l - yutilish qavatining qalinligi.

Eritmada rangli molekularlar qancha ko'p bo'lsa, J_0 ning qiymati shuncha katta bo'ladi.

Eritmadan o'tayotgan nur o'rtasining kamayishini o'tkazuvchanlik ko'effitsiyenti (yoki o'zgaruvchanlik) deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (9)$$

T ning teskari ishora bilan olingan logarifmini optik zichlik deyiladi va D bilan belgilanadi:

$$\lg T = -\lg \frac{J_a}{J_t} = D \quad (10)$$

Nur yutilayotgan eritma va uning optik zichligi o'rtasidagi bog'lanishni *Ber* (1852-yili) o'zining qonuni bilan quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

$$\lg \frac{J_a}{J_t} = K_1 C \quad (11)$$

bu yerda, K_1 – proporsionallik koeffitsiyenti; C – erigan modda konsentratsiyasi.

Ber qonuniga asosan, bup xil qalinlik qavatidagi eritmaning optik zichligi erigan modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir.

Buger-Lamberg-Ber ning umumiy qonuni, nur yutilishining asosiy qonuni bo'lib, quyidagi formula orqali ifodalanadi:

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-KC} \quad (12)$$

bu yerda, K – nur yutilish koeffitsiyenti, u erigan moddaning tabiatiga va uning fizik holatiga bog'liq, bo'ladi.

Agarda konsentratsiya $S = 1 \text{ mol/l}$, $l = 1 \text{ sm}$, bo'lsa, unda K nur yutilish molyar koeffitsiyenti deyiladi va E bilan belgilanadi. (5) formulaning ko'rinishini

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-\epsilon C l} \quad (13)$$

deb yozish mumkin.

ϵ ning qiymatini oshishi bilan reaksiya uchun sezgirlik xarakteristikasidir. Nur yutilishining asosiy qonuniga rioya qilinganda eritmaning optik, zichligi nur yutilish molyar koeffitsiyentiga, nur yutayotgan modda konsentratsiyasiga va nur o'tayotgan eritma qavatining qalinligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Optik zichlikni konsentratsiyaga bog'liqligini grafik orqali ifodalansa, u to'g'ri chiziq, ko'rinishiga ega bo'ladi.

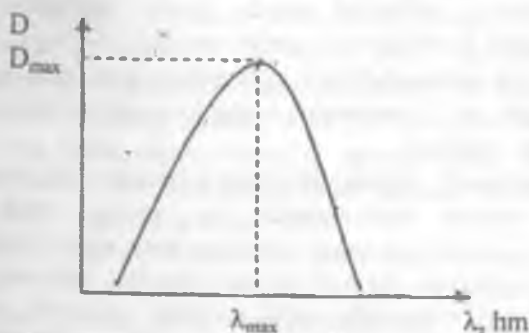
$$D = \epsilon C l \quad (14)$$



31-rasm. Optik zichlikni rangli eritma konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigi.

Nur yutilish spektrlari. Hamma rangli birikmalar yorug'lik nurini yutish xususiyatiga ega. Yorug'lik yutilish molyar koeffitsiyenti va eritmaning optik zichligi rangli eritmadan o'tayotgan yorug'lik to'lqin uzunligi uchun har xil qiymatga ega. Har xil birikmalarning rangli eritmalarini to'liq, tavsiflash uchun, ularning yutish spektrlaridan foydalaniladi (yorug'lik yutilish egri chiziqlari). Yutilish spektri bu aniqlanadigan modda yutayotgan yorug'likni to'lqin uzunligiga bog'liqligidir. Spektrlarning ma'lum bir sohasida yutilishning eng katta qiymati modda tabiatini tavsiflaydi.

Yutilishning eng katta qiymatidagi to'lqin uzunlikni λ_{max} deb belgilasak, shu to'lqin uzunlikdagi yutilish molyar koeffitsiyentini ϵ_{max} bo'ladi.



32-rasm. Optik zichlikni to'lqin uzunligiga bog'liqligi.

Koordinatalar $D=f(\lambda)$ yoki $\epsilon=f(\lambda)$ da yutilish spektrlarini chizish uchun har xil to'liq uzunlikda bir nechta eritmaning optik zichligi yoki yorug'lik yutilishining molyar koeffitsiyenti o'lchanadi va olingan ma'lumotlar asosida grafik chiziladi.

Eritmalarni ko'zga ko'rinadigan ($\lambda=400-760$ nm) va ultrabinafsha rangli ($\lambda=185-400$) spektrlar sohasida nur yutishi spektrofotometrlar yordamida optik zichlik o'lchanadi.

Rangli eritmalar konsentratsiyalarini aniqlash usullari. Fotokolorimetrik tahlillarda eritmadagi modda konsentratsiyasini asosan to'rt xil usul bilan aniqlash mumkin:

1. Tenglashtirish usuli. Bu usulda tekshirilayotgan eritmadan alikvod qism olib, undan rangli eritma tayyorlaymiz va uning optik zichligi (D) ni o'lchaymiz. So'ngra konsentratsiyasi aniq bo'lgan 4-5 xil standart rangli eritma tayyorlab, bir xil qalinlik qatlamida ularning optik zichligi (D) ni o'lchaymiz. Tekshirilayotgan (D) va standart eritmalar (D) optik zichliklarini solishtirish natijasida aniqlanadigan moddaning noma'lum konsentratsiyasini quyidagi formula yordamida hisoblaymiz:

$$Cx = C_{\text{std}} \cdot \frac{D}{D_{\text{std}}}$$

2. Jadvallangan grafik usuli. Bu usulda Ber qonuniga bo'y so'nadigan konsentratsiyada bir nechta standart rangli eritma tayyorlanadi va ularning optik zichligi o'lchanadi. Olingan ma'lumotlar asosida ordinata o'qiga optik zichlik, absissa o'qiga esa, eritma konsentratsiyasining qiymatini quyib, grafik chizamiz. Chizilgan grafikni (32-rasm) jadvallangan grafik deyiladi. So'ngra, tekshirilayotgan noma'lum konsentratsiyali eritmaning optik zichligini (D) ni o'lchab, chizilgan grafik yordamida uning konsentratsiyasi (S_x , mg/ml, mkg/ml) qiymati topiladi.

3. Qo'shish usuli. Tekshirilayotgan eritmadan alikvod qism olib, undan rangli eritma tayyorlanadi va uning optik zichligi D_x o'lchanadi. Tekshirilayotgan eritmadan yana alikvod qism olinadi va unga konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan standart eritmadan solinadi. Hosil bo'lgan rangli eritmaning optik zichligi (D_x+ct) o'lchanadi. Aniqlaniladigan moddaning noma'lum konsentratsiyasini quyidagi formuladan hisoblaniladi:

$$C_i = C_{im} \frac{D_i}{D_{(i+x)} - D_i}$$

4. Differensiyallash usuli. Usulning mohiyati shundan iboratki, unda aniqlanadigan va standart rangli eritmalarining optik zichligini toza erituvchiga nisbatan emas, balki aniqlanadigan elementli ma'lum konsentratsiyali rangli eritmaga nisbatan o'lchanadi. Bu usul katta konsentratsiyali moddalarni yuqori aniqlikda tahlil qilishda qo'llaniladi.

Eritma rangining jadallikligini yoki yorug'lik yutilishini miqdoriy baholash uchun har xil asboblarda qo'llaniladi:

1. *Fotoelektrik kolorimetrlar* – ФЕК-Н-52, 54, 57, ФЕК-56 М, ФЕК-60, bu asboblarda optik bo'lib, fotoelement yordamida polixromatik nurning yutilish darajasi o'lchanadi. Yuqorida ko'rsatilgan asboblarda ikkita fotoelementli, ikki nurli bir xil prinsipial sxemalidir. Asboblarda ikki nur oqimi jadallikligini o'zgaruvchan diafragma yordamida taqqoslashga asoslangan.

2. *Spektrofotometrlar* – СФ-4А, СФД-2, СФ-5, 8, 9, 10, 16, 26, bu fotometrlar monoxromatik nur yutilishini o'lchash uchun ishlatiladi. Nur manba sifatida 320-1100 nm to'lqin uzunlikda cho'g'lanuvchi lampada, 315-630 nm to'lqin uzunlikda simob kvarslari va 220-320 nm to'lqin uzunlikda vodorodli lampada ishlatiladi.

Fotoelementlar. Fotokolorimetrik va spektrofotometrik tahlil usullarida rangli eritmalarining nur yutish darajasini fotoelementlar yordamida aniqlaniladi. Fotometrlanadigan rangli eritmada o'tayotgan nur energiyasini fotoelement elektr energiyasiga aylantiradi. Optik asboblarda ikki xil fotoelementlar–yarimo'tkazgichli va vakuumli fotoelementlar qo'llaniladi. Tuzilishiga qarab fotoelementlar: ichki fotoeffektli, tashqi fotoeffektli va zanjir qatlamli bo'ladi.

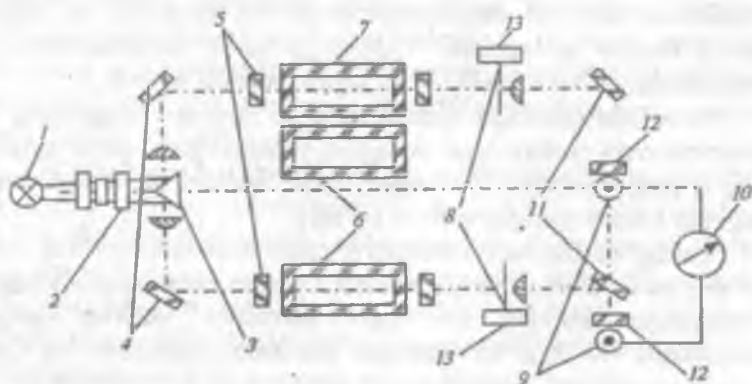
Fotoeffekt qonuniga asosan, hosil bo'layotgan fototokning kuchi fotoelementga tushayotgan yorug'lik jadallikligiga, ya'ni jadalligiga to'g'ri proporsionaldir. Fotoeffekt faqat ma'lum bir to'lqin uzunlikdagi nur bilan yoritilganda hosil bo'ladi.

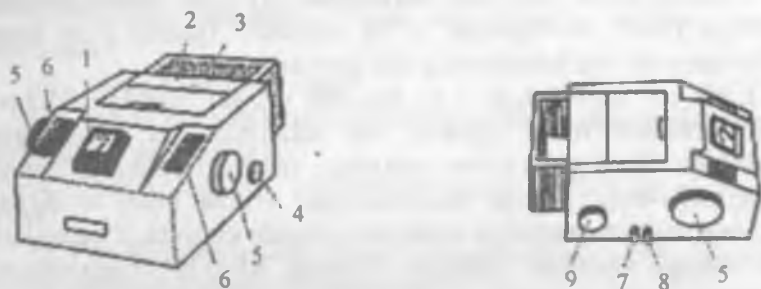
Yorug'lik filtrlari. Fotometrik tahlil usulida sezgirlikni oshirish va aniq natija olish uchun fotometrlanayotgan rangli eritma tomonidan yutilayotgan nurning eng katta qiymatini ishlatish maqsadga muvofiqdir. Ko'zga ko'rinadigan spektrlar sohasidan ma'lum bir to'lqin uzunlikdagi nurlarni ajratib olish uchun, nur yutuvchi eritmalar

oldiga, yorug'lik o'rtasini yo'liga nur yutgichlar, ya'ni nur filtrlari o'rnatiladi. Nur filtrlari sifatida rangli shishalar va plyonkalar rangli suyuqliklar va interferension nur filtrlari ishlatiladi.

Fotokolorimetriya. Fotokolorimerik aniqlash ishlarida fotoelementning nur sezuvchi sirti yoritilishi natijasida paydo bo'ladigan va zanjirdagi galvanometr yordami bilan yozib olinadigan fototok kuchiga qarab, rangli eritmadan o'tgan nur jadalligi haqida fikr yuritiladi. Aniqlash ishlari maxsus asboblarda fotokolorimetrlarda olib boriladi. Asosan eng ko'p tarqalgan fotokolorimetrlar ikki yelkali yoki differensial fotokolorimetrlardir.

Fotoelektrokolorimetrlarning ishlash sxemasi 33-rasmda keltirilgan. Nur manba- cho'g'lanuvchi lampa 1 dan nur o'rtasi uni ikki o'rtasiga bo'luvchi va yassi ko'zgular 4ga yo'naltiruvchi prizma Z ga tushadi. Ko'zgular nurni ikkita parallel oqimlar ko'rinishida qaytaradi. Nurning parallel oqimlari nur filtrlagich 5 dan o'tadi va eritma solingan kyuvetalarga tushadi. Kyuveta 6ga erituvchi, 7 chi kyuvetaga esa tekshiriladigan eritma solinadi. Nur kyuvetalardan o'tganda qisman yutiladi. Kyuvetalardan o'tgan nur oqimlari so'riluvchi diafragmalar 8 dan o'tib, ko'zgular 11 dan qaytadi va orqasida fotoelement 9 bo'lgan oq rangli shisha 12ga tushadi. Suriluvchi diafragmalar ularga birikkan hisob olinadigan 13 barabanlar sarflanganda tirqish kengligini o'zgartiradi va fotoelementga tushayotgan nur o'rtasining jadalligini o'zgartiradi. Fotoelementda kuchli nur o'rtasiga proporsional bo'lgan tok vujudga keladi. Ikkala fotoelement mikroampermetr 10 bilan ulangan.





33-rasm. FEK-56M fotoelektrokolorimetrining optik sxemasi va umumiy ko'rinishi.

(a)-oldindan ko'rinishi; (b) - yonidan ko'rinishi: 1 – mikroampermetr; 2 –yoritgich korpusi; 3- pardani yopuvchi band (tutkich); 4 - kyuveta almashtirgich; 5-hisob olinuvchi barabanlar; 6- hisob olinuvchi baraban shkalasi; 7 – nolga keltirish tutkichi; 8 -sezgirlikni sozlash tutqichi; 9 - nur filtrlagichlarni almashtirgich

Fotoelektrokolorimetrdan cho'g'lanuvchan lampa asbobning orqa qismida joylashgan. Yorug'lik nurini fotoelementga faqat aniqlash vaqtida tushishini ta'minlash uchun nur o'rtasini berkitadigan parda mavjud. Parda tutkich 3 yordamida ochiladi. Har xil rangdagi nur filtrlagichlar asbobning orqa tomoniga mahkamlangan diska o'rnatilgan nur filtrlagichlar tutkich 9 yordamida suriladi. Tutkichda nur filtrlagichlarning soni ko'rsatiladi. Tajribani boshlashdan oldin asbobga kyuvetalar to'plami (3 ta kyuveta) o'rnatiladi. Yorug'lik nuri eritma solingan kyuvetadan o'tib fotoelementga tushadi. Har bir fotoelementning yoritilganligi diafragma yordamida sozlanadi, diafragma tirqishining kengligi olinuvchi barabanlar (5) ga ikkita shkala (6) chizilgan. Qora shkala-yorug'lik o'tkazish shkalasi-yorug'lik o'tkazish koeffitsiyentini ko'rsatadi. Qizil shkala tekshiriladigan eritmaning optik zichligini ko'rsatadi.

FEK-56M asbobida cho'g'lanuvchi lampa RN-35 (8V,35Vt) va simob-kvarsli lampa DRK-120 ishlatiladi. Ular 315-630 nm diapazonda ishlash imkonini yaratadi.

FEK-56M asbobida aniqlash texnikasi. 1. Asbob ish boshlashdan 25-30 daqiqa oldin stabilizator orqali SS-98 holatga keltiriladi. Bu paytda parda 3 yopiq bo'lishi kerak.

2. Ikkala hisob olinuvchi barabanlar (6) qizil shkala bo'yicha nolga qo'yiladi, diafragmalar to'liq ochiladi. Tutqich 7 ni burab, milliampermetr strelkasini nolga olib kelinadi.

3. Bir xil uzunlikdagi 3 ta kyuveta olinadi: ulardan ikkitasini ishchi erituvchi bilan, bittasini esa tekshiriladigan eritma bilan to'ldiriladi. Chapdagi kyuveta tutkichga erituvchi solingan kyuveta, o'ngdagsiga-bitta o'ringa tekshiriladigan eritma bilan to'ldiriladi. Chapdagi kyuveta tutqichga erituvchi solingan kyuveta, o'ngdagsiga-bitta o'ringa erituvchi solingan kyuveta, ikkinchi o'ringa erituvchi solingan kyuveta quyiladi.

4. Parda ochiladi, bunda mikroampermetr strelkasi noldan chetlashadi, chapdagi hisob olinuvchi barabanni (6) ni o'zimizdan oldinga qarab burab mikroampermetr strelkasi nolga keltiriladi.

5. Parda berkitiladi.

6. Tutqich 4 burab, yorug'lik nuri yo'liga eritma solingan kyuvetani joylashtiriladi.

7. Parda ochiladi. Mikroampermetr strelkasi yana nol holatdan chetlashadi.

8. O'ng hisob olinuvchi barabanni o'zingizdan u tomonga burab, mikroampermetr strelkasi nolga keltiriladi.

9. Parda yopiladi. O'ngdagi hisob olinuvchi barabanning qizil shkalasi bo'yicha optik zichlik D ko'rsatmasi yozib olinadi.

10. Darajalovchi egri chiziqli ko'rsatgich yoki jadval bo'yicha aniqlanayotgan modda miqdori topiladi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Fizik-kimyoviy tahlilning asosiy tushunchalari nimalardan iborat?

2. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining nechta xili mavjud?

3. Fizik-kimyoviy tahlili qanday afzalliklarga ega?

4. Yorug'likning qanday yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini bilasiz?

5. Spektral va boshqa optik usullar haqida tushuncha bering?

6. Neft va gaz mahsulotlarini tahlil qilishda hozirgi vaqtda fizik-kimyoviy tahlil usullardan optik usullarini tavsiflang?

7. Jadallik deganda nimani tushunasiz?

8. Elektromagnit spektr nima?

9. Chiqarish spektrlari orqali moddalarni tuzilishi qanday aniqlanadi?

10. Yutilish spektrlari nima?

11. Fotokolorimetrik tahlil usulining mohiyati nimalardan iborat u qaysi sohalarda ishlatiladi?

12. Buger- Lamberg- Ber qonuni va uni qo'llash sharti nimadan iborat?

13. Fotokolorimetriyada rangli eritmalar olish uchun reaksiyalarning qanday turlaridan foydalaniladi?

14. Sinishning molyar koeffitsiyentini fizik ma'nosini tushuntiring?

15. Fotometriyada qanday eritmalar standart deyiladi?

16. Fotoelementning vazifasi nimadan iborat?

17. O'tkazish koeffitsiyenti va optik zichlik deb nimaga aytiladi?

18. Darajalangan grafikning mohiyati nimadan iborat?

19. Absorbsion tahlil usullari (kolorimetrik, fotokolorimetrik, spektrofotometrik) nimaga asoslangan?

20. Yutilish spektridagi maksimumning balandligi nima bilan tavsiflanadi?

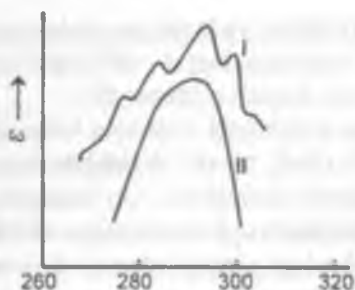
III bob. TAHLILNING SPEKTROSKOPIYA USULLARI

3.1-§. Ultrabinafsha spektroskopiya (UB). Neft mahsulotlaridan olingan ko'p atomli molekulalar spektrlari

Moddalarni optik spektrining qisqa to'liqinli ko'rinadigan qismiga yondash sohasini tekshirish bilan shug'ullanadigan spektroskopiya **ultrabinafsha spektroskopiya** deyiladi. Ultrabinafsha spektroskopiya elektronlarning bir energiya pog'onasidan boshqa energiya pog'onasiga o'tishiga asoslangan. Shuning uchun bu spektrni ko'p hollarda *elektron spektr* deb ham ataladi. Molekulaning har qanday elektron holati shu molekulaning aylanma va tebranma qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni yuqoriroq energetik pog'onaga o'tkazish uchun talab qilinadigan energiyadan kichik bo'lishi ma'lum. Shuning uchun ham molekulaga energiyasi ancha katta bo'lgan ultrabinafsha nurlar tushurilganda uning har uchchala (aylanma, tebranma, elektron) energiyasi o'zgaradi. U holda elektron ultrabinafsha (UB) spektrlar juda murakkab bo'lishi mumkin, chunki spektrda uch xil energiya o'zgarishlariga muvofiq keladigan chiziqlar kuzatiladi. Aylanma va tebranma spektrlar, ba'zan spektrning nozik strukturasi ham deyiladi. Nozik strukturalar UB-spektrlarni interpretatsiya (ya'ni izoh berish) qilishda juda qiyinlik tug'diradi. Buni bartaraf qilish uchun moddalar spektrlari eritmada olinadi. Erituvchi molekulalari erigan moddaning aylanma-tebranma harakatiga xalaqit bergani uchun spektr eritmada olinganda nozik strukturalar bo'lmaydi yoki juda kam kuzatiladi (34-rasm).

Ko'p moddalar ultrabinafsha nur qismidan 100 dan 400 nm gacha nurlanishiga, ba'zi birikmalar esa ko'rinadigan nur qismida 400 dan 800 nm gacha nurlanishiga ega bo'ladi.

Ultrabinafsha spektroskopiya neft va gazdan sintez qilingan organik birikmalarni, shuningdek, o'simlik va hayvonlar organizmidan ajratib olingan yangi tabiiy birikmalarning tuzilishini o'rganishda boshqa spektroskocho'qqi usullar kabi katta ahamiyatga ega.



34-rasm. Sirka aldegidining UB spektrlari (I) gaz fazada, (II) spirtida.

Har qanday moddaning ultrabinafsha spektrini olish mumkin. Buning uchun amalda moddalarni erituvchi sifatida 95 % li etil spirt, metil spirt, dietilefir, geksan va geptanlar ishlatiladi.

UB-spektroskopiya to'liq uzunligi 100-800 mmk bo'lgan nurlar ta'sirida valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o'tishida ular yutadigan nurning to'liq uzunligi va jadalligini o'lchashga asoslangan. Elektron spektriskopiya jami o'tishlar uchta katta guruhga ajratiladi.

Birinch, $N \rightarrow V$ o'tishlar: Bu o'tishlar ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$) larni o'z ichiga olib molekula hayajonlangan holatda qutblangan bo'ladi.

Elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti ortadi. Molekulaning qutblanganligi ortishi bilan bo'ladigan o'tishlar natijasida UB-spektrda kuzatiladigan maksimumlarning jadalligi yuqori bo'ladi. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar molekula optik spektrning uzoq ultrabinafsha sohasida yorituvchi, to'liq uzunligi 200 mmk va undan kichik bo'lgan nurlarni yutganda sodir bo'ladi. Hozirgi vaqtda ko'p ishlatiladigan spektrfotometrler 200 mmk dan yuqori to'liq uzunliklardagi yutishlarni qayd qila oladi. Undan kichik to'liq uzunliklar uchun maxsus murakkab spektrofotometrler talab qilinadi. Neft va gaz mahsulotlidan olinadigan qo'shbog' va getero atom tutmaydigan birikmalarda asosan σ -bog'lar bo'lgani uchun o'tishlar ham faqat $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipida bo'ladi. Boshqacha aytganda, ular yaqin ultrabinafsha va ko'rinadigan sohada nur yutmaydi. Shuning uchun bu birikmalardan UB-spektrlarni olishda erituvchi sifatida (geksan, siklogeksan va hokazo) foydalaniladi. Bog'lovchi π -molekular

orbitaldagi elektronlar yadrolarga σ -elektronlarga nisbatan kuchsiz tortilib turadi, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlari amalga oshirish uchun uncha katta energiya talab qilinmaydi.

Spektrda bu o'tishlarga muvofiq keladigan maksimumlar yuqori jadallikka ega bo'ladi. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar aksariyat hollarda qo'shbog' tutgan birikmalarda uchraydi. Qo'shbog'lar bir-biridan ikkita yo undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan hollarda yutilish maksimum (λ_{maks}) ning spektrdagi o'rni o'zgarmaydi, maksimum jadalligi (ϵ yoki lgf) esa qo'shbog'lar soniga proporsional ravishda ortadi. Masalan, etilen ($CH_2=CH_2$) uchun $\lambda_{maks}=185$ mmk. Geksadien 1,5 uchun ham yutilish maksimumi 185 mmk ga teng. Lekin etilenda $\epsilon = 1000$, geksadien -1,5 uchun esa - 20000).

Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan (oralatma bog'lanishli) birikmalarda esa additivlik kuzatilmaydi. Masalan, butadien-1,3 ($CH_2-CH=CH=CH_2$) da yutilish $\lambda_{maks} \approx 217$ mmk da sodir bo'lsa, geksatrien 1,3,5 ($CH_2 = CH-CH=CH-CH=CH_2$) uchun bu qiymat 258 mmk tashkil qiladi. Ko'rinib turibdiki, oralatma bog'lanishli birikmalarda qo'shbog'lar soni ortishi bilan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga muvofiq keladigan energiya kamayib boradi. Boshqacha aytganda, shu o'tishlarni vujudga keltiruvchi UB-nurlar spektrda to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi. Bu xil «batoxrom» siljish deyiladi. Agar yutilishi maksimumi to'liq uzunligi qisqa bo'lgan (yuqori chastotali) soha tomon siljisa gipsoxrom siljish bo'ladi. (Yutilish maksimumi jadalligining ortishi ginexrom, kamayishi esa ginoxrom effekt deb aytiladi. Batoxrom siljishda ginerxrom effekt kuzatiladi, ya'ni (ϵ) ortib boradi. Umumiy qo'shbog'ga $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bera oladigan istalgan bir xromaforga elektronodonor guruhlar (ayniqsa o'zida umumlashmagan juft tutuvchi) oralatma bog'lanish bilan bog'langan bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi. Bunday guruhlariga auksoxrom (NH_2 , NR_2 , OH , $C-X$, OR , SH , SR) lar misol bo'la oladi. Shunga o'xshash qo'shbog'dagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashtirilsa yoki sistemaga auksoxromlar kiritilsa, batoxrom siljish sodir bo'ladi. Bu to'yingan uglevodorodlar uchun ham o'rinlidir. Spektr qutbli erituvchilarda olinganda ham $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda batoxrom siljish kuzatiladi. Demak, molekulada oralatma bog'lashnishli qo'shbog' (yoki boshqa xromofor)lar sonini oshirib borish bilan shu molekulani ko'zga ko'rinadigan nurlar yutadigan qilish. ya'ni uni rangli holga o'tkazish

mumkin. chunki ko'zga ko'rinadigan soha (400-800 mmk) da nur yutadigan barcha moddalar ranglidir. Haqiqatan ham butadien-1,3 (qo'shbo'g'lar ikkita, $\lambda_{maks} \approx 127$ mmk) rangsiz bo'lgani holda pomidorda uchraydigan likopin pigmenti ($S_{40}N_{56}$ qo'shbo'g'lar o'n beshta, $\lambda_{maks} \approx 504$ mmk) qizil ranglidir.

Ikkinchidan, $N \rightarrow Q$ o'tishlar: $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasidandir. $n \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar uzoq yoki yaqin ultrabinafsha sohada, o'zida geteroatom tutuvchi to'yingan birikmalarda uchraydi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar esa to'liq uzunligi katta bo'lgan yaqin UB- va ko'zga ko'rinadigan sohaga muvofiq keladi. Ular umumlashmagan juft tutuvchi geteroatom qo'shbo'g' bilan bog'langan hollarda kuzatiladi. $C=O$, $C=S$, $-N=N-$ kabi xromoforlar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan yutilish maksimumlariga ega. Bundan tashqari, ana shu xromoforlarda $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ kabi o'tishlar kam uchraydi. $N \rightarrow Q$ o'tishlarning eng asosiysi va muhimi $n \rightarrow \pi^*$ dir. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar jadalligi kam ($\epsilon = 100$ dan kichik). Taqqoslash uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda ϵ 1000 dan katta bo'lishini eslatib o'tamiz. Molekulaga elektronodonor o'rinbosar kiritilsa va spektr qutbli erituvchilarda olinsa λ_{maks} qisqa to'liq uzunligi (yuqori chastota) tomon siljiydi (gipsoxrom siljish). $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda aksincha effekt kuzatilishini ko'rib o'tdik. Bundan $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlardan farq qilishda foydalaniladi. I-jadvalda eng muhim xromoforlarning yutilish maksimumlari keltirilgan.

Uchinchidan, $N \rightarrow R$ o'tishlar: Moddalar molekulasi yuqori energiya berilsa, elektron undan chiqib ketishi mumkin (fotoionlanish). Bu o'tish uzoq, ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektrda jadallik, ensiz maksimumlar muvofiq keladi. $N \rightarrow R$ o'tishlar atomar yoki Ridberg o'tishlari ham deyiladi.

I-jadval

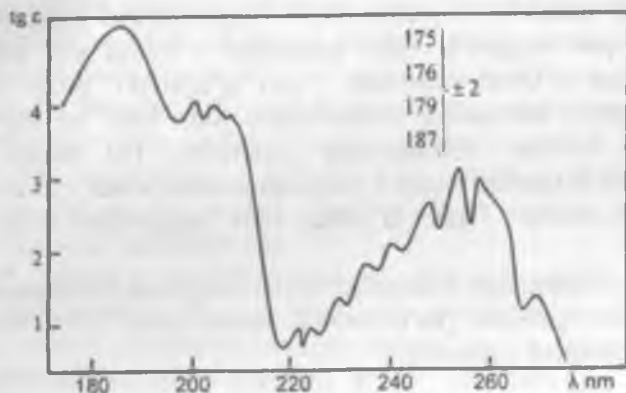
Xromofor	Bog'lanish	λ_{maks} , mmk	$lg \epsilon_{maks}$
- Cl	CH_3Cl	173	2,30
- Br	CH_3Br	204	2,30
	$H - C_3H - Br^a$	208	2,48
- I	CH_3I		

I-jadvalning davomi

-N	CH_3NH_2	259	3,56
	$(CH_3)_3N$	217	2,78
		227	2,45
-O-	SN_3ON	184	2,18
-S / \ C=C	$(CH_3)_2S$	210	3,01
	$(C_2H_5)_2S^a$	215	3,20
C=C	$RCH=CH_2$		4,1
	Sis - $RCH=CHR$		4,1
	Trans - $RCH=CHR$		4,1
	$R_2C=CH_2$		3,9
C≡C	Siklogeksan δ	183	3,88
	$RC\equiv CH^b$	187	2,65
	$RC\equiv CR^d$	191	2,93
C=C=C	$C_2H_5CH=C=CH_2$ CH_3CHO^e	225	2,70
C=O	$(CH_3)_2CO^a$	294	1,08
N=O	Tret - S_4N_9NO	279	1,14
N=O	$CH_3N=NCH_3$	265	1,30
	$CF_3N=NCF_3$	340	0,65
C=S	$CH_2(CH_2)_4C=S$	360	0,20
		504	~ 0,7
Aromatik birikmalar	C_6H_6	184, 204, 256	
	C_6H_5Cl	210, 265	
	$C_6H_5NO_2$	200, 300	

Neft mahsulotlaridan olingan organik moddalarni tuzilishini o'rganishda $N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$ o'tishlar ahamiyatlidir. $N \rightarrow V$ o'tishlar natijasida yuzaga keladigan maksimumlar K-chiziqli, benzol halqasi tutuvchi birikmalardagi xuddi shunday o'tishlardan hosil bo'ladigan e yutilish chiziqlari A yoki E chiziqlar deyiladi. K- chiziqlar ko'pincha $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli kuzatiladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli paydo

bo'ladigan yutilish maksimumlari esa R-chiziqlar deyiladi. Benzol uchta yutilish chizig'iga ega: $\lambda_{maks} = 180 \text{ mmk}$; $\epsilon = 50000$; 200 mmk , $\epsilon = 70000$; $230\text{--}260 \text{ mmk}$; $\epsilon = 200$ (35-rasm).



35-rasm Neftdan olingan benzolning geptandagi UB spektri.

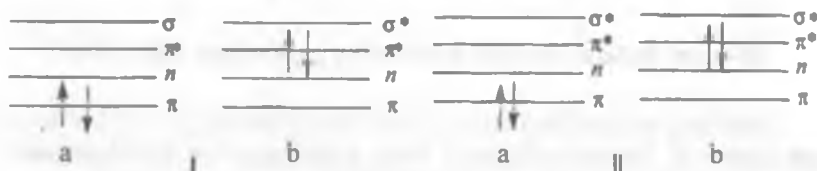
Odatdagi spektrofotometrlar bilan oxirgi chiziq (K va R) ni kuza-tish mumkin. Benzol halqasiga biror o'rinbosarning kiritilishi bato-xrom siljishga sabab bo'ladi. Ayniqsa, qo'shboq' yoki umum-lashmagan elektron juftlari mavjud bo'lgan o'rinbosarlar, shuningdek, NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ kabi elektronoakseptor guruhlar bu siljishni kuchaytiradi. Birinchi va ikkinchi guruh o'rinbosarlari ko'rsatadigan batoxrom ta'sir quyidagicha o'zgaradi. $-\text{CN} < -\text{SO}_2$ $\text{R} < -\text{COOH} < -\text{COCH}_3$ $< -\text{CHO} < -\text{NO}_2$ $< \text{Cl}$ $(\text{OH} < \text{SR} < \text{NR}_2)$ Agar I va II guruhga kiruvchi ikkita o'rinbosar benzol halqasida para-holatda bo'lsa, siljish katta bo'ladi. Masalan, anilin va nitrobenzol uchun λ_{maks} muvofiq ravishda 230 va 269 mmk ga teng. Bu qiymat paradinitrobenzol uchun 266 mmk ni tashkil qilgani holda, paranitroanilinda 281 mmk gacha ortadi. Metanitroanilin uchun esa $\lambda_{maks} = 280 \text{ mmk}$. Benzol hosilalaridagi batoxrom siljishdan halqadagi o'rinbosarlarining joylanishini aniqlashda foydalaniladi.

Karbonil guruh tutuvchi birikmalar (aldegid, keton, murakkab efirda jadallik K-chiziq $\pi \rightarrow \pi^*$ dan tashqari, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan kuchsiz chiziq (R) ham kuzatiladi. Umuman molekuladagi o'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrdagi chiziqlar ham shuncha ko'p

bo'ladi. Lekin kutilgan o'tishlarning hammasi ham amalga oshavermaydi. Buning bir nechta sababi bor.

– Birinchidan valent elektronlar yuqori energiyali molekulari orbitaga MO ga o'tganda ularning spinlari o'zgarmasligi yoki o'zgarishi mumkin (36-rasm). Spin o'zgarmasdan boradigan o'tish singlet, spin o'zgarishi bilan boradigan o'tishlar esa triplet yoki taqiqlangan o'tishlar deyiladi. Spin o'zgarishi bilan boradigan taqiqlangan o'tishlarning ehtimolligini juda kam va bunda hosil qiladigan yutilish chiziqlarining jadallikligi (E) kichik bo'ladi. Boshqacha aytganda, triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi, yutsa ham kam yutadi. Triplet o'tishlar spin taqiqlangan o'tishlar ham deyiladi.

–Ikkinchidan, agar elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriyasi o'zgarmasa) ham elektron energiya yutmaydi.



36-rasm. $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet (I) va triplet (II), ya'ni taqiqlangan o'tishlar.

Ikkinchi qoida bilan oralatma bog'lanishli birikmalar UB-spektrlarida yutilish chiziqlarining nima sababdan to'liq uzunligi katta bo'lgan sohada kuzatilishini osongina tushuntirish mumkin. Masalan, etilen uchun $\lambda_{maks} = 185$ mmk, ya'ni odatdagi spektrofotometrlar bilan etilen UB-spektrini olib bo'lmaydi. Butadienda esa $\lambda_{maks} = 217$ mmk kuzatiladi. Bu butadiendagi valent elektronlarning $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarini ta'minlash uchun etilenga nisbatan kamroq, energiya sarflanadi, ya'ni o'tish osonlik bilan yuz beradi. O'tishlarni osonlashtiruvchi omil butadiendagi mezomer strukturalar deb hisoblanadi. Mezomer strukturalar ($CH_2^+ \sim CH=CH - CH_2 - CH_2^- - CH=CH^+ - CH_2$) molekulaning dipol momentini oshirgani uchun o'tishlar yengil bo'ladi.

Yuqorida ko'rganimizdek, ikkita omil mumkin bo'lgan o'tishlar sonini ancha cheklaydi. Bu esa, o'z navbatida, spektrlarning oddiy

bo'lishini (unda chiziqlarning kamligini), ularni interpretatsiya qilish qulayligini ta'minlaydi. To'yingan birikmalarda radikal zanjirning ortishi tufayli vujudga keladigan batoxrom siljishni ham xuddi shunday tushuntirish mumkin. Zanjir uzayishi bilan $\sigma\text{-}\sigma$ oralatma bog'lanish effekti (giperkonyugatsiya) ortadi. Oqibatda neft va gaz mahsulotlaridan olingan to'yingan organik birikmalarda butadiendagiga o'xshab mezomer strukturalar hosil bo'ladi, ular esa o'tishlarni osonlashtiradi. Shunday qilib, taqiqlanmagan va taqiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin ekan. Taqiqlanmagan o'tishlarda yutilish chiziqlari juda jadallik, taqiqlangan o'tishlarda esa kuchli bo'ladi. $\pi\rightarrow\pi^*$ o'tishlar taqiqlangan deb qaraladi. Natijada ularga muvofiq, keladigan chiziqlar ham kam jadallikka ega.

$\pi\rightarrow\pi^*$ o'tishlar taqiqlanmagan va jadallikligi juda yuqori. Yutilish maksimumlari λ_{maks} ga juda ko'p omillar ta'sir qiladi. Bu omillarga erituvchi, molekula ichidagi vodorod bog'lar, stereo omillar va izomeriyalar kiradi. 2-jadvalda $\pi\rightarrow\pi^*$ o'tishlar (R) ga turli erituvchilarning ta'siri keltirilgan.

2- jadval

	Gep- tan	Xloro- form	Asetonitril	Etil spirt	Suv
Aseton	276,5	274,5	274	270	264,5
Nitrometan	275	274,5	273	272	268,5
Dietilnirozamin	358	—	—	350	338
Simmtriazin	272	—	268	267	260
Etilentritiokarbonat	467	457	453	451	424

UB-spektroskopiyadan turli maqsadlarda foydalanish mumkin. Shulardan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib, moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkin.

2. Molekula ichida vodorod bog'lanishlar bog' yoki yo'qligini aniqlashda UB-spektrlardan foydalaniladi. Agar vodorod bog'lar mavjud bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi.

3. Yangi modda 200-800 mmk sohada nur yutsa (tinik, bo'lmasa), demak, u alkan alkanol alifatik amin va efirlar sinfiga mansub bo'lmaydi. U holda yangi modda boshqa sinf birikmasi bo'ladi.

4. UB-spektroskopiyadan foydalanib, dalmashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.

5. Sis.-trans-izomerlarni farq qilishda UB-spektrlar yordam beradi. Trans-izomer odatda sis-izomerga nisbatan nurni ko'proq, yutadi hamda yutilish chizig'i to'liq uzunligi katta soha tomon siljigan. Shunday qilib, UB-spektroskopiya funksional guruhlarining o'zaro munosabatini, jumladan, $-C=C-C=C->C\equiv C-C\equiv C->C=C-O$, $C=C-Ar$ va boshqa oralatma bog'lanishlarini o'rganadi.

3.2-§ Infraqizil (IQ)-spektroskopiya tahlil usuli

Bu usul moddalarning kimyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funksional guruhlardan tashkil topganligini aniqlashga yordam beradi, bu usulda tahlil uchun juda oz miqdorda modda sarflanishi va tahlilning tez bajarilishi, yaqqolligi bilan boshqa usullardan afzal turadi.

Har qanday birikmaning o'ziga xos infraqizil spektri bo'lgani uchun bu spektr shu birikmaning pasporti ham deyiladi.

Har bir molekulada atomlar o'zaro kimyoviy bog'langan va doimiy tebranma harakatda bo'ladi. Masalan, modda x va u atomlardan tuzilgan bo'lsa, ularning tebranishi prujinasimon qisqarish yoki cho'zilish yo'nalishida bo'ladi. Bu atomlarning tebranishi matematik jihatdan Guk qonuniga asosan quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (15)$$

ν – to'liq son (ya'ni 1 sm uzunlikka to'g'ri keladigan to'liqlar soni);

C – yorug'lik tezligi;

f – bog'lanishlarning konstantasi (doimiysi);

μ – keltirilgan massa.

Keltirilgan massa quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y} \quad (16)$$

m_x va m_y – x va y atomlarning massasi.

Bunda $f = 4\pi^2 c^2 \mu v^{-2}$; agar barcha konstantalarning son qiymatlarini qo'ysak, $f = 0,06 \mu v^{-2}$ tenglamaga ega bo'lamiz. Misol tariqasida JCI birikmasi uchun f ni hisoblab chiqaylik. Tekshirish ko'rsatishicha JCI uchun $v = 318 \text{ sm}^{-1}$

μ ni $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ asosida topamiz:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \approx 30 \quad (17)$$

So'ngra $f = 0,06 \mu v^{-2}$ asosida f ni hisoblaymiz:

$$f = 0,06 \cdot 30 \cdot 384^{-2} = 2,4 \cdot 10^5 \frac{\text{din}}{\text{sm}}$$

Endi CO uchun f ni topaylik. CO uchun $v = 2170,2 \text{ sm}^{-1}$

$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6,86 \quad (18)$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170,2^{-2} = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{din}}{\text{sm}} \quad (19)$$

Binobarin, JCI bog'lanishi CO bog'lanishiga qaraganda taxminan o'ttiz marta bo'shdir.

Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda modda «*hayajonlangan*» holatga o'tishi ma'lum (chunki, molekulaning energiyasi ortadi) Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq, keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi. Aylanma energiya molekulaning aylanma harakatidan vujudga keladi. Tebranma energiya molekuladagi atomlarining bir-biriga nisbatan tebranishidan hosil bo'ladi. Shuni unutmaslik kerakki, molekula va undagi atomlarning aylanma-tebranma harakatlari odatdagi sharoitda ham mavjud bo'lib, bu aylanma-tebranma harakat odatiy holatdagi harakat, unga mos keladigan energiya normal aylanma va tebranma harakat deyiladi. Molekulaga nur energiyasi berilsa, uning aylanma va tebranma harakati ko'payadi, muvofiq ravishda energiyasi ham ortadi. Berilgan energiyaga hamda modda tabiatiga qarab aylanma va tebranma harakat kuchayish kamroq yoki ko'proq bo'lishi mumkin. Bunda molekula odatdagi tebranma (yoki aylanma) energiyasi holatdan «*hayajonlangan*» tebranma (yoki

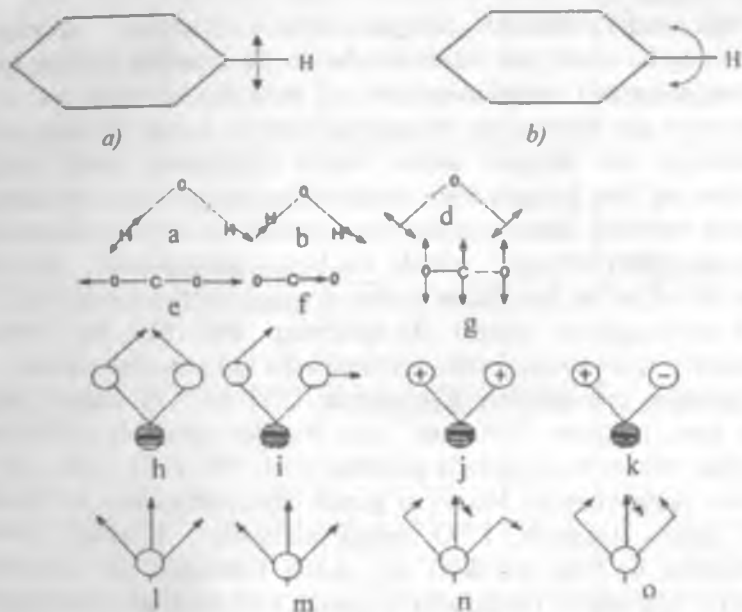
The diagram illustrates the energy levels in a p-n junction. On the left, the p-region is shown with its valence bands (E_v) and an acceptor level (E_A). On the right, the n-region is shown with its valence bands (E_v), a donor level (E_D), and a conduction band (E_c). The Fermi level (E_F) is indicated by a horizontal line. The diagram is labeled "Tetrauma pog'onalar" and "Aylama pog'onalar".

Molekulaning tebranishi ikkita katta guruhga ajratiladi:

1. Valent tebranishlar.

2. Deformatsion tebranishlar.

Agar molekula n -tasi atomdan tashkil topgan bo'lsa, u $3n-6$ ta asosiy tebranishga ega bo'ladi. Shundan $n-1$ tasi valent, ya'ni bog'lar o'qlari bo'ylab (bog'lar cho'zilib va qisqarib) bo'ladigan tebranishlardir. Ba'zan obertonlar hisobiga molekula tebranishlari $3n-6$ dan ko'p ham bo'lishi mumkin.



38-rasm. Suv (a - b) va karbonat angidrid (e - g) molekulari hamda CH_2 (K-H), CH_3 (O-C) asosiy tebranishlari, e-molekula dipol momenti o'zgarimasdan bo'ladigan tebranishlar; a, m, s va e-simmetrik tebranish; b, e va n, d - antisimmetrik tebranishlar; d, g, h, k - deformatsion tebranishlar.

Deformatsion tebranishlar valent burchaklar o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Ikki atomli molekulada faqat valent tebranishlarga mavjud bo'lishi o'zidan-o'zi tushunarli. Deformatsion tebranishlar bitta tekislikda yotmaydigan, yelpig'ichsimon, mayatniksimon, aylanma

hamda qaychisimon bo'ladi. Masalan, benzol molekulasida C—H bog'larning deformatsion tebranishlari yassi (a) va yassimas (b) bo'lishi mumkin; *a* da C—H bog' molekula tekisligida tebransa, *b* da tebranish bu tekislikka perpendikular yo'nalishda (tekislikda) sodir bo'ladi. 38-rasmda asosiy tebranishlarga misollar keltirilgan. Bundan tashqari, yana skelet va guruhlar tebranishlari ham farq qiladi. Skelet tebranishlar muayyan; organik sinf birikmalari asosidagi skeletlar tebranishlari hisoblanib, ular spektrda $800\text{--}1500\text{sm}^{-1}$ sohada maksimumga ega. Skelet tebranishlar yaxlit molekula uchun xos.

Neft mahsulotlaridan olingan organik moddalar molekulasi spektrining bu qismi juda murakkab bo'lib, bu sohadagi yutilish (yoki yutilmagan qism) maksimumlarini u yoki bu atomlar va atom guruhlariga xos deb xulosa chiqarib bo'lmaydi. Lekin bu soha yaxlit molekulaga xos bo'lgani uchun undan foydalanib, yangi modda ilgaridan ma'lum bo'lgan biror modda bilan bir xil yoki har xilligini aniqlash mumkin. Buning uchun yangi modda va ma'lum moddaning spektrlari $800\text{--}1500\text{ sm}^{-1}$ sohada bir-biriga taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo'lsa, har ikkala modda ekanligi isbotlangan bo'ladi.

Yuqoridagilarga asosan IQ-spektrdagi $800\text{--}1500\text{ sm}^{-1}$ oraliq. «barmoqlar izlari sohasi» yoki daktiloskocho'qqi soha deb ataladi.

Guruhlar tebranishlari IQ-spektrda 1500 sm^{-1} va undan yuqori (juda kam hollarda 1500 sm^{-1} dan kichik) sohalarda kuzatiladi. Guruhlar tebranishlari alohida guruhlar (OH, NH, C=O, S-H, C-H va hokazo) uchun xosdir. Muayyan guruh qaysi birikmada bo'lishidan qat'i nazar, (masalan, C=O guruh aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalarda bo'lishi mumkin) shu guruh yutadigan nur chastotasi deyarli o'zgarmaydi. Boshqacha aytganda, turli moddalar spektrlarida ayni guruh uchun bir xil to'liq soni muvofiq keladi. Masalan, C=O guruhning valent tebranishlari $\sim 1700\text{ sm}^{-1}$, OH niki $3550\text{--}3650\text{ sm}^{-1}$, C=N niki $\sim 2250\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Shunga ko'ra guruhlar tebranishlari ko'pincha tavsifiy chastotalar ham deyiladi. Tavsifiy chastotalar noma'lum modda molekulasida u yoki bu guruhlarining mavjudligini, shuningdek, noma'lum modda molekulasining tuzilishini aniqlashga imkon beradi.

Shu o'rinda oddiy C—C bog'larning tebranishlari tavsifiy emasligini, ya'ni bir molekuladan ikkinchisiga o'tganida o'zgarib turishini eslatib o'tamiz.

Qo'sh bog'lar ($C=C$, $C=O$, $N=O$) va uch bog'lar ($C-C$) ning tebranishlari xarakteristik hisoblanadi va qo'sh bog'dan uch bog'ga o'tilgan sari yutilish chastotalari kamayib (to'lqin uzunligi ortib) boradi.

Turli organik sinf birikmalarining xarakteristik chastotalari

3-jadval

Guruh	Tebranish turi	Bog'lanish turi	$\nu_{\text{maks}}, \text{sm}^{-1}$	Sohaning jadallikligi
C, H $-C \equiv CH$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(CH) \\ \nu(C \equiv H) \\ \sigma(CH) \end{array} \right.$	Alkin « « Alkan	3320 2120 630 2930	Kuchli, keskin Kuchli
$\begin{array}{c} H \\ \\ >C < \\ \\ H \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(CH) \\ \text{antisimm.} \end{array} \right.$ $\nu(CH)_{\text{simm.}}$	« «	2855 1465 1380 968	 O'zgaruvchan
$\begin{array}{c} H \\ \\ -C \\ \\ H \\ \\ H \end{array}$	$\nu(CH)_{\text{simm.}}$			
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array}$		Alken (trans)	3620	O'zgaruvchan,
	$\nu(CH)$		3610	Keskin
		Spirit	1200	
		Fenol	1730	
C, H, O				
$\begin{array}{c} H \\ \\ >C-O-H \end{array}$	$\nu(OH)$	Efir yoki		
		Lakton		Kuchli
$-CO-O-$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(C-O) \\ \nu(C=O) \end{array} \right.$			
$>C=O$	$\nu(CO)$		1700	
COO^-	$\nu(COO^-)$	Aldegid yoki keton	1580	
C, H, N				

$>N-H$	$\nu(NH)$	Dialkilamin	3430	
		Diarilamin	3450	
		Pirrol	3490	
$-C\equiv N$	$\nu(CN)$	Alkilsianid	2250	
		Arilsianid	2225	
$-N=C=N-$	$\nu(NCN)$	Karbodinmid	2135	
C, H, O, N				
$-CO-NH-$	$\nu(CO)$	Amid	1645	
	$\delta(NH)$		1560	
$-N=C=O$	$\nu(NCH)$		2270	
C, H, O, S				
$>S=O$	$\nu(SO)$		1065	

Tebzanishlar chastotasi molekuladagi bir-biriga nisbatan tebralanayotgan atomdan yoki guruhlar o'rtasidagi bog'ning mustahkamligiga, shuningdek, shu atom va guruhlarning massasiga bog'liq yengil vodorod atomi tutuvchi C-H, N-H, O-H kabi guruhlarning tebranishlariga muvofiq keladigan maksimumlar nisbatan yuqori chastotali soha (3600-2800 sm^{-1}) da joylashgan. Agar vodorod atomlari radikal yoki galogen bilan almashtirilsa, yutilish maksimumi qisqa chastotali (to'liq uzunligi katta bo'lgan) soha tomon siljiydi.

Bundan tashqari, tebranishlar chastotasi juda ko'p omillarga muayyan guruh qanday atom bilan bog'langanligiga (ya'ni shu guruhni nimalar o'rab olganligiga), molekula ichidagi va molekularlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga, ayni guruh boshqa atom va guruhl bilan vodorod bog'lanish hosil qilish-qilmasligiga bog'liq.

3.3-§. Infraqizil spektroskopiya usulida neft va gazdan olingan organik moddalarning tuzilishini o'rganish

Infraqizil spektroskopiyadan foydalanib, neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi moddalar tuzilishini aniqlash uchun quyidagilarni amalga oshirish mumkin.

Birinchidan, neftdan yoki gazdan ajratib olingan noma'lum moddaning IQ-spektrini ma'lum modda spektri bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlash, agar spektrlar bir xil bo'lmasa-yu, har ikkala moddaning ko'pgina xususiyatlari bir-biriga yaqin bo'lsa, bu yangi modda yetarli darajada tozalanmaganligini ko'rsatadi. Shunday qilib, IQ-spektroskopiya moddalarining tozalik darajasini aniqlashga ham imkon beradi.

Ikkinchidan, turli tip bog'lari bo'lgan izomerlari IQ-spektroskopiya dan foydalanib osongina aniqlash mumkin, Masalan C_2H_6O formulaga ikki modda: etil spirt va dimetil efir muvofiq keladi. Etil spirtida $O-H$ bog', dimetil-efirda esa $C-O$ bor mavjud. Shuningdek spirt spektrida $O-H$, dimetil efirda esa $C-O$ bog'ning yutilish maksimumi kuzatiladi. Izomerlarni bilib olishga doir yana bir misol keltiramiz.

Neftdan olingan aromatik moddalarni aromatik halqalardagi $C-H$ bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari $700-800\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Orto-dialmashingan benzol hosilalarida esa bu soha $735-770\text{ sm}^{-1}$ ga muvofiq keladi. Meta- va para-dialmashingan hosilalar muvofiq ravishda $750-810\text{ sm}^{-1}$, $800-860\text{ sm}^{-1}$ sohalarda maksimumlarga ega. Ko'rinib turibdiki, dialmashilgan benzol hosilasining IQ-spektrini olish bilan uning qaysi izomer ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Izomerlarning spektrini etalon namuna bilan taqqoslab ko'rib, aralashmadagi har xil izomerning nisbiy miqdorini, ham aniqlasa bo'ladi.

Uchinchidan, noma'lum modda molekulasida qanday guruhlar borligi yoki biror molekulada reaksiya natijasida qanday bog'lar hosil bo'lgani (yoki yo'qolgani) IQ-spektrda shu bog'larning yutilishi maksimumini kuzatish bilan aniqlanadi. Masalan, $N-H$ guruh metillansa yoki asetillansa reaksiya mahsuloti spektrida $N-H$ ning yutilish maksimumi yo'qolib, o'rniga N -metil va N -asetil guruhlarining tavsifiy chastotalari paydo bo'ladi. Bundan tashqari, IQ-spektrlardan foydalanib, faqat muayyan guruh to'g'risida emas, balki uning yon guruhlariga to'g'risida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni guruhning maksimumi uni qanday atom va guruhlar o'rab turganligiga qarab bir oz o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil guruh $1705-1725\text{ sm}^{-1}$ da maksimumga ega bo'lsa, karbonil elektronoakseptor (F , Cl , $C=N$, $>C=O$) guruhlar bilan bevosita tutash bo'lgan hollar (α -galoid yog' ketonlar hamda α -dekotonlar)da yutilish

nisbatan yuqori chastotali soha (muvofig, ravishda $1725-1745\text{ sm}^{-1}$, $1710-1730\text{ sm}^{-1}$) da kuzatiladi. Aksincha, karbonil elektronodonor guruhlar (aromatik halqa yoki qo'shbog') bilan bog'langan hollarda esa, yutilish $20-40\text{ sm}^{-1}$ kam chastotali tomon siljiydi.

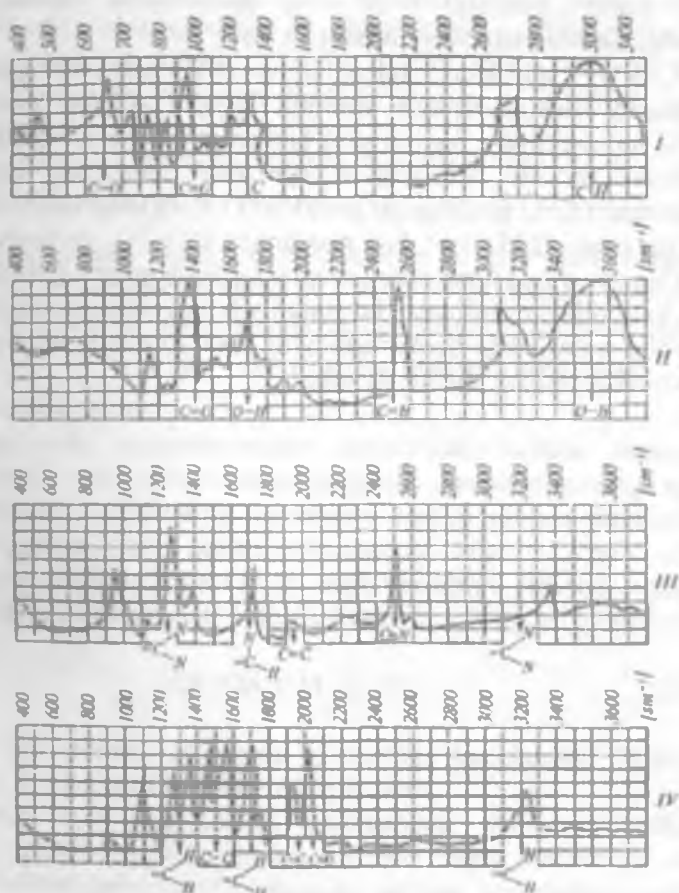
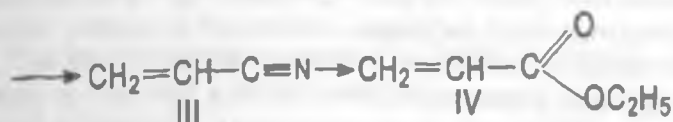
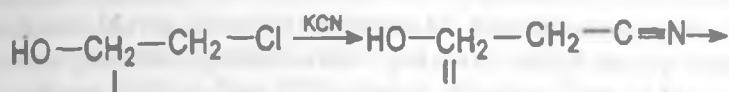
To'rtinchidan, qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi. Buning uchun spektrdagi yutilish jadallikligi alohida komponentlarning yutilish jadallikligi bilan taqqoslanadi.

Beshinchidan, IQ-spektroskopiyadan foydalanib, molekulaning konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, tebranganda $C=C$ bog'ning uzayishi simmetrik etilen uglevodorodlarda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu tufayli trans-izomerning spektrida $C-C$ bog'ning yutish maksimumi bo'lmaydi, sis-izomerda esa mavjud.

Siklogeksanning konformatsiyasini IQ-spektrlardan foydalanib aniqlash mumkin. Ekvatorial $C-X$ bog' aksial bog'ga nisbatan $10-50\text{ sm}^{-1}$ ga katta.

Oltinchidan: IQ-spektroskopiya tadqiqiga yana bir misol keltiramiz. Gidroksil guruhning yutilish maksimumi $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Gidroksil guruh vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanishi qancha mustahkam bo'lsa, siljish shuncha kuchli bo'ladi. $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ dagi ensiz yutilish maksimumi odatda bog'lanishsiz erkin gidroksil guruh uchun xosdir. Agar vodorod bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish $2500-3200\text{ sm}^{-1}$ gacha bo'lishi mumkin.

Yettinchidan, Bir necha bosqichda boradigan kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini IQ-spektrlari yordamida nazorat qilib turish mumkin. Buni akril kislota efirining sintezi misolida ko'rib chiqamiz. Dastlabki modda sifatida etilenxlorgidrin, ya'ni 2-xloretanol (I) olinadi. 2-xloretanolning IQ-spektrida molekulaning skelet tebranishlari (barmoqlar izlari sohasi) dan tashqari $C-H$, bog'langan $O-H$ (3360 sm^{-1}), $C-O$ (1080 sm^{-1}), $C-Cl$ (663 sm^{-1}) bog'larning valent, shuningdek, $O-H$ bog'ning deformatsion (1393 sm^{-1}) tebranishlari kuzatiladi (39-rasm, I) 2-xloretanolga kaliy sianid ta'sir ettirilganda β -oksipropionitril (II) hosil bo'ladi:



39-rasm. 2-xlorethanol (1), β -oksipropilnitril(2), akrilonitril (3) va etilakrilat (4) ning IQ-spektrlari.

β -oksipropionitrilning IQ-spektrida gidroksil guruhi maksimumi saqlanib qolgan holda, C-Cl bog' tebranishlariga muvofiq, keladigan maydon (663 sm^{-1}) yo'qolib, o'rniga 2252 sm^{-1} da C=N guruhi uchun xos maksimum hosil bo'ladi (39-rasm, 2). β -oksipropionitril degidratlanganda hosil bo'ladigan akrilonitril (3-spektri OH guruh maksimumining yo'qolishi va yangidan $\text{CH}_2=\text{CH}$ (1620 sm^{-1} , C=C guruhining valent tebranishlari), S-N (3038 va 3070 sm^{-1} to'yinmagan birikmalardagi C-H ning valent tebranishlari), S-H (980 va 1420 sm^{-1} vinil guruhi yonidagi C-H ning deformatsion tebranishlarning vujudga kelishi bilan tavsiflanadi (39-rasm, 3).

C $\equiv$ N guruhning valent tebranishlari esa C=C guruh bilan tutashgani uchun to'liq uzunligi qisqa bo'lgan soha tomon (2230 sm^{-1}), siljigan. Akril k slota alkogoliz qilinganda uning etil efiri (4)-hosil bo'ladi. Efirning IQ-spektrida murakkab efir guruh (1735 sm^{-1}) C=O ning hamda (1205 sm^{-1}) C-O ning valent tebranishlari kuzatiladi. 2230 sm^{-1} dagi maksimum (C $\equiv$ N); yo'qolganda vinil guruhiga mos keladigan maksimumlar saqlanib qolgan (39-rasm, 4).

Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning maqsadga muvofiq yo'nalishda borayotganligini yoki yo'qligini aniqlashda IQ-spektroskopiyaning ahamiyati katta.

IV bob. YADRO MAGNIT REZONANSI

4.1-§. Yadro magnit rezonansi (YaMR) usulining nazariy asoslari

Yadro magnit rezonans usulini 1946-yilda Parsell va Blox bir-biridan xabarsiz holda yaratdilar va shundan so'ng kimyo fanida qo'llana boshladi. Ma'lumki, har qaysi yadro spin kvant soni bir bilan tavsiflanadi va bu spinlar $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ qiymatga ega bo'ladi. Agar yadroda nuklonlar soni juft bo'lsa – (C^{12} , O^{16}) umumiy spin kvant soni nolga teng bo'ladi. Agar ularning soni toq bo'lsa (F^{19} , C^{13}) umumiy spin kvant soni $+\frac{1}{2}$ yoki $-\frac{1}{2}$ qiymatga ega bo'ladi. Umumiy spin kvant soni 0 nolga teng bo'lgan yadro magnit maydonida bir energetik holatda bo'ladi ($2 \cdot 0 + 1$). Bunday yadrolar YaMR-spektroskopiya uchun obyekt bo'la olmaydi. Yadroning spini $\frac{1}{2}$ (H^1 , C^{13} , F^{19} , P^{31}) bo'lsa, yadro tashqi magnit maydonida 2 ta energetik holatda turadi.

Shunga qarab yadroda musbat zaryad ham turlicha taqsimlanadi. Zaryadli yadro o'z o'qida aylanganda magnit momentiga ega bo'ladi. Bunday yadrolarning xossalari YaMR usulida tekshirish mumkin. Yadroga radio nurlanish berilganda energiya yutilib, bir magnit-energiya darajadan ikkinchi magnit-energiya darajaga o'tadi. Bor qoidasiga asosan birinchi holatdan ikkinchi holatga o'tish uchun:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H \quad (20)$$

energiya talab qilinadi. Bu yerda H —maydon kuchlanishi. M —Bor magnetonij, g —ajralishning spektroskopik omili.

Shunday qilib, moddalarni yadromagnit rezonans usulida tekshirishda tekshiralayotgan moddaga kuchli magnit maydoniga tik ravishda klistron (generator) yordamida ma'lum takrorlikda radio to'lqin beriladi. Yuqoridagi tenglamaga muvofiq,

$$v = \frac{M \cdot gH}{h} \quad (21)$$

H ning ma'lum qiymatida tenglamaning o'ng tamoni v ga teng bo'ladi, ya'ni tenglama sharti bajariladi. Bunda magnitlangan modda tomonidan radioto'lqin (energiya) yutiladi. Bu hol shkalada maksimumlar shaklida namoyon bo'ladi. Shkala τ birligida belgilanib, 1 dan to 10 gacha bo'lingan bo'ladi. Shkalaning uzunligi maydon deb hisoblansa, 1 dan to 5 gacha bo'lgan masofa kuchsiz va 5 dan 10 gacha bo'lgan masofa kuchli maydon deb yuritiladi. Kuchsiz maydonda gidroksil - OH, karboksil - COOH, aldegid R-COOH, benzol C_6H_6 , suv H_2O dagi protonlar aks etadi. Kuchli maydonda esa metin - CH, metilen - CH_2 va metil CH_3 protonlari aks etadi. Shu bilan birga protonlarga molekuladagi qo'shni protonlar va boshqa funksional guruhlar ta'sir etadi, natijada shkalada protonlarning ko'rinishi har xil bo'ladi. Masalan, ajratilgan metil guruh bo'lsa, uning uchta protoni shkalada bitta cho'qqili uch protonga teng bo'lgan singletga ega bo'ladi. Agar metil guruhning yonidagi uglerodda bitta proton bo'lsa, uning ta'sirida ikkita cho'qqili uch protonga teng bo'lgan dublet hosil bo'ladi. Shunday qilib, YaMR usuli molekuladagi vodorod atomlarining sonini va qanday holatda joylashganligini yaqqol ko'rsatib, birikmaning tuzilishini aniqlashda katta yordam beradi.

Har qanday mikrozarracha (elektron, proton, neytron va hokazo) spinga ega. Spinni zarrachaning o'z o'qi atrofida harakat qilishi deb qarash mumkin. Juft sonli massa va zaryadga ega yadrolar ^{12}C , ^{13}C uchun spin kvant soni (J) nolga teng. Juft sondagi massaga va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan yadro (1H , 2H (deyteriy) lar soniga ega bo'lib J = 1 dir. Toq massa va toq zaryadi yadrolarning spini kasr sonlarga muvofiq keladi. Masalan,

$$J = \frac{1}{2} (^1H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P); \quad J = \frac{3}{2} (^{11}B, ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{81}Br);$$

$$J = \frac{5}{2} (^{17}O, ^{147}Sm)$$

Bulardan yadro magnit rezonansi (YaMR)-spektroskopiya uchun eng ahamiyatlisi 1H (proton)dir, chunki barcha neft va gazdan olingan

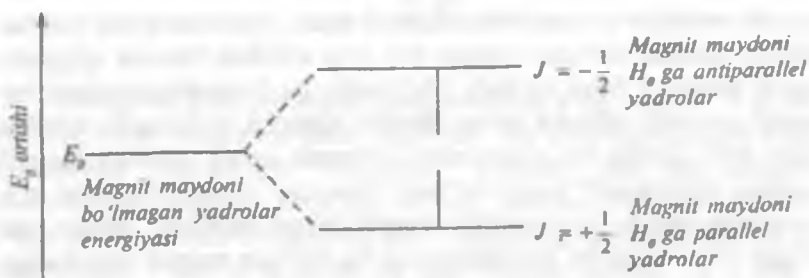
organik moddalar o'z tarkibida vodorod tutadi. Vodorod atomi yadrosi (proton) zaryadi bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakat qilganda magnit maydoni hosil bo'ladi. Ma'lumki, bu harakatlanayotgan har qanday zaryadli zarracha uchun xosdir. Masalan, o'tkazgich bo'ylab elektr toki (ionlar va elektronlar) o'tganda uning atrofida magnit maydoni (solenoid) hosil bo'ladi. Shunday ekan, protonni o'z maydoniga ega bo'lgan «mitti» magnit deyish mumkin. Spinga ega bo'lgan biror zarracha kuchlanganligi H_0 bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, o'zaro ta'sirlashish natijasida zarracha muayyan holatlarni oladi. Bu holatlar spin kvant soni J bilan bog'lanishda bo'ladi. Masalan,

$J = \frac{1}{2}$ bo'lgan proton uchun $2 \frac{1}{2}$ bo'ladi, proton magnit maydonida ikki holatda bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda, proton hosil qiladigan magnit maydonining kuch chiziqlari tashqi maydon (H_0) kuch chiziqlari bilan bir tomonga qarab yo unga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (40-rasm).



40-rasm. Yadro spinining magnit maydonida joylashuvi.

Bitta proton qanday qilib ikki xil yo'nalishga ega maydon hosil qilishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Agar 1 g miqdorida vodorod ioni olinsa, unda $6,3 \cdot 10^{23}$ dona proton bo'ladi. Magnit maydonida ana shu miqdor protonning bir qismi hosil bo'lgan maydon (H_0) bilan bir xil bo'lib uni kuchaytiradi, qolgan qisminiki esa tashqi maydonga qarama-qarshi bo'ladi, ya'ni tashqi maydonini susaytiradi. Boshqacha aytganda, spinlar maydon bo'ylab va teskari yo'nalishda joylashadi. Asosiy maydon (H_0) ni kuchaytiradigan yadrolar energiyasi uni susaytiradigan yadrolar energiyasidan kichik bo'ladi (41-rasm). Odatda, bu hol yadrolarning energetik pog'onalari magnit maydoniga ikkiga ajralishi deyiladi.



41-rasm. Magnit maydonida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishi.

$$\left(\frac{1000000 \cdot 0,0001}{10} = 10 \right)$$

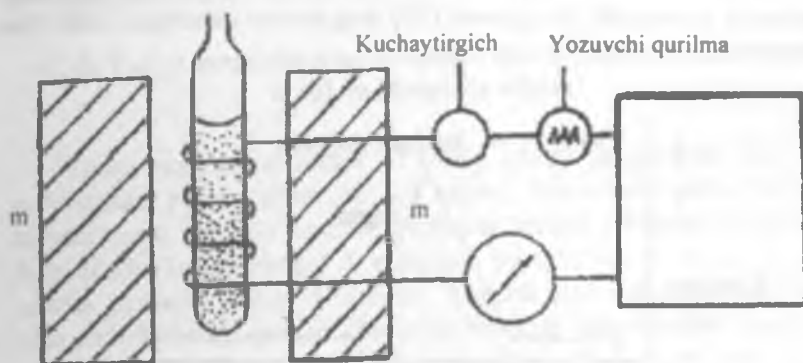
Shunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylanadi. Pog'onalar energiyalarining farqi ΔE ga teng. Tabiiyki, pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq yadrolar joylashadi. Boshqacha aytganda, hosil bo'lgan maydonlari yo'nalishi tashqi maydon (H_0) yo'nalishi bilan bir xil bo'ladigan yadrolar nisbatan ko'proq bo'ladi. Lekin bu farq uncha katta emas. Odatdagi haroratlarda yuqori va quyi pog'onalar zichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,00001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqori pog'onada 1000000 yadro bo'lib, quyi pog'onada

$$\left(\frac{1000000 \cdot 0,00001}{1} = 10 \right) \cdot 1000010$$

ta yadro, ya'ni o'ntagina atom yadro ortiq bo'ladi, xolos.

Pog'onalaridagi yadrolar zichligidagi bu farqning kam bo'lishiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalaridagi farq (ΔE) ning kichikligidir. Yadro magnit rezonansi usulining mohiyatini mana bunday ifodalash mumkin: Har ikkala pog'onadagi yadrolarni tenglashtirish uchun tashqaridan energiya beriladi. Bunda pastki pog'onadagi yadrolar yuqori pog'onaga ko'chib o'tadi. Boshqacha aytganda, yadrolar spini teskarisiga o'zgaradi. Endi asosiy maydon (H_0) yo'nalishiga qarama-qarshi maydon hosil qiluvchi yadrolar soni

ortadi. O'tadigan yadrolar soni kam bo'lgani, pog'onalar energiyalari o'rtasidagi farq (ΔE) kichik bo'lgani uchun bu o'tishni energiyasi kam bo'lgan (to'lqin uzunligi katta, chastotasi kichik) radio to'lqinlar yordamida amalga oshirish mumkin.



42-rasm. YaMR spektrometrining umumiy sxemasi.

Lekin ana shu kichik miqdor, energiya (ΔE) moddaning radio chastotali to'lqin yutishi va uni kuzatish uchun kifoya. Pog'onalar energiyalarining farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to'g'ri proporsionaldir.

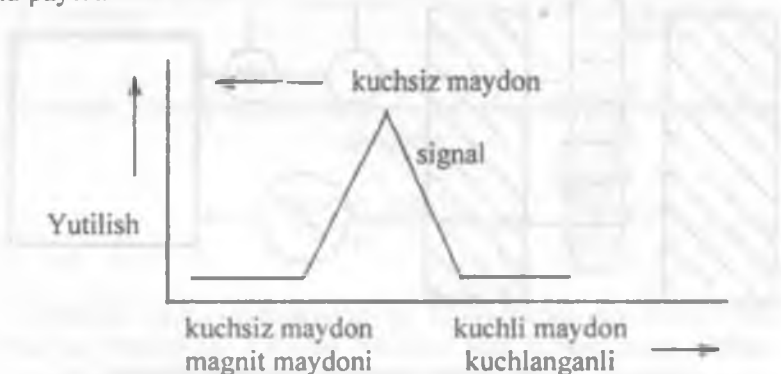
$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \quad (22)$$

Bunda, h – Plank doimiysi, J – proporsionallik koeffitsiyenti, H_0 – tashqi maydon kuchlanganligi,

$$E = h\nu \text{ bo'lgani uchun } h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \text{ yoki } \nu = \frac{J \cdot H_0}{2 \cdot h} \quad (23)$$

(20) tenglama yadro magnit rezonansi (YaMR) ning asosiy tenglamasidir. Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydoniga kiritiladi (42-rasm). Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, undan radio

chastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatordan o'zgartirib turish mumkin. Ampulaga o'ralgan g'altakdan o'tgan tok o'zgaruvchan magnit maydoni hosil qiladi, Energiya modda tomonidan ana shu maydon ko'rinishida yutiladi. Generatordan berilayotgan chastota (ν) ni oshira borib uni shunday qiymatga yetkazish mumkinki, bu qiymat (20) tenglamani qanoatlantiradi. Ana shu paytda



43-rasm. Yadro magnit rezonansi (YaMR) spektr.

modda energiya yutadi. Odatda, bunda rezonans vujudga keldi deyiladi. Modda energiya yutganda zanjirdagi tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugagandan keyin, zanjirdagi tok asli holiga qaytadi. Endi chastotaning har qanday o'zgartirilish moddaga ta'sir qilmaydi. Ana shunday hosil qilingan yadro magnit rezonansi (YaMR) spektr 43-rasmda ko'rsatilgan. Spektrdagi cho'qqi (cho'qqi) signal deyiladi. Chastota (ν) doimiy qoldirilib, magnit maydoni kuchlanganligi (H_0) o'zgartiriladi. (H_0) qiymati (20) tenglamani qanoatlantirganda rezonans kuzatiladi. Hozir 40,60,100 Mgs (megagers 10^6 gers) chastotada ishlaydigan spektrometrlar mavjud.

Yadro magnit rezonansi (YaMR) spektrlar odatda eritmalarda (modda suyuq bo'lsa, shu holicha) olinadi. Eritmaning konsentratsiyasi 5-20 % atrofida bo'ladi. Spektr olish uchun zarur bo'lgan modda miqdori 25-30 mg. Erituvchi sifatida YaMR spektr bermaydigan (CCl_4 , CSi) yoki boshqa organik birikmalar (rezonans bermaydigan sohada energiya yutuvchi moddalar ($CDCl_3$ -deyteroxloroform)

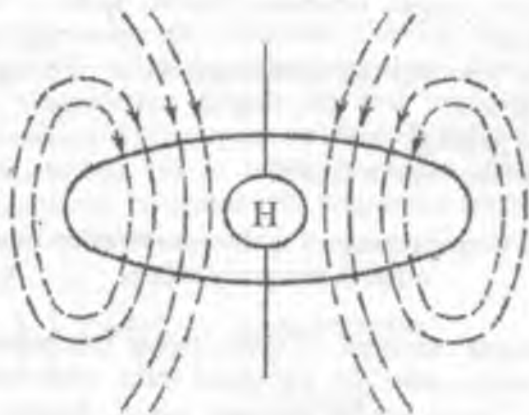
ishlatiladi. Yadro magnit rezonansi (YaMR) spektr to'rtta kattalik bilan tavsiflanadi:

1. Signallar (cho'qqi) cho'qqilarning o'rni.
2. Signallar soni.
3. Signallar jadalligi.
4. Signallarning ajralib ketishi.

4.2-§. Yadro magnitrezonansi spektroskopiyasida signallarning o'rni va kimyoviy siljishi

Yadro magnit rezonansi (YaMR) asosiy tenglamasi (20) dan ko'rinadiki, proton doim bir xil signal (bitta chastotada cho'qqi) berishi zarur. Chunki hamma protonlar tabiati jihatidan bir-biridan farq qiladi. Tenglamadagi J , rezonans paytida esa ν va H_0 lar ham barcha protonlar uchun doimiydir. Amalda turli molekuladagi, hatto bitta molekuladagi proton (vodorod atomlar) rezonanslari chastotasi (ya'ni ion yutadigan energiyalari miqdori) bir-biridan farq qiladi. Chastotalardagi bu farq protonlar tufayli emas, chunki yuqorida ko'rib o'tganimizdek, barcha protonlar uchun (20) bir xil. Rezonans sodir bo'ladigan chastotalarning har xilligiga sabab shundaki, turli protonlarni turlicha qo'shni atomlar o'rab turadi. Protonlar atrofidagi elektron bulutlar zichligi ham har xil. Masalan, ba'zi protonlarni qo'shbg', ikkinchi xillarini oddiy yoki uchbg' elektron buluti o'rab olgan va hokazo. Ana shu qo'shni yadrolar va elektron bulutlar tashqi maydon (H_0) bilan ta'sirlashadi. Tabiiyki, molekuladagi protonlar turlicha o'rab olingan bo'lgani uchun protonlar magnit maydonida o'zini har xil tutadi, ya'ni ular yutadigan energiyalarining chastotalari bir-biridan oz bo'lsada, farq qiladi. Boshqa so'z bilan aytganda, proton atrofidagi qo'shni elektronlar zaryadli va harakatda bo'lgani uchun magnit maydoni hosil qiladi. U **lokal maydon** deyiladi*.

Lokal magnit maydoni tashqi maydon (H_0) yo'nalishi bilan parallel bo'lishi, ya'ni uni kuchaytirishi yo susaytirishi mumkin. Shuning uchun tashqaridan qo'yilgan maydon (H_0) molekuladagi barcha protonlar uchun bir xil bo'lsa ham, protonlarni o'rab olgan elektronlar magnit maydoni har xil bo'lgani uchun tashqi maydon protonlarga turlicha ta'sir ko'rsatadi.



44-rasm. Tashqi maydon (H_0) ta'sirida elektr maydonning hosil bo'lishi.

Masalan, agar lokal maydon tashqi maydonga parallel bo'lsa, (uni kuchaytirsa) signal kuchsiz maydonda kuzatiladi, ya'ni rezonansni vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon (H_0) energiyasi kamroq bo'lsa ham kifoya (dezekranlashish). Aksincha, lokal maydon qarama-qarshi yo'nalgan bo'lsa (tashqi maydonni susaytirsa), signal tashqi maydonning kattaroq chastotasi (ko'proq energiya kuchli maydon)da kuzatiladi (ekranlashish). Lokal maydon H_0 ni susaytiruvchi hollar ko'proq uchraydi. Bulaming 44-rasmdan ko'rish mumkin. Shunday qilib, lokal maydon H_0 ni biror miqdor (σ -sigma) ga kamaytiradi

$$H = H_0 - \sigma \cdot H_0 = (1 - \sigma)H_0 \quad (24)$$

H -effektiv maydon, σ -ekranlashish konstantasi deyiladi. A-elektron tashqaridan quyilgan maydon kuch chiziqlarini aylanib harakat qilishga intiladi, uning hosil qilgan maydoni yo'nalishi esa tashqi maydonga antiparallel bo'ladi (Lens qonuni). Demak, rezonans H_0 da emas, balki undan kuchsizroq, H da kuzatiladi, ya'ni:

$$\nu = \frac{J}{2 \cdot \pi} \cdot H \quad \text{yoki} \quad \nu = \frac{J}{2 \cdot \pi} \cdot H_0 \quad (25)$$

Ekranlanish qancha kam bo'lsa, (σ -kichik) rezonansni vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon kuchlanishi va yetiladigan chastota (energiya) shuncha kichik bo'lishi ko'rinib turibdi. Aksincha σ ning katta bo'lishi H_{eff} ni oshiradi H_{eff} H_0 ga yaqinlashib qoladi. Signal esa kuchli maydon (ko'p energiya) da kuzatiladi. Turlicha qurshalgan protonlar uchun σ -ning har xil bo'lishi tushunarli. Proton bilan qo'shni atom va guruhlarining elektron-akseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton shuncha kam ekranlashadi. Chunki bu guruhlar proton atrofidagi elektronlarni o'ziga tomon tortib, natijada proton atrofida elektronlar hosil qilgan, yo'nalishi H_0 ning antiparallel lokal maydon kichik bo'ladi, rezonans H_0 ning kichikroq qiymati (kuchsiz maydon) da yuzaga keladi. Elektrondonor atom va guruhlar aksincha ta'sir ko'rsatadi. Elektronakseptor atom va guruhlar F , C , NO_2 , CN , OR , $COOR$ elektrondonorlarga radikkalar (CH_3 , C_2H_5 va h.k.) ni misol keltirish mumkin.

Molekulada turli holatda protonlarning turli chastotalarda beradigan signallari kimyoviy siljish deyiladi. Ko'pincha kimyoviy siljish deb spektrdagi turli signallar o'rtasidagi masofaga aytiladi.

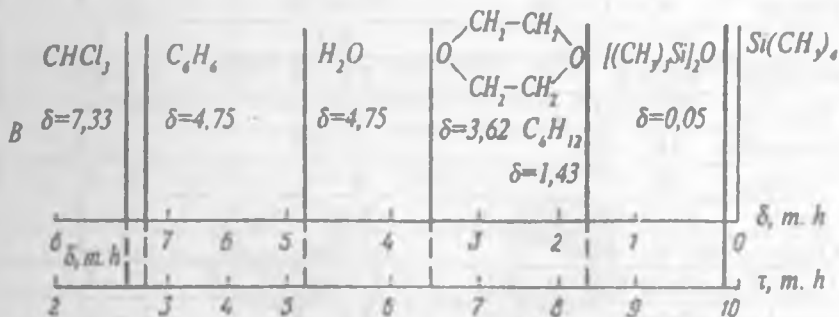
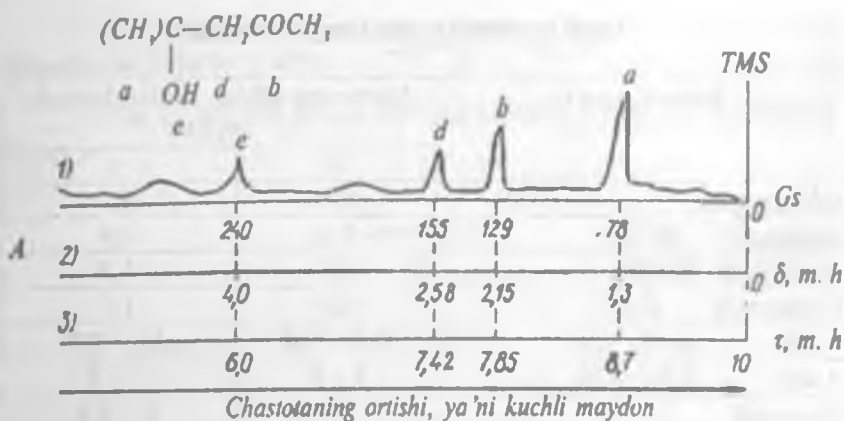
$$\frac{102Gs}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad \text{va} \quad \frac{170Gs}{100 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad (26)$$

Bu ikkala tushuncha aslida bitta narsadir. Turli laboratoriyalar har xil spektrometrlarga ega. Ular ishchi chastotalari (40,60 yoki 100) Mgs bilan bir-biridan farq qiladi, (7,58) dan ma'lumki, rezonans signal chastota (ν) ga to'g'ri proporsionaldir. Shunday ekan turli chastotalarda aniqrog'i har xil spektrometrdagi olingan bitta moddaning signali har xil bo'lishi zarur. Chunonchi (60 mgs li asbobda biror proton 102 gersda rezonans bersa, 100 mgs. lida bu qiymat 170 gs. ga teng bo'ladi. Turli chastotalarda olingan signallarni taqqoslash uchun gerslarda ifodalangan signal chastotasi ishchi chastotaga bo'linadi. Qulaylik uchun bu nisbat 10 ga ko'paytiriladi. Hosil qilingan birlik ishchi chastotaga nisbatan olingan million hissalar deyiladi. Masalan, yuqoridagi misol uchun har ikkala holda ham million hissa (m. h) ga ega bo'lamiz.

Protonlarning tajribada topiladigan kimyoviy yoki rezonans siljishlari o'zgarmasi yoki biror narsaga nisbatan olinadimi, degan

savol o'rinlidir. Alohida olingan, ya'ni hech qanday qo'shnilari va elektroni bo'lmagan protonning kimyoviy siljishini o'lchab, uni nol deb qabul qilib, boshqa «o'rab olingan» protonlar rezonans signal-larini shunga nisbatan aniqlash mumkin, lekin protonning absolyut rezonans signalini aniqlash qiyin. Shuning uchun etalon moddadan foydalaniladi. Etalon imkoniyati boricha bittagina signal berishi, u ham ko'pchilik protonlar beradigan signaldan chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan $[(CH_3)_4Si]$ javob beradi. Xalqaro etalon sifatida qabul qilingan tetrametilsilan (TMS) birmuncha afzalliklarga ega. Birinchidan, undagi ikkita proton ham bir xil qurshab olingan. Shuning uchun ular hammasi bitta chastotada energiya yutadi, ya'ni spektrda yagona cho'qqi kuzatiladi. Bu signal ham kuchli maydonda yotadi. Neft hamda gazlardan ajratib olingan organik birikmalardagi barcha protonlari nisbatan kuchsiz maydonda rezonansiga uchraydi. Ikkinchidan TMS boshqa organik moddalar bilan deyarli kimyoviy ta'sirlashmaydi. Nihoyatda, u uchuvchandir. Spektr olib bo'lingandan keyin, moddani yana osongina ajratib olish mumkin. TMS ning kamchiligi shundan iboratki, hamma organik birikmalar u bilan aralashmaydi. (Chunki spektrni olish oldidan moddaga TMS aralashtiriladi, shunda signallarni TMS ga nisbatan belgilab olish osonlashadi.) Bunday paytda ko'pincha TMS o'rniga benzol, uchlamchi butil spirt, hech bo'lmasa suv ishlatiladi (suv moddaga aralatirilmaydi, u tashqi standart vazifasini bajaradi). Odatda TMS ning signali 0 deb qabul qilinadi.

Signallarning son qiymati kuchsiz maydon tomon oshib boradi, bu shkalani δ (delta) shkala deyiladi. Ko'pincha TMS signalini 10 ga teng deb ham aytiladi. U holda rezonans signalning qiymati kuchsiz maydonga o'tganda kamayib boradi. Bu τ (tau) shkaladir. Demak, kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning kimyoviy siljishiga δ shkalada katta, τ shkalada esa kichik qiymat muvofiq keladi. Har ikkala shkala o'rtasida oddiygina bog'lanish bor (45-rasm) $\tau=10-\delta$ rasmdan ko'rinib turibdiki (45-rasm. A), ekranlashishi kam bo'lgan uchun gidroksil guruhning protoni kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi. Ekranlashishi kam bo'lganda proton signali kuchsiz maydonda kuzatiladi.



45-rasm. A-diaseton spirtining (60 Mgs da olingan) 1 gersda. 2 gersda, 2- σ shkalada, 3- σ shkalada olingan; B-turli etalon moddalarining YaMR-spektrlari.

Shunday qilib, turlicha o'rab olingan protonlar turlicha kimyoviy siljiydi. Tuzilishi aniq juda ko'p birikmalardagi protonlarning kimyoviy siljishi topilib, keyin ulardan noma'lum moddada qanday protonlar borligini aniqlashda foydalaniladi. Kimyoviy siljish qiymati protonning qo'shnilariga bog'liq bo'lgani uchun birdaniga muayyan protonning atrofini o'rab turgan atom va guruhlar to'g'risida ham ma'lumotlar olingan. Quyidagi jadvalda turli protonlarning kimyoviy siljishlari keltirilgan.

Turli protonlarning kimyoviy siljishi

4-jadval

Protonlar turi	Kimyoviy siljish, million hissada (m.h)	
	τ	σ
Siklopropan	9,8	0,2
Birlamchi RCH_3	9,1	0,9
Ikkilamchi R_2CH_2	8,7	1,3
Uchlamchi R_3CH	8,5	1,5
Vinil $C=C-H$	4,1 – 5,4	4,6 – 4,9
Asetil $C\equiv C-H$	7 – 8	2 – 3
Aromatik $Ar-H$	1,5 – 4	6 – 8,5
Benzil $Ar-C-H$	7 – 7,8	2,2 – 3
Allil $C=C-CH_3$	8,3	1,7
Ftoridlar $HC-F$	5,5 – 6	4 – 4,5
Xloridlar $HC-Cl$	6 – 7	3 – 4
Bromidlar $HC-Br$	6 – 7,5	2,5 – 4
Yodidlar $HC-I$	6 – 8	2 – 4
Spiritlar $HC-OH$	6 – 6,6	3,4 – 4
Oddiv efirlar $HC-OR$	6 – 6,7	3,3 – 4
Murakkab efirlar $RCOO-CH$	5,9 – 6,3	3,7 – 4,1
Murakkab efirlar $HC-COOR$	7,8 – 8	2 – 2,2
Kislotalar $HC-COOH$	7,4 – 8	2 – 2,6
Karbonil bog'lanish $HC-C=O$	7,3 – 8	2 – 2,7
Aldegidlar $RCHO$	0 – 1	9 – 10
Gidroksil ROH	4,5 – 9	1 – 1,5
Fenol $ArOH$	2 – 6	4 – 12
Enol $C=C-OH$	7« 5«	15 – 17
Karboksil $RCOOH$	2 « 0,5«	10,5 – 12
Amin RNH_2	5 – 9	1 – 5

Kimyoviy siljish ko'pincha formulalar bilan ifodalanadi.

$$\text{Kimyoviy siljish} = \frac{\nu_{\text{etilanol}} - \nu_{\text{etalon}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (27)$$

$$\text{yoki kimyoviy siljish} = \frac{H_{\text{rezonans}} - H_{\text{asim}}}{H_0} \cdot 10^6$$

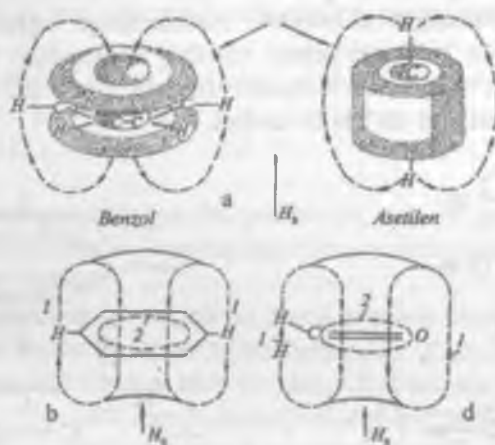
(24) dan foydalanib gersda berilgan signalni ε shkalaga aylantirish mumkin:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{rezonans}} - V_{\text{TMS}}}{V_0} \quad (28)$$

bunda, $\tau_{\text{TMS}} = 0$, $\nu = 60 \text{ Gs}$ bo'lgani uchun

$$\varepsilon = \frac{78 - 0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3 \text{ m.x.}$$

Kimyoviy siljishni ko'rib chiqishdan oldin, unga ekranlashish ta'sirini ko'rsatuvchi misol keltiramiz (46-rasm. A, B, D)



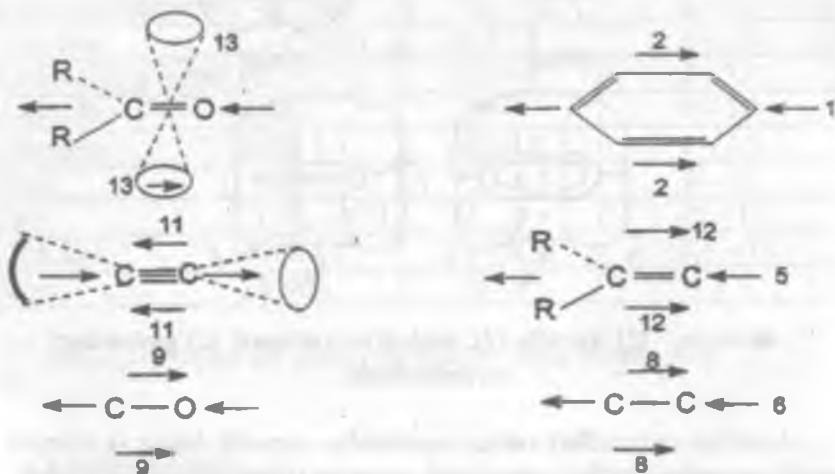
46-rasm. (1) Asetilin (1). benzol va karbonil (2) guruhdagi ekranlashishi.

Asetilen vodorodlari kuchli maydonda, aromatik halqa va aldegid guruh protonlari kuchsiz maydonda rezonans uchrashi ko'rinib turibdi. Nihoyat proton signali uning muayyan funksional guruhlarga nisbatan fazoda joylashishiga ham bog'liq. Fenil guruhi tekisligida yotgan

proton signali chapga (1), tekislikning tagi va yuqorisidagi (2) protonlar signali o'ngga (ko'chish maydon tomon), karbonil va qo'shbog' tekisligida (4,5), shuningdek, C—C C—O oddiy bog'lar chizig'i bo'ylab yotgan (6,7) protonlar chapga, chiziqlar tagi yuqorisidagi (8,9) protonlar signali esa o'ngga C-C bog' chizig'ida yotuvchi protonlar o'ngga (10), chiziq tagi va yuqorisidagi (11) protonlar signali chapga (kuchsiz maydon tomon) siljiydi. Qo'shbog' va >C=O guruh tekisligining tagi hamda yuqorisidagi (12, 13) protonlar signali esa kuchli maydonda kuzatiladi.

Yuqorida keltirilgan misollardan ko'rinadiki, protonga qo'shni bo'lgan atom guruhlar hosil qiladigan lokal maydon kuch chiziqlari protonning yonida o'tsagina ekranlashish yoki dezekranlashish kuzatiladi. Proton yonidan o'tadigan lokal maydon kuch chiziqlari yo'nalishi tashqi maydon (Ho) bilan bir xil bo'lib qolgan sohalarida yotuvchi protonlar dezekranlashishga, tashqi maydonga antiparallel bo'lgan sohalarida yotuvchi protonlar esa ekranlashishga uchraydi.

Asetilendagi uglerod sp gibridlanish holatida. Benzol uglerodlari esa sp² gibridlanishga uchragan. Asetilendagi uglerod nisbatan elektrono-akseptor bo'lgani uchun asetilen vodorodlari benzolnikiga nisbatan kuchsiz maydonda rezonans uzatishi kerak edi. Amalda esa buning aksi kuzatilishi ko'rinib turibdi.



47-rasm. Kimyoviy siljishning protonning fazoviy joylashishi bilan bog'liqligi.

Proton bilan bog'langan atom yoki guruhlar hosil qiluvchi lokal maydon yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan maqsadga muvofiq (ya'ni parallel yoki antiparallel) joylashsa, bu guruhlar magnit anizotrop guruhlar deyiladi. Tashqi maydonga nisbatan boshqa yo'nalishlarda lokal maydon hosil qiluvchi atom va guruhlar izotrop-larga kiradi. 47-rasmda ko'rsatilganlar magnit anizotrop guruhlardir.

4.3-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallar soni

Yadro magnit rezonansi spektrlardagi signal (cho'qqi) cho'qqilar soni turlicha bo'ladi. Spektrdagi cho'qqilar sonini turlicha o'rab olingan protonlar belgilaydi. Boshqacha aytganda, bir xil tipdagi protonlar bitta cho'qqi beradi. Masalan, spektrda beshta bo'lsa, shu modda molekulasidagi vodorod atomlari besh xil deymiz. Bir xil o'rab olingan protonlar (ya'ni beshta chastotada rezonans beruvchi) ekvivalent protonlar deyiladi. Har xil o'rab olinganlari esa (turli chastotali energiyalar yutuvchi) noekvivalent protonlardir:



a b

(1)



a b a

(2)

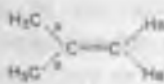


a b s

(3)

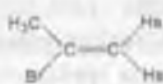
(1) da metil guruhidagi uchta proton (a), metilen guruhidagi ikkita proton (b) ekvivalentdir. Shuningdek, (2) da oltita proton (a, a) o'zaro ekvivalent va hokazo.

Protonlar kimyoviy magnit va sterekimyoviy ekvivalent bo'ladi. Kimyoviy ekvivalentlik o'z-o'zidan tushunarli. Kimyoviy ekvivalent protonlar magnit ekvivalent ham bo'ladi. Masalan, a protonlar magnit ekvivalentdir. Protonlar sterekimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'shbog' yoki asimmetrik uglerod atomiga nisbatan aynan bir xil joylashishi zarur.



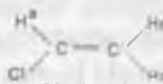
Izobutilen
uchta signal

(4)



2-bromoprolen
uchta signal

(5)



Vinilxlorid
uchta signal

(6)

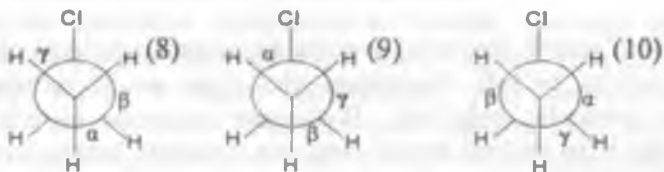


Metilsiklopropan

(7)

Ko'rinib turibdiki, sterekimyoviy ekvivalent protonlar ham kimyoviy ekvivalentdir.

Etil xloridiga (1) metil guruhining uchta protoni kimyoviy va magnit ekvivalent ekanini aytib o'tdik. Agar (2) ning konformatsiyalari ko'rib chiqilsa, bu fikrga shubha tug'iladi. Haqiqatan ham etil xloridning biz kuzatgan bir lahzadagi konformatsiyasi (8) kabi bo'lsin. Metil guruhining bitta protoni xloga nisbatan antiholatda, qolgan ikkitasi esa tutash holatdadir.



Metil guruhi bitta protonning o'rab olinishi qolgan ikkitasidan farq qilishini sezish qiyin emas, ya'ni bu uchta proton magnit ekvivalent emas. Unday bo'lsa, nima uchun spektrda metil radikal protonlarining ekvivalentligi kuzatiladi, ya'ni ular bitta signal beradi, chunki etil xloridida C—C bog' atrofida aylanish vaqti rezonans bo'ladigan vaqtga nisbatan kichik. Boshqacha aytganda, modda spektri olinguncha (rezonans hosil qilinib, uni qayd qilingunga) qadar molekula C=C bog' atrofida bir marta (balki undan ham ko'proq) aylanib chiqadi. Demak, YaMR-spektrometr haqiqiy tutash holatdagi protonlar signallarini emas, balki shu holatlarning o'rtachasiga muvofiq keladigan signallarni qayd etiladi. Agar (7-9) konformatsiyalar bir-biriga o'tish (C—C bog' atrofida aylanishi) tezligi kichik bo'lsa, YaMR-spektrometrda har qaysi konformatsiyani alohida rasmga olish va demak, spektrda metil guruh protonlarining magnit noekvivalentligini kuzatishi mumkin bo'lar edi.

Konformatsiyalarning yoki konfiguratsiyalarning bir-biriga sekin o'tishi va uni YaMRda qayd qilinishi mumkin bo'lgan, hollar neft va gazlardan olingan organik birikmalarda juda ko'p uchraydi. Bu esa yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiyasining imkoniyatlarini juda kengaytiradi, chunki boshqa birorta spektrometr bilan yuqoridagi o'zgarishlarni kuzatib bo'lmaydi.

Yuqorida qayd etilganidek. etil xloriddagi metil protonlari anti va tutash konformatsiyalar o'rtasidagi turuvchi signallardir. Haqiqatan ham, spektrdagi metil protonlari signali xira bo'ladi.

4.4-§ Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallar jadalligi

Magnit ekvivalent protonlar bitta cho'qqi berishini ko'rib o'tdik. Xo'sh, unda ekvivalent protonlar sonini nima belgilaydi? Har qaysi signal jadallikligi cho'qqining soniga proporsionaldir. Lekin cho'qqilar balandligini o'lchash ishonchli emas, chunki bu jadallik boshqa omillarga ham bog'liq. bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham odatda cho'qqi balandligini uning kengligiga ko'paytmasidan, ya'ni cho'qqi maydonini o'lchash usulida foydalaniladi. Bu usul protonlar sonini aniq topishga imkon beradi, YaMR spektrometrlarga maxsus elektron qurilmalar o'rnatilgan bo'ladi. Uni *integrator* deyiladi. Bu usulda topilgan protonlar jadalligiga integral jadallilik deyiladi. Integrator xuddi zinapoyaga o'xshash egri chiziq chizadi. Sodda qilib bu «zina» balandligi cho'qqining kengligi bilan balandligi hisobga olingan holdagi balandligidir. Zinalarning balandligi protonlar soniga proporsional (48-rasm). Integrator pog'onalarini signallarining ustida chizadi. «Zina» larning balandligini istalgan birliklar (sm,mm) da o'lchash mumkin. Ko'pincha spektr olinadigan qog'oz juda kichik katakchalarga bo'lingan bo'ladi:

Rasmda o'lchov birligi sifatida ana shu katakchalar (ular rasmda ko'rsatilmagan) dan foydalanilgan. «Zina»larning balandliklari o'lchab olingandan keyingi bajariladigan ish xuddi moddaning foiz tarkibini hisoblash asosida uning formulasini chiqarishga o'xshash.

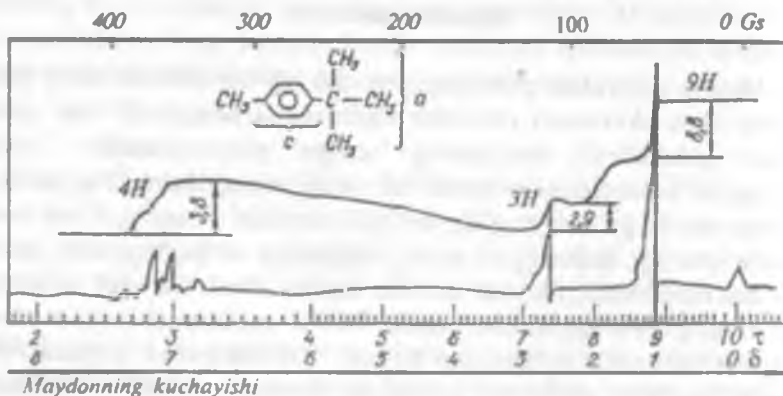
$8,8:2,9:3,8 = 3,0:10:1,3$ yaxlitlash uchun Z ga ko'paytirilsa, $9,0:3,0:3,9$ yoki $9,0: 3,0: 4$. Shunday qilib, balandligi 8,8 katak bo'lgan cho'qqiga 9 ta, 2,9 ga 3 ta, 3,8 ga esa 4 ta proton to'g'ri keladi. Moddaning formulasi ma'lum bo'lgani uchun natijalarni tekshirib ko'rish mumkin.

Molekuladagi jami (16 ta) proton $8,8+2,9+3,8=15,5$ katakka teng

$$\frac{16}{15,5} = 1,03$$

jadallikka ega. U holda bitta protonga birlik muvofiq keladi. Demak, $8,8 \cdot 1,03 = 9,06$; $2,9 \cdot 1,03 = 2,98$ yoki ~ 3 ; $3,8 \cdot 1,03 = 3,9$ avval natijaga ega

bo'lamiz. To'rtta proton aromatik halqaga (signal kuchsiz maydonda), 9 ta proton metil radikallariga (signal kuchli maydonda) va uchta proton bitta metil radikaliga (signal kuchli maydonda) tegishli ekanligini sezish ham qiyin emas. Agar moddaning formulasi



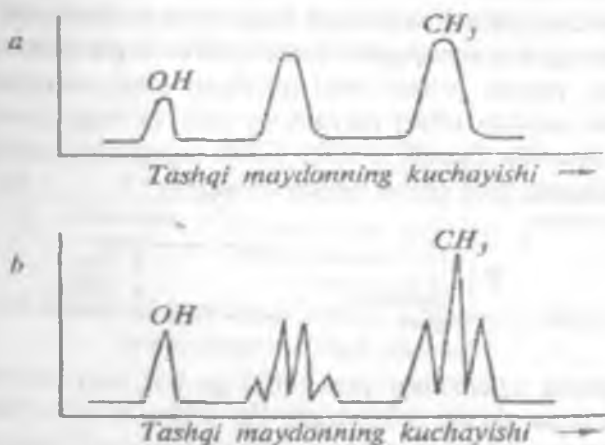
48-rasm. Uchlamchi para-butiltoluolning integral jadalliklari ko'rsatilgan YaMR spektri.

bo'lmasa, integral jadallikliklaridan foydalanib protonlar soni quyidagicha topiladi. Noma'lum modda spektri integrator yordamida olinadi, ya'ni unda cho'qqilarning integral jadalliklari keltirilgan bo'lsin. Aytaylik, modda molekulasi o'ziga xos signallar beruvchi funksional guruh ($-C=O-H$, $-COOH$, CH_3-CO-) ga ega. Odatda, guruhlar kuchsiz maydonda signal beradi. Masalan, molekulada metoksi guruh bo'lsa, uning qayerda rezonans uzatishi bizga ma'lum. Shu signalning integral jadallikligi 1,5 katakka teng deylik. U holda integral jadallikligi 9,0 bo'lgan cho'qqiga 6 ta proton to'g'ri keladi, Boshqa cho'qqilar uchun ham shunday hisoblashlarni bajarish qiyin emas.

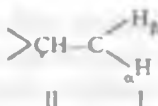
4.5-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallarning ajralib ketishi

Yuqoridagi mavzuda keltirgan misol va ko'rib chiqilgan spektrlar mukammalligi past bo'lgan spektrometrlardan olingan. Yuqori mukammallikka ega spektrometrda* olingan spektrlarda signallarning

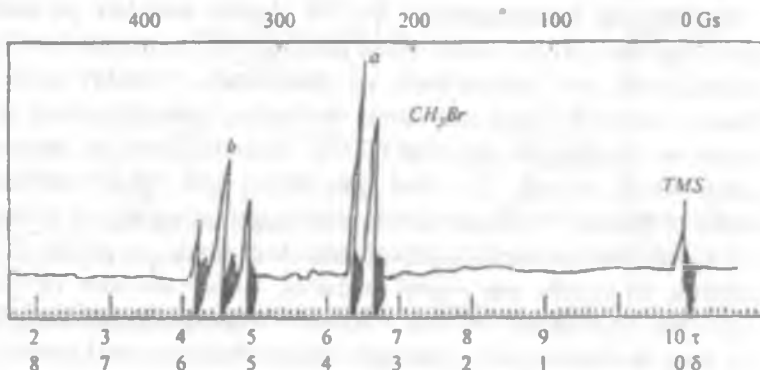
ajralib ketishi kuzatiladi. Masalan, etil spirtining ikki xil spektri taqqoslansa, ular o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinadi (49-rasm). Rezonans signallarining ajralib ketishiga sababchi qo'shni protonlardir. Tushunarli bo'lishi uchun A-B protonlardan iborat molekulani ko'rib chiqamiz. Bu protonlar ekvivalent emas, chunki signal bitta cho'qqidan iborat bo'lmaydi. A protonga qandaydir H effektiv maydon ta'sir qilayotgan bo'lsin. Bunda B proton lokal maydon hosil qiladi. Bu maydonning kuchlanganligi bo'lsin. Lokal maydon yo'nalishi effektiv maydon (H) yo'nalishi bilan parallel yoki antiparallel bo'lishi mumkin, ya'ni uni kuchaytiradi yo susaytiradi. Shunday qilib, A proton o'z atrofida ikkita maydonni «ko'radi», ya'ni birinchisi H ga nisbatan sal kuchaygan maydon ($H+\delta$), ikkinchisi esa sal susaygan maydon ($H-\delta$) bo'ladi. U o'zini goh ($H+\delta$) goh ($H-\delta$) maydonga «soladi». A proton ($H+\delta$) maydonda ekanligida uning signali nisbatan kuchsiz maydonda (kamroq energiyada) kuzatiladi. A proton ($H-\delta$) maydonda bo'lganda esa signal nisbatan kuchli maydon (ko'proq energiya)da joylashgan bo'ladi. Demak, A-proton jadallikligi bir-biriga teng va yonma-yon joylashgan ikkita (dublet) signal beradi. B-proton xususida ham aynan shunday deyish mumkin, ya'ni u ham dublet cho'qqi hosil qiladi (49-rasm).



49-rasm. Etil spirtining mukammalligi past (A) va mukammalligi yuqori (B) spektrometrlarda olingan YaMR spektri.



Molekuladagi C va Br atomlari nomagnit bo'lgani uchun spektrda ishtirok etmaydi. Bunda butun ta'sirlanish vodorod atomlarining yadrolari o'rtasida boradi:



50-rasm Gazdan olingan 1,1,2-tribrommetanning YaMR spektri.

Ikkilamchi uglerod atomidagi ikkita proton ekvivalent bo'lgani uchun bitta signal, ya'ni singlet* beradi. Lekin bu protonlar uchlamchi ugleroddagi yagona proton hosil qiladigan lokal maydon ta'sirida bo'ladi. Bu maydon effekt maydon bo'ylab va unga qarama-qarshi yo'nalishi mumkin. Demak, metilen guruhi signalining jadalligi bir xil dubletdan iborat. Buni sxema tarzida ifodalasak* *.

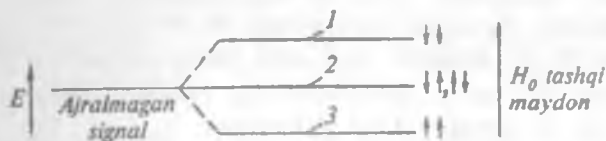


Uchlamchi ugleroddagi proton (II) ga CH dagi protonlar hosil qilgan lokal maydonlar ta'sir etadi. Bu ikkita lokal maydon tashqi maydonga uch xil ta'sir ko'rsatadi, jumladan α- va β- protonlar lokal maydoni:

- 1) tashqi maydonni susaytiradi
- 2) tashqi maydonni kuchaytiradi

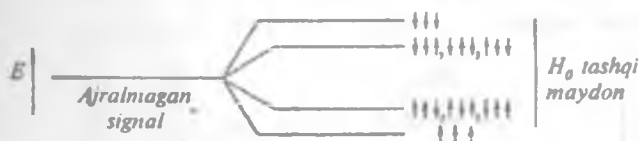
- a) α - susaytiradi
 β - kuchaytiradi
 3) b) α - kuchaytiradi
 β - susaytiradi

a) va b) holatlarining ta'siri bir xil. Shuning uchun, ham lokal maydonlarning H_0 ga nisbatan a va b yo'nalishlariga bitta signal to'g'ri keladi. Faqat 3 ning jadallikligi 1 va 2 larga nisbatan ikki marta katta bo'ladi:



51-rasm. 1,1,2-tribrometan spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqli sxemasi.

Demak, II proton spektrda uchta cho'qqi (triplet) beradi. Cho'qqilarning jadalligi 1:2:1 kabi. Shunday qilib, 1,1,2-tribrometan spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqlidir (51-rasm). 1,1,2-tribrometanning spektri ham aynan shunday bo'ladi. Endi etil spirtga qaytamiz (52-rasm). OH guruhi protoni metilen va metil protonlaridan kislorod (nomagnit) orqali ajralgan bo'lgani uchun ular ta'sirlashmaydi. Metil radikali esa metilen protonlari ta'sirida triplet hosil qiladi:



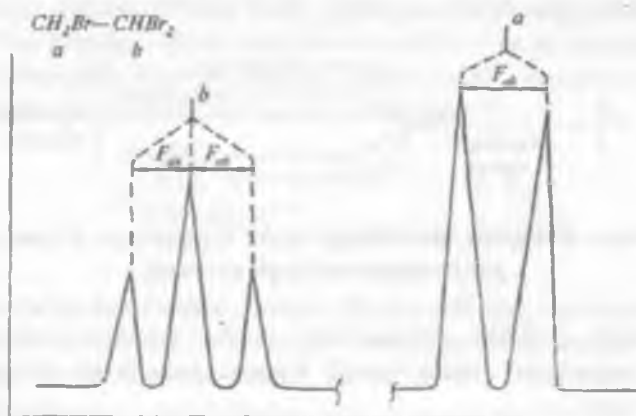
52- rasm. Etil spirti spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqli sxemasi.

Ko'rinib turibdiki, etil spirdagi metilen guruhi signal spektrda to'rtta (kvartet)cho'qqidan iborat. Kvartet jadalliklari 1:3:3:1 kabi taqsimlangan.

Qo'shni protonlar ta'sirida spektrdagi signallarning ajralib, ketishiga *spin-spin* ta'sir deyiladi. Spektrdagi dublet, triplet va hokazolar

umumiy qilib *multiplet* deb ataladi. E'tibor berilsa, spin-spin ta'sir kimyoviy siljishga ta'sir qilmaydi. Turli protonlarning siljishi ularning avvalgi chastotasida kuzatilaveradi, lekin bu chastota endi dublet, triplet va kvartetning o'rtasiga to'g'ri keladi. Umuman multiplar doim kimyoviy siljishlar o'lchanadigan markazga nisbatan simmetrikdir. Spin-spin ta'siri turli signallar sonini o'zgartirmaydi. Masalan, etil spektrida uch xil (OH , CH_2 , CH_3) signal kuzatilishi, kerak edi. Faqat har qaysi tip signal bir necha cho'qqiga ajralib ketgan. Multipletlardagi cho'qqilar o'rtasidagi bu masofa spin-spin ta'sir *konstantasi* (SSTK) deyiladi va J harfi bilan belgilanadi (53-rasm). Multipletdagi cho'qqilar jadalliklarining nisbatlari ham simmetrik. Masalan 1:1,1 : 2 : 1 yoki 1:3:3:1 va hokazo.

Lekin bunday simmetriya doim kuzatilavermaydi. Ko'pchilik hollarda chetlanishlar mavjud. Agar spektrda multipletlar orasidagi masofa (kimyoviy siljishlar) spin-spin ta'sir konstantasi (J) ga nisbatan ancha katta bo'lsa, simmetrik multipletlar hosil bo'ladi. Bunday spektr birinchi tartibli deyiladi. Agar qo'shni multipletlar kimyoviy qiymati orasidagi farq SSTK dan kichik bo'lsa, bu ikkinchi tartibli spektr hisoblanadi. Bunday hollarda (ya'ni XSXSSTK yoki XS=SSTK) spektr juda murakkablashib ketadi. Uni birinchi tartibli spektrga o'tkazish uchun yuqori chastotali (100 va 300 MGS) spektrometrlardan foydalaniladi, molekuladagi protonlardan bitta yoki bir nechta deuteriyga almashtiriladi.



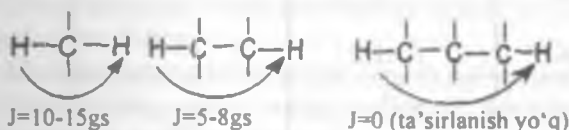
53-rasm. Spin-spin ta'sir konstantalari.

Proton-protonga nisbatan proton-deyteriy ta'sirlashishda SSTK yetti marta katta. Shuning uchun ham spektr soddalashadi. Ba'zi hollarda spektrning u yoki bu qismini soddalashtirishga to'g'ri keladi. Bunday hollarda «qo'sh rezonans» usulidan foydalaniladi.

Spin-spin ta'sir ikkita noekivalent proton o'rtasida vujudga keladi. Bu protonlar qo'shni uglerod atomlarida yoki bitta uglerod atomida bo'lishi mumkin. Ko'proq birinchi tipdagi protonlar uchraydi. Aytilganlarga ko'ra protonlari bir-biriga ekvivalent ikkita guruh o'zaro ta'sirlashmaydi, ya'ni ularning spektrida ajralish kuzatilmaydi.

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$, Ar-R va hokazo.

Ta'sirlashish faqat qo'shni atomlarda bo'ladimi yoki uzoqroq protonlar ham spin-spin ta'siriga ega bo'ladimi? Faqat oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda SST quyidagicha:



Agar molekulada kuch va uchlamchi bor bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Masalan: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{X}$ birikmada CH_3 va CH_2 protonlar to'qqizta bog' orqali ta'sirlashadi. ($J \neq 0$). Yuqoridagi birikmada esa bog'lar to'rtta edi. Spin-spin ta'sirni uzatish xususiyatining kuchliligiga qarab bog'larni quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Qo'sh va uch bog'li birikmalardagi «uzoq» ta'sir oddiy bog'li birikmalarga nisbatan kuchli bo'ladi. ($\text{C}=\text{C}$). Bir-biridan ikkita va uchta bog' bilan ajratilgan A, B, S tipdagi protonlar SSTK ham bir-biridan farq qiladi.

Shunday qilib, spin-spin ta'sir spektr murakkablashtirilsa ham, uning ahamiyati katta. Chunki undan foydalanib protoning qo'shnilari to'g'risida juda muhim ma'lumotlar olish mumkin. Bu esa o'z navbatida moddaning tuzilishini aniqlashni osonlashtiradi.



5-jadval

	J, g		J, GSS
	12-15		J_{AB} 9-13 J_{AC} 2-4 J_{BC} 2, 7-10
	0,35-2		
	2-9		J_{AB} 7-14 J_{AC} 2-3 J_{AD} <1,5
	2-14		
	11-18		
	4-10		J_{AB} 7,5-8 J_{AC} 1,4-2 J_{AD} 5,2-5,5 J_{CD} 0,9
	0,5-2		
	10-13		
	1-3		J_{AB} 3-4 J_{AC} 0,6-1 J_{BC} 1,8-2
	2-3		

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Ultrabinafsha spektroskopiya haqida tushuncha bering?
2. Organik birikmalarni tuzilishi ultrabinafsha spektroskopiya yordamida qanday aniqlanadi?

3. Ultrabinafsha spektroskopiyada elektron o'tishlarni tushuntiring?

4. Ko'p atomli organik birikmalaning spektrlari haqida izoh bering?

5. Sis-trans izomerlarni farq qilinishda UF-spektrlash yordam beradimi?

6. Elektron spektroskopiyada jami o'tishlar nechta guruhga ajratiladi?

7. Ma'lum va noma'lum moddalarning UF-spektrini bir xil sharoitda olib ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkinmi?

8. UF-spektroskopiyadan foydalanib, molekulani aylanma va tebranma holatga o'tkazish uchun nima qilish kerak?

9. UF-spektroskopiyadan foydalanib, dialmashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlaraning jonlanish tartibi qanday aniqlanadi?

10. UF-spektroskopiyadan foydalanib, singlet va triplet o'tishlar haqida tushuncha bering?

11. Molekulalarning tebranishlari haqida tushuncha bering?

12. Molekuladagi energiyaning aylanma, tebranma va elektron pog'onalari haqida tushuncha bering?

13. Valant tebranish nimani anglatadi?

14. IQ spektroskopiyadan foydalanib, qanday moddalarning sifat va miqdori o'rganiladi?

15. Sklet tebranish nima?

16. Turli tip bog'lari bo'lgan izomerlarni IQ spektroskopiya usulida qanday topiladi?

17. Aromatik birikmalarning tavsifiy chastotalar sohasi qanday?

18. Infraqizil spektroskocho'qqi usulda organik moddalarning tuzilishi qanday o'rganiladi?

19. Infraqizil spektrda bog'larning yutilish maksimumi qanday kuzatiladi?

20. Infraqizil spektroskopiyada qaytar organik reksiyalar sifat va miqdoriy jihatdan qanday o'rganiladi?

21. Molekulaning konfiguratsiya va konformatsiyasini IQ spektridan foydalanib qanday o'rganiladi?

22. IQ-spektrlardan foydalanib, siklogeksanning konformatsiyasi aniqlansin?

23. Noma'lum moddaning IQ spektrini ma'lum modda spektri bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlang?

24. Turli tip bog'lari bo'lgan izomerlari IQ spektroskopiyadan foydalanib, qanday aniqlash mumkin?

25. IQ spektroskopiya orqali, organik moddalar molekularining konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqaring?

26. $3500\text{--}3650\text{ sm}^{-1}$ qaysi guruhning yutilish maksimumida kuzatiladi?

27. Yadro magnit rezonansi (YaMR) haqida tushuncha bering?

28. Yadro magnit rezonansi usulida radioto'lqinlar qanday beriladi?

29. Yadro magnit rezonansini kattaliklardagi tavsifi qanday?

30. Yadro spinlarida magnit maydonning joylashuvi qanday?

31. Moddalarni YaMR spektrini qanday holatda olish mumkin?

32. Yadro spinining magnit moydonida joylashuvi qanday?

33. Magnit moydanida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishini ko'rsating?

34. YaMR spektr qanday kattaliklar bilan tavsiflanadi?

35. Signallar soni nimani bildiradi?

36. Signallar jadallikligi qanday tavsiflanadi?

37. YaMR spektroskopiyasida signallarning o'mini tushuntiring?

38. YaMR spektroskopiyasida kimyoviy siljish qanday yuzaga keladi?

39. Protonlarning kimyoviy siljishi haqida tushuncha bering?

40. YaMR spektroskopiyada lokal maydon qanday tushuntiriladi?

41. Tashqi maydon (H_0) ta'sirida elektr maydoni qanday hosil bo'ladi?

42. Multiplet nazariyasini asoslab bering?

43. Neftni tuzilishini o'rganishda YaMR spektroskopiyasi qanday ahamiyatga ega?

44. Spin spinlarni ta'sirini izohlang?

45. YaMR spektroskopiyada integrator nima uchun o'rnatiladi?

46. Spektrning ajralib ketishi deganda nima tushuniladi?

47. Maydonning kuchayishi qachon yuzaga keladi?

48. Proton signalining joylashishini funksional guruhlarga bog'liqligini izohlang?

V bob. TAHLILNING SPEKTROMETRIYA USULI

5.1-§. Mass-spektrometriya tahlil usuli

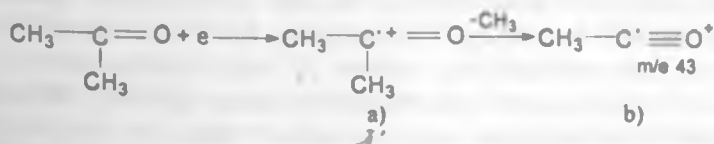
Hozirgi zamon kimyosida mass-spektrometriya usuli katta ahamiyatga ega bo'lib, bu tahlil usuli neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan moddalarning sifatini va molekular og'irligini aniqlashga imkon berishi bilan birga: ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YaMR) usullarida olingan ma'lumotlarni to'ldiradi.

Mass-spektrometriya moddani tekshirishning shu modda massasini (ko'pincha massaning zaryadga nisbati m/e ni) va tekshirilayotgan moddadan olinadigan yoki o'rganilayotgan aralashmada bor bo'lgan ionlarning nisbiy miqdorini aniqlashga asoslangan usuldir. Bu usulda modda mass-spektral asboblarda yordamida tekshiriladi.

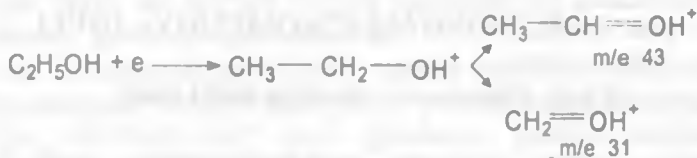
Mass-spektrometriya usuli bilan molekuladagi funksional guruhlar molekulaning qaysi joyida joylashganligini, ayniqsa, molekulaning tashqarisiga joylashgan yon zanjirlarni aniqlash mumkin. Bu usul bilan neftdan olingan yangi birikmalarning tuzilishini aniqlashda ayniqsa ahamiyatli bo'lib, tahlil uchun oz miqdorda (1-2 milligramm) modda sarflanadi va qisqa vaqt ichida ma'lumot olinadi.

Tekshirilayotgan modda gaz. suyuq, qattiq bo'lishidan qat'i nazar, ular past haroratda bug' holatiga o'tkaziladi. So'ngra elektron oqimi bilan molekulaga kuchli zarba beriladi, natijada molekula elektron chiqarib, musbat zaryadli zarrachaga aylanadi. Bu zarrachalar magnit maydoniga ta'sir etib, kollektor orqali hisobga olinadi.

Masalan, aseton molekulasiga elektronlar oqimi ta'sir ettirilganda dastlab u musbat zaryadli zarracha (a) ga aylanadi, so'ngra metil radikal chiqib ketib 43 m/e og'irligiga ega bo'lgan zarracha (b) hosil bo'ladi.



Etil spirtining parchalanishi quyidagi sxema bo'yicha ikki yo'nalishda ketadi:



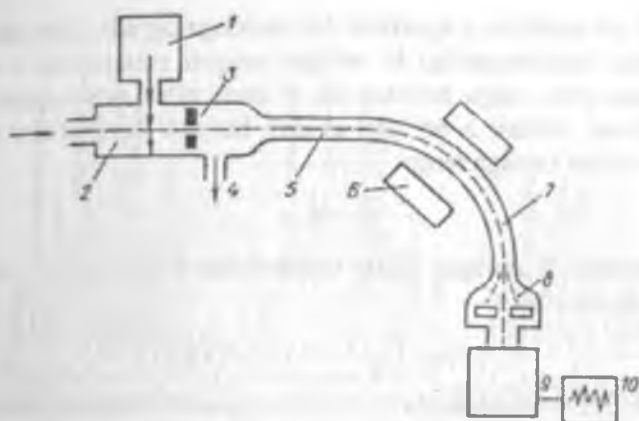
Birinchi yo'nalishda bir atom vodorodi yo'qolib 45 m/e og'irligiga ega bo'lgan massa, ikkinchi yo'nalishda metil guruh yo'qotib 41 m/e og'irlikka ega bo'lgan massa hosil bo'ladi.

Boshqacha aytganda mass-spektrometriya gaz holatidagi moddani chuqur vakuumda ($10^{-7}, 10^{-9}$ mm. simob ustunida) elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion-«bo'lak»larni tahlil qilishga asoslangan. Odatda elektronlar oqimi energiyasi 50-70 elektron-volt (ev.) atrofida bo'ladi. Bu energiya ionlanish energiyasidan va molekuladagi bog'larni uzish uchun kerakli energiyadan ancha ko'p. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan bitta elektron ajralib chiqadi. Bu elektron geteroatomning umumlashmagan juftining yoki qo'shbo'g', yoxud aromatik sistemaning bitta elektroni bo'lishi mumkin.

Natijada molekular ion deb ataluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ion (M^+) ning molekular massasi dastlabki organik moddaning molekular massasi bilan bir xil bo'lishi o'z-o'zidan tushunarli. Shunday qilib, bir vaqtning o'zida moddaning molekular massasi ham shakllanadi:



So'ngra hosil bo'lgan molekular ion (M^+) ning bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Ayrim hollarda neytral molekularlar ham hosil bo'lishi mumkin. Qizig'i shundaki, ionlar, asosan, musbat bir zaryadlidir. Kamdan-kam hollarda musbat ikki va manfiy zaryadli bo'lishi kuzatiladi. Elektronlar chuqur vakuumda bombardimon qilingani uchun ionlar kam hosil bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida spektrning murakkablashib ketmasligini ta'minlaydi. Tahlil qilinadigan moddaning juda kam miqdori (1mg va hatto 10^{-3} mg) mass-spektrometriyani fizik usullar ichida oldingi o'rinlardan biriga qo'yadi. (54-rasmda mass-spektromertning umumiy sxemasi keltirilgan.



54-rasn. Mass-spektrometrning umumiy tuzilishi:

- 1-elektronlar manbai. 2-bombardimon qilish kamerasi,
 3- tezlashtiruvchi plastinkalar, ya'ni elektr maydoni hosil qiluvchilar.
 4- vakuum nasos. 5- ionlar oqimi, 6- magnit, 7- ajralgan ionlar oqimi,
 8-teshik. 9- ionlar kollektori, 10- kuchaytiruvchi va qayd qiluvchi qurilma.

Modda bombardimon qilinishidan oldin bug' holatiga o'tkaziladi. Shundagina uning elektronlar oqimi bilan to'qnashishi tezroq sodir bo'ladi. Lekin neft va gaz mahsulotlaridan olingan ko'p organik moddalar suyuq yo qattiq bo'lgani uchun ular dastlab maxsus kameralarda qizdirilib, so'ngra bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirish natijasida modda molekulasini o'zgarishini lozim. Biroq ba'zi hollarda modda qizdirilganda boshqa birikmalarga o'tadi. Masalan, spirt bug'lanish haroratida degidratlanib, alkenga aylanadi. Shubhasiz, bunda olinadigan spektr alkenikidir. Shunga o'xshash, organik kislotalar (xususan, dikarbon kislota) qizdirilganda osongina karbonat anhidrid ajralib chiqadi. Bu misollardan ko'rinadiki, qizdirilganda o'zgarishda uchraydigan moddaning spektrini olishdan oldin uni barqarorroq birikmaga aylantirish zarur. Spirt va kislotalarni murakkab efirga aylantirish, gidroksil guruhni asetillash mumkin va hokazo. Hosil qilingan barqaror birikma, dastlabki modda (spirt yoki kislota) bilan aynan bir xil parchalanishi lozimligini ham eslatib o'tamiz. Mass-spektrometrdagi elektr maydoni bombardimon natijasida hosil bo'ladigan ionlarni tezlashtirish uchun xizmat qiladi. Magnit maydoni esa ionlarni ularning massasiga qarab ajratishga imkon beradi. Har qanday zaryadlangan zarracha magnit maydonida

o'z harakat yo'nalishini o'zgartirib, bir tomonga og'adi. Zaryadi e ga teng zarracha kuchlanganligi H bo'lgan magnit maydonida v tezlik bilan harakat qilsa, unga maydon H_e v kuch bilan ta'sir qiladi. Bu kuch shu ionni radiusi r bo'lgan aylana bo'ylab harakatlantiruvchi markazga intilma kuchga teng:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = H_e v \quad (29)$$

Ion potensial U bo'lgan elektr maydonidan o'tganda U , kinetik energiyaga ega bo'ladi:

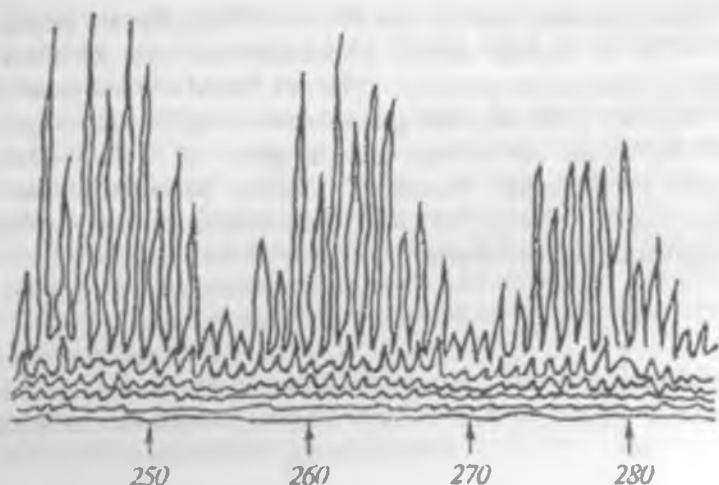
$$\frac{m \cdot v^2}{2} = U_e \quad (30)$$

(29) va (30) tenglamalar birlashtirilib, v qisqartirilgandan keyin

$$r^2 = \frac{2U}{H^2} \cdot \frac{m}{e} \text{ formulaga yoki } \frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot r^2}{2U} \text{ ga ega bo'lamiz.} \quad (31)$$

(31) dan ko'rinadiki, (ion massasining zaryadiga nisbati) r bilan proporsional bog'liq ekan. Katta massali ionlarga r ning katta qiymati muvofiq keladi va aksincha. Boshqacha aytganda, ion massasi qancha katta bo'lsa, u magnit maydonida shuncha kam buriladi (r katta), kichik bo'lsa ko'proq og'adi (r kichik). Deyarli barcha ionlar uchun $e=+1$ bo'lgani uchun (29) deb yozamiz. To'g'ri ionning og'ish burchagi uning kinetik energiyasi (v tezligi) bilan ham bog'liq. Lekin oqimdagi barcha ionlarga o'rtacha bir xil energiya berilgani uchun, og'ishda faqat ion massasi asosiy rol o'ynaydi. H yoki U ni o'zgartirib turib, ionlarni massasining ortib borishi tartibida ketma-ket teshik (8) dan o'tkazishga ($10^9 - 10^{15}$ a) bo'lgani uchun, u maxsus asboblarda yordamida kuchaytiriladi. Keyin sezgir galvanometr bilan o'lchanadi. Galvanometr strelkasining og'ishi kelayotgan ionlar oqimining jadallikligiga bog'liq, jadallikligi kam bo'lsa kam og'adi va aksincha. Bu sxema mass-spektr deyiladi.

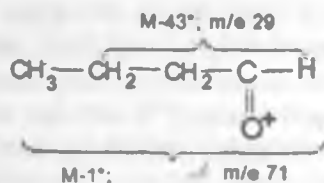
Mass-spektrdagi har bir cho'qqi (cho'qqi) muayyan $\frac{m}{e}$ ga ($e=1$ bo'lsa m ga) ega bo'lgan ionga muvofiq keladi. Cho'qqining balandligi shu ionning miqdoriga bog'liq. Masalan, tahlil uchun 1 mg modda olingan bo'lsa, unda milliard molekula bor, deylik. U holda parchalanish natijasida har xil massaga ega bo'lgan ionlardan ham shundan kamroq (agar barcha molekulalar parchalanishga uchrasa, milliardtadan) turli ionlar hosil bo'ladi.



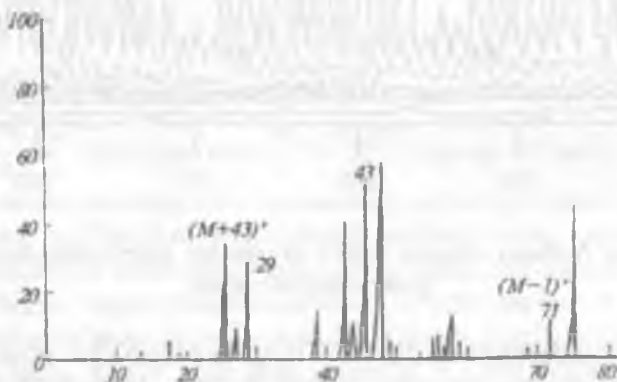
55-rasm. *Nefidan olingan naften va parafin uglevodorodlari mass-spektrining bir qismi.*

Ionlar aralashmasida qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan cho'qqi shuncha baland bo'ladi. Mass-spektrdagi eng baland cho'qqili asosiy ion deyiladi (55-rasm). Mass-spektrlar grafik usulda ifodalanganda asosiy ionning jadalligi 100% deb qabul qilinib, boshqa ionlarning jadalligi shunga nisbatan hisoblab topiladi.

Masalan, asosiy ion cho'qqining balandligi 80 mm bo'lsin. Jadallikligi jihatidan ikkinchi o'rinda turuvchi ion uchun bu qiymat 65 mm ga teng deylik. U holda keyingi ion jadallikligi qiymatga teng bo'ladi. Nisbiy jadallikni ordinata o'qiga, massa sonlarini esa abssissa o'qiga qo'yib, mass-spektrning grafik tasviri hosil qilinadi. 56-rasmda ana shu usulda chizilgan moy aldegidning mass-spektri keltirilgan. Spektrdagi jadallik cho'qqilari-ning hosil bo'lishini quyidagicha ifodalash mumkin.



Mass-spektrdagi jadallik ion m/e 44 (100%) dir. m/e 29 ($M - 43$) ham $\sim 55\%$ ni tashkil qiladi. Molekular ion m/e 72 (M^+) ning jadallikligi ham ancha yuqori ($\sim 75\%$, m/e 71 ($M - 1$) ion jadallikligi $\sim 10\%$. Shunday qilib, moy aldegid molekulasining 75 foizi o'zgarishsiz qoladi (molekular ion holida). Qolgan qismi esa C-C, C-H bog'lar bo'yicha parchalanadi. Molekular ionning parchalanishidan hosil bo'lgan mayda bo'laklar ko'pincha fragmentlar, bu jarayonning o'zi esa fragmentlanish deb ataladi.



56-rasm. Moy aldegidning mass- spektri.

Ba'zan molekular ion (M) maksimal jadallikka ega bo'ladi. Abssissa uchining o'ng tomonidan eng chetki cho'qqi molekular ionga muvofiq keladi deb qarash mumkin edi. Ko'p hollarda haqiqatan ham shunday. Lekin goho chetlanish kuzatiladi. Molekulyar ion spektrda umuman bo'lmasligi ham mumkin, ya'ni u to'la fragmentlanishga uchragan.

Ba'zan spektrda ($M+1$), ($M+2$) kabi ionlar ham ishtirok etadi. Ularning hosil bo'lishiga sabab izotoplardir. Masalan, benzol spektrida $C_6H_6^+$ formulaga mos keluvchi molekular ion (M^+ , m/e 78) bilan birgalikda $M+1$ (m/e 79) va $M+2$ (m/e 80) cho'qqilar ham mavjud. Birinchisi (m/e $C_5^{13}C_2H_6^+$ va $C_6H_5D^+$, ikkinchisi esa (m/e 80) $C_4^{13}C_2H_6^+$, $C^{13}_3CH_3D^+$, va $C_6H_4D_2^+$, ionlar hisobiga vujudga keladi. Lekin birikmalarga og'ir izotop (^{13}C , D) lap miqdori kam bo'lgani uchun $M+1$ va $M+2$ cho'qqilar jadallikligi kam bo'ladi. Benzoldagi cho'qqilar jadallikligi kam bo'ladi. Benzoldagi bu cho'qqilar

jadallikligi muvofiq ravishda 6,58 va 0,18 % ga teng. Og'ir izotopning molekuladagi miqdori qancha ko'p bo'lsa, M+1 va M+2 ionlarning jadallikligi shuncha yuqori bo'ladi.

Shubhasiz, molekuladagi og'ir izotop miqdori uchun tabiatda tarqalganligiga to'g'ri proporsionaldir. Quyidagi 6-jadvalda organik birikmalar tarkibidagi elementlarning tabiatda uchraydigan og'ir izotoplarining shu elementlar yengil izotoplariga nisbatan olingan miqdori keltirilgan. Jadvaldan ko'rinadiki, ^{37}Cl (32,5%), ^{35}Cl (100 %) ga nisbatan tabiatda taxminan uch marta kam uchraydi. ^{81}Br (98 % va ^{79}Br (100 %) izotoplar miqdori esa taxminan bir xil. Bu muvofiqlik spektrda ham kuzatiladi.

Monoxloralmashingan birikmalarda M+2 ionning jadallikligi M+ ga nisbatan uch baravar yuqori. Monobromalmashingan birikmalarda esa M+ va M+2 jadalliklari deyarli baravar.

Ba'zi og'ir izotoplarining miqdorlari

6-jadval

Og'ir izotop	Yengil izotopga nisbatan miqdori, %
^2H	0,015
^{13}C	1,11
^{15}N	0,37
^{18}O	0,20
^{33}S	0,78
^{34}S	4,4
^{37}Cl	32,5
^{81}Br	98,0

Savol tug'iladi: mass-spektrda M+1, M+2, M+3 ionlar bo'lsa, molekular ionni qanday aniqlash mumkin. Spektr oxiridagi cho'qqilar (maksimallar) ichida molekular ionni bilib olish qiyin emas. Odatda nisbatan jadallikligi yuqori bo'lgan cho'qqi M+ ga muvofiq keladi. M+1 va M+2 cho'qqilarni hosil qiluvchi og'ir izotoplarining nisbiy miqdori kam bo'lgani uchun M+1 va M+2 cho'qqilarning jadallikligi deyarli barcha hollarda juda past bo'ladi (xlor va brom almashingan birikmalar bundan mustasno). Ikkinchidan, faraz qilaylik biror birikma uchun ($M^+ m/e$ 44 bo'lsin. U holda bu qanday modda? Bu massa (44 u.b) ga N_2O , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_3H_8 kabi moddalar muvofiq

keladi. Spektri olingan modda shularning qaysi bittasi ekanligini topish uchun shu birikmalarning har qaysisi uchun $M+1$ va $M+2$ larning M -ga nisbatan jadallikligi nazariy yo'l bilan hisoblab chiqiladi. Hisoblashlar og'ir izotoplarining tabiatdagi nisbiy miqdoridan foydalanib amalga oshiriladi. Shu usul bilan olingan nazariy natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan.

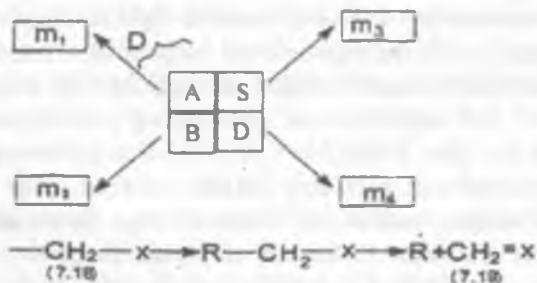
Izotop cho'qqilarning hisoblab topilgan jadalliklari

7-jadval

Birikma	M^+	$M+1$	$M+2$	Birikma	M^+	$M+1$	$M+2$
N_2O	100	0,80	0,20	C_2H_4O	100	1,91	0,01
CO_2	100	1,16	0,40	C_3H_8	100	3,37	0,04

Endi tajribada olingan natijani jadval bilan taqqoslash qoladi, xolos. Masalan, spektrdagi $M+$ ning jadallikligi M^+ ga nisbatan 1,16%; $M+2$ niki esa 0,40% bo'lsin. U holda bu sonlar jadvaldagi CO_2 ning ko'rsatgichlariga muvofiq keladi. Demak, biz spektrini olgan modda karbonat angidrid ekan.

Izotoplardan mass-spektrometriyada boshqacha foydalaniladi. Ko'p hollarda ayni cho'qqiga muvofiq keluvchi ion molekulaning qaysi qismidan hosil bo'lganligini aniqlash uchun izotoplar ^{13}C , ^{13}S , ^{34}S , D - (deytriy) molekulaga atayin kiritiladi. Masalan, biror molekula (I) ning parchalanishidan spektrda kuzatiladigan ionlar (m_1 , m_2 , m_3 , m_4) ning bittasi, aytaylik, m_1 molekulaning qaysi qismi (A, B, S yoki D) dan hosil bo'lishi aniqlash uchun molekulaning A-l qismidagi vodorod atomlaridan bittasi deyteriyga almashtiriladi va yana spektr olinadi.



Agar spektrdagi m_1 ionga muvofiq keladigan cho'qqi bitta birlik o'ngga (ya'ni $m_1 - H + D$) siljisa, taxmini to'g'ri chiqqan bo'ladi. Ko'pincha molekulaning u yoki bu qismiga og'ir izotoplar o'miga turli guruhlar (CH_3^+ , $C_2H_5^+$, CH_3COO^+) kiritiladi. Bunda molekulaning shu qismidan hosil bo'lgan cho'qqilar muvofiq ravishda 15, 29, 59 birlik o'ngga siljiydi. Mass-spektrometriyada bu usul (ya'ni muayyan maqsadni ko'zlab molekulaga izotoplar kiritish) deyteronishon deyiladi. Deyterinishon juda ko'p qo'llaniladigan samarali usul hisoblanadi.

Mass-spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi. Bu ionlarga muvofiq, keladigan cho'qqilar eniga cho'zilgan (nozik emas), jadalligi esa kam bo'ladi. Bunday ionlar metastabil ion yoki cho'qqilar deyiladi. Metastabil cho'qqilar hosil bo'lishining sababi quyidagicha: bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi. Bu ionlar mass-spektrometrning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganda parchalanadi. Undan nisbatan kichik m/s ga ega bo'lgan ionlar neytral molekula hosil bo'ladi. Parchalanish ion magnit maydoniga kirmasdan sodir bo'ladi. Spektrda har ikkala (parchalangan va hosil bo'lgan) ionlar cho'qqilari o'rtasida (o'zi aslida, yo'q) massasi kasr songa teng bo'lgan metastabil ion cho'qqi kam namoyon bo'ladi. Bu cho'qqi ba'zan «yolg'on» cho'qqi deyiladi. Agar hosil bo'lgan ion massasi (m_2)ning kvadrati parchalangan ion massasi (m_1) ga bo'linsa, metastabil ionning massasi kelib chiqadi. Masalan, allil efirining mass-spektrida uchta normal cho'qqi (m/e 29; m/e 28; m/e 27) bilan bir qatorda «yolg'on» cho'qqi (m/e 25,1) kam uchraydi.

Shunga ko'ra $\frac{(m_1)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25,1$. Bundan juda muhim xulosa chiqarish mumkin: demak, massasi m/e 27 ga teng ion m/e 29 bo'lgan iondan hosil bo'ladi (m/e 28 dan emas). Darhaqiqat, $\frac{(27)^2}{28} \approx 25,1$ shunga o'xshash, bunday normal cho'qqi (m/e 43; m/e 58) lar va metastabil cho'qqi (m/e 31,9) hosil qiladi. Metastabil ion $58 \rightarrow 43$ ning parchalanishidan hosil bo'lgan deyish mumkin, chunki

$$\frac{(43)^2}{58} = 31,9$$

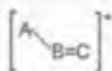
Ko'rinib turibdiki, mass-spektrda metastabil ionlarning bo'lishi parchalanishning u yoki bu yo'nalishida borganligidan dalolat beradi, shuning uchun ham metastabil ionlardan fragmentlanish sxemasini tuzish (qaysi ionlar qaysi qismlardan hosil bo'lganligini aniqlash)da foydalaniladi. Parchalanayotgan (m_1) va hosil bo'lgan (m_2) ionlar massasi o'rtasidagi farq zaryadsiz fragment (neytral molekula yoki radikal)ning massasiga muvofiq keladi. Biz ko'rgan misollarning birinchisida bu fragment ikkita vodorod atomi yoki vodorod molekulasi ($29-27=2$), ikkinchisida esa metil radikali ($58-43=15$) dir.

5.2-§. Mass-spektrometriyada ion va fotonlarning paydo bo'lish jarayoni. Parchalanish turlari va ularga ta'sir qiluvchi omillar

Parchalanish natijasida hosil bo'lgan molekular ionda musbat zaryad qaysi uglerod atomida yig'ilishi, ya'ni lokallashishini aniqlash muhim ahamiyatga ega. Chunki parchalanishning keyingi bosqichi zaryad yig'ilgan atom yonidan boshlanadi. Geteroatom tutuvchi organik birikmalarda zaryad ko'pincha geteroatomda qo'shbog'li birikmalarda esa qo'shbog'dagi uglerod atomlaridan birida yig'iladi. Boshqacha aytganda, elektron zarba natijasida geteroatom umumlashmagan juftining yoki qo'shbog' elektronlaridan bittasi ajralishi mumkin.

Aromatik birikmalarda esa aromatik sistema elektronlaridan biri «urib» chiqariladi.

Bunda hosil bo'ladigan musbat zaryad butun molekulaga tarqaladi, ya'ni delokollashadi. Bu esa, o'z navbatida, molekular ionning barqarorligiga sabab bo'ladi. Darhaqiqat aromatik birikmalar mass-spektrida molekular ion yuqori jadallikka ega. Zaryadning qaysi atomda yig'ilganligini aniqlash ba'zan juda qiyin yoki umuman mumkin bo'lmaydi. Masalan, uglevodorodlardagi C – C bog'lar bir xil bo'lgani uchun zaryad molekuladagi istalgan uglerod atomida yig'ilishi mumkin. Bunday hollarda fragmentni katta qavsqa olib, qavsning o'ng tomoni yuqorisiga ion zaryadi yoziladi:



Bunday belgilash qulay bo'lgani uchun boshqa hollarda ham ko'p qo'llaniladi.

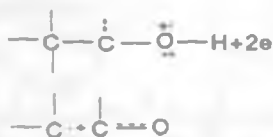
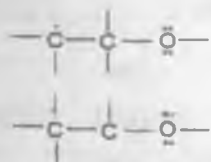
Fragmentlanish natijasida hosil bo'ladigan ionlar barqarorligi organik kimyodagi umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlari quyidagilardan iborat;

Birinchidan: Barqaror bog' qiyin uziladi: Demak, C-C bog'lar C-H bog'larga nisbatan oson uziladi.

Ikkinchidan: Ayni birikmada bir necha yo'nalishda fragmentlanish mumkin bo'lsa, shulardan birlamchiga nisbatan ikkilamchi, ikkilamchiga nisbatan uchlamchi karbokationlar hosil bo'lishi bilan boradigan jarayon ko'proq fragmentlanadi. Boshqacha aytganda parchalanish to'yingan uglevodorod zanjirining ko'p tarmoqlangan joyidan boshlanadi.

Uchinehidan: Uglerod atomi bilan oddiy bog' orqali bog'langan o'zida umumlashmagan elektron juft tutuvchi atomlar fragmentlanish xususiyatiga ega emas. Musbat zaryad galogen OH, OR, NH₂ kabi guruhlar bilan bog'lanadigan uglevodorod atomida yig'iladigan jarayonlar oson boradi.

Chunki bunda umumlashgan elektron juft uglerod atomining yarim «bo'shagan» orbitalini band qiladi, ya'ni musbat zaryad yig'ilgan uglevodorod va geteroatom o'rtasida tabiati jihatidan donor-akseptor bog'lanish vujudga keladi. Bu shu ionning mustahkamligini ta'minlaydi.



To'rtinchidan: Allil va benzil sistemalar barqaror bo'lgani uchun ular hosil bo'lishi bilan boradigan fragmentlanish katta ehtimollikka ega. Shuningdek, dekarboksillash va degidratlanish bilan bo'ladigan fragmentlanish ham sistemani barqaror qiladi.

Beshinchidan: Uzun zanjirli fragmentlar kichik massali ionlarga ajralishga intiladi. Lekin katta ionning kichik ionga parchalanishi energetik jihatdan qulay bo'lmasligi mumkin. Masalan, bu hodisa fragmentlanishda neytral molekulalar hosil bo'lganda kuzatiladi, chunki neytral molekulalar ionlar va radikallarga nisbatan juda barqaror. Shuning uchun ham katta ionlarning nisbatan barqaror kichik

ionlar hosil qilib parchalanishga qaraganda, ularning neytral molekula va dastlabki ionga nisbatan barqarorroq bo'lib, parchalanishi energetik qulay. Neytral molekularlar (H_2O , CO , HCN va SH_3COOH) ni mass-spektr qayd qila olmasa ham ularning mavjudligini spektrdagi $M-H_2O$ ($M-18$), $M-CO$ ($M-28$), $M-HCN$ ($M-27$), $M-CH_3COOH$ ($M-60$) cho'qqilardan bilish mumkin. Fragmentlanish jarayonida kimyoviy bog'lar uzilib, molekular ion parchalanadi. Bog'lar uzilishi ikki xil bo'ladi:

1. Geterolitik uzilish.

2. Gomologik uzilish sodir bo'lishi mumkin.

Elektron juftning bog' hosil qilib turgan atomlardan birida qolishi bilan bo'ladigan parchalanish geterolitik uzilish deyiladi:

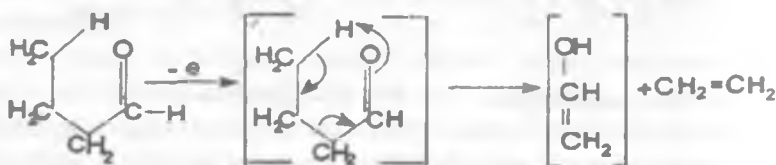


Agar elektron juft teng o'rtadan uzilsa, bu gomolitik yoki radikal parchalanishdir:

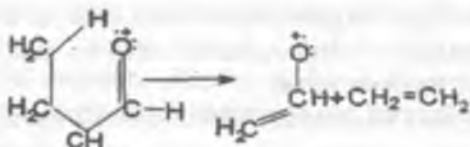


Bunga misol keltiramiz*:

Geterolitik parchalanish

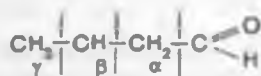


Metaldegid.Gomolitik parchalanish



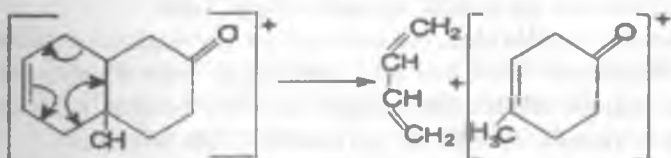
Bundan tashqari, α -, β -, γ - parchalanishlar qayta guruhlanish va retrodien parchalanishlardan farq qiladi. Kimyoviy bog' funksional guruh tutgan uglerod atomi yonidan uzilsa, α -parchalanish deyiladi.

Agar uzilish shu holatga nisbatan ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida sodir bo'lsa, bu muvofiq ravishda β va γ - parchalanishdir.



α -uzilish nisbatan ko'proq kuzatiladi. Ko'rinib turibdiki α -uzilish musbat zaryad yig'iladigan geteroatom yonida sodir bo'ladi. Biz bu haqida, ya'ni musbat zaryad yig'iladigan atomini aniqlash juda muhimligini aytib o'tgan edik. Ba'zan bog' uzilganda molekulaning bir qismidan atomlar uning ikkinchi qismiga ko'chib o'tishi mumkin. Bog'lar uzilishida atomlarining siljishi bilan bo'ladigan yoki qayta guruhlanib parchalanish deyiladi. Bog'lar uzilishda atomlarning siljishi kuzatilmasa, bu oddiy parchalanishdir.

Yuqorida biz ko'rgan ion aldegidning parchalanishi γ -vodorod atomining karbonil guruh kislorodi tomon siljishi bilan boradigan (ya'ni qayta guruhlanib) uzilishdir. Retrodien parchalanish dien sinteziga teskari jarayondir:



Nihoyat, qo'shbo'g' tutgan birikmalarning ionlanishi haqida to'xtalib o'tamiz. Agar bombardimon natijasida qo'shbo'g' elektronlarning bittasi urib chiqarilsa radial-kation hosil bo'ladi:



5.3-§. Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarni tuzilishini o'rganishda mass-spektrometriyani qo'llash

Alkanlar. Gazlardan ajratib olingan alkan molekulasidan elektron ajratib chiqarish uchun ancha ko'p energiya talab qilinadi. Chunki hosil bo'ladigan molekular ionni barqaror qiluvchi omillar alkan molekulasiida deyarli kam. Bu hol M^+ ning fragmentlanishini juda

osonlashtiradi. Normal alkanlarda molekular ionning va katta fragmentlarning jadallikligi kam, $(C_2H_5)^+$, $(C_3H_7)^+$, $(C_4H_9)^+$, $(C_5H_{11})^+$ kabi toq massa va juft elektronli kichik fragmentlarning jadallikligi esa yuqori bo'ladi.

Ko'pchilik $C_2 - C_{12}$ uglevodorodlarning spektrlarini o'rganib faqat etan va 3,4-dimetilgeksandagina $(C_2H_4)^+$, $(C_4H_8)^+$ - kabi toq elektronli juft massali fragmentlarning hosil bo'lishi kuzatilgan. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar uchun quyidagi qonuniyatlar xos:

1) Tarmoqlanish bog' uzilishini osonlashtiradi, shunga ko'ra tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan molekular ionning jadallikligi kamayib boradi.

2) Uzun zanjirli katta fragmentlarning hosil bo'lish ehtimolligi katta. Haddan tashqari ko'p tarmoqlangan uglevodorodlar spektrida molekular ion bo'lmaydi (u to'la parchalanib ketgan). Lekin katta molekular massaga ega bo'lgan ionlar jadallikligi juda yuqori.

Molekular massasi kichik bo'lgan tarmoqlangan alkanlar spektrida $(C_3H_7)^+$ - $(C_6H_{13})^+$ ionlar odatda jadallikdir. Umuman, $(C_3H_7)^+$ va $(C_4H_9)^+$ ionlar deyarli barcha alkanlar spektrida uchraydi va nisbatan yuqori jadallikka ega. Asiklik alkanlarga nisbatan alisiklik uglevodorodlarda molekular ion jadallikligi katta.

Alkanlar va alkinlar. Alkenlar uchun quyidagi xususiyatlar xos.

1. Molekular ion cho'qqi jadallikligi normal alkanlardagiga nisbatan yuqori. Molekular massasi $C_6 - C_{12}$ bo'lgan alkenlarda M^+ 20-30 % o'rtasida bo'ladi, ba'zan esa 40 % dan ham ortiq.

2. Alkanlarda parchalanish asosan molekulaning o'lchamiga va tarmoqlanishiga bog'liq bo'lsa, alkenlarda qo'shbog'ning molekuladan o'rniga hamda qo'shbog'ning yonida radikallarning bo'lish-bo'lmasligiga bog'liq.

3. Parchalanish xuddi alkanlardagi kabi zanjirning ko'proq tarmoqlangan joyidan boshlanadi.

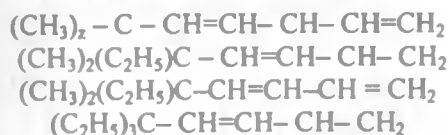
4. Uzilish ko'pincha qo'shbog'ga nisbatan β -holatda sodir bo'ladi. Lekin vodorod atomining siljishi bilan bo'ladigan α -uzilish ham alkanlar uchun xosdir.

5. Alkanlarda $[C_n H_{2n+1}]^+$ formulaga muvofiq keluvchi ionlar ko'proq jadallik bo'lsa, alkenlar uchun bu ionlar $[C_n H_{2n-1}]^+$ dir. Sikloalkanlarda molekular ion xuddi sikloalkanlarga o'xshab yuqori jadallikka ega. Alkenlar spektrida C-H bog'ning uzilishdan hosil bo'ladigan ionlar ham kuzatiladi. Masalan, etilen mass-spektrida

$(C_2H_3)^+$ ion mavjud. Propilen mass-spektri uning deyterohosilalari $CH_3CD=CH_2$, $CH_3CH=CD_2$, $CD_3CH=CH_2$ bilan birga o'rganilgan. Tekshirishlar ko'rsatadiki $(C_3H_3)^+$ ion $CH_3CH=CH_2$ va $CH_3CD=CH_2$ lardan baravar miqdorda hosil bo'ladi. Bu aniqlik C-H (yoki C-D) bog' o'rtadagi uglevod atomini uzilishini ko'rsatadi. Alkinlarda uchbog'ga nisbatan uzilish ko'p kuzatiladi. Hosil bo'ladigan ionlar $[C_nH_{2n-3}]^+$ umuman formulaga muvofiq keladi.



Tarmoqlanmagan tuzilishli oralatma bog'lanishli dien uglevododrlarning mass-spektrlari alkenlarnikiga o'xshash bo'lib, ular parchalanganda $(C_3H_x)^+$ va $(C_5H_x)^+$ ionlar hosil bo'ladi. Biroq qo'sh-bog' yonida to'rtlamchi uglerod atomi tutadi, dan dienlar mass-spektrlari farq qiladi.



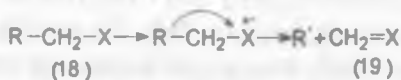
Bu qatorda uglerod atomlari soni uch birlikka ortganda (C_8H_{11}) molekular ionning jadallikligi besh marta kamayadi. C_8H_{14} , C_9H_{16} , $C_{10}H_{16}$ kabi dienlar spektrida t/e 95, 109, 123 bo'lgan ionlar maksimal jadallikka ega. Bu ionlar molekuladan metil (M-15)⁺ va etil (M-29)⁺ radikallarining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi.

Galogenli hosilalar. C-X bog' C-C bog'ga nisbatan beqaror bo'lgani uchun galogenli hosilalarda C-C bog'ning α - β -uzilishga nisbatan galogenning yoki vodorod galogenning ajralishi osonroq.

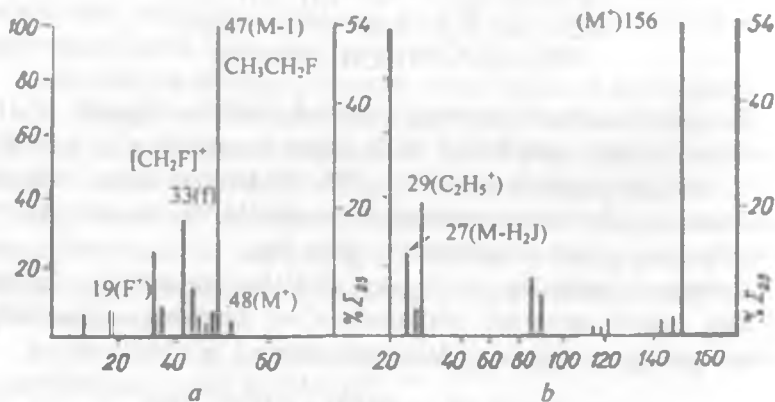
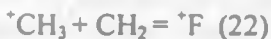


Ikkinchidan molekular ion galogen atomidagi umumlashmagan juft bitta elektronning urib chiqarilishi tufayli hosil bo'ladi. Elektron ajratib chiqarish, $RJ > RBr > RCl > RF$ tartibda bo'ladi, ya'ni hammasidan ionli birikmalarda molekular ion oson hosil bo'ladi. Bundan tashqari, galogenli hosilalarga α - va β -qayta guruhlanib parchalanish ham xos. Molekular ionning hosil bo'lishi va uning barqarorlashuvi $J > Br > Cl > F$ tartibda o'zgargani uchun galogenli

hosilalarda (18)→(19) tipidagi α -parchalanish ftorilarga qaraganda yodli birikmalarda oson boradi deyish mumkin:



aslida esa buning aksi kuzatiladi. α -uzilish natijasida hosil bo'ladigan, fragmentlar ($\text{M} - 1^+$) va ($\text{CH}_2 - \text{X}^+$) ftorli birikmalarga yuqori jadallikka ega. Bu hodisani faqat galogenlarning induksion effekti bilan tushuntirish mumkin.

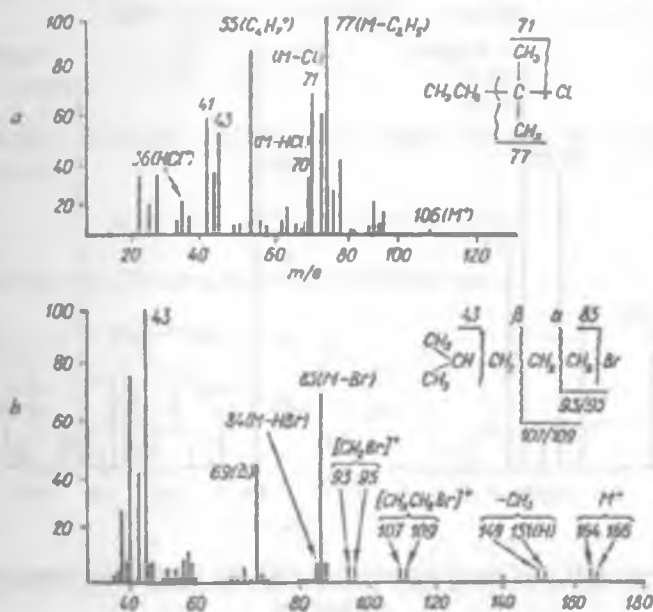


57-rasm. Etil ftorid (A) va etil yodidning (B) mass-spektrlari.

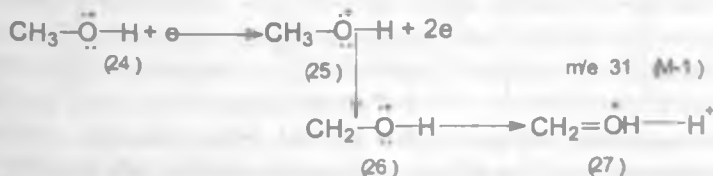
Parchalanish asosan (20)→(21) yo'nalishda borib, qisman (20)→(22) fragmentlanish ham sodir bo'ladi. Ftor atomi induksion effektning galogenli hosilalar fragmentlanishiga ta'sirini va t/s 47 ($\text{M} - 1$)⁺ (23) ning, t/e 33 ($\text{M} - \text{CH}_3$) (21) ga nisbatan intensivligidan ham ko'rish mumkin. Boshqacha aytganda, odatda C-C bog' C-H bog'ga nisbatan oson uzilsa ham spektrda (23) ionning jadallikligi yuqori.

(M-Cl)⁺ m/e 71, (M-HCl) m/e 70, (M-Br) m/e 85 va (M-Br) m/e 84 cho'qqilar jadallikligiga e'tibor bering.

Spirtlar. Kislorod atomining umumlashmagan elektron juftining bitta elektroni urib chiqarilishidan M^+ hosil bo'ladi. So'ngra molekular ion α -uzilish bo'yicha fragmentlanadi:

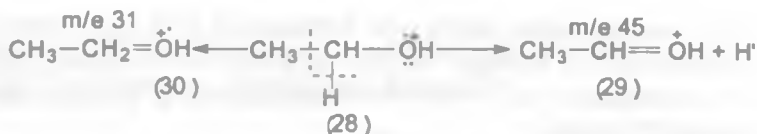


58-rasm. 2-xlor-2-metilbutan va 1-brom-4-metilpentanlarning mass-spektrlari.

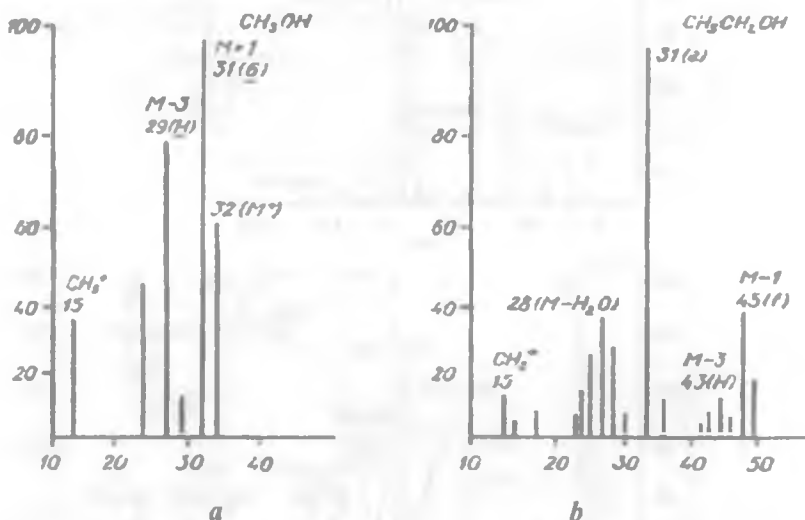


(27)ni oksoniy ioni deyiladi.

Etil spirtida oksoniy ioni ikki usul bilan hosil bo'lishi mumkin:



$\text{C}_5\text{--C}_{10}$ spirtlar uchun uglevodorod ionning hosil bo'lishi xosdir. Bu ion molekulasidan OH vodorod atomi (ya'ni suv molekulasini) ajralishidan hosil bo'ladi. Masalan, pentanol-1 spektrida aytilgan ion 12,3% ni tashkil etadi. Suv chiqib ketgach, uglevodorod ionning keyingi fragmentlanishi, tabiiyki, alkenlarnikiga o'xshash bo'ladi (59-rasm). (M-1) ion propil va butil spirtlar spektrida ham kuzatiladi.



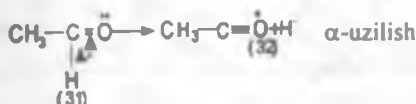
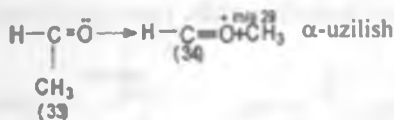
59-rasm. CH_3OH metil (a) va $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etil (b) spirtlarining mass-spektrlari.

Bog'ning uzilish turi	n	m/e	Nisbiy jadallik %
α	0	31	100,0
β	1	45	8,2
γ	2	59	1,2
ϵ	3	73	0,1

Tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan, masalan, birlamchi spirtlardan uchlamchi spirtlarga o'tilganda α -uzilish juda oson bo'lishi natijasida molekular ionniki spektrda umuman bo'lmaydi. Birlamchi spirtlarda α -uzilishdan tashqari β , γ , ϵ uzilishlar ham mavjud. Bularga

muvofoiq ravishda m/e 45, 59, 73 ionlar to'g'ri keladi. Lekin bu uzilishlar natijasida vujudga keladigan fragmentlar jadallikligi bir-biridan farq qiladi. Buni quyidagi jadvaldan ko'rish mumkin.

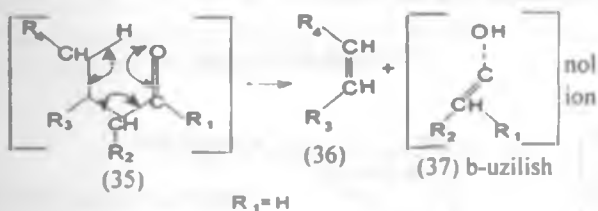
Aldegid va ketonlar. Ko'p ionlar C-C bog'larning uzilishi va vodorodning siljishi bilan boradigan α , β - parchalanishiga uchraydi.



Chumoli aldegida radikal bo'lmagani uchun u o'ziga xos parchalanadi:



Spektrda m/e 29 ion maksimal jadallikka ega.

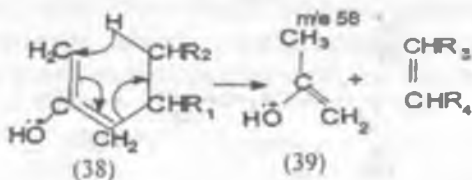


Fragmentlanish odatda olti a'zoli halqasimon holat (35) dan iborat.

Ketonlarda β -uzilish ko'p uchrasa ham α -uzilish natijasida hosil bo'ladigan fragmentlar aldegidlardagiga nisbatan yuqori jadallikka ega. Chunki $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ion $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ionga qaraganda barqarordir. Ketonlardagi β -uzilish aldegidlardagiga farq qiladi. Birinchidan, aldegidlarda u vodorodning siljishi bilan bo'ladigan α uzilishda hosil bo'ladigan qayta guruhlangan ion (37, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{H}$) hamma vaqt m/e 44ga teng. Ketonlarda esa bu ion turlicha bo'ladi. Masalan, metil keton (37, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}=\text{H}$) da bu ion m/e 58 ni (agar tarmoqlanish uchinchi uglerod atomidan keyin boshlangan bo'lsa) tashkil etsa, etil

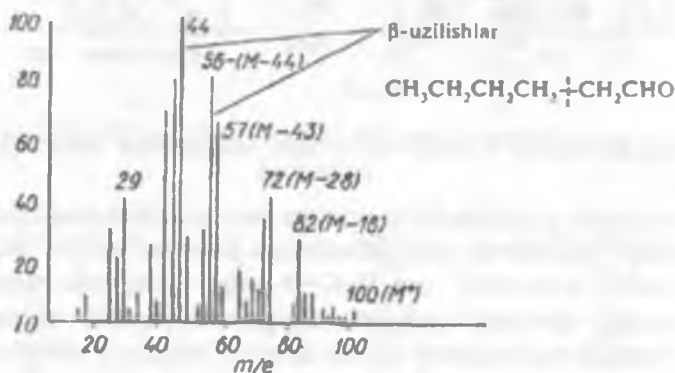
($R = C_2H_5$) va izopropil ($R = C_2H_7$) ketonlarda muvofiq ravishda m/e 72 va 86 ni tashkil etadi.

Ikkinchidan. karbonil guruh bilan bog'langan alkil radikal uch yoki undan ortiq uglerod atom tutsa, qo'sh qayta guruhlanish yuz beradi. Birlamchi qayta guruhlanishda hosil bo'ladigan enol ion (38), olti a'zoli halqasimon holatdan o'tib, yana parchalanishi mumkin.



Taqqoslash uchun 60-rasmda kapron aldegid va oktanon-4 ning spektrlari keltirilgan.

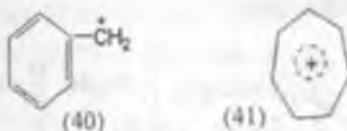
Benzol va uning hosilalari. Benzol mass-spektrining o'ziga xos xususiyatlaridan biri molekula ion jadalligining yuqori bo'lishidir. Chunki ochiq, zanjirli to'yinmagan ion hosil bo'lib, musbat zaryad ana shu strukturada delokallasadi:



60-rasm a) kapron aldegid; b) oktanon-4 ning mass-spektrlari.

Keyingi bosqichda (38) parchalanib, C_3H_3 ($m/e 39$), C_4H_3 ($m/e 51$), C_4H_5 ($m/e 53$), C_6H_4 ($m/e 76$), C_6H_5 ($m/e 77$).

Alkil benzollarda aromatik halqaga nisbatan (3-uzilish kuzatiladi. Bu uzilish toluol, etilbenzol, propilbenzol spirtida ion jadalligining maksimal bo'lishiga sababchi bo'ladi. Toluolda $C_6H_5-CH_2-H$, etilbenzolda $C_6H_5-CH_2-CH_3$, bog' uzatiladi. m/e 91 bo'lgan ionga ikki xil struktura muvofiq keladi (40) va (41).



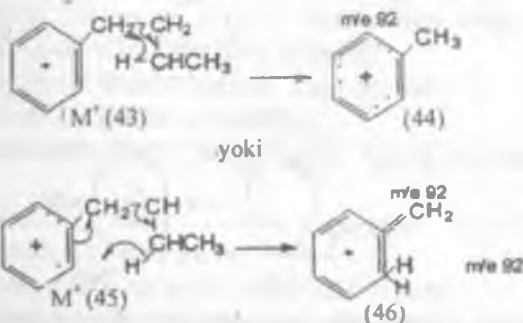
(41) ion tropiliy kation deyiladi. Eksperimental tadqiqotlar (41) formulani taqozo qiladi. Propiliy kation parchalanib, m/e 65 ion - pentadienil kation hosil bo'ladi:



Shunday qilib, benzol molekular ionining barqarorligi tropiliy ionining hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Toluoldan tropiliy-kationga o'tishini quyidagicha ifodalash mumkin:

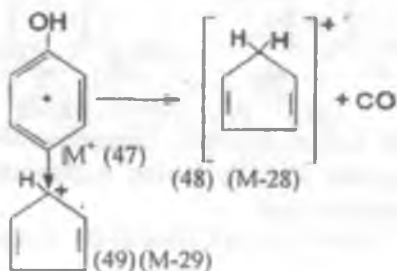


Alkilbenzollarning fragmentlanishini n-butilbenzol misolida ko'rib chiqamiz.

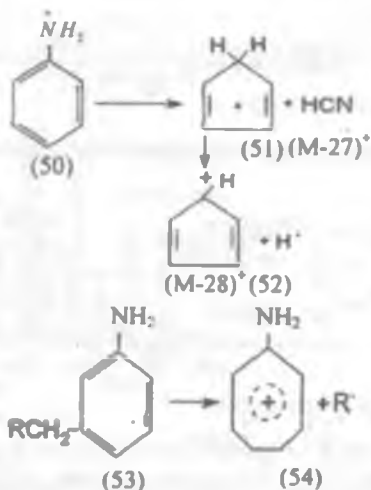


(46) strukturaning hosil bo'lishi energetik qulayligi aniqlangan.

Fenollar va aromatik aminlar. Fenol mass-spektrida juda jadal $(M-1)^+$ va $(M-28)^+$ cho'qqilar kuzatiladi. Bu ionlar molekular iondan vodorod atomi va CO molekulasining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi. Agar M^+ dan CHO guruh ajralsa, $(M-29)^+$ ion hosil bo'ladi, lekin uning jadalligi nisbatan kam:



Aromatik aldegidlar va diarilketonlar ham CO va CHO ajratish bilan parchalanadi. Aromatik nitrillar ham shunday xossaga ega. Masalan, anilin mass-spektrida maksimal cho'qqi M^+ bilan bir qatorda $(M-1)^+$ $(M-27)^+$, $(M-28)^+$ ionlar uchraydi: Alkil anilinlar uchun aminotropiliy ioni (7,54) hosil bo'lishi xos.



Nihoyat, mass-spektroskopiyadan foydalanish imkoniyatlari haqida to'xtalib o'tamiz.

1. Ikki moddaning bir xilligini isbotlash. Buning uchun har ikkala moddaning mass-spektrlari bir xil sharoitida olinib, o'zaro taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo'lsa, ikkala modda ham bitta narsadir.

2. Yangi olingan moddaning tuzilishini aniqlash. Bunda dastlabki juda ko'p birikmalarning elektron zarb ta'sirida parchalanish qonuniyatlari o'rganiladi, ya'ni ularning spektrlari olinib, fragmentlanishning molekular tuzilish bilan bog'liq qonuniyatlari topiladi. Shundan keyingina yangi moddaning spektri olinib, u muayyan ma'lum eksperimental fakt (masalan, spektrlar) bilan solishtiriladi. Asosiy fragmentlar o'xshash bo'lsa, yangi modda shu sinfga oidligiga ishonch hosil qilinadi.

3. Elementlar izotoplarini bir-biridan ajratishda mass-spektrometriyadan foydalanish hozirgi paytda davriy sistemadagi barcha elementlarning izotop tarkibi aniqlangan. Ana shu maqsadda ishlatiladigan asboblarda mass-spektrometrlar deyiladi. Molekula tuzilishini aniqlash uchun foydalanadigan asboblarda mass-spektrometrlar, usulning o'zi esa mass-spektrometriya deb ataladi.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Mass-spektrometriya tahlil qilish usulini vazifasi nimadan iborat?

2. Mass-spektrometriyada ion va kationlar qanday hosil bo'ladi?

3. Mass-spektrometriyada modda nima uchun bombardimon qilinadi?

4. Mass-spektrometriyada bog'larning uzilishi qanday?

5. Mass-spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi, nima sababdan shunday qilinadi?

6. Fotonlarning paydo bo'lishi qanday sodir bo'ladi?

7. Ionlarning hosil bo'lishini tushuntiring.

8. Mass-spektrometriyada parchalanish turlari haqida nima bilasiz?

9. Parchalanishga ta'sir etuvchi omillar nimalardan iborat?

10. Fragmentlanish jarayoni qanday boradi?

11. Geterolitik parchalanish sodir bo'lishini izohlang.

12. Gomolik tarzda parchalanish qachon sodir bo'lishi mumkin?

13. Qachon α -parchalanish deyiladi?

14. Organik moddlarning mass-spektri haqida tushuncha bering.
15. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning mass-spektrlari qanday bo'ladi?
16. Spirtlar, aldegid va ketonlarning parchalanishini izohlang.
17. Fenollar va aromatik aminlarning mass-spektrlari qanday bo'ladi?
18. Benzol mass-spektrining qanday xususiyatlarini bilasiz?
19. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar uchun qanday qonuniyatlarni bilasiz?
20. Mass-spektroskopiyadan foydalanish imkoniyatlari haqida tushuntirib bering.

VI bob. XROMATOGRAFIK TAHLIL USULLARI

6.1-§. Xromatografik tahlil usulining nazariy asoslari

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan kimyoviy birikmalarni ajratish, tahlil qilish va ularning xossalarini tekshirishning kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullari orasida xromatografik tahlil usullari muhim o'rinni egallaydi.

Xromatografik tahlil usullari soddaligi, samaradorligi, tanlovchanligi, tezkorligi, shuningdek, uni boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan birgalikda avtomatlashtirish mumkinligi tufayli keng tarqalgan.

Xromatografiya usullarining o'ziga xos xususiyati ularning universalligida bo'lib, turli konsentratsiyalarda olingan anorganik va organik qattiq, suyuq hamda gazsimon moddalarni ajratish va aniqlashga imkon beradi. Bu usullarning yana bir muhim tomoni shundaki, ular yordamida xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan birikmalarni to'la va oson ajratish mumkin.

Xromatografiya tekshiriluvchi obyektlarni sifat va miqdoriy tahlil qilishga, moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishga, texnologik jarayonlarni nazorat qilish va avtomatik boshqarishga imkon beradi. Keyingi vaqtlarda xromatografiya atrof-muhitni nazorat qilishning asosiy usullaridan biri bo'lib qoldi.

Xromatografiyaga birinchi bo'lib, rus botanik olimi M.S. Svetning tadqiqotlari va 1903-yilda bosib chiqarilgan «Adsorbsion hodisalarning yangi kategoriyasi hamda ularning biokimyoviy tahlilda qo'llanilishi» nomli maqolasi orqali asos solindi.

O'zi taklif etgan usulning asoslarini Svet quyidagicha ta'riflaydi: «Aralash eritma adsorbent ustuni orqali filtrlanganda pigmentlar turli rangdagi alohida zonalarga ajraladi. Murakkab pigmentning turli tarkibiy qismlari spektrdagi yorug'lik nurlari singari adsorbent ustunida ma'lum qonuniyat asosida bir-biridan har xil rangli qavat-qavat bo'lib ajraladi va ularni sifat jihatdan aniqlash imkoni tug'iladi. Bunday rang-barang preparatni men xromatogramma deb. tegishli usulni esa xromatografik usul deb atadim».

Moddalarini xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Bu yerda sorbsiya deganda gaz, bug' yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Sorbsiya tushunchasi umumiy bo'lib, u adsorbsiya (fazaning sirtiga yutilish) va absorbsiya (fazaning hajmiga yutilish) dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan: statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza harakatsiz fazaga nisbatan bir yo'nalishda siljiydigan sorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning mohiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza (suyuq yoki gazsimon) bilan birgalikda harakatsiz sorbent (harakatsiz faza) qatlami orqali o'tadi, yutilishi turlicha bo'lgani uchun sorbent orqali turlicha tezlikda o'tadi. Aralashmalarni ajratishning ba'zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning o'ziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko'p marta takrorlanishidadir. Bu esa ajratishning juda samarali bo'lishini ta'minlaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni ajratishning dinamik, sorbsion usuli bo'lib, u moddalarni ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (fazalardan biri harakatchan bo'lib, ikkinchisi qo'zg'almas) va sorbsiya hamda desorbsiya jarayonlarining ko'p marta takrorlanishi bilan bog'liq.

Xromatografik usullarni klassifikatsiyalashning turli yo'llari mavjud.

1. Qo'zg'almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi (harakatchan faza suyuq bo'lganida) va gaz xromatografiyasi (harakatchan faza gaz bo'lganida). Suyuqlik xromatografiyasini o'z navbatida qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab qattiq-suyuq fazali xromatografiyaga (QSX) (qo'zg'almas faza qattiq modda) va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qo'zg'almas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) ko'pincha taqsimlovchi xromatografiya, deb yuritiladi.

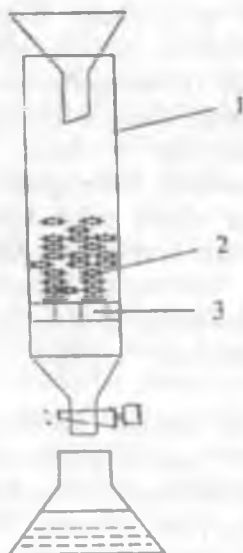
Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning, agregat holatiga qarab «gaz-adsorbsion» (GAX) va «gaz-suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekular va xemosorbsion xromatografiyaga bo'linadi. Molekular xromatografiyada qo'zg'almas (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekulalararo Van-der-Vaals kuchlaridir. Xemosorbsion xromatografiyaga ion almashish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsion xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha frontal, ochiltirish (elyuent) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Tahliliy kimyoda ko'pincha, ochiltirish usuli qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kolonkali (nayli) xromatografiya (qo'zg'almas faza nayda joylashtirilgan) va yuza qog'oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli xromatografiyalarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik tahlilning mohiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga (sorbentning yupqa qatlamiga, yoki qog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina (qo'zg'almas faza sig'imidan juda kichik hajmda) solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada esa namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo'ylab keyingi qatlamlarga (qog'ozda dog'ning chekkalari tomon) yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak. Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar alohida zonalarga ajraladi, ularning har birida alohida modda bo'ladi, keyin bu zonalar kolonka bo'ylab aralashib ketadi (61-rasm).



61-rasm. Xromatografik kolonka

1- adsorbent (yutuvchi modda); 2-3- harakatchan (tekshirilayotgan) faza.

Bunda qo'zg'almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlanish koeffitsiyenti katta bo'lgan moddalar kolonka bo'ylab tezroq harakatlanadi va kolonka harakatchan faza bilan yetarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning alohida komponentlari bo'ladi, ularni biror idishga yig'ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin.

Har qanday sorbsiya jarayonining o'ziga xos taqsimlanish konstantasi (K_{tas}) bo'ladi. Bu konstanta ma'lum bir shakldagi moddaning qo'zg'almas fazadagi muvozanat konsentratsiyasining (S_1) moddaning harakatchan fazadagi konsentratsiyasiga (S_2) nisbatidan iborat;

$$K_{\text{tas}} = S_1 / S_2$$

Xromatografiyada aniqlanuvchi modda ikkala fazada ham bo'lishi mumkin. Bu holda taqsimlanish koeffitsiyenti K_D aniqlanuvchi modda A ning muvozanat holatida fazalar orasida

taqsimlanishini belgilaydi va quyidagi ifodalovchi koeffitsiyentdan foydalaniladi:

$$K_D = C_{A_{qo'zg'}} / C_{A_{haj}}$$

bunda $C_{A_{qo'zg'}}$ va $C_{A_{haj}}$ turli shakllardagi A moddaning (miqdoring) tegishli qo'zg'almas va harakatchan fazalardagi umumiy tahliliy konsentratsiyasi. Taqsimlanish koeffitsiyenti aniqlanuvchi modda tabiatiga, qo'zg'almas va harakatchan fazalar tabiatiga, haroratga, pH ga, suyuqlik xromatografiyasida esa eritmaning konsentratsiyasi va ion kuchiga bog'liq bo'ladi.

Ayni modda zonasining harakatlanish (siljish) tezligi taqsimlanish koeffitsiyenti K_D ga teskari mutanosibdir. K_D ning qiymati katta bo'lganda moddaning ko'proq qismi harakatsiz fazada bo'lib, juda sekin siljiydi. K_D kichik bo'lganida modda kolonka bo'ylab harakatchan faza bilan birga tez harakatlanadi. K_D qiymati turlicha bo'lgan har qanday ikkita modda turli tezlik bilan harakatlanadi va bu xromatografik ajratish usulining asosiy omili hisoblanadi.

Xromatografik tahlilda xromatogrammaning o'lchamlari

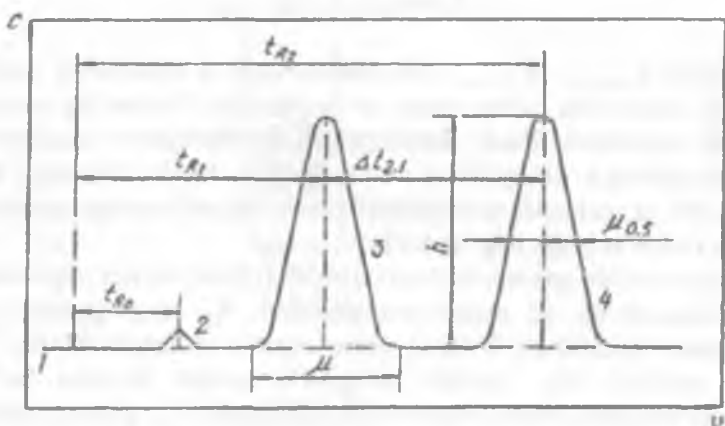
Agar harakatchan faza oqimining ma'lum xossasini sorbent qatlamidan chiqishida vaqt birligida yoki harakatchan faza hajmida o'zgarishi qayd qilib turilsa, registrator lentasida chiqish xromatografik egri chizig'i-xromatogramma yoziladi (62-rasm). Chiqish egri chizig'ining tutib qolish parametrlari deb ataluvchi parametrlari aralashmadagi moddalarni ajratish natijalarini ifodalash vositasi bo'lib xizmat qilishi, mumkin.

Ajratiluvchi moddalarga nisbatan qo'zg'almas fazaning sorbsion qobiliyati tutib turish vaqti t_R bilan tavsiflanadi. Bu xromatogrammada moddani sorbent qatlamiga kiritish paytidan moddaning sorbent qatlamidan maksimal konsentratsiyada harakatchan faza oqimida chiqishini ochiltirish paytigacha bo'lgan oraliqni ko'rsatadi. Bunda harakatchan fazaning sorbent qatlamidan o'tgan hajmi tutib qolish hajmi t_R deyiladi:

$$V_R = t_R \cdot v$$

bu yerda, v – harakatchan fazaning hajmiy tezligi.

t_R (v_R) orqali yutilmaydigan komponentning tutilib qolish vaqti (hajmi) belgilanadi.



62-rasm. Differensial xromatografiya egri chiziqlari:
 1-nol chiziq; 2- sorbsilanmaydigan komponentga xos chiziq;
 3, 4-tahlil qilinayotgan komponentlarga tegishli chiziqlar.

Chiqish egri chizig'ining (cho'qqining) balandligi h cho'qqining maksimumidan nol chizig'igacha tushirilgan tik chiziqdir. Nol chizig'i xromatogrammaning bir qismi bo'lib, kolonkadan toza holdagi harakatchan faza chiqishi paytidagi detektor signalini qayd etish natijasida olinadi. Cho'qqi kengligi μ egri chiziqning bukilish nuqtalarda egri chiziqqa o'tkazilgan urinmalarning nol chiziqda kesgan kesmasi yoki balandlik o'rtasidagi $\mu_{0.5}$ cho'qqi konturi nuqtalari orasidagi masofa.

Xromatografik ajratishning samaradorligi. Xromatografiyalash jarayonida modda sorbent qatlamlari orqali harakatlanib, qo'zg'almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlanadi. Bunda modda zonasi yuvilib aralashib ketadi. Ikki yonma-yon komponent zonolari qancha ko'p yuvilib ketgan bo'lsa, ularni bir-biridan ajratish shuncha qiyin bo'ladi. Xromatografiya zonasining yuvilib ketish o'lchami ekvivalent nazariy tarelkalar balandligi ENTB yoki N hisoblanadi.

Kolonkali xromatografiya uchun nazariy tarelkalar soni N quyidagi formulalarga asosanib hisoblab topiladi:

$$N = 5,54 (t_R / \mu_{0,5})^2$$

$$N = 15 (t_R / \mu)^2 \quad (32)$$

ENTB quyidagi formuladan hisoblab topiladi: $ENTB = L / N$ bu yerda L – kolonkaning uzunligi, mm.

ENTB ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kolonka shuncha samarali ishlaydi va xromatogrammada cho'qqilar shuncha tik bo'ladi.

Ajratishni baholash mezoni. Xromatografik ajratishni miqdoriy jihatdan baholash uchun tajriba parametrlariga: sorbent tabiatiga, xromatografiyalash harorati va boshqalarga bog'liq ravishda ajratish sifatini tavsiflovchi mezonlardan foydalani'ladi. Ular qatoriga ajratish darajasi (omili) α , tanlovchanlik mezoni K_1 , ajratish mezoni R kiradi. Ajratish darajasi α ajratiluvchi aralashmadagi komponentlarning nisbiy tutib qolinishini, qo'zg'almas fazaning tanlovchanligini tavsiflaydi. α quyidagi formula yordamida hisoblab topiladi:

$$\alpha = (v_{R_1} - v_{R_2}) / (v_{R_1} - v_{R_2}) = (t_{R_1} - t_{R_2}) / (t_{R_1} - t_{R_2}) = \frac{K_{R_1}}{K_{R_2}} \quad (33)$$

Ajratish darajasi α birdan cheksizgacha o'zgaradi. Tanlovchanlik mezoni K_1 sorbentning tanlovchanligini tavsiflaydi, u quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$K_T = (v_{R_1} - v_{R_2}) / (v_{R_1} + v_{R_2}) = (t_{R_1} - t_{R_2}) / (t_{R_1} + t_{R_2}) \quad (34)$$

Tanlovchanlik mezoni K_1 ning qiymatlari 0 dan 1 gacha o'zgaradi. $K_1=0,4$ bo'lganida komponent to'liq ajratilgan bo'ladi.

Ajratish mezoni R ajratish to'liqligiga kolonka samaradorligining va sorbent tanlovchanligining ta'sirini hisobga oladi. U quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$R = 2\Delta t_{R_1} / (\mu_1 + \mu_2) \quad (35)$$

Ajratish mezoni R noldan cheksizgacha qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. $R=1$ bo'lganda komponentlar to'liq ajratiladi.

6.2-§ Xromatografiyada adsorbentlar va ularni qo'llash usullari

Hozirgi tez bajariladigan suyuqlik adsorbsion xromatografiyasida (SAX) yuqori tanlovchanlik va samaradorlikni ta'minlabgina qolmay, shuningdek, xromatografiya jarayonini gaz xromatografiyasidagi kabi tezlikda olib borishni ham ta'minlovchi adsorbentlardan foydalaniladi. Buning uchun adsorbent sirtining tegishli yutish xossalari tashqari, ma'lum o'ziga xos tuzilishi (g'ovaklarining diametri, chuqurligi, soni) ham muhimdir. Bulardan tashqari, adsorbent yana quyidagi xossalarga ega bo'lishi kerak: 1) yetarli darajada tanlovchan, 2) kimyoviy va katalitik jihatdan inert; 3) adsorbsiya izotermasi to'g'ri chiziqlikka yaqin; 4) mexanik pishiqligi ancha katta bo'lishi kerak.

Adsorbentning tanlovchanligi birinchi navbatda uning sirtining yutiluvchi modda bilan o'zaro ta'sir kuchiga bog'liq. Qutbsiz adsorbentlarda bu o'zaro ta'sir kuchlari dispersion kuchlar bo'ladi. Moddaning qutbli adsorbent sirtiga yutilishida vodorod bog'lanish hosil bo'lishi yoki boshqa qutbli o'zaro ta'sir kuchlari muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

Klassifikatsiyalash jihatdan adsorbentlarni uch turga bo'lish mumkin:

Birinchi turi: nospesifik adsorbentlar, ularga grafitlangan qurum kiradi. Bu turdagi adsorbentlar sirtida almashinishga qodir funksional guruh va ionlar bo'lmaydi. Yuqori molekular uglevodorodlarni, masalan, polietilenni ham shu turga kiritish mumkin.

Ikkinchi turi: spetsifik adsorbentlar, ularning sirtida ma'lum joylarda musbat zaryadlar, masalan silikagellarda gidroksil guruhlar, seolitlarda kationlar to'plangan bo'ladi. Bu turdagi adsorbentlarga ayrim chetki zvenolarida elektron zichligi to'plangan molekular bilan o'ziga xos ta'sirlanish xarakterlidir.

Uchinchi turi: sirtida elektron zichligi to'plangan bog'lanishlar yoki atomlar guruhlariga bo'lgan spetsifik adsorbentlar. Bunday adsorbentlar nospesifik adsorbentlar sirtiga elektron zichligi to'plangan molekularning monoqatlamini joylashtirish yo'li bilan olinadi. Bu turdagi adsorbentlarga qutbli serg'ovak polimerlar kiradi.

Adsorbentlardagi xromatografik zonalarining yuvilib ketish sabablarini ko'rib chiqishda shuni nazarda tutish kerakki, adsorbsiya izotermasi ko'pincha to'g'ri chiziqlik shaklida bo'lmaydi, natijada

zonaning orqa tomoni asimmetrik yuvilib ketadi va xromatogrammada «dum» lar paydo bo'ladi.

Yaxshi adsorblanuvchi moddalarning xromatografik zonalari yuvilib ketishining sabablaridan biri adsorbsiya izotermasining to'g'ri chiziqli bo'lmagani tufayli yuvilib ketishidan tashqari, tashqi diffuzion massa o'tkazishning sekin borishidir. Bu adsorbentlarda tor g'ovaklar mavjudligi orqali tushuntiriladi. Adsorbent g'ovaklarini kengaytirish yuvilib ketishni kamaytirish va tahlil tezligini oshirishning samarali vositasidir.

Adsorbentlar kamdan-kam hollarda barcha aytilgan talablarga javob beradi. Adsorbentlarning ayrimlari ba'zi moddalarni qaytmas tarzda yutadi, boshqalari katalitik ta'sir ko'rsatadi, uchinchilari xromatografiyalanuvchi moddalarning polimerlanishiga imkon beradi. Shuning uchun gaz-adsorbsion xromatografiyada, ko'pincha, adsorbentlarni modifikatsiyalashdan foydalaniladi. Adsorbentlar quyidagicha modifikatsiyalanadi: 1) kislota, ishqor yoki anorganik tuzlar bilan ishlov berish; 2) qutbli adsorbentlar sirtidagi gidroksil guruhlarini xlor bilan yoki boshqa moddalar vositasida bog'lash; 3) suv bug'i bilan to'yintirish; 4) geometrik modifikatsiyalash.

Birinchi usul xalaqit beruvchi aralashmalarni, masalan, silikagel kabi adsorbentlardagi metall oksidlarini chiqarib yuborishni ta'minlaydi.

Ikkinchi usulda adsorbent sirtida joylashgan faol guruhlar nafaol guruhlariga almashtiriladi. Masalan, silikagelni silanlashda gidroksil guruhlar nafaol metall guruhlariga almashinadi.

Uchinchi usulda adsorbentlarning dezaktivatsiyasi, ya'ni faolligining kamayishi sodir bo'ladi. Masalan, suv bug'lari miqdorini o'zgartirish natijasida, aluminiy oksidining adsorbsion faolligini o'zgartirish mumkin. Bundan tashqari, adsorbent yuzasiga bug'lanmaydigan organik suyuqliklar kiritish ularning faolligini pasaytiradi. Bu usul quruq tashuvchi yuzasiga suyuq faza kiritish singaridir. Geometrik modifikatsiya usuli adsorbentlarni 900-1000°C da qizdirishdan iborat bo'lib, bunda qovushib qolish natijasida adsorbentdagi g'ovaklarning strukturasi o'zgaradi va ultrag'ovaklar yo'qolib, adsorbent sirtida faqat yirik g'ovaklar qoladi.

Keyingi vaqtlarda qattiq inert tashuvchi yuzasiga adsorbent changini o'tkazish orqali adsorbentlarni modifikatsiyalash usuli keng tarqaimoqda. Adsorbent changini kapillarning ichki devorlariga ham

shimdirish mumkin. Bunda gaz-suyuqlik kapillar xromatografiyasi gaz-adsorbsion kapillar xromatografiyasiga aylanadi.

Gaz-adsorbsion xromatografiyada turli markali silikagellar, faollantirilgan ko'mir, grafitlangan qurum singari qutbli adsorbentlar ishlatiladi. Molekularining geometrik o'lchamlari turlicha bo'lgan moddalar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish uchun, ko'pincha molekular elaklardan-seolitlardan foydalaniladi. Keyingi vaqtlarda adsorbentlar sifatida g'ovak polimerlar tobora kengroq ishlatilmoqda.

Silikagel: kapillar strukturali gidrofil sorbent bo'lib, uning adsorbsion qobiliyati yuzasida joylashgan silanol $\equiv\text{SiOH}$ guruhlarining mavjudligi tufaylidir, bu guruhlar sorbat molekulari bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi.

Aluminiy oksidi: katta solishtirma yuzali qutbli, sorbent bo'lib, organik adsorbentlarga nisbatan uning issiqqa chidamliligi yuqori va adsorbsion sig'imi kichikroq bo'ladi.

Seolitlar: kristall panjarasidagi g'ovaklarining o'lchamlari muayyan va o'zgarmas bo'lgan sintetik sorbentlar bo'lib, ular molekular elaklar deyiladi.

G'ovak shishalar: g'ovaklari bir-biri bilan tutashib bir fazoviy panjara hosil qilgan borosilikat shishalardir. Ular qattiq inert tashuvchilar sifatida gaz-suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladi. G'ovak shishalarning adsorbsion xossalari ularda silanol guruhlar mavjudligi tufayli bo'lib, bu guruhlar molekulasida elektrodonor funksional guruhlar bor moddalar bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi. G'ovak shishalarning shu maqsadda ishlatiluvchi boshqa materiallardan asosiy farqi ularning kimyoviy inertligi, g'ovaklarining o'lchamlarini nazorat qilish mumkinligi va regeneratsiya qilish osonligidadir.

Faollantirilgan ko'mirlar: juda serg'ovak tuzilgan adsorbentlar bo'lib, ular uglevodorodlar va ularning hosilalarini, aromatik birikmalarni, bo'yoq moddalarni tanlab adsorblaydi (yutadi). Quyi spirtlar, karbonat kislotalar va murakkab efirlarni kamroq yutadi.

Grafitlangan qurum: odatdagi qurumga 3000°C da vakuumda yoki inert gaz muhitida ishlov berish orqali olinadi. Grafitlangan qurum sirtining adsorbsion xossalari grafit guruhining adsorbsion xossalariга juda yaqin bo'lib, ular nospesifik adsorbentlar qatoriga kiradi.

Polimer sorbentlar: keyingi vaqtlarda gaz xromatografiyasida keng ishlatila boshlandi. Stirol, etilstirol va divinilbenzol asosida

tayyorlangan g'ovak materiallar eng ko'p ishlatiladi. G'ovak polimerlar mexanik jihatdan pishiq, sirti katta, tanlovchanligi kuchli va termik jihatdan ancha barqaror bo'ladi.

G'ovak polimerlar: juda tanlovchan adsorbentlar sifatida gaz-adsorbsion va suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasida ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratishda, shuningdek, gaz-suyuqlik xromatografiyasida tashuvchi sifatida ishlatiladi.

Yuza qatlamli sorbentlar: keyingi vaqtlardagina ishlatila boshlandi. Faol moddalari tashuvchining faqat tashqi yuzasida bir tekisda taqsimlangan sorbentlar yuza qatlamli sorbentlar deyiladi. Faol modda sifatida qattiq yoki suyuq sorbent xizmat qilishi mumkin. Sorbent qatlamining yupqaligi va yutiladigan moddalarning sorbentga yetib borishi osonligi tufayli sorbentlarning sirt qatlamlarida massa uzatishga qarshilik kamayadi va demak, sorbsion qatlamda turish vaqti qisqaradi. Bu esa xromatografik kolonkaning samaradorligi ortishiga olib keladi.

Yuzasi g'ovak adsorbentlarda (YuG'A): chuqur g'ovaklar bo'lmagani sababli g'ovaklardagi harakatchan fazada moddalarning tutilib turish vaqti qisqaradi va massa almashish tezligi ortadi. YuG'A jarayonni muvozanatga yaqin sharoitlarda, yuvilib ketish tezligini susaytirmay olib borish imkonini beradi. Bulardan tashqari, YuG'A mexanik puxtaligi katta bo'ladi, chunki ularning o'zagi odatda shisha soqqachalardan iborat bo'ladi. YuG'A juda yaxshi regeneratsiyalanadi va oqimga nisbatan oz qarshilikka ega.

YuG'A ning adsorbsion xossalari yuza g'ovak qatlami sifatida ishlatiluvchi moddaning tabiatiga bog'liq. Masalan, faol qatlami silikagel bo'lgan YuG'A hajmiy g'ovak silikagellar kabi ishlatilaveradi. Ularda aminlar, amidlar, pestisidlar va qutbli ko'pchilik boshqa moddalar tahlil qilinadi. Faol qatlami polimerlardan iborat YuG'Alar ham ishlatiladi.

Xossalaring majmui jihatdan YuG'A lar selektiv va juda samarali adsorbentlar sifatida hozirgi yuqori tezlikli suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi (SAX) da ishlatish uchun eng yaroqli adsorbentdir.

Adsorbent tanlashda SAX da yuzaga keluvchi quyidagi uch muammoga e'tiborni qaratish zarur:

- 1) aniqlanuvchi moddalarning kolonkada adsorbent bilan kimyoviy yoki katalitik ta'sirlanishi natijasida yo'qolishi yoki o'zgarishi;
- 2) adsorbent ishlashini tiklash qiyinligi;

3) kolonkaning barqaror ishlamasligi.

Ishlatiladigan adsorbentlar odatda kislota yoki asos xossalariga ega bo'ladi. Shu sababli muhit pH ga sezgir xromatografiyalanuvchi moddalar o'zgarib qolishi mumkin. Masalan, adsorbent ishtirokida ko'pincha moddalarning oksidlanishga moyilligi ortib ketadi. Bunday hollar adsorbent tanlashda e'tiborga olinishi kerak. Shuning uchun adsorbentlarga oldindan ishlov beriladi yoki modifikatsiyalanadi. Masalan, suvda uzoq yuvish bilan kislotalilik xossasi kamaytiriladi. Xromatografiyalashni azot muhitida olib borish yoki erituvchiga antioksidantlar (oksidlanishga to'sqinlik qiluvchi moddalar) qo'shish yo'li bilan oksidlovchilarning ta'sirini kamaytirish mumkin. Eng yaxshi antioksidantlardan biri 2,6-diuchlamchi butil n -krezoldir.

Gaz tashuvchi. Gaz tashuvchini tanlash, asosan, ikki muhim omilga kolonkaning samaradorligi va sezgirligi, shuningdek, detektorning ilash prinsipiga bog'liq. Biror gazni gaz tashuvchi sifatida ishlatish mumkinligi uning fizikaviy va kimyoviy xossalariga qarab aniqlanadi. Bularga gazning diffuziyalanish koeffitsiyenti, qovushoqligi, kimyoviy inertligi, sorbsion xossalari kiradi.

Gazning reaksiyaga kirishish qobiliyati muhim rol o'ynaydi, bu xususiyati faqat gaz tashuvchining emas, balki tahlil qilinadigan moddalarning ham xossalariga bog'liq bo'ladi. Masalan, havo uncha yuqori bo'lmagan haroratlarda aldegidlarni, olefinlarni oksidlaydi, lekin gaz sharoitda to'yingan uglevodorodlarga, florli birikmalarga va nolinchi guruh elementlariga nisbatan inert bo'lib qoladi. Vodorod to'yinmagan birikmalarni gidrogenlashi mumkin. Bundan tashqari, vodorodning portlash xavfi bo'lgani sababli uni ishlatish ancha cheklangan.

Tashuvchi gazlarga asosan quyidagi talablar qo'yiladi. Ular: 1) kolonkaning samaradorligini belgilovchi zaruriy diffuzion xususiyatlarni ta'minlashi; 2) talab qilinuvchi sezgirlikka va detektorning ishlash prinsipiga mos bo'lishi; 3) tekshiriluvchi moddalar va kolonka hamda detektor materialiga nisbatan inert bo'lishi; 4) mumkin qadar kamroq yutiladigan bo'lishi; 5) arzon, oson topiladigan va yetarli darajada toza bo'lishi kerak.

Tashuvchi gazlar sifatida ishlatish mumkin bo'lgan gazlar geliy, azot, argon, uglerod dioksid; kamroq hollarda havo, neon, kripton, metan va boshqalardir. Keyingi vaqtlarda tashuvchi gaz sifatida suv bug'lari ishlata boshlandi.

6.3-§. Xromatografiyada ishlatiladigan kolonka va detektorlar

Xromatografik kolonkaga konstruksion jihatdan ham, ishlatishga oid ham talablar qo'yiladi. Konstruksion talablarga kolonkaning uzunligi, ichki diametri, shakli, qanday materialdan tayyorlangani kiradi. Ishlatishga xos talablarga ichiga adsorbentning joylashtirilish zichligi, yuvib o'tadigan suyuqlikning harakatlanish tezligi, bosim gradiyenti, harorat, namunaning hajmi kiradi.

Kolonkaning uzunligi ajratish sharoitlarini tanlashda muhim ahamiyatga ega, chunki u kolonkaning samaradorligiga va tanlovchanligiga, tahlilning davom etish muddatiga ta'sir ko'rsatadi. Kolonkaning uzunligi ikki marta oshirilganda tahlil vaqti ham ikki marta ortadi, ajratish mezoni esa kolonka uzunligining kvadrat ildizdan chiqarilgan qiymatiga mutanosib ravishda ortadi. Xromatografik qurilmalarda ishlatiladigan kolonkalarining uzunligi 15-150 sm gacha (10 m gacha yetadiganlari ham bor), diametri 2 dan 12-15 mm gacha bo'ladi. Diametrni kamaytirishga to'ldirish qiyinlashishi detektor sezgirligining pasayishi xalaqit beradi, orttirishga esa harakatchan faza siljish tezligining kamayishi xalaqit beradi.

Kalta kolonkalar odatda to'g'ri yoki U shimon shaklda tayyorlanadi. Ularni uzunligi 3-4 m dan ortiq bo'lganda spiralsimon qilib tayyorlash tavsiya etiladi. Kolonkalar yupqa devorli shisha naylardan yoki zanglamaydigan po'latdan yasaladi. Shisha naylar ishlatish kolonkalarining sorbent bilan to'ldirilishini ko'z bilan ko'rib nazorat qilish imkonini beradi.

Kolonkani adsorbent bilan bir tekisda va bir xil zichlikda to'ldirish muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun adsorbent donachalari sferik shaklga hamda bir xil diametrga (10-20 mkm) ega bo'lishi kerak. Bunday donachalar kolonkaning barcha hajmi bo'ylab bir tekisda va zichroq joylashadi. Adsorbent kolonkada zich joylashganda harakatchan faza va namuna ko'ndalang yo'nalishda yaxshi siljiydi, shuningdek, suyuqlik oqimining tezligi o'zgarmay bir xilda saqlanib turadi.

Kolonkaga kiritiluvchi namunaning hajmi adsorbentning joylashish zichligiga va donachalarining o'lchamiga bog'liq. Donachalar o'lchamining kichrayishi va joylashtirish zichligi ortishi bilan namuna hajmi ortadi va odatda 1 dan 10 sm/s ni tashkil qiladi.

Namuna kolonkaga dozator yordamida kiritiladi. Dozator namunani aniq miqdorda o'lchab olib, xromatografik kolonkaga kiritish uchun ishlatiladigan asbob. Dozatorga qo'yiladigan asosiy talablardan biri kiritiladigan namunalar o'lchamini va ularni kolonkaga kiritish sharoitlarini bir xilda saqlashdan iborat. Bundan tashqari, kolonkaga namuna kiritish kolonkaning xromatografik qurilma boshqa qismlarining ishlash sharoitini keskin o'zgartirmasligi, dozatorning ichki yuzasi esa namunaga nisbatan adsorbsion va katalitik faol bo'lmasligi kerak.

Gazsimon va suyuq namunalar xromatografik kolonkaga, odatda, maxsus shprislar vositasida, kiritish joyida kauchuk membranani (pardani) teshish yo'li bilan kiritiladi. Bunda gazsimon namunalar uchun gaz shprisleri va suyuq namunalar uchun mikroshprislar ishlatiladi. Mikroshprislar xromatografga mikrolitrning ulushlaridan tortib, to o'nlab mikrolitrlar hajmida namuna kiritishga imkon beradi. Ba'zan laboratoriya amaliyotida dozator sifatida meditsina shprisleridan foydalaniladi.

Qattiq holatdagi namunalar xromatografga ularni oldindan suyuqlikda eritish yo'li bilan kiritiladi yoki dozatorning o'zida bevosita qizdirib bug'latilgandan keyin kiritiladi.

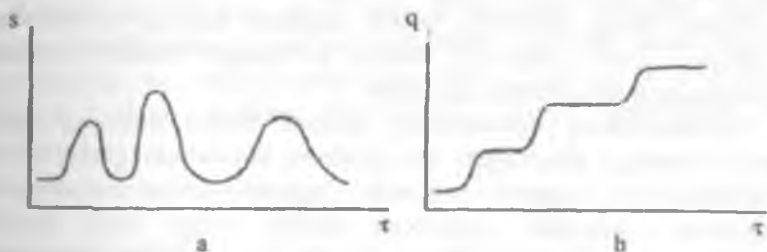
Xromatografik kolonkaga to'ldiriladigan adsorbentga bir qator talablar qo'yiladi: ular zaruriy tanlovchanlikka yetarli darajada mexanik pishqlikka ega bo'lishi, tekshiriluvchi aralashma komponentlariga nisbatan kimyoviy inert va oson topiladigan bo'lishi kerak.

Adsorbentlarni tanlashda fazalarning agregat holatiga, xromatografiyalash usuliga va boshqa omillarga e'tibor beriladi.

Detektorlar. Xromatografik kolonkadan chiqish joyida konsentratsiyaning taqsimlanishi detektor deb ataluvchi maxsus asboblarni vositasida qayd qilinadi. Gaz xromatograflarda detektor gaz oqimi yo'lida bevosita kolonkadan chiqish joyiga o'rnatiladi. Detektorning vazifasi kolonkadan chiqish joyida konsentratsiyaning vaqtga bog'liqligini uzluksiz qayd qilib turishdan iborat. Xromatografiyalash natijalari detektor turini, uning konstruksiyasini to'g'ri tanlashga bog'liqdir. Detektorni tanlashda uning xromatografiyalanuvchi aralashmaning komponentlariga nisbatan yuqori sezgirliigi, inersionligi kamligi: signalining namuna miqdoriga to'g'ri chiziqli bog'lanishda bo'lishi, takroriy o'lchashlarda bir xil natija berishi, ko'rsatishlarining barqarorligi, qurilmani soddaligi, ishlatishda qulayligi va arzonligi

asosiy ahamiyatga ega. Ikki turdagi differensial va integral detektorlar ishlatiladi. Differensial detektorlar xossalardan birining (konsentratsiya yoki oqim) vaqt bo'yicha oniy qiymatlarini qayd etadi (63-rasm, a). Integral detektorlar ma'lum vaqt sirasida chiqqan moddaning umumiy miqdorini qayd etadi (63-rasm, b). Differensial detektorlarni o'z navbatida ikki turga bo'lish mumkin: konsentratsion detektorlar kolonkadan chiqayotgan modda konsentratsiyasini qayd qiladi va oqim detektorlari modda konsentratsiyasining oqim tezligiga ko'paytmasini qayd qiladi.

Ba'zan detektor ishining asosida yotuvchi jarayonning xususiyatiga asoslangan klassifikatsiyalashdan ham foydalaniladi.



63-rasm. Differensial (a) va integral (b) detektorlar:

s - konsentratsiya; *d* - modda miqdori; τ - vaqt.

Masalan, detektorlar kimyoviy, fizik-kimyoviy, fizikaviy va biologik detektorlarga bo'linadi. Detektorda hosil bo'luvchi signal va uni yozish shakli detektor turiga bog'liq bo'lgani sababli detektorlarni turiga qarab klassifikatsiyalash prinsipial ahamiyatga ega. Xususan integral detektorlar o'zidan o'tuvchi moddaning umumiy miqdorini qayd etadi. Shuning uchun integral detektorda elyuent usulida olinadigan hamda «vaqt-signal» koordinatalarida ifodalanadigan yozish pog'onali egri chiziq shaklida bo'ladi (63-rasm, b). Bunda pog'onaning balandligi xromatografik kolonkadan ma'lum vaqt oralig'ida chiqqan moddaning massasiga mutanosibdir. Integral detektorlarni darajalash differensial detektorlarni darajalashga nisbatan ancha oson bo'ladi.

Eng ko'p tarqalgan differensial detektorlardan biri **katarometr** bo'lib, uning ishlash prinsipi qizdirilgan platina yoki volfram tolaning qarshiligini o'lchashga asoslangan, u yuvib o'tuvchi gazning issiqlik

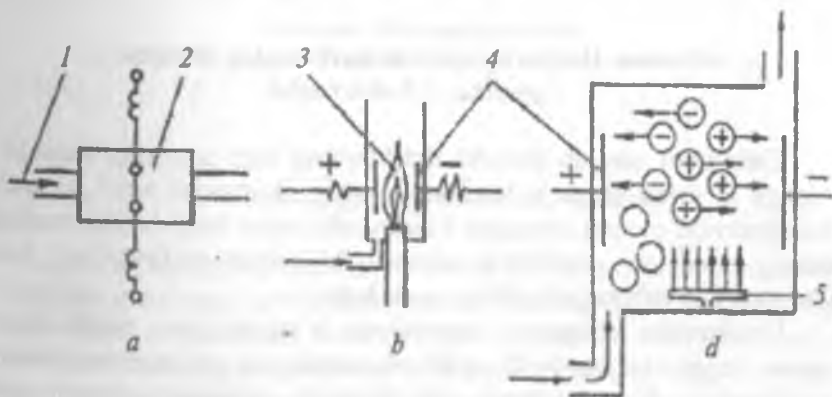
o'tkazuvchanligiga bog'liq bo'ladi. Bir xil sharoitda qizdirilgan toladan ajraluvchi issiqlik miqdori gaz tarkibiga bog'liq. Aralashmadagi aniqlanuvchi komponentlarning issiqlik o'tkazuvchanligi tashuvchi gazning issiqlik o'tkazuvchanligidan qancha katta farq qilsa, katarometrning sezgirliги shuncha katta bo'ladi. Shu nuqtayi nazardan eng qulay tashuvchi gaz vodoroddir, chunki uning issiqlik o'tkazish xususiyati ko'pchilik boshqa gazlarning issiqlik o'tkazishdan ancha kattadir. Ammo xavfsizlik texnikasini nazarda tutib, ko'pincha, issiqlik o'tkazishi yetarli darajada yuqori bo'lgan geliy ishlatiladi. Keyingi vaqtlarda katarometrlarda metall tolalar o'rniga elektr o'tkazuvchanligining harorat koeffitsiyenti metallarnikiga nisbatan yuqoriroq bo'lgan termostatlar ishlatila boshlandi. Katarometrning afzalliklari uning oddiyligi, yetarli darajada aniqligi va ishonchli ishlashidir. Lekin sezgirliги kuchli bo'lmagani tufayli u mikro aralashmalarni aniqlashda ishlatiladi.

Termokimyoviy detektorning ishlashi platina simining qarshiligini o'lchashga asoslangan. Bu qarshilik yonuvchan gazlar yonganida haroratning o'zgarishi natijasida o'zgaradi. Gazlar xromatografik kolonkadan chiqishda qizdirilgan platina simga tegib katalitik ravishda yonadi. Termokimyoviy detektorning sezgirliги katarometrnikiga nisbatan yuqoriroqdir. Termokimyoviy detektorning ishlatilishi yonuvchan moddalarga bog'liq ravishda cheklangan.

Alangali detektornig ishlash prinsipi gorelkaning vodorod alangasi unga organik moddalar kiritilganda o'zgarishiga asoslangan. Ionizatsion detektorlarning sezgirliги eng yuqori bo'ladi. Masalan, alangali-ionizatsion detektor (AID) 10^{-12} gacha moddani aniqlashga imkon beradi. Bu detektorlarda vodorod gorelkasi alangasining elektr o'tkazuvchanligi o'lchanadi. Toza vodorod alangasining elektr o'tkazuvchanligi juda kichik bo'ladi. Vodorodda organik birikmalarning aralashmalari paydo bo'lganida alanga ionlanadi, ionlanish darajasi aralashmaning konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi va uni oson o'lchash mumkin. Bu turdagi detektorlarning juda sezgirliги ularning keng qo'llanilishiga sabab bo'ladi. Lekin alanga-ionizatsion detektorlar (AID) ning juda sezgirliги faqat organik birikmalarga nisbatan xos bo'lib, ammiak, vodorod sulfid, oltingugurt oksidlari, kislorod, azot va boshqa anorganik moddalarga nisbatan uning sezgirliги keskin pasayadi.

Argonli detektorning sezgirligi juda kuchli bo'lib, ularda aniqlanuvchi modda molekulari β nurlanish ta'sirida metastabil holatga kelgan argon atomlari bilan to'qnashganda ionlanish sodir bo'ladi.

Termoion detektorda gorelka alangasiga ishqoriy metallarning tuzlari kiritiladi. Bunday alangaga fosfor birikmalari kirganida fosfor atomlari miqdoriga mutanosib ionlar oqimi hosil bo'ladi. Bu nihoyatda sezgir selektiv fosforli detektordir. Ultratovush detektorida ultratovushning gazning tarkibi va zichligiga bog'liq bo'lgan tezligi o'lchanadi. Shu sababdan tashuvchi gaz sifatida molekular massasi aniqlanuvchi birikmalarnikidan anchagina farqlanadigan gazlardan foydalanish kerak. Sezgirlik chegarasi 10^{-8} dan 10^{-9} mol/s gacha. Bu detektorda har qanday gazni ham detektorlash mumkin. Bunday turdagi detektorlarning muhim kamchiligi ularning elektr sxemasi murakkabligi va ularga harorat o'zgarishlari juda tez ta'sir etishidir. Boshqa turdagi masalan, diagrammali, geliyli detektorlar ham ma'lum.

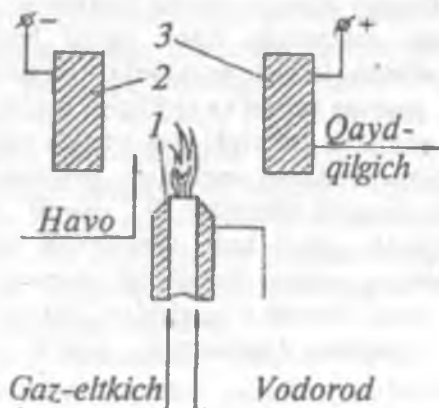


64- rasm. Xromatografik detektorlar:

(a)-katarometr, (b)-ionizatsion detektor, (d)- elektron detektor.
1-gaz oqimi; 2-cho'g'langan sim; 3-alanga; 4- elektrodlar; 5- β nur
(elektronlar) tarqatuvchi manba.

Ionizatsion detektorlarning sezgirligi ancha katta bo'ladi. Ularning ishlash prinsipi tok kuchini o'lchashga asoslangan. Eng ko'p tarqalgani alangali-ionizatsion detektor bo'lib, unda alangaga kiritil-

gan moddalarni ionlashtiruvchi elektrodlar orasida hosil bo'luvchi tok kuchi o'lchanadi. Elektrodlariga kuchlanish berilgach, alangada elektrodlar orasida ionlar paydo bo'lib, ionlanish tokini hosil qiladi (65; 66-rasmlar).



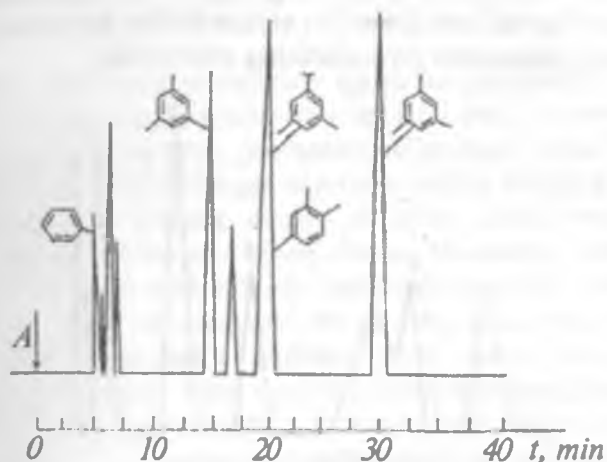
65-rasm Alangali-ionlanish detektorning tuzilishi:
1-gorelka; 2,3-elektrodlar.

Elektronni qamrab oluvchi detektorning ham sezgirligi kattadir. Alanga ta'sirida gazda radikallar va erkin elektronlar hosil bo'ladi. Aniqlanuvchi modda alangaga kiritilganda ionlar hosil bo'lish tezligi keskin ortadi va detektorda signal toki paydo bo'ladi, bu tok kuchaytirilib ro'yxat qiluvchiga uzatiladi.

Detektordan chiquvchi impulsni o'lchash yoki yozib olish uchun sezgir ko'rsatuvchi millivoltmetrlar va potensiomترلardan foydalaniladi. Signalni qayd qilib, detektor signalini tashuvchi gaz hajmi V yoki uning sorbsion kolonkadan o'tish vaqtiga t bog'liqlik grafigi olinadi. Bu grafik xromatogramma deyiladi. Xromatogrammada tahlil qilinayotgan namunaning har bir tarkibiy qismiga mos keluvchi cho'qqilar bo'ladi.

Namuna kiritilgan paytdan to cho'qqi yozib olinguncha o'tgan vaqt ayni moddaning tutilib turish vaqti deyiladi. Bundan tashqari, harakatchan fazaning tutilib turuvchi hajmi tushunchasidan ham

foydalaniladi. Tutilib turish va tutilib turuvchi hajmi moddaning sifat belgilaridir.



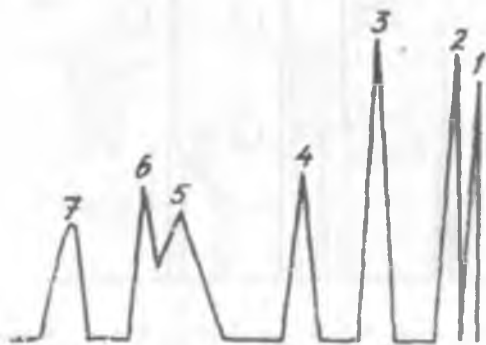
66-rasm. Xromatogramma:

A- tekshirilayotgan moddani asbobga kiritish; t- o'tish vaqti.

6.4-§. Xromatografiyada sifat tahlili

Gaz xromatografiyasida kolonkaning vazifasi aralashmani alohida tarkibiy qismlarga ajratishdan iborat. Ularning sifat tarkibini esa kolonkadan tashqarida ham aniqlash mumkin. Xromatografik kolonkada ajratilgan aralashmani sifat tarkibini aniqlashning ikki usuli bor: tutilib turish xarakteristikalari bo'yicha va boshqa tahliliy usullardan foydalanish orqali aniqlash. Birinchi usulda aralashmaning xromatografik kolonkadan chiqayotgan tarkibiy qismlari detektor orqali o'tadi va xromatogramma shaklida qayd etiladi. Xromatogramma aralashmaning sifat va miqdoriy tahliliga asos bo'ladi. Ikkinchi usulda aralashmaning tarkibiy qismlari kolonkadan chiqishida biror tahlilatorga yuboriladi va kimyoviy yoki fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilinadi. Tipik xromatogramma 67-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, yettita komponentdan

iborat bo'lgan aralashmani: xromatografik usulda tarkibiy qismlarga ajratishga muvaffaq bo'lingan. Bunda aralashmaning har bir qismiga xos cho'qqi mavjud bo'lib, xromatogrammada cho'qqilarning paydo bo'lish izchilligi ma'lum qonuniyat asosida bo'lib, gomologik qatorda kislotalarning birin-ketin joylashishiga mos keladi.



67-rasm. Suv va kislotalarni *a* aralashmasining xromatogrammasi (115 °C) da:

- 1- suv; 2- chumoli kislota; 3-sirka kislota; 4-propion kislota;
5- izomoy kislota; 6-n. moy kislota; 7-izovalerian kislota.

Aslida xromatografik sifat tahlili tutilib turish xarakteristikalaridan tutilib turish vaqtidan va unga mutanosib bo'lgan tutilib turish hajmi hamda tutilib turish indeksidan foydalanishga asoslangan.

Sifatni tavsiflash uchun tutilib turishning mutlaq va nisbiy qiymatlaridan foydalaniladi. Lekin tutilib turishning mutlaq qiymatlaridan masalan, solishtirma tutilib turish hajmi V_R dan foydalanilganda olingan natija ishonchli bo'lmasligi mumkin, chunki bir xil sorbatlarning bir xil adsorbentlarga bir xil sharoitda xromatografiyalanganda ham tutilib turishning mutlaq qiymatlariga tasodifiy omillar (haroratning o'zgarishi va boshqa.) ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Nisbiy qiymatlardan foydalanish, masalan, nisbiy tutilib turish hajmidan foydalanish tasodifiy omillarning salbiy ta'sirini ancha kamaytirishga va demak, takrorlaganda ham bir xil chiqadigan natijalar olishga imkon beradi. Bu holda aniqlanuvchi moddaning keltirilgan tutilib turishi hajmi- $v'_{R,i}$ yoki soddarog'i keltirilgan tutilib turish vaqti $\tau_{R,i}$ standart deb qabul qilingan moddaning bir xil

sharoitda olingan tutilib turish hajmi- $v'_{R, st}$ yoki tutilib turish vaqti $\tau'_{R, st}$ ga nisbatan olinadi:

$$v_{nisb.} = v_{R, st} / v_{R, ct} = \tau_{nisb.} = \tau_{R, st} / \tau_{R, ct} \quad (36)$$

Nisbiy tutilib turish hajmlari qiymatini jadvallardan topish va tekshirilayotgan moddalarning sifat tarkibini aniqlash uchun tajribadan olingan qiymatlarni jadvaldan olinganlari bilan taqqoslash mumkin. Ravshanki, tanlangan adsorbent, tajriba o'tkazish sharoiti va standart sifatida olingan modda jadvalda ushbu modda uchun keltirilganlariga to'la mos kelishi kerak. Moddaning sifat tarkibini uning xromatogrammasi bo'yicha taqqoslab aniqlashni testerlar usuli bilan ham o'tkazish mumkin. Bunda tekshirilayotgan moddaning tutilib turish qiymatlari (tutilib turish vaqti) shu sharoitda xromatografiyalangan toza moddalar (testerlar) ning tutilib turish qiymatlari bilan taqqoslanadi. Taqqoslanuvchi qiymatlarning bir-biriga yaqinligi, ko'pincha, shu moddalarning bir xilligini tasdiqlaydi. Lekin ba'zida tabiati bo'yicha turli xil moddalar ham xromatogrammada bir xil tutilib turish qiymatlarini ko'rsatishi mumkin. Bunday hollarda tahlil kolonkaga boshqa adsorbent to'lg'azib takrorlanadi. Tutilib turish qiymatlari takroriy tajribada ham bir xil bo'lsa, demak, tahlil qilinayotgan modda tester moddasi bilan bir xil bo'ladi. Hozirgi paytda xromatografik usul bilan moddalarni tahlil qilishning turli ko'p bosqichli sxemalari ishlab chiqilgan va muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Bunday sxemalarda aralashma birinchi kolonkada tarkibiy qismlarga ajratilgach, uning fraksiyalari ikkinchi bosqichdagi kolonkaga yuboriladi, unda tarkibiy qismlar yanada to'laroq ajraladi va moddalarni taqqoslash ham osonlashadi.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida moddalarning sifat tahlilini o'tkazish uchun, ko'pincha, Kovachning tutilib turish indeksi-I dan foydalaniladi:

$$I = 100 \frac{\lg(t'_{r, p} / t'_{r, n})}{\lg(t'_{r, (n+1)} / t'_{r, n})} + 100n \quad (37)$$

bu yerda, t – keltirilgan (shartli) tutilib turish vaqti; p – to'yingan uglevodorod (alkandagi) uglerod atomlari soni; I – aniqlanuvchi modda.

Tutilib turish indeksini aniqlashda standart tarzida normal tuzilishdagi ikkita qo'shni (gomologik qatorda) alkan olinadi. Ulardan biri tekshiriluvchi moddadan oldin, ikkinchisi esa keyin elyutlanadi (xromatogrammadan erituvchi yordamida yuvib chiqariladi):

$$t_{r,n} < t_{r,i} < t_{r,n+1} \quad (38)$$

Harorati programmalaganda tutilib turish indeksi tutilib turish harorati — T_r orqali hisoblab chiqariladi:

$$I_T = \frac{T_{r,i} - T_{r,n}}{T_{r,n+1} - T_{r,n}} \quad (39)$$

To'plangan tajriba materiali moddalarning xromatografik xarakteristikalarini bilan fizik-kimyoviy xossalari orasidagi ba'zi qonuniyatlar hamda bog'liqliklarni aniqlashga imkon beradi. Masalan, moddalarni tutilib turish indekslari va tutilib turuvchi hajmlari gomologik qatordagi moddalar molekulasiidagi uglerod atomlari soni, ularning qaynash haroratlari va boshqa xossalari bilan oddiy bog'lanish orqali bog'langan. Bu bog'lanishlar xromatografiyaning imkoniyatlarini ancha kengaytiradi. Masalan, tutilib turuvchi hajmning moddaning qaynash haroratiga bog'liqligini ko'rsatuvchi tegishli grafiklar deyarli to'g'ri chiziqli bo'lib, ulardan aralashma komponentlarini taqqoslab aniqlashda ko'p foydalaniladi. Agar komponentning gomologik qatorda mansubligi ma'lum bo'lsa, bunday grafik orqali topilgan qaynash harorati yoki boshqa xossasi shu moddani taqqoslab aniqlash uchun kifoyadir. Har qanday gomologik qatorda qo'shni a'zolarining tutilib turish indeksi bir-biridan taxminan 100 ga farq qilishi aniqlangan. Izomerlarning tutilib turish harorati orasidagi farq ΔI_i ularning qaynash haroratlari orasidagi farq ΔT_0 ning 5 ga ko'paytmasiga tengligi qayd etilgan: $\Delta I_i = 5 \Delta T_0$. Tutilib turish indeksiga daxldor boshqa qonuniyatlar ham ma'lum.

Xromatografik ajratish mahsulotlarini mustaqil identifikatsiyalashda gaz xromatografiyasini boshqa tadqiqot usullari (IQ spektroskopiya, mass-spektrometriya) bilan birgalikda olib borish. shuningdek, ketma-ket ishlovchi selektiv detektorlardan foydalanish yaxshi natijalar beradi. Mass-spektrometriya usuli bilan aralashma tarkibiy qismlarining uzluksiz sifat tahlilini o'tkazish mumkin.

Bunda tahlil uchun moddaning juda kam miqdorlari ham kifoya qiladi. Bunday qo'shma usul xromatomass-spektrometriya deb ataladi. Shuningdek, yadro magnit rezonansi, alanga fotometriyasi, absorpsion spektroskopiya va boshqa, shu jumladan kimyoviy usullardan ham foydalanish mumkin.

6.5-§. Xromatografiyada miqdor jihatdan tahlil qilish

Xromatografik miqdoriy tahlil cho'qqining xromatografiyalanuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog'liq turli parametrlarini cho'qqining balandligi, kengligi, sathini hamda moddaning tutilib turish hajmini yoki tutilib turish hajmining cho'qqi balandligiga ko'paytmasini aniqlashga asoslangan. Xromatografiyalash va detektorlash sharoitlari ancha barqaror bo'lganda aniqlovchi parametr sifatida cho'qqining balandligini olish mumkin. Cho'qqining sathi bo'yicha hisoblashlarda xromatografiyalash sharoitlarining barqaror bo'lishiga cho'qqining balandligini hisoblashdagiga nisbatan kamroq talablar qo'yiladi. Lekin cho'qqi hajmini o'lchashning o'zida yangi xato manbalari paydo bo'ladi. Cho'qqi tor bo'lgan hollarda tutilib turish hajmining cho'qqi balandligiga ko'paytmasidan foydalanish ma'lum afzallikka ega.

Cho'qqilar to'liq keskin ajralib turmaganda xatolik ko'payadi, chunki cho'qqi konturlari aniq bo'lmaydi va ba'zan ustma-ust tushib qoladi. Bunday xromatogramma bilan ishlanganda, asosan, cho'qqilarning balandligini o'lchash bilan bog'liq bo'lgan maxsus usullardan foydalaniladi.

Miqdoriy xromatografik tahlilda quyidagilar asosiy usullar hisoblanadi: normallashtirish, kalibrlash (darajalash) koeffitsiyenti bilan birga normallashtirish, ichki standartlash, mutlaq kalibrlash usullari.

Normallashtirish usulidan foydalanilganda cho'qqilar parametrlaridan birining, masalan, barcha cho'qqilar balandligi yoki yuzasining yig'indisi 100% deb olinadi. Bunda alohida cho'qqining balandligining balandliklar yig'indisiga nisbati yoki bitta yuzasining barcha cho'qqilar yuzasiga nisbatining 100 ga ko'paytmasi aralashmadagi komponentning foizlarda ifodalangan massa ulushini ko'rsatadi:

$$A_i = \frac{Y_{ui}}{\sum Y_{ui}} \cdot 100 \quad (40)$$

bu yerda, A_i – moddaning foizlarda o'lgan miqdori; Y_u – tekshiriluvchi i komponent cho'qqisining yuzasi.

Bu usulda o'lchanuvchi parametr qiymatining konsentratsiyaga bog'liqligi aralashmadagi barcha komponentlar uchun bir xil deb taxmin qilinadi.

Kalibrlash (darajalash) koeffitsiyentlari bilan birga normallashtirish usulida cho'qqilar parametrlarining yig'indisi detektorning sezgirligini hisobga olib 100% deb qabul qilinadi. Detektor sezgirligidagi farqlar aralashmaning har bir komponenti uchun tuzatish koeffitsiyenti orqali hisobga olinadi. Kalibrlash quyidagicha o'tkaziladi. Aralashmada doimiy ishtirok etuvchi va ko'proq ulushni tashkil etuvchi komponentlardan biri taqqoslash uchun olinadi va uning tuzatish koeffitsiyenti birga teng deb qabul qilinadi. Bunda aralashmadagi boshqa komponentning kalibrlash koeffitsiyentlarini topish uchun xromatogrammadan tegishli parametrlar, masalan, cho'qqisining balandligi h yuzasi Y_u yoki cho'qqi balandligining aralashma kiritila boshlagan paytdan cho'qqi maksimumi hosil bo'lgunigacha bo'lgan oralik l ga ko'paytmasi o'lchanadi, so'ngra quyidagi formulalardan hisoblab topiladi:

$$k_h = \frac{h_i \cdot C_i}{h_i - C_i}; \quad k_m = \frac{Y_{u_i} \cdot C_i}{Y_{u_i} - C_i}; \quad K_{ih} = \frac{(lh)_m \cdot C_i}{(lh)_i \cdot C_m} \quad (41)$$

bu yerda «st»-standart tarzida qabul qilingan moddaga daxldor; i – aralashmaning aniqlanuvchi komponenti i ga taalluqli ekanini bildiradi.

Kalibrlash koeffitsiyentlari aralashmaning foizlarda ifodalangan tarkibini hisoblash uchun ishlatiladi. Masalan, agar hisob cho'qqining sathi bo'yicha yuritilsa, aralashmadagi i komponentning foizlardagi miqdorini quyidagi formuladan hisoblab topish mumkin:

$$A_i = k_{i,m} \cdot \frac{Y_{u_i}}{\sum_i k_{i,m}} \cdot 100 \quad (42)$$

Kalibrlash usullariga bog'liq ravishda tuzatish koeffitsiyentlari moddaning massa, hajmiy yoki molyar ulushlariga daxldor bo'lishi

mumkin. Bunda tuzatish ko'effitsiyentlarining biridan ikkinchisiga o'tish uchun quyidagi nisbatlardan foydalaniladi:

$$\frac{k_{\text{mod},i} \cdot k_{\text{st},\text{mol}}}{k_{\text{st},\text{mod}} \cdot k_{i,\text{mol}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ST}}} \quad (43)$$

bu yerda, M_i va M_{ST} – tekshiriluvchi va standart moddaning molekular massasi

$$K_{\text{ST}} / K_{\text{ST}} = 1 \text{ desak, } \frac{K_{\text{mod},i}}{K_{\text{st},\text{mod}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ST}}} \quad (44)$$

Har xil turdagi detektorlarning ishlashi turli prinsiplarga asoslangan, shuning uchun bir xil moddalarning turli detektorlarda olingan tuzatish ko'effitsiyenti qiymatlari ham turlicha bo'ladi.

Tuzatish ko'effitsiyentlari bilan normallashtirish usuli kiritiluvchi namuna miqdorini aniq o'lchashni, shuningdek, nisbiy tuzatish ko'effitsiyentlaridan foydalanishni talab qilmaydi, shu sababli tajriba sharoitidagi kichik o'zgarishlar o'lchash aniqligiga kam ta'sir ko'rsatadi. Usulning kamchiliklariga har bir cho'qqini alohida taqqoslash zarurligini kiritish mumkin.

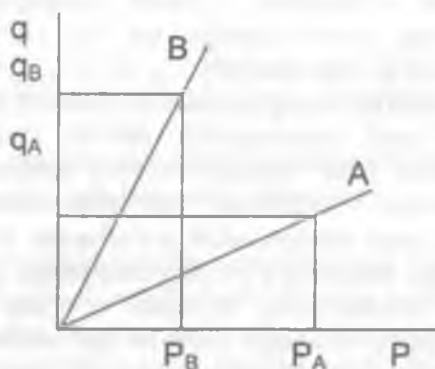
Ma'lum kamchiliklari borligiga qaramay, tuzatish ko'effitsiyentlari bilan normallashtirish usuli xromatografik tahlilda keng qo'llaniladi. Buning sababi shuki, tahlil natijalari takroriy aniqlashlarda bir xil chiqadi va toza standart moddalarsiz ham ishlash mumkin.

Ichki standart usuli tekshiriluvchi aralashmaga standart moddaning aniq o'lchangan miqdorini kiritishga asoslangan. Standart modda tarzida o'zining fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha tekshiriluvchi aralashma tarkibidagi moddalarga yaqin bo'lgan modda tanlanadi. U aralashma tarkibidagi moddalardan biri bo'lishi shart emas. Xromatografiyalangandan keyin aniqlanuvchi moddaga va standartga xos cho'qqilarning parametrlari o'lchanadi. Komponentning massa ulushi (% hisobida) quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$A_i = \frac{k_i \cdot y_{u_i}}{k_u \cdot y_{u_u}} \cdot Q \cdot 100 \quad (45)$$

bu yerda, O_s – standart massasining aralashmaning barcha komponentlari massalariga nisbati; k , k_{st} , – aniqlanuvchi va standart moddalar uchun detektor sezgiriligiga tuzatish koeffitsiyentlari. Usulning afzalliklariga tajriba natijalarining yetarli aniqlikda takrorlanishi, juda aniqligi, tajriba sharoitlaridagi ba'zi o'zgarishlarning o'lchana-yotgan kattaliklarga ta'sir etmasligi kiradi. Kamchiliklariga esa standartni aniq o'lchash zarurligi, standart cho'qqisini aniqlanuvchi modda cho'qqilaridan keskin ajratish zarurligi kiradi.

Mutlaq darajalash usuli. Bu usulda aniqlik katta bo'lgani sababli mikroaralashmalarni aniqlashda va aralashmadagi komponentlarning ayrimlarinigina aniqlash zarur bo'lganda juda qo'l keladi. Turlicha, lekin aniq dozalarda olingan ma'lum moddalarning xromatogrammalari bo'yicha parametrlardan birining olingan namuna massasiga bog'liqlik grafigi tuziladi. Tekshiriluvchi aralashmaning taxmin etiluvchi har bir komponenti uchun o'z grafigi chiziladi. Kalibrlash grafigiga misol 68-rasmda keltirilgan. Grafikdan ko'rinib turibdiki, tanlangan detektorning, aralashmaning A va B komponentlariga nisbatan sezgiriligi turlichadir.



68-rasm. Kalibrlash grafigi.

Tekshiriluvchi aralashma xromatografiyalanganda har bir cho'qqi identifikatsiya qilinadi, xromatogrammaning parametrlaridan biri o'lchanadi va oldin kalibrlash grafiklaridan foydalaniladi. Shunday qilib, i komponentdan tarkib topgan aralashmani tahlil qilish uchun i ta grafik chizish talab qilinadi. Agarda kiritilgan aralashmaning miq-

dori aniq bo'lsa, kalibrlash grafiklaridan har bir komponentning miqdoriga doir olingan ma'lumotlar asosida uning foiz hisobidagi miqdori hisoblab topiladi.

Xromatogramma bo'yicha o'lgan birinchi komponent cho'q-qisining yuzasini Y_{uA} deb taxmin qilaylik. 68-rasmdagi kalibrlash grafigiga binoan ushbu yuzasiga mos keluvchi birinchi komponentning miqdori q_A ni topamiz. Kolonkaga kiritilgan aralashmaning umumiy miqdori q ni bilgan holda aralashma tarkibidagi birinchi komponentning miqdori C_A ni hisoblab topish mumkin:

$$C_A = \frac{q_A}{q} \cdot 100 \quad (46)$$

Boshqa komponentlarning miqdorlari ham shu yo'sinda topiladi.

Usulning afzalliklari komponentlar miqdori juda katta aniqlikda topilishi bilan birga aralashmani barcha komponentlarga ajratish shart emasligidadir, bunda faqat tekshirilishi zarur komponentlarni ajratishning o'zi kifoya. Usulning kamchiliklari shundan iboratki, har gal namunani aniq miqdorda kiritish zarur, shuningdek, kalibrlash ham ko'p mehnat talab qiladi.

6.6-§. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli

50-yillarning oxirida detektorlashning juda sezgir usullari paydo bo'lishi va polimerlar asosida yangi selektiv adsorbentlar yaratilishi natijasida suyuqlik-adsorbsion xromatografiya eritmalardagi ko'p komponentli aralashmalarni ajratish va tekshirishning juda sezgir, ancha tanlovchan va tezkor usuli bo'lib qoldi. Yuqori bosimlarni qo'llash joriy etilishi bilan usulning amaliy ahamiyati yanada oshdi.

Suyuqlik-adsorbsion xromatografiya ishlatiluvchi asboblari bo'yicha ikki variantda: kolonkali va yupqa qatlamli variantlarda bajarilishi mumkin. Ular bir qator muhim xususiyatlari bo'yicha birbiridan keskin farqlanadi.

Suyuqlik xromatografiyasi gaz xromatografiyasidagi kabi prinsiplarga asoslangan bo'lib, bunda tashuvchi gaz o'rniga kolonkadagi qo'zg'almas faza bilan aralashmaydigan suyuqlik oqimidan foydalaniladi. Xromatografik kolonkadagi suyuq tashuvchi oqimiga tekshiriluvchi material namunasi kiritilganda moddalarning qo'z-

g'almas va harakatchan fazalar orasida qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi va aralashma alohida birikmalarga ajraladi. Detektorda alohida moddalarga tegishli cho'qqilar qayd etiladi. Suyuqlik xromatografiyasi amalda moddalarning biror erituvchida eriydigan har qanday aralashmalarini tahlil qilishga imkon beradi.

Suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladigan asboblarning tuzilishi bo'yicha bir necha o'ziga xos xususiyatlari bo'ladi. Xromatografik kolonka oqimga katta qarshilik ko'rsatishi tufayli suyuq tashuvchini xromatografga ma'lum bosim ostida kiritish kerak. Shuning uchun suyuqlik kolonkaga porshenli nasoslar yoki gaz bosimi ostida ishlovchi membranali moslamalar yordamida kiritiladi. Gaz va suyuqlikni ajratib turuvchi membrana (to'siq) gazning suyuqlikda erishining oldini olish uchun ishlatiladi. Namunani kiritish uchun ikki yo'lli jo'mraklar yoki mikroshprislardan foydalaniladi. Kolonkalarining diametri kichik (2-6 mm) va uzunligi 1 metr gacha bo'ladi. Ular shishadan, zanglamaydigan po'lat va teflondan yasaladi. Suyuqlik-qattiq modda xromatografiyasida adsorbentlar sifatida aluminiy oksid, faollantirilgan ko'mir, kapron, kizelgur va boshqalar ishlatiladi.

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasida suyuq fazani tashuvchilar gaz xromatografiyasidagi tashuvchilar singari bo'ladi. Bunda qo'zg'almas faza harakatchan fazaga aralashmasligi kerak, u kolonkaga uchuvchan erituvchidagi eritmasi tarzida kiritiladi va erituvchi azot gazi oqimi yuborilganda bug'lanib chiqib ketadi. Harakatchan fazani kolonkaga kiritib, tashuvchi qatlamlarining har xilligini yo'qotish uchun kolonkadan o'tkaziladi.

Detektorlar. Gaz xromatografiyasidagi kabi hozirgi suyuqlik xromatografiyasida ham kolonkada oqib chiquvchi suyuqlik oqimidagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasini uzluksiz qayd etib turuvchi detektorlar ishlatiladi. Detektorlar namunadan ketma-ket olish va so'ngra tahlil qilishga yoki uzluksiz tahlil o'tkazishga imkon beradi. Konsentratsiya avtomatik yozib boriladigan uzluksiz tahlil qilish usulining ko'p afzalliklari bor. Suyuqlik xromatografiyasida uch turdagi detektorlar ishlatiladi:

1. Eritmaning ma'lum xossasi o'zgarishidan ta'sirlanuvchi refraktometrik detektorlar va o'tkazuvchanlikning hamda dielektrik singdiruvchanlikning o'zgarishini sezuvchi detektorlar.

2. Eritgan moddalar xossalari o'zgarishidan ta'sirlanuvchi detektorlar, bunday detektorlar erigan moddaning erituvchida

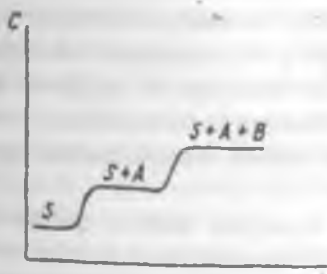
bo'lmaydigan xususiyatlar o'zgarishini sezadi. Ko'rinuvchi, ultrabinafsha yoki infraqizil nurlarni yutishga asoslangan spektrometrik detektorlar shuningdek polyarografik, mikroadsorbsion, radioaktivlikni qayd qiluvchi detektorlar.

3. Erituvchi chiqarib yuborilgandan keyin ishlovchi detektorlar. Bunga alangali-ionizatsion harakat detektori misol bo'la oladi. Suyuqlik xromatografiyasi uchun yagona, universal detektor bo'lmaydi. Har bir aniqlik holda mos detektor tanlanadi.

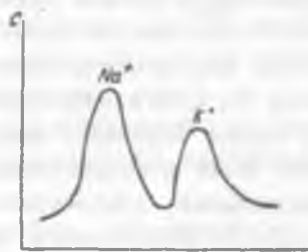
Harakatlanuvchi turdagi detektorlarda xromatografik kolonkadan chiqqan eritma uzluksiz harakatlanuvchi transporter lentasiga tushadi va pechga kiritiladi. Pechda elyuent (erituvchi) bug'lanib ketadi, qoldiq lenta yordamida reaktorga kiritilib, uchuvchan birikmaga aylantiriladi va so'ngra gaz xromatografiyasi usullari bilan tahlil qilinadi.

Suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasining kolonkali turida xromatografik jarayonni o'tkazishning ma'lum usullari-frontal xromatografiya, ochiltirish (elyuent)-chiqarish xromatografiyasi va siqib chiqarish xromatografiyasi usullarini qo'llash mumkin.

Frontal usul. Bu xromatografiyaning bajarilishi jihatidan eng sodda varianti bo'lib, bunda adsorbentli kolonkadan tekshiriluvchi aralashma (masalan, erituvchidagi A va B komponentlar) uzluksiz o'tkazib turiladi. Kolonkadan oqib chiquvchi eritmada har bir komponent konsentratsiyasi aniqlanadi va modda konsentratsiyasi-kolonkadan o'tgan eritma hajmi koordinatalar sistemasida grafik tuziladi. Bu bog'liqlik chiqish egri chizig'i (xromatogramma) tarzida tasvirlanadi (69-rasm).



69-rasm. Frontal tahlil egri chizig'i.



70-rasm. Ochiltirish tahlil egri chizig'i.

A va B moddalar adsorbentga yutilishi sababli kolonkadan dastlab erituvchi S chiqadi, so'ngra erituvchi bilan yomon yutiladigan komponent A va shundan keyin B komponent chiqadi. Shunday qilib, ma'lum vaqt o'tgach, kolonkadan o'tuvchi eritmaning tarkibi o'zgarib qoladi. Frontal usul ancha kam qo'llaniladi. Undan eritmani asosiy komponentlariga nisbatan ancha yaxshi yutiladigan aralashmalardan tozalash uchun yoki aralashmadan yaxshi yutilmaydigan moddani ajratish uchun foydalaniladi.

Ochiltirish (elyuent) usulida kolonkaga tarkibida erituvchida erigan A va B komponentlar bor tekshiriladigan aralashmadan kiritib, kolonka erituvchi bilan uzluksiz yuviladi. Bunda tekshiriluvchi aralashmaning komponentlari zonalarga ajraladi: yaxshi adsorbilanadigan B modda kolonkaning yuqori qismini, yaxshi yutilmaydigan A komponent esa pastki qismini egallaydi. Bunga xos egri chiziqli 70-rasmda ifodalangan.

Kolonkadan oqib chiquvchi eritmada avval A komponent paydo bo'ladi, keyin toza erituvchi va so'nggida B komponent chiqadi. Komponentning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, cho'qqining balandligi shuncha baland va yuzasi katta bo'ladi, bu esa miqdoriy xromatografik tahlilning asosini tashkil etadi. Ochiltirish usuli murakkab aralashmalarni tahlil qilish imkonini beradi va shu sababli amalda juda keng qo'llaniladi. Usulning kamchiligi chiquvchi eritmalar konsentratsiyasining erituvchi ta'sirida suyulib kamayib ketishidir.

Siqib chiqarish usuli. Ushbu usulda A va B moddalarning erituvchi S dagi aralashmasi kolonkaga kiritilib, siqib chiqaruvchi D moddaning eritmasi bilan yuviladi. D modda tekshiriluvchi aralashma komponentlariga nisbatan yaxshiroq adsorbilanadigan bo'ladi.

Ochiltirish usulidan farqli ravishda bu usulda xromatografiya jarayonida eritmaning konsentratsiyasi pasaymaydi. Siqib chiqarish usulining eng katta kamchiligi bir moddaning zonasini ikkinchi modda zonasi qoplab ketishidir, chunki bu usulda komponentlar zonolari erituvchi bilan ajratilgan emas.

Harakatchan fazaga-erituvchiga muayyan talablar qo'yiladi. U tekshiriluvchi aralashmaning barcha komponentlarini yaxshi eritishi, erigan moddalarga, adsorbentga, havo kislorodiga nisbatan kimyoviy inert, qovushoqligi kam bo'lishi, tarkibida qo'shimchalar bo'lmasligi, detektor ishiga xalaqit bermasligi va arzon bo'lishi kerak.

Aralashmani elyutirlash uchun, odatda, alohida erituvchilar emas, bir yoki bir necha moddaning erituvchidagi eritmasi ishlatiladi. Bunda erituvchining o'zi kam adsorbilanadigan, erigan moddalar esa tekshiriluvchi aralashma tarkibidagi ko'pchilik yoki barcha komponentlarga nisbatan yaxshiroq adsorbilanadigan bo'lishi kerak. Harakatchan fazaning tarkibini uning siqib chiqarish qobiliyati uzluksiz kuchayib boradigan qilib o'zgartirish mumkin. Buni gradiyent xromatografiya deyiladi.

Sifat va miqdoriy tahlil. Uzluksiz ishlovchi detektorli suyuqlik xromatografiyasida moddalarning sifat va miqdoriy tahlili gaz xromatografiyasidagi kabi prinsiplarga asoslangan. Moddaning tahlili uning tutilib turish qiymatlarini, miqdoriy tahlili esa xromatogrammalardagi cho'qqilarning balandligini yoki yuzasini aniqlashga asoslangan.

Suyuqlik xromatografiyasiga xos xususiyat kolonkadan oqib chiquvchi eritmani kimyoviy, fizik-kimyoviy yoki fizik usullar bilan tahlil qilishdan iborat. Bunda kolonkadan oqib chiquvchi eritma alohida fraksiyalar tarzida yig'iladi. Odatda fraksiyalarni yig'ish uchun avtomatik ravishda ishlovchi maxsus kollektorlar qo'llaniladi.

Suyuqlik xromatografiyasi ko'pincha neft va gaz mahsulotlari tarkibini o'rganishda, organik kimyo texnologiyasi va tahlilida qo'llaniladi. Masalan, bu usul bilan neft, kerosin, benzin uglevodorodlarning tarkibi aniqlanadi, sis va trans izomerlar, alkaloidlar va boshqalar yaxshi ajratiladi. Suyuqlik xromatografiyasi bug'lanmaydigan va beqaror birikmalarni ajratish, tahlil qilish va tekshirish usullarini ishlab chiqishda, ayniqsa, katta ahamiyat kasb etadi.

1970-yillarning boshlarida yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi- YuSSX (yuqori bosimli suyuqlik xromatografiyasi, tezkor suyuqlik xromatografiyasi) rivojlana boshladi. YuSSX usullarini ishlab chiqishga gaz xromatografiyasi usullari bilan tarkibiy qismlarga ajratishning iloji bo'lmagan, yuqori haroratda (40°C dan yuqori) qaynaydigan va beqaror birikmalarni tahlil qilish zarurati, shuningdek, kolonkali suyuqlik xromatografiyasi samaradorligini oshirish zarurati turtki bo'ldi.

Amalda Rossiyaning «Ximavtomatika» birlashmasining Djerjinskiy shahridagi filiali tomonidan ishlab chiqarilgan «Цет-300», «Цет-3000» seriyali xromatograflar qulay va samarali ekanligini ko'rsatdi.

Xromatografni tarmoqqa ulash va ish rejimiga o'tkazish asbobning har bir konkret markasi uchun tuzilgan yo'riqnomaga binoan bajariladi. Asbob quyidagicha ishlaydi: yuqori bosim nasosi termostatga o'rnatilgan kolonka orqali elyuentning rostlanadigan oqimi o'tishini ta'minlab boradi. Tekshiriluvchi namuna shpris yordamida jo'mrak orqali elyuent oqimiga kiritiladi. Bunda namuna kiritish paytida asbobning tuzilishiga qarab elyuent oqimi yo to'siladi yoki to'silmaydi. Namuna kiritilib bo'lgach, elyuent 12 MPa gacha bosim ostida kolonkaga kiritiladi, kolonkada aralashma tarkibiy qismlarga ajratiladi. Kolonkadan chiquvchi oqim detektorga yo'naltiriladi va unda aralashmadagi har bir komponentning optik zichligi yoki nur sindirish ko'rsatkichi qayd etiladi. Xromatografik cho'qqilarni avtomat elektron potentsiometr yozib boradi.

6.7-§. Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli (YuQX)

Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli rus olimlari N.A.Izmaylov va M. S. Shrayberlar tomonidan 1938-yilda ishlab chiqilgan bo'lib, hozirgi zamonda neft va gaz tarkibini, shuningdek, organik kimyoda qo'llaniluvchi tahlil usullarining eng muhimlaridan biri hisoblanadi va anorganik birikmalar tahlilida ham tobora jadal qo'llana boshlamoqda.

Agarda sorbent kolonkada emas, plastinkada yupqa qatlam holida joylashtirilgan bo'lsa, xromatografiya turlaridan biri bo'lgan yupqa qatlamdagi xromatografiya vujudga keladi.

Shisha, metall yoki plastmassadan tayyorlangan plastinka yuzasiga sorbent yupqa qatlam holida joylashtiriladi. So'ngra plastinka chetidan 2-3 sm qoldirib, tarkibida tahlil qilinadigan modda bor suyuqlik tomiziladi, suyuqlik tomizilgan joy *start chizig'i* deyiladi. Plastinkaning start chizig'idan pastki cheti harakatchan faza vazifasini bajaruvchi erituvchiga botiriladi. Kapillar kuchlar ta'sirida erituvchi sorbentning yupqa qatlami bo'ylab siljiydi va tekshiriluvchi aralashmaning komponentlarini sorbent-sorbat sistemasining xossalriga mos ravishda turli tezlikda siljitadi. Buning natijasida moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi.

Sorbentning yupqa qatlamidagi xromatografik ko'chirish kolonkadagi singari harakatchan suyuq fazaning qo'zg'almas tashuvchi qatlami bo'ylab o'tishi va ajratilayotgan aralashma komponentlarining

qatlam bo'ylab turli tezlikda ko'chishi tufayli sodir bo'ladi. Ammo yuqqa qatlamda ajratilayotgan aralashma moddalari kolonkadagi singari faqat bo'ylama yo'nalishda emas, balki ko'ndalang yo'nalishda ham diffuziyalanadi. Bundan tashqari, harakatchan faza yuqqa qatlamda kapillar kuchlar tufayli siljiydi.

Yuqqa qatlamdagi jarayonni ikki o'lchamli deb hisoblash kerak. Bunda ko'ndalang yo'nalishdagi diffuzion massa uzatish bo'ylama diffuziya bilan deyarli bir xil bo'ladi.

Yuqqa qatlamdagi xromatografiya (YuQX) ning asosiy xususiyatlari. Yuqqa qatlamdagi sorbent-sorbat sistemasining sorbsion xossalari tavsiflash uchun harakatchanlik R_f tushunchasi kiritiladi. Harakatchanlik qatlamdagi modda zonasi markazining harakatlanish tezligi u , ning erituvchining harakatlanish tezligi (a) ga nisbati bilan aniqlanadi:

$$R_f = \frac{u_k}{a_f} \quad (47)$$

Bu kattaliklarni bevosita o'lchash qiyin bo'lgani sababli modda zonasining start chizig'idan to zona markazigacha o'tgan masofa x_i ning erituvchi tomonidan shu vaqtning o'zida o'tilgan masofa X_f ga nisbati R_f deb olinadi (71-rasm). X_f start chizig'idan boshlab tajriba oxirida erituvchi yetgan chegaragacha bo'lgan masofaga teng:

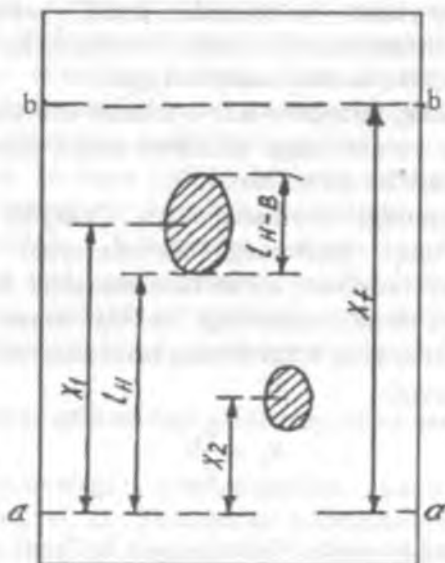
$$R_f = \frac{x_i}{x_f} \quad (48)$$

Ravshanki, x_i x_f dan katta bo'lishi mumkin emas. Shu sababli qiymatlari nol bilan bir orasida bo'ladi.

Agar turli moddalar uchun x_i ning qiymatlari bir xil bo'lmasa, unda R_f ning qiymatlari ham turlicha bo'ladi. Demak, R_f sorbat-sorbent sistemasi uchun sorbsion xarakteristika vazifasini o'tashi mumkin va tajriba sharoitida ayni sorbent hamda erituvchi uchun o'zgarmas kattalikdir.

Berilgan moddaning harakatchanligini standart tarzida qabul qilingan ma'lum moddaning harakatchanligi bilan taqqoslash mumkin, bunda:

$$R_{f_{nizb}} = R_{f_x} / R_{f_{xt}} \quad (49)$$



71-rasm. Yupqa qatlamda xromatografiyalash kattaliklarini o'lchash sxemasi.

Kolonkali xromatografiyada kolonkaning samaradorligi nazariy tarelkalar soni p orqali aniqlanadi, R_f qiymatini p qiymatlari bilan bog'lash mumkin, bu holda:

$$k_f = \frac{R_{f1x1} - R_{f1x2}}{\sqrt{R_{f1x1}} - \sqrt{R_{f2x2}}} \sqrt{n} \quad (50)$$

bo'ladi. Bunda: $R_{n x1}$ va $R_{n x2}$ ajratiluvchi aralashmadagi ikki qo'shni komponentlar harakatchanliklarining qiymatlari; k_f – yupqa qatlamda ajratish koeffitsiyenti, u aralashmadagi ikki qo'shni komponentning ajralish darajasini ko'rsatadi. Agar $R_{n x1} = R_{n x2}$ bo'lsa, unda $k_f = 0$ bo'ladi.

Nazariy tarelkalar soni p YuQX usuli bilan aniqlanishi mumkin. Buning uchun ayni moddaning start chizig'idan to shu modda zonasini hosil qilgan dog'ning quyi chegarasigacha bo'lgan masofa l_p ni o'lchash va shu dog'ning quyi chegarasidan yuqori chegarasigacha bo'lgan masofa l_{p-v} ni o'lchash kerak. (46-rasmga qarang). Bunda nazariy tarelkalar soni p quyidagi tenglamadan aniqlanadi:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{\ln}{\ln - e} \right)^2 \quad (51)$$

Nazariy tahlil R_f ning qiymati kichkina bo'lganida va tahlil vaqti qisqartirilganda sorbentdagi modda zonasining yuvilib ketishi maksimal bo'lishini, demak, modda konsentratsiyasi maksimal bo'lishini va tahlilning sezgirligi ortishini ko'rsatadi. Yupqa qatlamdagi donacha diametrining kichrayishi tahlil vaqtining clo'zilishiga olib keladi va diffuzion yuvilib ketishini kuchaytiradi.

YuQX qurilmalarining asosiy qismlari. Yupqa qatlamda xromatografiyalash bir necha variantda amalga oshirilishi mumkin. Birinchidan, sorbent qatlami plastinka yuzasiga mustahkamlanmagan yoki mustahkam o'rnatilgan bo'lishi mumkin. Mustahkamlanmaganda kukun holdidagi sorbentni plastinka yuzasiga yupqa bir tekis qatlam qilib joylashtiriladi. Ikkinchi holda sorbent oldindan biror qovushtiruvchi modda bilan aralashtiriladi, so'ngra pasta holda plastinka yuzasiga yupqa bir tekis qatlam qilib surkaladi. Qovushtiruvchi modda sifatida, odatda, tibbiyot gipsi, tozalangan kraxmal va boshqalar ishlatiladi. Mustahkamlangan adsorbent qatlamli plastinkalar kamerada har qanday holatda (tik holatda ham) o'rnatilishi mumkin.

Sorbentga asos bo'lib xizmat qiluvchi plastinkalar sifatida, ko'pincha shisha, aluminiy zarqog'oz yoki poliefir plyonka ishlatiladi. YuQX da ishlatiluvchi har qanday erituvchilar, reagentlar ta'siriga chidamliligi tufayli shishadan yasalgan plastinkalar eng universal hisoblanadi. Aluminiy va plastmassadan yasalgan plastinkalar egiluvchan bo'lgani sababli ularni turli shakllarga kiritish mumkin. Poliefir plyonkalar 320 nm gacha bo'lgan ultrabinafsha nurlarni yaxshi o'tkazadi, demak, ularda dog'larni bevosita qatlamning o'zida fotometrlash mumkin.

Silikagelning yupqa qatlami bilan qoplangan va u bilan kimyoviy bog'lanishlar orqali bog'langan shisha plastinkalar ishlab chiqariladi. Buning uchun plastinka yuzasiga sepilgan silikagel yuqori haroratda kuydiriladi. Bunday plastinkalarni sorbent (silikagel) qatlamini almashtirmay turib ko'p marta ishlatish mumkin, bunda plastinka har gal ishlatilgandan keyin erituvchilar bilan yoki xromat kislota bilan yuviladi, so'ngra suv bilan chayiladi.

Erituvchi ham qatlam bo'ylab turlicha harakatlanishi mumkin. Ko'tarilib boruvchi xromatografiyada erituvchi pastdan yuqoriga ko'tariladi, bunday harakatiga kapillar kuchlar sabab bo'ladi. Aralashmaning komponentlari esa adsorbent qatlamida dog'lar holida qoladi.

Pastga tushuvchi xromatografiyada erituvchi qatlam bo'ylab yuqoridan pastga kapillar va gravitatsiya kuchlari evaziga harakatlanadi.

Gorizontal xromatografiyada erituvchi doira bo'ylab erkin bug'lanadi. Doira xromatografiyasida gorizontal o'rnatilgan plastinka-ning markaziga tekshiriluvchi aralashmadan tomiziladi va uzluksiz erituvchi berib turiladi. Bunda erituvchi kapillar kuchlar ta'sirida plastinka markazidan chetlari tomon radial yo'nalishda harakatlanadi, aralashmaning komponentlari qatlamda konsentrik halqalar shaklida joylashadi.

Agar aralashmani bir martali xromatografiyalashda tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmasa, ikki o'lchamli xromatografiya qo'llaniladi. Bu holda birinchi xromatografiyalashdan keyin plastinkani kameradan olib, erituvchisi bug'latiladi va 90°C ga aylantirib, shu erituvchining o'zida yoki boshqasida oldingi holatiga tik yo'nalishda takroriy xromatografiyalanadi. Natijada aralashmani tarkibiy qismlarga ancha yaxshi ajratishga erishiladi.

Xromatografiyalash jarayonida erituvchining, sorbentning tarkibi-ni yoki tajriba sharoitini o'zgartirish mumkin. Agar bu o'zgartirishlar bosqich bilan amalga oshirilsa, bu bosqichli xromatografiya deyiladi. Agar o'zgartirishlar uzluksiz davom etsa, gradiyentli xromatografiya deb yuritiladi.

YuQX usulida moddalar aralashmasini tarkibiy qismlarga yaxshi ajratishning muhim omillaridan biri sorbentni to'g'ri tanlashdir. U adsorbent, ionit, suyuq fazani tashuvchi, molekular elak va boshqa vazifasini bajarishi mumkin. YuQXning adsorbsion variantida odatda

aluminiy oksid, kraxmal, yaxshilab maydalangan selluloza va adsorbsion xossasi kuchli bo'lgan boshqa moddalar ishlatiladi.

Gidrofil va liofil moddalar aralashmalarini yupqa qatlamda ajratishni poliamid sorbentlarda olib borish yaxshi natijalar beradi. Ular organik polimerlar bo'lib, zanjir uchida amin va karboksil guruhlar bo'ladi, ana shular nitrillarni adsorbilaydi, nitrobirikmalar aldegidlarining adsorbilanishiga sabab bo'ladi. Zanjir uchida karboksil guruhlari bo'lsa, poliamidlar kationalmashish xossalarini, aminoguruhlari bo'lganda anion almashinish xossalarini namoyon qiladi.

YuQXda sefadexslar tikilgan dekstranlar asosidagi ionitlar ham ishlatiladi. Bular dietilaminoetilsulfoetil, karboksimetil va fosfoetil-sefadexslardir. Bu birikmalar molekular elektr xususiyatiga ham ega. Shuning uchun molekular massalari 30.000 gacha bo'lgan oksid va peptidlar aralashmalarini ajratishda sefadexslar ishlatiladi.

Erituvchilar. Moddalar aralashmasini ajratish va tahlil qilishda yaxshi natijalarga erishish uchun erituvchini tanlash ham ahamiyatga ega. Bu ish birinchi galda aralashmani tarkibiy qismlarga ajratishni ta'minlovchi adsorbent tabiatiga va tahlil qilinayotgan birikmalarining xossalari bog'liq. YuQXda erituvchi tanlash ham kolonkali xromatografiyadagi singari prinsiplarga asoslangan.

Sifat tahlili. Agar aniqlanuvchi moddalarning o'zi xromatogrammada o'ziga xos rangli dog'lar hosil qiladigan yoki biror rentgen bilan ta'sirlanish natijasida rang hosil bo'ladigan hollarda xromatogramma bo'yicha sifat tahlilini o'tkazish qiyinchilik tug'dirmaydi. Ammo ko'pchilik moddalar (ayniqsa organik moddalar) bunday xossalarni namoyon qilmaydi. Plastinkaga tegishli reagentlarni purkash natijasida rangli dog'lar olishga erishilsa ham ular, odatda, organik birikmalarining ma'lum-sinflariga xos bo'lib, tegishli funksional guruhning belgisi hisoblanadi va bitta sinfga kiruvchi barcha birikmalar shunday rang hosil qiladi.

Ko'pchilik hollarda sifat tahlilini o'tkazish uchun plastinkadagi moddani yuvib chiqarib, so'ngra shu eritmani (yuvindini) mos keluvchi fizik, fizik-kimyoviy va kimyoviy usullar bilan tahlil qilinadi yoki xromatogrammalar bo'yicha harakatchanlik R_f qiymatlarini o'lchash va ularni jadvallardagi qiymatlar bilan taqqoslash yoki ma'lum modda (guvoh) uchun shu sharoitda olingan qiymatlar bilan taqqoslash orqali aniqlanadi. Bulardan eng ishonchlisi «guvohlar» usuli bo'lib, bunda start chizig'iga namuna bilan yonma-yon

aralashmaning taxmin etiluvchi komponentlariga mos keluvchi alohida moddalar tomiziladi. Turli omillarning barcha moddalarga ta'siri bir xil bo'ladi va shuning uchun namuna komponenti bilan guvohlardan biri uchun topilgan qiymatlarning bir xil bo'lishi ularning bir xil modda ekanligidan dalolat beradi. R_1 larning mos kelmasligi namunada tegishli komponent yo'qligini bildiradi.

Yupqa qatlamdagi xromatografiyani boshqa usullar bilan birga qo'shib olib borish yaxshi natijalar beradi. YuQX gaz xromatografiyasi bilan qo'shib olib borilganda plastinka o'ziga xos detektor vazifasini bajaradi. Bunda kolonkadan chiquvchi gaz plastinkaning start chizig'iga yo'naltiriladi va tanlangan erituvchi vositasida YuQX usuli bilan xromatografiyalanadi. Yupqa qatlamli xromatogrammalarni tahlil qilish aralashma komponentlarini mustaqil usulda taqqoslashga imkon beradi va tahlilning ishonchligini orttiradi. Gaz kolonkasidan chiqqan moddalarni YuQX usuli bilan xromatografiyalash aralashma tarkibi haqida qo'shimcha axborot berishi mumkin, jumladan gaz xromatografiyasi usulida to'la ajratilmagan aralashmaning tarkibi haqida qo'shimcha ma'lumot beradi. YuQX ni gaz xromatografiyasi bilan birga olib borish kolonkadagi aralashmaning barcha komponentlari yuvilganmi yoki yo'qligini, xromatografiyalashda kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'lish bo'lmasligini aniqlashga va ba'zi boshqa masalalarni yechishga imkon beradi.

YuQXni elektroforez bilan qo'shib olib borish, xususan anorganik ionlar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish imkonini oshiradi va ajratish jarayonini ancha tezlashtiradi. YuQXni ekstraktsiya va boshqa kimyoviy hamda fizik-kimyoviy tahlil usullari bilan ham birga olib borish mumkin.

Miqdoriy tahlil. Yupqa qatlamdagi xromatogramma dog'idagi moddaning miqdorini aniqlash tahlilning mas'uliyatli qismi hisoblanadi. U ikki yo'l bilan bevosita plastinka yuzasida yoki moddani plastinkadan chiqarib olib amalga oshirilishi mumkin. Plastinkaning o'zida bevosita aniqlashda biror usulda (masalan, millimetrli kalka yordamida) dog' yuzasi o'lchanadi va oldindan tuzilgan darajalash grafigi bo'yicha modda miqdori aniqlanadi. Plastinkani spektrositometr vositasida spektrofotometrlash usulidan ham foydalaniladi. Bunda ham miqdoriy hisoblashlar uchun dog'ning o'rtasidagi optik zichlikdan foydalanib, darajalangan grafik tuziladi.

Modda tarkibiy qismlarga ajralgandan keyin plastinka yuzasidan chiqarib olib spektrofotometrlash yoki boshqa usul bilan tahlil qilish eng aniq natija olinadigan usul hisoblanadi. Moddani plastinka yuzasidan chiqarish odatda mexanik yo'l bilan bajariladi, ba'zida esa mos keluvchi erituvchi bilan yuvib chiqarish ham qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda YuQX analitik kimyoning muhim usullaridan biri hisoblanadi. U murakkab aralashmalarni tahlil qilishda tengi yo'q usuldir. Bajarish uslubi va ishlatiluvchi asboblari jihatidan soddra, tez-kor bo'lib, tahlil qilish uchun modda ko'p miqdorda talab etilmaydi.

6.8-§. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiya usuli

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi ruhiyati bo'yicha gaz-suyuqlik xromatografiyasiga yaqindir. Bunda ham qattiq tashuvchi yuzasida suyuq faza pardasi hosil qilinadi va shunday sorbent bilan to'ldirilgan kolonka orqali suyuq eritma o'tkaziladi. Xromatografiyaning bu turi suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi yoki soddaroq qilib, *taqsimlanish xromatografiyasi* deyiladi. Quruq tashuvchi yuzasidagi suyuqlik qo'zg'almas suyuq faza, sorbent orqali o'tadigan erituvchi esa suyuq harakatchan faza deb ataladi. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi kolonkada (kolonkali varianti) yoki qog'ozda o'tkazilishi (qog'ozdagi xromatografiya) mumkin.

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX) ning asosiy tavsifi. Gaz-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasidagi kabi bunda ham moddalar aralashmasini ajratish ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqlik orasida taqsimlanish koeffitsiyentlari turlichaligiga asoslangan. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasida taqsimlanish koeffitsiyenti quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$k_{T,x} = \frac{C_s}{C_x} \quad (52)$$

bu yerda, C_0 va C_x moddalarning qo'zg'almas va harakatchan fazadagi konsentratsiyalari.

Bitta gomologik qatorning a'zolari uchun taqsimlanish koeffitsiyentlari $-R_{T,x}$ qiymatlari orasida ma'lum qonuniyat borligi

isbotlangan. Xususan, bitta gomologik qatorda R_{tx} qiymatlari uglerod atomlari soniga bog'liqligi aniqlangan.

SSX ning kolonkali variantida aralashmaydigan fazalar juftini qo'zg'almas fazaning qattiq tashuvchisini to'g'ri tanlash muhimdir. Bunday fazalar sifatida molekular tabiati turlicha bo'lgan moddalar: suvni tutib turuvchi gidrofil moddalar, silikagel, selluloza hamda gidrofob, suv bilan aralashmaydigan, organik birikmalarni tutib turuvchi moddalar – ftoroplast, teflon va boshqa polimerlar ishlatilishi mumkin. Kolonkali variantda tashuvchilarga quyidagi asosiy talablar qo'yiladi: ular o'z sirtida qo'zg'almas suyuq fazani mustahkam tutib turishi, sirti yetarli darajada katta bo'lishi, kimyoviy inert bo'lishi, tekshiriluvchi moddalarni yutmasligi va ishlatilgan erituvchilarda erimasligi kerak.

Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratishni ta'minlovchi, bir-biri bilan aralashmaydigan fazalarni izlash, odatda, o'tkazilgan tajribalar asosida empirik yo'l bilan olib boriladi. Ikki suyuq fazaning tanlovchanligini o'zgartirish uchun uchinchi komponent kiritiladi. Taqsimlanish xromatografiyasida uchlamchi sistemalar keng tarqalgan bo'lib, ular ikkita bir-biriga aralashmaydigan erituvchi bilan ikkala fazada ham eriydigan suyuqlikdan iborat. Uchinchi suyuqlikni turli nisbatlarda kiritish evaziga turli tanlovchanlikka ega bo'lgan, bir-biriga aralashmaydigan fazalar to'plamini olish mumkin. Masalan, bir-biri bilan mutlaqo aralashmaydigan suv va geptanni olib, bu sistemaga turli miqdorlarda etanol qo'shilsa, etil spirti suvda ham, geptanda ham erishi natijasida turli tanlovchanlikka ega bo'lgan ikki fazali sistemalar to'plami hosil bo'ladi.

Qo'zg'almas va harakatchan fazalar sifatida o'zaro aralashmaydigan erituvchilar tanlanganiga qaramay, ko'pchilik sistemalarda ularning ma'lum darajada bir-birida erishi kuzatiladi. Xromatografiyalash jarayonida suyuqliklarning o'zaro erishining oldini olish uchun harakatchan suyuq faza oldindan qo'zg'almas faza suyuqligi bilan to'yintiriladi. Fazalarning tarkibini o'zgarmas holda saqlab turish uchun qo'zg'almas fazani sorbentda kimyoviy yo'l bilan mustahkamlash usulidan ham foydalaniladi. Bunda erituvchining tashuvchi yuzasidagi $-OH$ guruhlar bilan o'zaro ta'siridan foydalaniladi. Yuzasida suyuq faza mustahkamlangan bunday adsorbentlar sanoatda ishlab chiqariladi.

Kolonkaning samaradorligi suyuqliklarning qovishqoqligiga, diffuziya koeffitsiyentiga va boshqa fizikaviy xossalarga bog'liq. Harakatchan fazaning qovushoqligi kamayishi bilan tahlil davomiyligi qisqaradi, qovushoqlik ortganda esa samaradorlik birmuncha ko'payadi. Amalda qovushoqlik ortishi bilan kolonka samaradorligi aytarli otmagani sababli qovushoqligi kichik bo'lgan erituvchilardan foydalaniladi.

6.9-§. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi

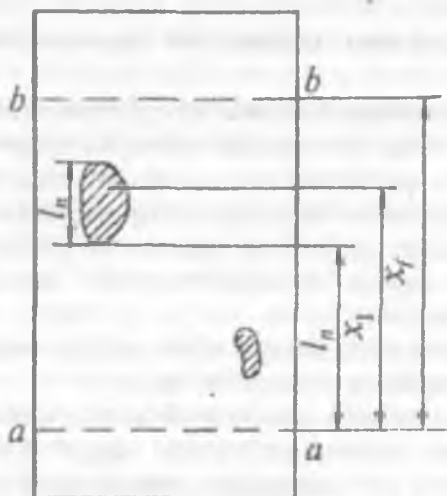
Qog'ozda xromatografiyalashda qo'zg'almas suyuq faza tashuvchisi sifatida o'zining g'ovaklarida anchagina miqdorda suyuqlikni tutib tura oluvchi qog'ozning maxsus navlari ishlatiladi. Kolonkali variantdagi singari bunda ham ikki turdagi qog'ozdan: g'ovaklarida suvni tutib turadigan gidrofil va maxsus yo'l bilan tayyorlangan hamda qutbsiz organik suyuqliklarni tutib turadigan gidrofob qog'ozdan foydalaniladi.

Qog'ozda xromatogrammalar olish usullari yupqa qatlamdagi xromatografiya usullariga o'xshash bo'ladi.

Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasining muhim xarakteristikasi yupqa qatlamli xromatografiyadagi singari hisoblanadi, $R_f = X/X_f$ bu yerda x — komponent zonasining aralashishi, x_f — erituvchining aralashishi. Qog'ozdagi xromatografiyada R_f ni aniqlash uslubi YuQX ning o'lchashlarga asoslangan usullaridan (72-rasm) farq qilmaydi. Xromatografiyalanuvchi namuna xromatografiyalashning boshlanishida qog'oz tasmasining boshlang'ich (start) chizig'iga joylashtiriladi va unga harakatchan faza (erituvchi) ning tajriba yakunidagi chegarasi ta'sir ettiriladi. Agar namuna komponentlari rangli bo'lsa ma'lum vaqt o'tgach, xromatogrammada alohida-alohida rangli dog'larni ko'rish mumkin. Birinchi komponent uchun $R_{f1} = \frac{x_1}{x_f}$, ikkinchisi uchun $R_{f2} = \frac{x_2}{x_f}$ bo'ladi va hokazo.

Ideal sharoitda taqsimlanish koeffitsiyenti R_f moddaning tabiati, qog'oz parametrlari va erituvchining xossalari orqali aniqlanadi, lekin boshqa komponentlar ishtirokida moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Amalda esa R_f koeffitsiyent ma'lum darajada shu omillarga ham, tajribani o'tkazish texnikasiga ham bog'liq bo'ladi.

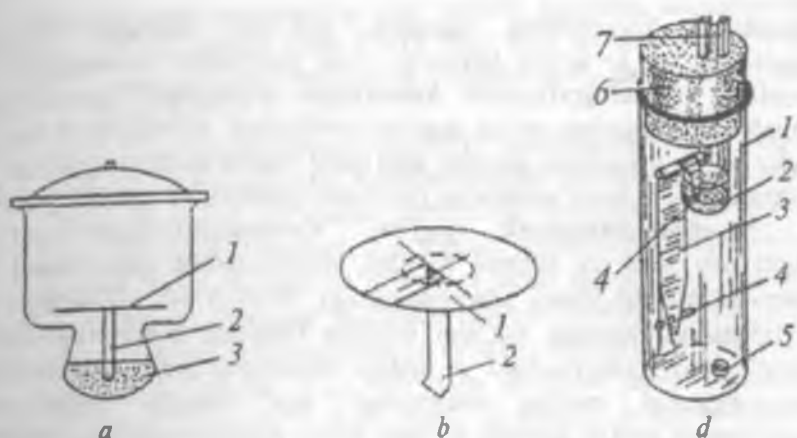
Shunga qaramay, tajriba sharoitlari uncha o'zgarmaganida va aralashmaning tarkibi barqaror bo'lganda bu koeffitsiyentlar bir xil qiymatga ega bo'ladi va aralashma komponentlarini taqqoslash uchun kifoya qiladi. Qog'ozdagi xromatografiyada tahlil o'tkazish uslubi YuQX da qo'llanilgan usullar singari bo'ladi. Tahlil maxsus qog'oz tasmasida yuqoriga ko'tariluvchi yoki pastga tushuvchi usulda bajarilishi mumkin.



72-rasm. Yupqa qatlamda xromatografiyalash sxemasi:
a – a- dastlabki chiziq; b – b - eritmaning tajriba yakunidagi chegarasi.

Bundan tashqari, boshlang'ich aralashma dastlab doira markaziga joylashtiriladi va keyin markazdan qog'oz chetlari tomon harakatlanib, konsentrik halqalar hosil qiladi. Bu holda doira shaklidagi xromatogramma olinadi. Doira shaklidagi xromatogrammani olish asbobi 72a-rasmda, shunday xromatogrammani olish uchun moslangan qog'oz esa 72(b)- rasmda tasvirlangan.

Harakatchan fazani kiritish uchun qog'ozdagi doira o'rtasida rasmda ko'rsatilganidek pilik kesiladi va uning uchi harakatchan fazali idishga botiriladi. Pasayib boruvchi xromatografiyada 73-rasmda tasvirlangan asboddan foydalaniladi. Bu holda start chizig'i qog'oz tasmasining yuqori qismida joylashgan bo'ladi.



73-rasm. Doiraviy xromatogramma olish asbobining sxemasi:
a), b) 1-qog'oz filtr; 2- pilik; 3- harakatlanuvchi faza; d) xromatogramma kamerasining tuzilishi: 1- silindr; 2- harakatlanuvchi faza solingan idish. 3- qog'oz bo'lagi; 4- yuk; 5- harakatlanmaydigan fazali byuks; 6 -g'ovak probka; 7- shisha tayoqcha.

Agar tanlangan tarkibli harakatchan faza yordamida tekshiriluvchi aralashmani tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmasa, ikki o'lchamli xromatografiyalash usulidan foydalaniladi. Bu usulda xromatogramma olish uchun xromatografiyalash ikki marta. qarama-qarshi yo'nalishlarda o'tkaziladi. Bunda namunaga birinchi erituvchi bilan ishlov berilgandan keyin xromatogramma 90° ga aylantiriladi va ikkinchi marta boshqa erituvchi bilan xromatografiyalanadi. Bu usul aralashmani tarkibiy qismlarga to'laroq ajratish imkonini beradi.

Qog'ozdagi xromatografiyaning muvaffaqiyatli qo'llanilishi taqsimlanish koeffitsiyenti turlicha bo'lgan suyuq fazalar xilining ko'pligi va ba'zi boshqa afzalliklaridan tashqari ajratiluvchi aralashmaga bir vaqtning o'zida yoki ketma-ket elektr maydonini ta'sir ettirish mumkinligi tufaylidir. Bu usul *elektroforetik xromatografiya* deb ataladi.

Xromatografiyalash elektroforez bilan birga olib borilganda tekshiriluvchi aralashma tomchisi tomizilgan qog'oz tasmasiga elektrolit eritmasi shimdiriladi va doimiy tok manbaiga ulanadigan elektrodlar orasiga joylashtiriladi. Bir vaqtning o'zida harakatchan faza ham silji

boshlaydi. Elektroforez tugagach, qog'ozni asbobdan chiqarib quritiladi va ko'tarilib boruvchi yoki pasayuvchi xromatografiya usulida xromatografiyalash kamerasiga o'tkaziladi. Xromatografiyalash tugagandan so'ng qog'oz ochiltiriladi va miqdoriy hamda sifat tahlili o'tkaziladi. Bunday usul tahlil vaqtini ancha qisqartiradi va aralashmani tarkibiy qismlarga yaxshiroq ajratilishini ta'minlaydi.

Xromatografiyalash qog'oz. Xromatografiyalash qog'oz kimyoviy toza va neytral bo'lishi, tekshiriluvchi aralashmani va harakatlanuvchi fazani adsorbilamasligi, zichligi bir xil bo'lishi va harakatchan fazaning ma'lum tezlikda siljishini ta'minlashi kerak. Qog'ozning ichki tuzilishi va undagi tolalarning qanday yo'nalishda joylashganligi muhim ahamiyatga ega. Odatda ishlatiluvchi qog'ozning navlari gidrofil bo'ladi, quruq holatda tarkibida 20 -22% suv bo'ladi, bu miqdor qo'zg'almas faza sifatida suv ishlatiladigan tajribalar uchun yetarlidir. Bunda harakatchan faza sifatida suvda erimaydigan suyuqliklar ishlatiladi.

Gidrofob qog'oz olish uchun odatdagi gidrofil qog'ozga maxsus ishlov beriladi, masalan, turli gidrofob moddalar shimdiriladi yoki asetillanadi, Gidrofob qog'ozda xromatogrammalar olish usuli suvda erimaydigan moddalar tahlilida qo'llaniladi: tekshiriluvchi aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish uchun harakatchan faza sifatida organik erituvchi, qo'zg'almas faza sifatida esa suv ishlatiladi. Agar modda organik erituvchilarda eruvchan bo'lsa, suv harakatchan faza qilib olinadi, organik erituvchi esa qo'zg'almas faza vazifasini bajaradi. Buni *aylantirilgan fazalar usuli* deyiladi.

Erituvchilarga, odatda, quyidagi talablar qo'yiladi: qo'zg'almas va harakatchan faza erituvchilari bir-biri bilan aralashmasligi, xromatografiyalash jarayonida erituvchining tarkibi o'zgarmasligi, erituvchilar qog'ozdan oson chiqib ketadigan, inson sog'lig'iga beziyon va topilishi oson bo'lishi kerak.

Taqsimlanish xromatografiyasida alohida yakka erituvchilar deyarli kam ishlatiladi. Ko'pincha bu maqsadda erituvchilar aralashmasi masalan, butil yoki amil spirtining metil yoki etil spirt bilan aralashmasi, fenolning suvdagi to'yingan eritmalari va boshqalar ishlatiladi. Erituvchilarning turli aralashmalarini ishlatish R_f ni bir me'yorda o'zgartirishga va demak, aralashmaning tarkibiy qismlarga ajralishi uchun qulay sharoitlar tug'dirishga imkon beradi.

Tekshiriluvchi namunaning sifat tarkibi qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi usulida ham YuQX dagi kabi alohida dog'larning o'ziga xos rangi bo'yicha yoki har bir komponent R_f ning son qiymati bo'yicha aniqlanadi.

Qog'oz xromatografiyasida miqdoriy aniqlanishlar ham YuQX dagi singari yo xromatografik xarakteristikalar (xromatogrammadagi dog' sathi va uning bo'yalish jadallikligi) bo'yicha yoki yuvib chiqarish usuli bilan bajariladi. Ko'pincha, xromatogramma dog'lar soniga qarab bir necha alohida qismlarga kesib olinadi, har bir dog' tegishli erituvchida eritiladi va ajralib chiqqan modda eritmasi mos keluvchi (fotometrik, polyarografik va boshqa) usul bilan aniqlanadi.

Darajalangan grafik $S-l_rC$ bo'yicha aniqlash usuli yaxshiroq natijalar beradi. Bunda S —dog' sathi, C —modda konsentratsiyasi. Ko'rsatilgan koordinatalarda grafik to'g'ri chiziqli bo'ladi. Shuningdek, dog' rangining jadallikligidan ham foydalaniladi, u modda konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi.

Suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi usuli bilan anorganik sifat tahlilida kationlar aralashmasi, aminokislotalar aralashmasi va boshqa organik kislotalar, bo'yoqlar aralashmasi va boshqalar ham muvaffaqiyatli tahlil qilinadi.

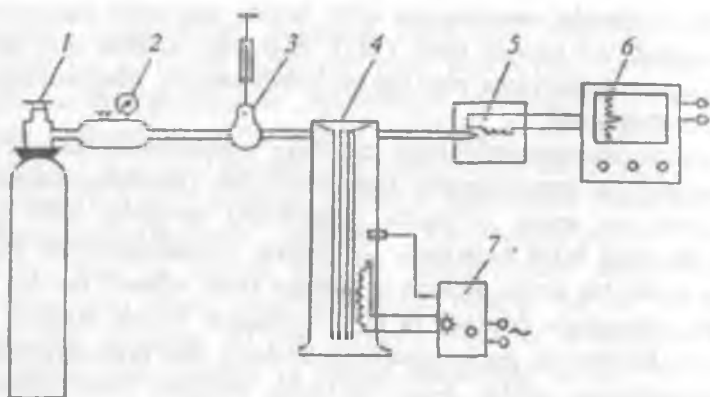
6.10-§. Gaz xromatografiyasi tahlil usuli.

Amalda ishlatilishi va afzaliklari

Hozirgi paytda eng muhim xromatografiya usullari gaz-qattiq modda xromatografiyasi, gaz-adsorbsion xromatografiya (GAX, bunda qo'zg'almas faza sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi) va gaz-suyuqlik xromatografiyasidir (GSX, bunda qattiq sorbent donachalari yuzasidagi suyuqlik pardasi qo'zg'almas faza bo'ladi).

Gaz xromatografiyasida tekshiriluvchi aralashmaning tarkibiy qismlari (komponentlari) gaz faza bilan qattiq yoki suyuq fazalar orasida taqsimlanadi. Gaz xromatografiyasida harakatchan fazani gaz yoki bug' tashkil qiladi.

Gaz xromatografiyasini o'tkazishda ma'lum haroratgacha qizdirilgan tashuvchi gaz oqimiga tahlil qilinadigan namuna kiritiladi.



74-rasm. Gaz xromatografiya sxemasi:

1-tashuvchi gazning doimi oqim manbai, 2-gaz oqim rostlagichi, 3-tekshiriluvchi namuna miqdorini o'lchab kiritish uchun dozalovchi moslama (dozator). 4-termostatlangan xromatografiya kolonkasi, 5-detektor, 6-o'ziyozar moslama, 7-kolonkali isitish bloki.

Namuna tarkibidagi moddalar tashuvchi gaz oqimida bug'lanib, termostatlangan, qo'zg'almas fazali (adsorbentli) kolonkaga kiradi. Kolonkadagi adsorbentda gazsimon moddalar aralashmasining ko'p marta takrorlanuvchi adsorbsiya va desorbsiya (yoki suyuqlik pardasida erish va ajralib chiqish) jarayonlari sodir bo'ladi. Bunda murakkab aralashmaning tarkibiy qismlarga ajratilishi tekshiriluvchi moddalarning fazalar orasida taqsimlanish koeffitsiyenti yoki adsorbsiyalanish koeffitsiyenti bilan aniqlanadi. Kolonkadan chiqishda aralashma alohida moddalarga ajralib, gaz oqimi bilan birga dedektorga kiradi.

Har qanday xromatografik kolonka ba'zi hollarda aralashma komponentlarini ajratilgandan keyin tutib koluvchi moslamalardan tashkil topgan bo'ladi.

Tashuvchi gaz ballondan reduktor orqali beriladi. Tashuvchi gazning sarfi maxsus sarf o'lchagich-rotamerlar yordamida aniqlanadi. Gazni namlik va boshqa aralashmalardan tozalash uchun kalsiy xlorid yoki silikagel to'ldirilgan shisha idishlar yoki U simon naylardan foydalaniladi. Ular dozatoridan oldin joylashtiriladi. Namuna xromatografga maxsus dozatorlardan o'lchab kiritiladi. Laboratoriya amaliyotida bu maqsadda maxsus shprislardan foydalaniladi. Katta hajmdagi gaz namunasini kiritish uchun ajratuvchi byuretkalar

ishlatiladi. Xromatografda kiritilgan namunani tashuvchi gaz bilan aralashtirish yoki uni bug'latishga mo'ljallangan moslamalar bo'ladi. Tashuvchi gaz oqimi namuna bilan birga kolonkaga kiradi. Gaz xromatografiyasida termostatlangan to'g'ri, U simon va spiral shaklidagi kolonkalar ishlatiladi. Xromatografiyani to'g'ri o'tkazish uchun kolonkani adsorbent bilan bir me'yorda yaxshi to'ldirish hamda haroratini o'zgarmas holda tutib turish juda katta ahamiyatga ega va shuning uchun xromotagrafik kolonka termostatlanadi.

Detektor gaz xromatografining eng muhim qismi bo'lib, u chiqish paytida gaz tarkibining o'zgarishini sezadi va ma'lumotlarni qayd etuvchi asboba uzatadi. Integral detektorning signali gaz oqimidagi moddaning umumiy massasiga mutanosib bo'ladi. Detektordan aralashma komponentlari o'tganda o'ziyozar moslamaning perosi siljib, pog'onalar chiziladi. Shunday qilib, integral detektor yordamida olingan xromatogramma pog'onalardan iborat bo'ladi va pog'onalarining balandligi ushbu pog'onaga to'g'ri keluvchi komponentning massasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Katarometrda gaz oqimiga o'rnatilgan qizdirilgan simning elektr qarshiligi o'lchanadi. Simning harorati va qarshiligi gaz oqimidagi ajralgan modda konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Katarometr universal asbob bo'lishiga qaramay, unchalik sezgir emas.

1952-yilda gaz-suyuqlik xromatografiyasi kashf etilgandan keyin gaz fazadagi aralashmani xromatagrafik usulda tarkibiy qismlarga ajratish imkoni anchagina oshdi. Bu usul bilan tahlil qilishda tekshiriluvchi gaz aralashmasi yuzasiga yupqa suyuqlik pardasi qoplangan tashuvchi-qattiq sorbent to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Qattiq tashuvchining mikrog'ovakligi kam bo'lishi kerak ($20 \text{ m}^2/\text{g}$ gacha), chunki mikrog'ovaklar suyuqlikning kirishiga xalaqit beradi va natijada aralashmani to'liq ajratish qiyin bo'ladi. Qattiq tashuvchilar sifatida modifikatsiyalangan turli xil qumtuproqlar va gillarni ham ishlatish mumkin.

Shunday qilib, gaz-suyuqlik xromatografiyasida tekshiriluvchi aralashmaning tarkibiy qismlari bilan suyuqlik pardasidagi modda o'zaro ta'sirlashadi. Lekin amalda aralashma komponentlari qattiq sorbent bilan ham qisman o'zaro ta'sirlashadi.

Qattiq adsorbent yuzasida suyuqlik pardasining paydo bo'lishi xromatagrafik kolonkada sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy jarayonlar tabiatining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Kolonkada gazning qattiq

adsorbentga yutilish jarayoni o'rniga, gazning qattiq tashuvchi yuzasidagi suyuqlik pardasiga yutilish (erish) jarayoni sodir bo'la boshladi. Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi gaz-adsorbsion xromatografiyadagi kabi adsorbsiya-desorbsiya jarayonlari bilan emas, balki gazning suyuqlik pardasida erishi va uning ajralib chiqish jarayonlari bilan aniqlanadigan bo'ldi. Gazlarning eruvchanligi orasidagi farq ularning adsorbsion xossalari orasidagi farq ularning adsorbsion xossalari orasidagi farqqa qaraganda muhimroq bo'lib qoldi. Shuning uchun gaz-suyuqlik xromatografiyasi ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va tekshirishda keng imkoniyatlar yaratdi.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi suyuq fazani to'g'ri tanlashga bog'liq. Suyuq faza aralashma komponentlariga nisbatan inert, ancha tanlovchan, termik barqaror bo'lishi, tashuvchi gazni o'zida eritmasligi, qovush-qoqligi kichik va bug'lanmaydigan (tajriba sharoitida) bo'lishi kerak.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida suyuq faza sifatida termik jihatdan ancha barqaror bo'lgan vazelin moyi, silikon moylari, ftalatlar (dibutilftalat, dioktilftalat va boshqalar), dimetilformamid va silikon polimerlardan foydalaniladi. Suyuq kristallar, masalan:



tipidagi azooksiefirlar o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Bunday suyuq kristallar chiziqli molekulalarga nisbatan tanlashga moyilligi kuchliroq bo'ladi. Suyuq fazaning miqdori sistemaning xossalari bog'liq bo'lib, qattiq tashuvchi massasining 1 dan 30-50% ini tashkil etadi. Kizelgur yoki diatomit asosida olingan tashuvchilar eng ko'p ishlatiladi. Shuningdek, shishadan yasalgan mikrosokkachalar ham ishlatiladi. Ba'zan teflondan foydalaniladi.

Xromatografik jarayonning harorat rejimi turlicha bo'lishi mumkin. Programmalangan haroratli gaz xromatografiyasida aralashmani tarkibiy qismlariga ajratish darajasi yuqori bo'ladi. Bunday xromatografiyalashda kolonka harorati sekin-asta oshirib boriladi va kolonka orqali avval eng uchuvchan komponentlar, so'ngra harorat ko'tarilgan sari kamroq uchuvchanlari o'tadi va moddalar ancha to'liq ajratiladi.

Bir necha o'nlab markali turli xil xromatograflar ishlab chiqarilgan, bulardan laboratoriyalarda «Цвет» (Цвет -5, Цвет -6.

Цвет -100). ЛХМ (ЛХМ -4, ЛХМ-8 MD, Gazoxrom ХГ) seriyali xromatograflar ko'proq ishlatiladi.

Gaz xromatografiyasining bir turi bo'lgan kapillar xromatografiyada aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish samaradorligi ancha katta bo'ladi. Bu usulda xromatografik kolonka sifatida diametri OD-0,5 mm va uzunligi bir necha o'nlab metr bo'lgan kapillarlardan foydalaniladi. Bunda kapillar qattiq tashuvchi vazifasini bajaradi. Ularning ichki devorlari qo'zgalmas suyuq yoki qattiq faza pardasi bilan qoplangan bo'ladi. Kapillar uzunligining kattaligi va diametrining kichikligi aralashmalarning tarkibiy qismlarga yaxshi ajratilishini, xromatografiyalashni katta tezlikda olib borishni va gaz xromatografiyasining juda sezgir bo'lishini ta'minlaydi.

Kapillar xromatografiyaning asosiy qiyinchiliklari katta uzunlikdagi ingichka kapillarni tayyorlash, ularning devorlarida suyuq yoki qattiq fazaning yupqa qatlamini hosil qilish va namuna komponentlarining mikro miqdorlarini detektorlashdan iborat.

Kapillar misdan, aluminiydan, shishadan, zanglamaydigan po'latdan, plasstmassalardan yasaladi. Kimyoviy moddalar ta'siriga barqarorligi, tozaligi va tayyorlash osonligi tufayli shishadan tayyorlangan kapillar kolonkalar amalda ko'p ishlatiladi. Zaruriy uzunlikda tayyorlangan kapillar baraban yoki kassetaga o'rilib, ichki yuzasiga qo'zg'almas suyuq faza qoplanadi va gaz xromatografiyaning termoshkafiga joylashtirilib, asbobning gaz zanjiriga ulanadi.

Kapillar kolonka devorining ichki yuzasiga qoplash uchun dastlab suyuq faza tanlanadi, u devorni yaxshi ho'llaydigan va aralashmaning tarkibiy qismlari yaxshi ajratilishini ta'minlaydigan bo'lishi kerak. Avval kapillar kolonka harakatchan organik erituvchi bilan bosim ostida yuviladi, so'ngra quruq azot oqimida quritiladi. Kapillar kolonkaning ichki yuzasini qoplash uchun ishlatiladigan qo'zg'almas faza uchuvchan erituvchida eritiladi va eritmaning ozgina miqdori gaz bosimidan foydalanib kolonka orqali o'tkaziladi. Eritma kapillarning ichki devorini ho'llaydi, va azot oqimi bilan yuvilgandan keyin erituvchi bug'lanib ketgach kapillar devori qo'zg'almas suyuq fazaning yupqa qatlami bilan qoplanib qoladi. Suyuq qo'zg'almas fazalar sifatida yuqori haroratlarda qaynaydigan uglevodorodlar – skvalan, oktadesen, vazelin moyi, kremniy-organik birikmalar silikon moylari, siloksanlar va boshqalar ishlatiladi.

Kapillar xromatografiyasida detektorlash sistemalarning sezgirliigi yuqori (10^{10} g/s gacha), ishchi kamerasing hajmi kichik bo'lishi kerak. Ko'pincha, alangali-ionizatsion turdagi mikrodetektorlar (sezgirliigi 10^{-15} g/s gacha), krokatarometrlar (10^{-12} g/s gacha) va elektrokonduktorimetrik mikrodetektorlar (sezgirliigi 10^{-12} g/s gacha) ishlatiladi.

Amalda qo'llanilishi. Gaz xromatografiyasining amalda keng qo'llanilishi va katta ahamiyatga sabab shuki, uning yordamida murakkab gaz aralashmalarning alohida komponentlarini taqqoslab aniqlash va miqdoriy jihatdan aniqlash mumkin, tahlilni bajarish ko'p vaqt talab etmaydi va usul yetarli darajada universaldir. Gaz xromatografiyasi preparativ maqsadlarda fizik-kimyoviy tadqiqotlar va boshqa sohalarida qo'llanilganda yaxshi natija beradi.

Gaz xromatografiyasi usuli bilan neft gazlari, kon gazlari, havo, asosiy kimyoviy mahsulotlar, organik sintez sanoatining mahsulotlari, neft va uni qayta ishlash mahsulotlari tahlil qilinadi. Gaz xromatografiyasi usullari ba'zi elementlarning izotoplarini ajratish uchun ham yaroqlidir. Gaz xromatografiyasidan biologiyada, tibbiyotda, yog'ochni qayta ishlash texnologiyasida, oziq-ovqat sanoatida, ba'zi yuqori haroratli jarayonlar texnologiyasida foydalaniladi.

Gaz xromatografiyasidan suyuqliklarni xromatografik kolonkada bug' holiga aylantirib tahlil qilish uchun ham foydalanish mumkin. U ishlab chiqarish jarayonlarini avtomatlashtirishda ham qo'llaniladi.

Gaz xromatografiyasi, shuningdek, adsorbentlarning turli xossalari (solishtirma sirtini) va adsorbatlar (yutiluvchi gazlar) xossalalarining (diffuziya koeffitsiyenti) hamda adsorbent-adsorbat sistemalar xususiyatlarini (adsorbsiya issiqligi va izotermasi), moddalarning boshqa xossalari, reaksiyalar kinetikasini va boshqalarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

Gaz xromatografiyasidan ko'p komponentli murakkab aralashmalarini tahlil qilishda, mikroqo'shimchalarini aniqlashda, uchuvchan bo'lmagan birikma (polimerlar) tahlilida element tahlili va boshqalarda ham foydalaniladi.

Kapillar xromatografiya usulida juda nozik aralashmalarni ham tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Masalan, kapillar xromatografiya usuli vositasida 15-20 birikmadan tashkil topgan izomer uglevodorodlar aralashmasini bir necha daqiqada tarkibiy qismlarga ajratish va miqdoriy aniqlash mumkin.

Kapillar xromatografiyaning afzalliklaridan yana biri jarayonni amalga oshirish uchun gazdan juda oz hajmda zarur bo'lishidir.

6.11-§. Gel xromatografiyasi

Bu xromatografiyaning mutlaqo o'ziga xos turi bo'lib, molekullarning o'lchamlari orasidagi farqdan foydalanishga asoslangan. U gel xromatografiyasi yoki elak xromatografiyasi deyiladi.

Gel xromatografiyasida taqsimlanish xromatografiyasidan farqli ravishda qo'zg'almas va harakatchan faza sifatida bitta suyuqlik-erituvchining o'zi xizmat qiladi. Bunda qattiq tashuvchi qatlami – gel donachalarini yuvib o'tadigan suyuqlik harakatchan faza vazifasini o'tab, ajratiluvchi aralashma komponentlarini kolonka bo'ylab siljitadi. Shu suyuqlikning boshqa qismi gel donachalarining g'ovaklariga joylashib, qo'zg'almas faza vazifasini bajaradi.

Aralashma tarkibidagi molekullar o'lchamlari jihatdan turlicha, gel g'ovaklarining diametri esa o'zgarmas bo'lganida moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi. Bunda o'lchamlari gel g'ovaklarining diametridan kichikroq bo'lgan molekullar gelda tutilib qoladi. Tekshiriluvchi aralashma filtrlanganda maydaroq molekullar gel g'ovaklariga kirib, shu g'ovaklardagi erituvchida tutilib qoladi va gel qatlami bo'ylab g'ovaklarga kirolmagan yirikroq molekullarga nisbatan sekinroq harakatlanadi. Gel xromatografiyasi moddalar aralashmasini shu moddalar molekullarining o'lchamlari va massalariga bog'liq ravishda ajratish imkonini beradi. Aralashmalarni ajratishning bu usuli ancha oddiy, tezkor va eng muhimi boshqa xromatografik usullardan osonroq sharoitlarda amalga oshirilish imkoni bilan farqlanadi.

Gel xromatografiyasida tabiati va xossalari jihatdan turlicha bo'lgan har xil gellardan foydalaniladi. Ular yumshoq, yarim qattiq va qattiq gellarga bo'linadi. Bularning har biri gidrofil yoki gidrofob bo'lishi mumkin.

Yumshoq gellar. Bular molekulasida ko'ndalang bog'lar oz bo'lgan organik yuqori molekular birikmalardir. Ular anchagina miqdor erituvchini yutib bo'lishi va hajmi kattalashishi mumkin. Ularning suyuqlikni yutish qobiliyati g'ovakliklariga mutanosib ravishda ortib boradi. Yumshoq gellar quyi molekular moddalar aralashmalarini suyuqlik oqimining tezligi kichik bo'lganda tarkibiy

qismlarga ajratish uchun qo'llaniladi. Yumshoq gellarning samaradorligi katta bo'ladi. Ularning sig'im omili, ya'ni gel ichidagi erituvchi hajmi V_1 ning geldan tashqaridagi hajmi V_2 ga nisbati 3 ga teng. Bular sefadekslar yoki dekstrin, kraxmal va boshqa gellar bo'lib, aralashmalarini yupqa qatlamli variantda ajratish uchun ishlatiladi. Yumshoq gellarda xromatografiyalash gel filtrlash deb ataladi.

Yarim qattiq gellar polimerlash yo'li bilan olinadi. Ular yetarli darajada yuqori singdiruvchanlikka ega bo'lib, o'rtacha sig'imi katta va g'ovaklarining o'lchamlariga bog'liq bo'lmaydi. Yumshoq gellardan farqli ravishda yarim qattiq gellar bo'kkanida hajmi ozgina-1,1-1,8 marta ortadi. Ular uchun sig'im faktori 0,8-1,2 bo'ladi. Yarim qattiq gellar yuqori bosimga yaxshi bardosh beradi va shaklini o'zgartirmaydi (deformatsiyanmaydi). Ular gidrofobdir. Ularni gidrofillash kimyoviy (sulfatlar) yoki fizikaviy yo'l bilan amalga oshiriladi. Keng ko'lamda ishlatiluvchi yarim qattiq gellardan stirogellar stirolni divinilbenzol bilan sopolimerlash natijasida olinadi. Yarim qattiq gellarda xromatografiyalash singuvchi gel xromatografiyasi deb ataladi.

Qattiq gellar qatoriga silikagellar, g'ovak shishalar (gel bo'lmasa ham) kiradi. Qattiq gellar g'ovaklarining o'lchamlari hech qanday sharoitda o'zgarmaydi, bu esa kolonkalarining yuqori o'tkazuvchanligini ta'minlaydi. Bu turdagi gellarning sig'im omili katta emas-0,8-1,1. Qattiq gellar gidrofil ham, liofil ham bo'lishi mumkin. Ularni yuqori bosimda olib boriladigan gel xromatografiyasida ishlatiladi.

Gel xromatografiyasida ishlatiladigan erituvchilar aralashmaning barcha komponentlarini erita olishi, gel sirtini ho'llaydigan bo'lishi va gelda adsorbilanmasligi kerak. Gel g'ovaklarini va gel donachalari orasidagi, bo'shliqni to'ldiruvchi erituvchilar xromatografiyalanuvchi moddalarning molekularlari bilan bir xilda o'zaro ta'sir etishi kerak. Shunda erigan moddalarning g'ovaklarga kirishi faqat diffuziyanish tufayli bo'ladi.

Erituvchining qovushoqligi ham katta ahamiyatga ega, massa almashinishi tezligi ana shunga bog'liq. Diffuziyanish koeffitsiyenti kichik bo'lgan yuqori molekular birikmalarning eritmaları uchun erituvchining qovushoqligi, ayniqsa kichik bo'lishi kerak. Gel xromatografiyasida erituvchi tanlash qo'llaniluvchi detektorlash sistemasiga ham bog'liq.

Gel xromatografiyasi amalda yuqori molekular birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda qo'llaniladi. Lekin undan quyi molekular birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda ham ba'zan foydalaniladi, chunki bu usulda aralashmalarni xona haroratida ham ajratish mumkin.

6.12-§. Ion almashinish xromatografiyasi

Ion almashish xromatografiyasi suyuq harakatchan faza ionlarini qo'zg'almas fazadagi qattiq yoki suyuq moddalarning ionlari bilan qaytar stexiometrik almashinishiga asoslangan. Almashina oladigan harakatchan ionlari bor bunday moddalar ionitlar yoki ion almashuvchi smolalar deb ataladi. Ular qattiq va suyuq moddalar bo'lishi mumkin. Ion almashinish xromatografiyasida ko'pchilik hollarda qattiq ionitlar ishlatiladi. Almashinuvchi ionlarning zaryadiga qarab ionitlar kationitlar (yoki kation almashuvchilar) va anionitlarga (anion almashinuvchilar) ajratiladi. Amfoter ionitlar ham mavjud bo'lib, ular bir vaqtning o'zida ham kationlarini, ham anionlarini almashtira oladi.

Ion almashuvchi smolalarning turlari. Turli tabiiy va sintetik birikmalarning ko'pchiligi ionitlar xossasiga ega. Ulardan eng muhimlari sintetik polimer smolalar, ko'mirlar va ba'zi mineral ionitlardir. Mineral ionitlar tabiiy birikmalar bo'lib, ulardan ionitlar sifatida kation almashina oladigan kristall silikatlar, seolitlar ishlatiladi. Seolitlar ichki tuzilishi mustahkam bo'lgani sababli yaxshi bukilmaydi, ularning ionlari esa kam harakatchandir. Kationlar va katta o'lchamli molekulalar seolitlar panjarasiga kira olmaydi, shu sababli seolitlar elaksimon xususiyatga ega bo'lib, ion va molekular elaklar sifatida ishlatiladi.

Sintetik anorganik ionitlarga suyuqlantirilgan va gelsimon permutitlar, aktivlangan aluminiy oksidi, titan va sirkoniy asosidagi ionitlar kiradi. Aktivlangan aluminiy oksidi olinish usuliga qarab kationit ham, anionit ham bo'lishi mumkin. Kationit olish uchun natriy aluminat eritmasiga mo'l uglerod (IV) oksid yuborib, aluminiy gidroksid to'la cho'ktiriladi va so'ngra olingan aluminiy gidrooksid qizdiriladi. Bu usulda olingan kationitga $[(Al_2O_3)_xAlO_3^-] Na^+$ formula mos keladi. Unga nitrat kislotaning 2 M eritmasi bilan ishlov berib, $[(Al_2O_3)_xAlO_3^-] NO_3^-$ formulali anionit olinadi. Sirkoniy

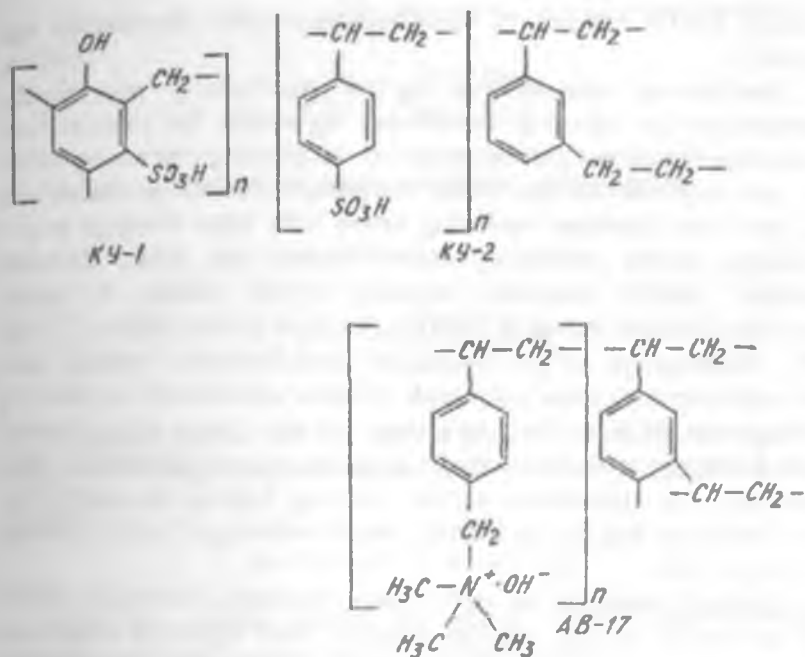
ionitlari orasida quyidagi formulaga ega bo'lgan sirkoniy fosfat eng ko'p ishlatiladi: $\text{ZrO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. U uranni parchalanishida hosil bo'luvchi elementlardan ajratish uchun ishlatiladi.

Ko'mirlar asosida olinadigan ionitlar. Qo'ng'ir toshko'mirlarni va antrasitlarni tutuvchi sulfat kislota bilan sulfolash ko'mirlar tarkibiga harakatchan sulfoguruhlar kiritish imkonini beradi. Ko'mirlarni oksidlash natijasida ularda karboksil guruhlar paydo bo'ladi. Shunday qilib, ko'mirlar ionalmashuvchi birikmalarga aylanadi. Sulfoguruh kiritish polikondensatlanish reaksiyalari sodir bo'lishiga imkon yaratadi va ko'mirning gelga aylanishiga sabab bo'ladi. Sulfoguruhlar kiritilgan ko'mirlar (sulfo-ko'mirlar) asosidagi ionitlar o'z xossalari jihatidan organik ionitlarga yaqinlashadi. Oksidlangan ko'mirlarga yuqori tanlovchanlik xos bo'lib, u ayniqsa zaryad qiymati bir xil bo'lgan kationlar aralashmasini tahlil qilishda namoyon bo'ladi.

Sintetik polimer moddalar-smolalar asosidagi ionitlar. Polimer moddalar- sintetik smolalar asosida olinadigan sintetik organik ionitlar eng katta amaliy ahamiyatga ega, chunki ular kimyoviy jihatdan juda barqaror, mexanik puxta, tanlovchan bo'lib, almashinish sig'imi katta bo'ladi.

Sintetik ion almashinuvchi smolalar ticho'qqi gellar bo'lib, ularning kationlarida kislotali funksional guruhlar- SO_3^- , $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ bo'ladi. Kationitlarning karkaslarida manfiy zaryadli mustahkam bog'langan guruhlar bo'lganligi sababli kationit o'zagi manfiy zaryadlangan bo'ladi. O'zakning manfiy zaryadlari qarshi ionlarning musbat zaryadlari bilan ta'sirlanib turadi va shu sababli kationitning makromolekulasi elektroneytral bo'ladi. Lekin qarshi ionlar ayni holda kationlar o'zakdagi funksional guruhlardan farqli ravishda harakatchan bo'ladi va eritmada ionlar bilan ekvivalent miqdorda almashinishi hamda eritmaga o'tishi mumkin. Bunday almashinish smola fazasidagi ionlar bilan erituvchi tarkibidagi ionlar orasida harakatchan muvozanat vujudga kelishiga sabab bo'ladi.

Kationitlardan eng ko'p ishlatiluvchilari sulfokislotalar bo'lib, ular stirol bilan divinilbenzolni birga polimerlash orqali olingan mahsulotga sulfoguruhlar kiritish yo'li bilan olinadi. Bizda ular KY-2, CDB-3 va boshqalar, chet ellarda esa dauks-50, amberlit YP-120 va boshqa markalarda chiqariladi. Ularning tuzilish sxemasi 75-rasmda keltirilgan. Sulfokationitlar kimyoviy jihatdan barqaror, mexanik pishiq bo'lib, ularda ionlanish muvozanati tez qaror topadi.



75-rasm. Kationitlarning tuzilishi.

Anionitlarning o'zagida funksional guruhlar to'rtlamchi – RNH_3^+ , uchlamchi – $R_2NH_2^+$, ikkilamchi – RNH_3^+ va birlamchi – NH_4^+ yoki N_3NN^+ ammoniy, piridin yoki boshqa asoslardan iborat bo'lib, harakatchan qarshi ionlar sifatida anionlar xizmat qiladi. Anion almashinuvchi smolalar polimerlash yoki polikondensatlash reaksiyalari yo'li bilan ham olinadi. Bunda turli aminobirikmalardan (fenildiamin, polietilen-poliamin), formaldegiddan foydalaniladi. Shunday yo'l bilan AH-1, AH-2Φ, amberlit deb atalgan anionitlar olingan. Molekulasida turli xil aminlar (shu jumladan to'rtlamchilari ham) bo'ladigan polifunksional anionit ЭДЭ-10П keng tarqalgan.

Amfoter ionitlar, boshqacha aytganda amfolitlar bir vaqtning o'zida ham kation, ham anionlarini almashina oladi. Dietilentriamin, fenol va formaldegidlardan polikondensatlash usuli bilan olingan ionit bipolar yoki amfolit bo'ladi, chunki uning tarkibiga aminoguruhlar bilan bir qatorda kuchsiz kislota xossasiga ega bo'lgan fenol guruhlari ham kiradi. Tarkibida kompleks sonlar qoldig'i bo'ladigan smolalar,

masalan EDTA amfoter va kompleks hosil qilish xossalariga ega bo'ladi.

Ionitlarning almashinish sig'imi. Ionitlarning eng muhim xossalaridan biri ularning almashinish sig'imidir. Bu kattalik ionit o'zagidagi funksional guruhlarining soni va ularning eritmaning ushbu pH da ionlanish darajasi bilan aniqlanadi. Ionitning almashinish sig'imini son jihatidan smolaning massa yoki hajm birligiga to'g'ri keladigan qarshi ionlarning mol-ekvivalent soni bilan ifodalash mumkin. Tahliliy kimyoda ionitning sig'imi odatda, lg quruq smolaning kationit uchun H^+ shaklidagisiga va anionit uchun Cl^- yoki OH^- shaklidagisiga to'g'ri keladigan almashinuvchi ionning mol-ekvivalentlari soni bilan aniqlanadi. Odatda, almashinish sig'imi 1 g smolaga bir necha (3 dan, 10 gacha) mol.ekv. ionga to'g'ri keladi. Ayni ionitning, to'la almashinish sig'imi o'zgarmas kattalikdir. Ideal sharoitda to'la almashinish sig'imi ionitning holatiga va qarshi ionning tabiatiga bog'liq bo'lmaydi, faqat ionitning o'zigina tabiatga bog'liq bo'ladi.

Odatdagi sharoitda bu sig'im qator omillarga: haroratga, eritma pH ga bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari, statik sharoitda aniqlangan almashinish sig'imi dinamik sharoitda aniqlangan qiymatlardan farqlanadi.

Dinamik almashinish sig'imining ikki turi bor: ayni ionning kolonkadan o'tib, oqib chiquvchi eritmada paydo bo'lishigacha aniqlanuvchi dinamik almashinish sig'imi (DAS) va to'la dinamik almashinish sig'imi (TDAS) kolonkadagi ionitning ayni ion bilan butunlay to'yingunga qadar kuzatiluvchi sig'imi.

Ion almashinish muvozanati. Ion almashinuvchi smolaning elektrolit eritmasi bilan o'zaro ta'sirida bir necha murakkab jarayonlar sodir bo'ladi. Ulardan eng muhimlari ion almashinishning o'zi, ionlar va molekullarning smolaga fizik adsorбилanishi va erituvchining yutilishi hamda elektrolitning smola ichiga singishi natijasida smolaning bo'kishidir. Ion almashinish jarayoni stexiometrik ravishda sodir bo'ladi. Masalan, agar vodorod shaklidagi RH kationit tarkibida Na^+ ionlari bor eritmaga kiritilsa, sistemada muvozanat qaror topadi. Jarayonni massalar ta'siri qonuni yordamida tavsiflash mumkin. Almashinish reaksiyasi.



shaklida ifodalansa, unda muvozanat konstantasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_{H^+/Na^+} = \frac{[H^+] \cdot [RNa]}{[Na^+] \cdot [RH]}$$

Tarkibida ikki valentli ionlar bo'ladigan eritma uchun:



$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{[H^+] \cdot [CaR_2]}{[Ca^{+2}] \cdot [HR]^2}$$

Tarkibida xlorid ion Cl^- bo'ladigan eritma ROH anionit bilan o'zaro ta'sirlashganida ham xuddi shunday almashinish jarayoni sodir bo'ladi:



Har bir ionning smola va eritma orasida taqsimlanishini taqsimlanish koeffitsiyenti orqali ifodalash mumkin:

$$P_{Ca^{+2}} = \frac{[CaR_2]}{[Ca^{+2}]}, \quad P_{Cl^-} = \frac{[R-Cl]}{[Cl^-]}, \quad P_{Na^+} = \frac{[R-Na]}{[Na^+]}$$

Ushbu muvozanat ion almashinish konstantasi orqali aniqroq tavsiflanadi:

$$K^1 = \frac{{}^{+2}H^+ + {}^0CaR_2}{{}^0Ca^{+2} + {}^{+2}HR}$$

bu yerda, a – zarrachalar aktivligi.

Almashinish konstantalari taqsimlanish koeffitsiyentlari bilan quyidagi nisbat orqali bog'langan:

$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{P_{Ca^{+2}}}{P_H^+}$$

Muvozanat konstantasi orqali ionlarning sorbsiyalanish darajasini aniqlash mumkin. Agar $K=1$ bo'lsa, siqib chiqariluvchi va siqib chiqaruvchi ionlarning yutilish darajasi bir xil bo'ladi. $K>1$ bo'lganida siqib

chiqaruvchi ionning sorbsiyasi kuchliroq, $K < 1$ bo'lganida esa siqib chiqariluvchi ionning sorbsiyasi kuchli bo'ladi. Agar harakatchan faza ion almashinuvchi smolaga nisbatan siljisa, eritma bilan ion almashinuvchi orasidagi muvozanat holati quyidagicha murakkab bog'lanishda bo'ladi:

$$K = V \cdot C^z / m^z \cdot \alpha \cdot S \quad (53)$$

Bunda, V – siqib chiqaruvchi eritmaning hajmi, sm^3 ; S – eritmadagi siqib chiqaruvchi ionning konsentratsiyasi, mol/l . T – ionitning almashinish sig'imi, mol/g ; α – kolonkadagi smola qatlaminin balandligi sm ; C – kolonkaning ko'ndalang kesimi, sm^2 ; z – siqib chiqariluvchi ionning zaryadi.

Almashinish muvozanati konstantalari orasidagi farq qancha katta bo'lsa, kationlarni ajratish shuncha samarali bo'ladi. Kationlar aralashmasini ajratish imkoniyati va samaradorligi selektivlik (tanlovchanlik) koeffitsiyentlari yordamida aniqlanadi. Bu koeffitsiyent ajratiluvchi ikkita ionning almashinish muvozanati konstantalarining nisbatidan iborat:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \quad (54)$$

Masalan, ma'lumotlariga binoan Co^{+2} va Ni^{2+} ionlari aralashmasini ajratishda tanlovchanlik koeffitsiyenti

$$K = \frac{1,06}{2,16} = 0,49$$

bo'ladi.

Turli kationlarning muvozanat konstantalari turlicha bo'lgani uchun ion almashinish jarayonidan kationlar aralashmasini ajratish uchun foydalanish mumkin.

Ion almashinish xromatografiyasining usullari. Elyuent usulida ionlar adsorbilangan ion almashinish kolonkasini siqib chiqaruvchi suyuqlik-elektrolit eritmasi bilan yuvish nazarda tutiladi. Bunda eng kam adsorbilangan ionlar kolonkadan birinchi bo'lib siqib chiqariladi, kuchliroq adsorbilangan ionlar keyinroq chiqadi. Kolonkadan chiquvchi elyuat fraksiyalarda alohida ionlar bo'ladi.

Elyuent usulida siqib chiqaruvchi elektrolit sifatida tarkibida smolaning ionogen guruhlar ajratib chiqaradigan ionlar bo'ladigan moddalardan (kation-almashuvchilar uchun HCl, anionalmashuvchilar uchun esa NaCl dan Cl^- ajratuvchilardan) foydalaniladi. Ajratish va yuvish tugagandan keyin kolonkada boshlang'ich shakldagi ionit qoladi va uni qaytadan ishlatish mumkin. Siqib chiqarish usuli elyuent usulining bir turi hisoblanadi. Unda ishlatiladigan siqib chiqaruvchi eritma tarkibida smolaga ajratiluvchi aralashma ionlariga nisbatan yaxshiroq yutiladigan ionlar bo'ladi.

Ion almashinish xromatografiyasi kolonkalarda o'tkaziladi, ularga oldindan bo'ktirilgan ion almashinuvchi smolalar to'ldiriladi. Kolonkalarining bir me'yorda to'lishi uchun smolalarning osmalari ishlatiladi.

Kolonkadagi smola qatlami yuzasiga yuqoridan ozgina namuna eritmasi tushiriladi, so'ngra elyuent oqimi yuboriladi. Agar kolonkaning tagiga idishlar qo'yib turilsa, tarkibida alohida-alohida moddalar bo'ladigan fraksiyalarni yig'ib olish mumkin. Aralashma tarkibiy qismlarga ajratilgandan so'ng komponentlarning miqdorini har qanday mos keluvchi usul bilan aniqlasa bo'ladi.

Amalda qo'llanilishi. Aralashmalarni ion almashinish usulida tarkibiy qismlarga ajratishning eng oddiy usuli aralashma tarkibidagi ionlarni smolaga yuttirish va so'ngra har bir alohida komponentni o'ziga xos erituvchida eritib ajratib olishdan iborat.

Masalan, ishqorni K^+ ionlarga ajratish metallarning kationlarini chizig'i suyultirilgan xlorid kislotasi (0,1 M HCl) ta'sirida ajratib olish mumkin.

Ion almashinish xromatografiyasini elyuent sifatida laktat, sitrat, EDTA va boshqa eritmalaridan foydalanib lantanoidlar aralashmasini tahlil qilish uchun tatbiq etish bu elementlarni ajratishning samarali usulini ishlab chiqish imkonini yaratdi. Olingan ma'lumotlar asosida lantanoidlar rudalarini qayta ishlash texnologik sxemasi taklif qilindi va muvaffaqiyat bilan amalga oshirildi. Izotoplarni bir-biridan ajratishning ion almashinish usullari ham bor.

Ion almashinish usullaridan eritmadagi kation va anionlarning umumiy miqdorini aniqlashda, toza tuzlarni tahlil qilishda ham foydalaniladi. H^+ shaklidagi kationitdan kaliy tuzi eritmasi o'tkazilganda quyidagi ion almashinish jarayoni:



sodir bo'ladi va eritmada kaliy ionlariga ekvivalent miqdorda H^+ ionlari hosil bo'ladi. H^+ ionlarining konsentratsiyasini titrlash (masalan, potensiometrlik) orqali aniqlash va shu orqali namunadagi K^+ ionlarining miqdorini ham aniqlash mumkin.

Ion almashinish jarayonlaridan qiyin eruvchan birikmalarni eritmaga o'tkazish uchun ham foydalaniladi. Ionitlar faqat elektrolitlar bilangina emas, balki qiyin eriydigan moddalarning (masalan, kalsiy karbonat, qo'rg'oshin xlorid, bariy sulfat) cho'kmalari bilan ham ma'lum darajada reaksiyaga kirishishi mumkin. Agar H^+ yoki Ka^+ shakldagi kationit qo'rg'oshin sulfat suspenziyasi bilan birga chayqatilsa, qo'rg'oshin sulfat sekin eriydi va, nihoyat, sulfat kislota yoki natriy sulfat hosil bo'ladi.

Nitrat ionlar NO_3^- bilan to'yintirilgan ionit ham shunga o'xshash ta'sir ko'rsatadi. Bunda qo'rg'oshin nitrat eritmasi ishlatiladi. Qo'rg'oshin sulfat $RbSO_4$ cho'kmasi Rb^{+2} va SO_4^{2-} ionlari bilan muvozanatda bo'ladi:



Eruvchanlik ko'paytmasi EK_{RbSO_4} ga muvofiq ravishda eritmada juda kichik konsentratsiyada bo'lsa ham qo'rg'oshin ionlari bo'ladi:

$$EK_{PbSO_4} = [Pb^{+2}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad EK_{PbSO_4} = C_{Pb^{+2}} \cdot C_{SO_4^{2-}}$$

Bunday eritmaga ionit kirilganda u qo'rg'oshin ionlarini eritmadan yutadi va boshqa kationlarga (masalan, vodorod ionlariga) almashtiradi:



Buning natijasida muvozanat buziladi va qattiq $RbSO_4$ dissotsilanadi. Cho'kmadan eritmaga qo'shimcha Rb^{+2} va SO_4^{2-} ionlar o'tib, eruvchanlik ko'paytmasining qiymati tiklangunga qadar dissotsilanish davom etadi. Ionitdan yana qo'shib turish yo'li bilan cho'kmani eritish mumkin. Hozirgi vaqtda ionitlar yordamida $BaSO_4$, $AgCl$ va boshqa cho'kmalarni eritmaga o'tkazish usullari topilgan.

Suvni tuzlardan tozalash deminerallashning ion almashinishga asoslangan usuli katta amaliy ahamiyatga ega. Uning mohiyati shundan iboratki, tozalashga mo'ljallangan suvga bir vaqtning o'zida

H⁺ shaklidagi kationit va OH⁻ shakldagi anionit bilan ishlov beriladi. Kationitdagi almashish natijasida eritmada H⁺ ionlari paydo bo'ladi:



anionitda esa:



bo'yicha OH⁻ ionlari hosil bo'ladi. Ajralib chiqqan H⁺ va OH⁻ ionlari o'zaro ta'sirlashib suv hosil qiladi:



Natijada toza, deminerallangan suv olinadi. Undan laboratoriyalarda distillangan suv o'rniida foydalaniladi.

Keyingi vaqtlarda elektrokimyoviy maqsadlar uchun maxsus ion almashinuvchi membranalar tayyorlanmoqda. Ular ham ion almashinish, ham membrana- yarimo'tkazgich parda xossalariga egadir. Ammo bu ion almashinuvchi membranalarning ion o'tkazish xususiyati tanlovchan bo'ladi.

Xromatografiya usulining umumiy xususiyatlari. Xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida juda keng qo'llaniladi. Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni tahlil qilishning samarali usulidir. Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazilgandan keyin tahlil qilinadi. Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas, balki fan va texnikaning boshqa ko'pchilik sohalarida ham muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Gaz xromatograflari Venera (Zuhra) atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishladi. Tahlilning xromatografiya usuli ajratish va tekshirish usuli bo'libgina qolmay, shuningdek, ilmiy tadqiqot usuli hamdir.

Mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollar

1. Xromatografik tahlil usuli nimaga asoslangan?
2. Xromatografiya usuli qanday alomatlariga qarab klassifikatsiya qilinadi?

3. Xromatografik tahlil usuli qayerda qo'llaniladi?
4. Yuzaga chiqarish va siqib chiqarish xromatografiyasini aytib bering.
5. Adsorbsion xromatografiya usulida sifat va miqdoriy tahlillar o'tkazish uchun qanday parametrlarni aniqlash kerak?
6. Gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyalarining mohiyati nimada?
7. Gaz xromatografiyasining qanday turlarini bilasiz?
8. Adsorbsion, gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyasining afzalliklari, kamchiliklari va qo'llanish sohalarini aytib bering.
9. Gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyasida komponentlarning miqdorini aniqlashda asosiy o'lchash usullarini keltiring.
10. Xromatografiyada ko'proq qo'llaniladigan adsorbentlar va erituvchilarni aytib bering.
11. Taqsimlanish xromatografiyasining asosi nimadan iborat va qanday variantlarda olib boriladi?
12. Taqsimlanish xromatografiyasida sifat va miqdoriy tahlil usuli nimaga asoslangan?
13. Gaz-suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladigan asbobning prinsipial sxemasini chizing.
14. Kolonkali xromatografiya bilan qog'ozdagi xromatografiya orasida qanday farq bor?
15. Cho'ktirish xromatografiyasining mohiyatini tushuntirib bering.
16. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasini vazifasi va gaz-suyuqlik xromatografiyasidan afzallik taraflari qanday?
17. Yuzlatilgan fazali suyuqlik xromatografiyasini normal fazali xromatografiyadan qanday farqi va afzalligi bor?
18. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasida qanday kolonkalar ishlatiladi va ularning o'lchamlari qanday?
19. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasida nechanchi yildan rivojlangan?
20. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi detektori qancha miqdoridagi moddani aniqlay oladi?
21. Normal faza deb qanday fazaga aytiladi?
22. Yuzlangan faza deb qanday fazaga aytiladi?
23. Suyuqlik xromatografiyasini prinsipial sxemasi nechta bo'lakdan iborat?
24. Xromatografiyada detektor nima vazifani bajaradi?

25. Yuqori samarali xromatografiya qanday ishlaydi?
26. Frontal usul qanday usul?
27. Kovachning tutilib turish indeksidan qachon foydalaniladi?
28. Normallashtirish usuli to'g'risida tushuncha bering.
29. Darajalash grafigi qanday chiziladi?
30. Mutlaq darajalash usuli mohiyati nimadan iborat?
31. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli haqida tushuncha bering.
32. Xromatogrammaning qanday o'lchamlarini bilasiz?
33. Xromatografik ajratishning samaradorligi nimadan iborat?
34. Qanday adsorbentlarni bilasiz?
35. Xromatografik tahlilda adsorbentlar qanday klassifikatsiyalanadi?
36. Polimer sorbentlar haqida ma'lumot bering.
37. Xromatografiyada ishlatiladigan kolonkalar va ularning turlari haqida tushuncha bering.
38. Ochiltirish (eluent) usuli mohiyatini tushuntiring.
39. Xromatografiyada siqib chiqarish usuli qanday rol o'ynaydi?
40. Gradiyent xromatografiya nima?
41. Yupqa qatlamdagi xromatografik usul to'g'risida tushuncha bering.
42. Xromatografiyada start chizig'i nimani bildiradi?
43. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi haqida tushuncha bering?
44. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiya mohiyati nimadan iborat?
45. Elektroforetik xromatografiya to'g'risida nima bilasiz?
46. Gaz xromatografiyasini qanday afzalligini bilasiz?
47. Gel xromatografiya nimaga asoslangan?
48. Ion almashinish xromatografik tahlilini izohlang.
49. Ionitlar turlari to'g'risida nimani bilasiz?
50. Ion almashinish xromatografiyaning qanday usullarini bilasiz?

Xromatografik tahlil usulining ishlatilishi va afzalliklari

Xromatografik tahlil usuli oddiyligi, samaradorligi va har tomonlama (universal) ligi sababli, organik va anorganik kimyo,

biologiya, tibbiyot, fizika, neft va gazni qayta ishlash va boshqa sohalarda turli xil masalalarni hal qilishda ishlatiladi.

1. Murakkab organik va anorganik aralashmalarni alohida komponentlarga ajratishda.

2. O'simlik va hayvon organizmida juda kam miqdorda uchraydigan turli moddalar: vitaminlar, pigmentlar, glukozalar, alkaloidlarni ajtarish; neft tarkibidan to'yingan va to'yinmagan uglevodlarni ajratishda, yer po'stlog'ida kam tarqalgan moddalarni, izotoplarni boyitishda.

3. Moddalarni qo'shimchalardan tozalashda.

4. Juda suyultirilgan eritmalarni konsentrlashda.

5. Moddalarning sorbsiyalanish xususiyati bilan tuzilishi orasidagi bog'lanishga asosanib molekular tuzilishini aniqlashda.

6. Moddalarni ayniqsa neft va gaz mahsulotlarini sifat va miqdor tarkibini identifikatsiyalashda.

A). Spirt, konyak, vino tarkibidagi aldegidlar, karbon kislotalar, oksikislotalarni aniqlashda;

B). Oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi aminokislotalar va ularning xossalarini aniqlashda;

D). Neft va yog' tarkibidagi to'yingan va to'yinmagan uglevodlar va karbon kislotalarni aniqlashda va hokazo.

Xromotografiya tahlil usuli quyidagi afzalliklarga ega

1. Eng kam miqdordagi modda miqdorini (mkl, mkl) (10^{-6} 3, 10^{-6} ml), ulushini, ya'ni sezgirligi katta.

2. Universal, ya'ni turli xil funksional guruhlar bo'lgan modda aralashmalarini tahlil qilish mumkin.

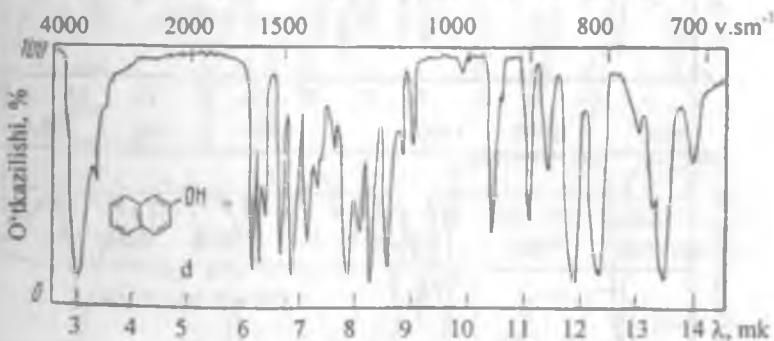
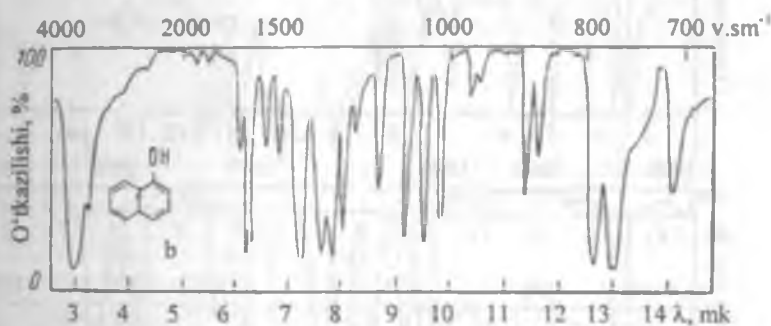
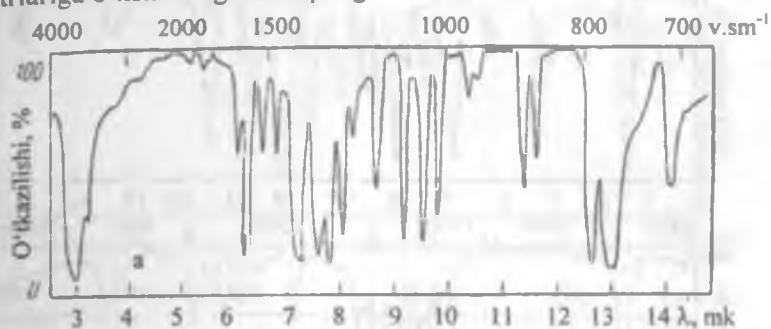
3. Fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin, o'xshash modda (izomerlar aralashmasini tahlil qilish mumkin).

4. Modda aralashmalarini komponentlarga ajratish, ularni konsentratsiyasini oshirish, selektiv (tanlab ajratish), toza moddalar olish (pereprativ) imkonini beradi.

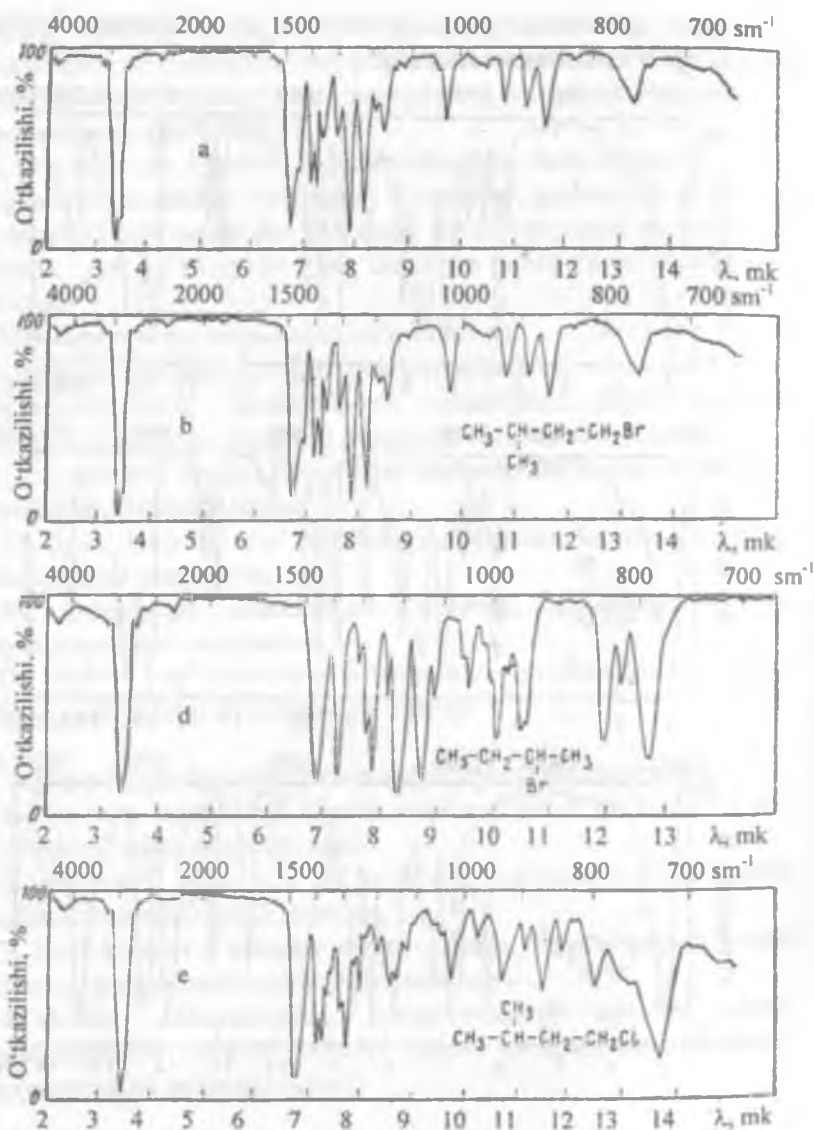
Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarni fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar yechish

1. Quyidagi rasmning *a* sida naftollarning izomerlari spektrlari keltirilgan. *b* va *d* rasmda α va β naftolning spektrlari berilgan.

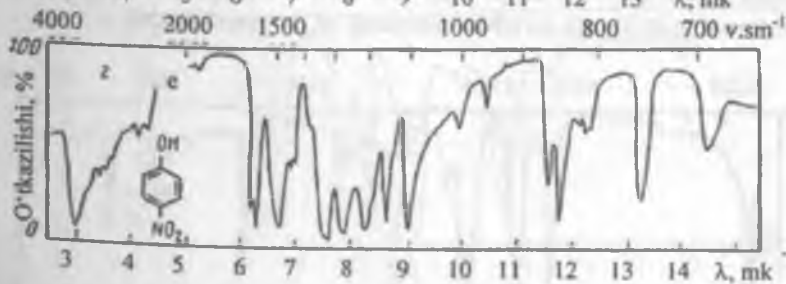
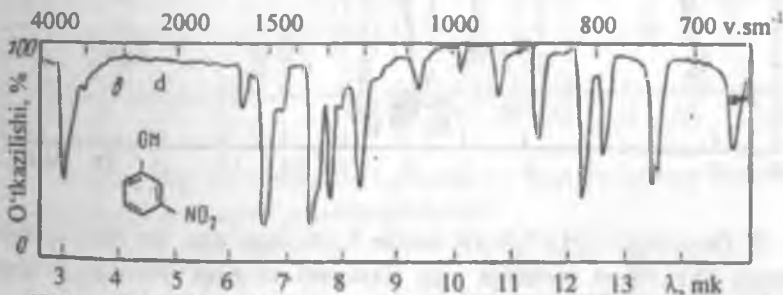
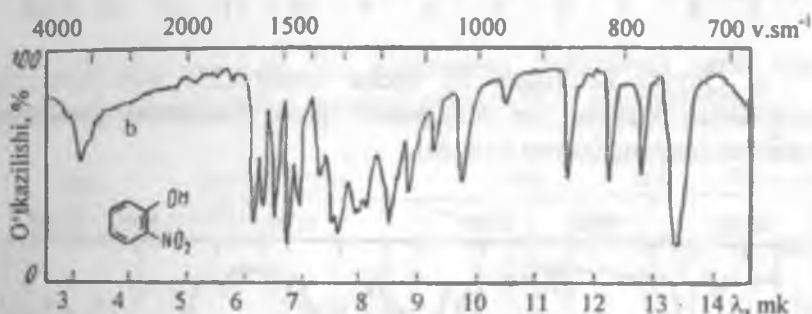
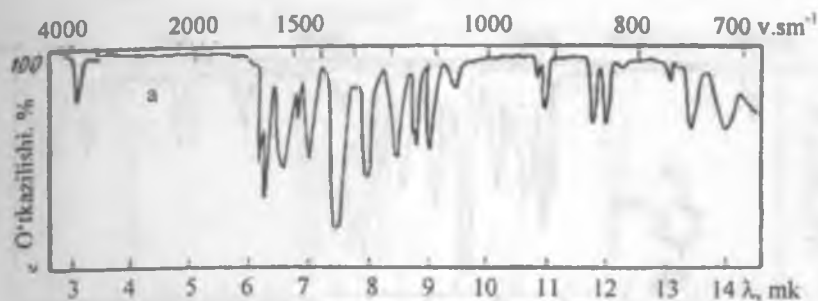
Keltirilgan naftolning qaysi izomerlari *a* birikmaga berilgan spektrlariga o'xshashligini aniqlang.

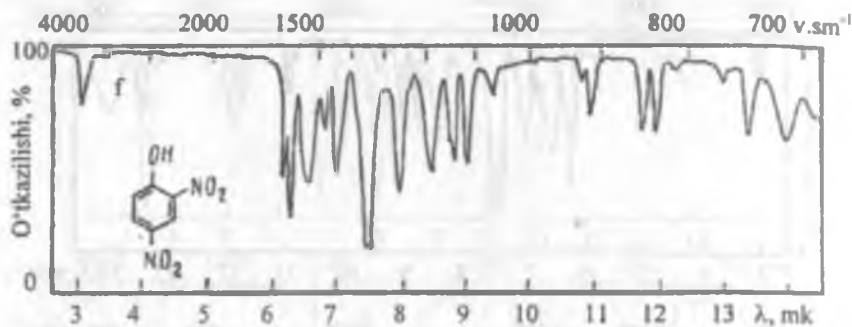


2. Rasmda *a* da galogenlangan uglevodorodlar aralashmasidan quyidagi spektrga ega bo'lgan modda ajratib olingan. Rasmning *b*, *d*, *e* lardagi spektrlardan qaysi biri *a* spektrga o'xshaydi va qanday modda ekanligini aniqlang.

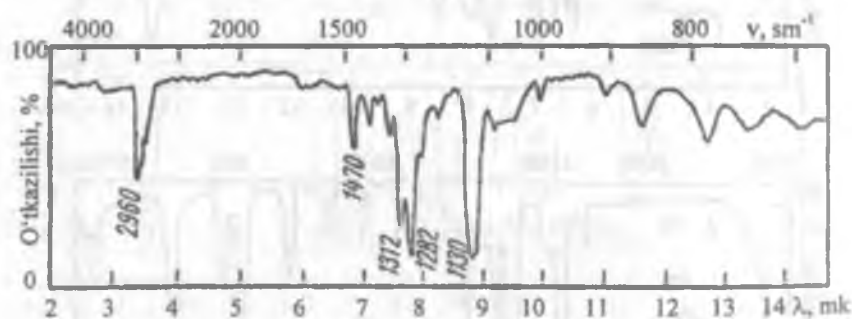


3. Reaksiya natijasida olingan nitronaftollarning spektrlari a-rasm keltirilgan. Aniq spektrlar *o*-, *m*- va *p*- nitrofenollar va 2,4 dinitrofenollar asosida rasmdagi *a*, *b*, *d*, *e* lar tegishlixa reaksiya natijasida qanday birikma olinganini aniqlang.

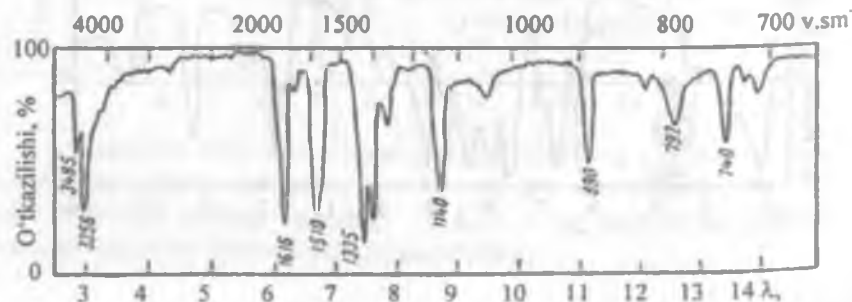




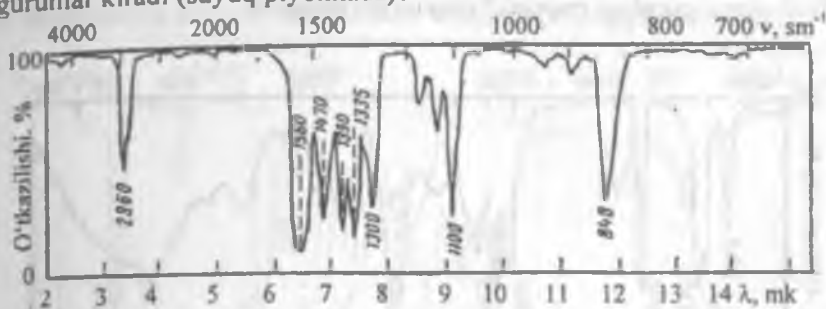
4. Quyida keltirilgan IQ spektr orqali $C_6H_{14}O_2S$ formulaga birikmadan kislorod va oltingugurt qaysi funksional guruhlariga kirishini aniqlang (suyuq holatda).



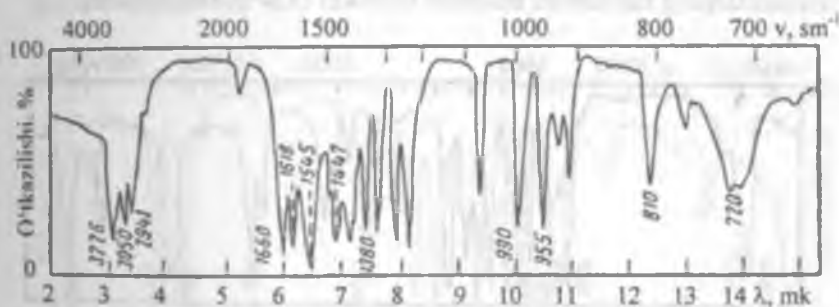
5. Quyidagi $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ brutto formulaga ega bo'lgan birikma rasmda keltirilgan spektrga ega. Kislorod va azot atomlariga qaysi funksional guruhlariga kirishini aniqlang (*KBr* plastinkada).



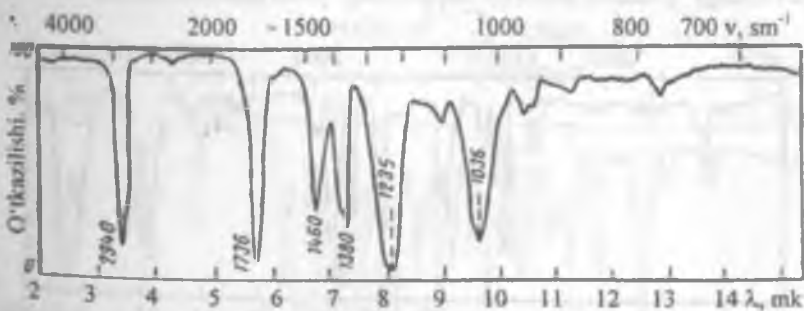
6. $C_3H_7O_2N$ birikmasida qanday kislorod va azot saqlagan guruhlar kiradi (suyuq plyonkada)?



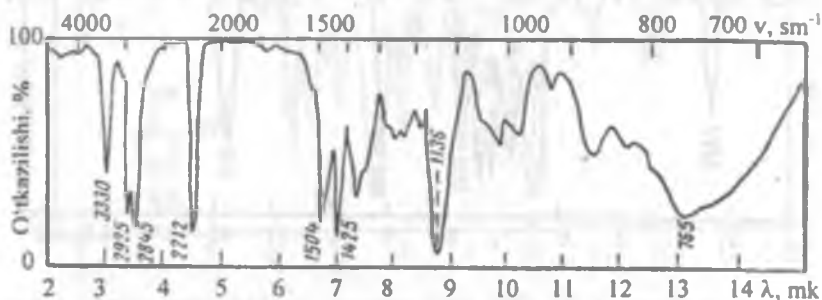
7. Keltirilgan $C_7H_{13}ON$ birikmaning spektrlariga qarab qaysi elementlarning tuzilishini aniqlash mumkin (*KBr* plastinkasida)?



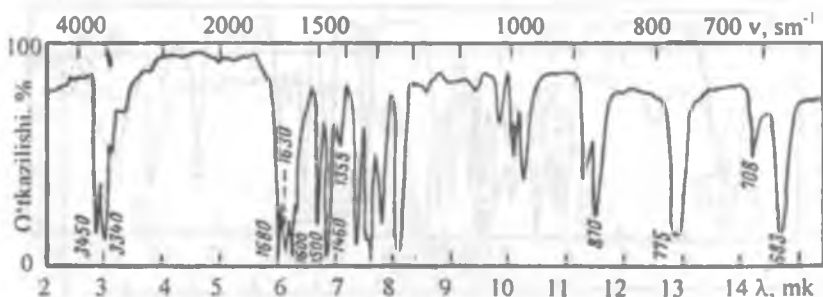
8. Quyidagi formulaga $C_8H_{16}O_2$ ega bo'lgan birikmaga kislorod atomi qaysi funksional guruhlariga kiradi?



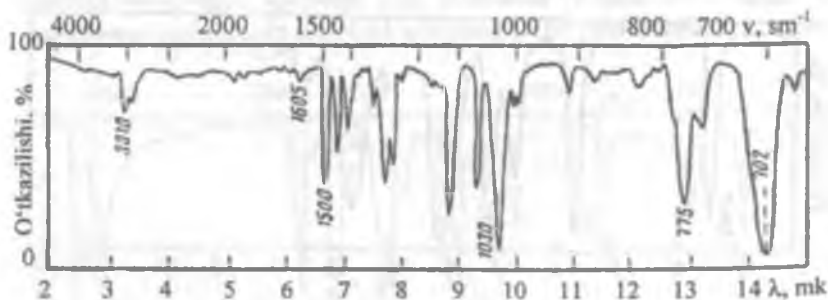
9. $C_6H_9N_3$ birikmadagi azot atomlari keltirigan spektrdagi qaysi funksional guruhga mansub? (suyuq plyonkada).



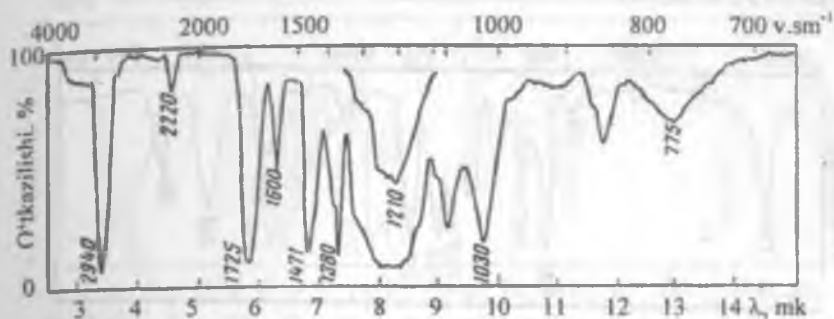
10. Keltirilgan spektrdan foydalanib C_8H_9ON birikmadagi qaysi elementlarning tuzilishini aniqlash mumkin (KBr plastinkasida)?



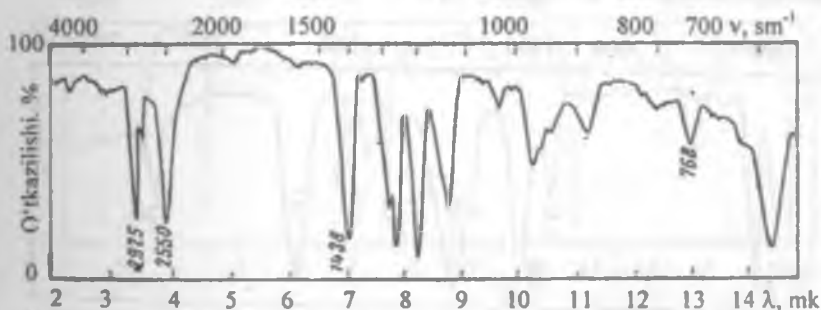
11. $(C_6H_5SH_2)_2SO$ tuzilishga ega bo'lgan birikmaning IQ-spektridagi yutilish sohasini taqqoslang. (KBr plastinkasida)



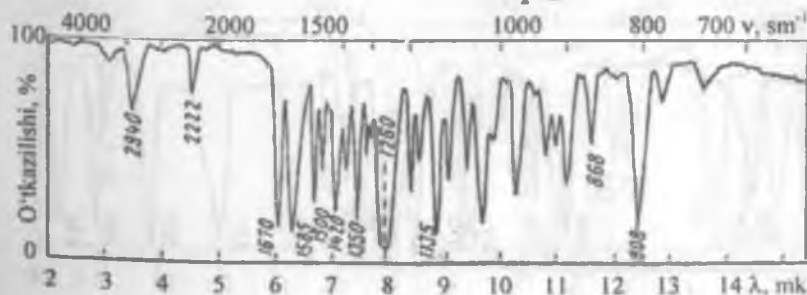
12. IQ spektr bo'yicha $S_9H_{13}O_2N$ brutto formulasi bo'lgan birikmaning element strukturasi aniqlang (suyuq plyonkada).



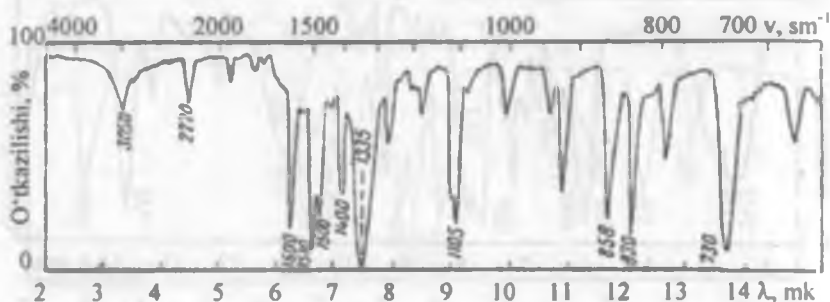
13. $S_2H_6S_2$ birikmaning oltingugurt atomiga qanday funksional guruhi kirgan?



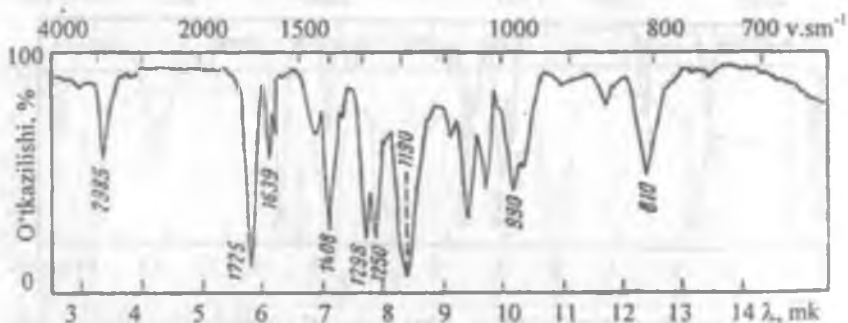
14. Rasmda keltirilgan birikmaning tebranish guruhlariga tegishli IQ spektridagi asosiy yutilish cho'qqilarini solishtiring.



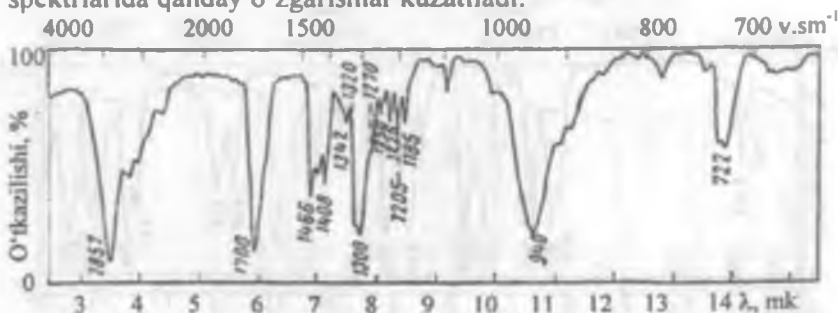
21. $C_8H_6O_2 N_2$ birikmaning IQ spektridan qanday tuzilishdagi elementlarni aniqlash mumkin? (KBr plastinkasida).



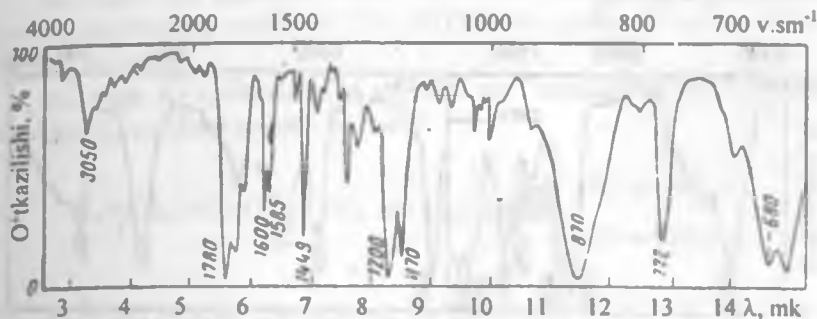
22. Brutto formulasi $C_5H_8O_2$ va keltirilgan IQ spektridagi birikmaning taxminiy tuzilishini izohlang (suyuq plyonkada).



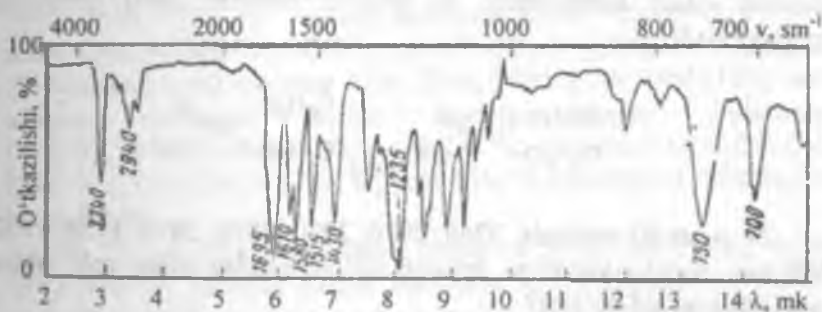
23. Qattiq holatdagi stearin kislota $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ spektrini tushuntiring. Ushbu kislalani suyuq holatda yoki CCl_4 eritmasidagi spektrlarida qanday o'zgarishlar kuzatiladi.



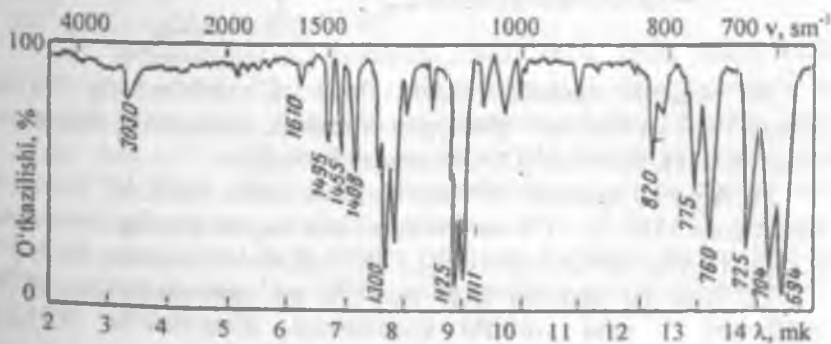
24. Keltirilgan spektridagi C_7H_5OCl modda qaysi birikmalar sinfiga mansub? (suyuq plyonkada).



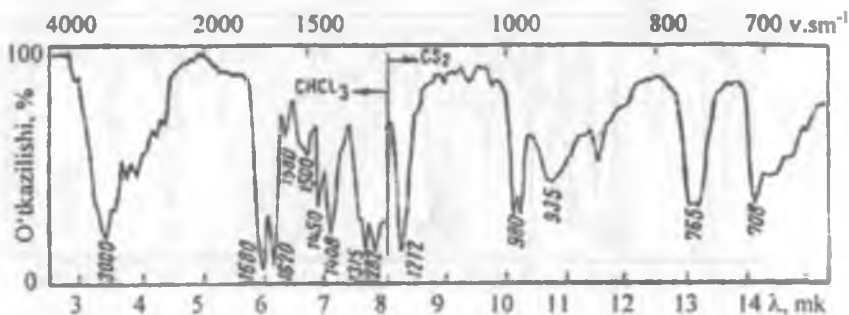
25. $C_9H_{11}O_2N$ birikma IQ spektridan qanday elementlarni tuzilishini aniqlash mumkin? (suyuq plyonkada).



26. $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$ birikma tuzilishi bo'yicha IQ spektri asosiy yutilish sohalarini taqqoslang (KBr plastinkasida).



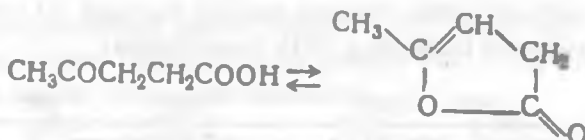
27. $C_9H_8O_2$ birikmani ($CHCl_3$ va CS_2 eritmasidagi) element tuzilishini aniqlang.



28. Agar IQ spektrda 1280 cm^{-1} soha kuzatilsa va $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ yutilish sohasi kuzatilmasa, bu birikma tuzilishi qaysi formulaga to'g'ri keladi.



29. Agar IQ spektrda $3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1707, 900\text{ cm}^{-1}$ sohalar kuzatilsa, levunin kislota qanday ochiq yoki lakton shaklida mavjud bo'ladi?



30. Agar IQ spektrda $3250\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ sohada keng cho'qqi hamda 1720 va 900 cm^{-1} cho'qqilar kuzatilsa, moddaning formulasi: $CH_3COOC_2H_5$ yoki C_2H_5COOH qanday bo'ladi?

31. Agar IQ spektrda $2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613\text{ cm}^{-1}$ va dublet soha 1383 va 1370 cm^{-1} sohalari topilsa, moddaning formulasi: $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NO_2$ yoki $(CH_3)_2CHCH_2CH_2O-N=O$ qanday bo'ladi?

32. Agar IQ spektrda 1320 va 1150 cm^{-1} soha kuzatilsa, $1070\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ soha yutilishi kuzatilmasa, dimetilsulfid $(CH_3)_2S$

oksidlanganda qanday mahsulot: sulfoksid $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ yoki sulfon $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ hosil bo'ladi?

33. Agar IQ spektrda $3600, 1550, 1370 \text{ sm}^{-1}$ sohalar namoyon bo'lsa, moddaning tuzilishi: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ON})\text{NO}_2$ yoki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ qanday bo'ladi?

34. Agar IQ spektrda 2136 va 1591 sm^{-1} sohalar namoyon bo'lsa, moddaning tuzilishi qanday bo'ladi?



35. Agar modda eritmasining IQ spektrda $3450, 3370, 1630 \text{ sm}^{-1}$ sohalar namoyon bo'ldi. Spektr qaysi birikmaga $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ yoki CH_3CONH_2 to'g'ri keladi?

36. IQ spektrda keng soha 3000 sm^{-1} hamda $2970, 2930, 2895, 2870, 2850, 1705 \text{ sm}^{-1}$ sohalar namoyon bo'ldi. Spektr qaysi birikmani: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ yoki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ifodalaydi.

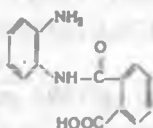
37. Moddaning IQ spektrda $3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 \text{ sm}^{-1}$ sohalar namoyon bo'ldi. Spektr qanday birikmaga: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ yoki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ javob beradi.

38. IQ spektrda 3400 (keng soha) va $3030, 2860, 2850, 1640, 1380, 970 \text{ sm}^{-1}$ yutilish sohalar namoyon bo'ldi. Uglerod (IV)-xlorid eritmasida 3600 sm^{-1} da tor soha kuzatildi. Spektr qanday birikmaga: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ yoki $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ to'g'ri keladi?

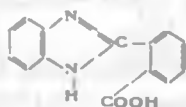
39. Ikki birikmaning: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ yoki $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ qaysi biri spektrida $1715, 1640, 995$ va 915 sm^{-1} yutilish sohaları kuzatiladi?

40. O-nitrotoluol IQ spektrida $2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850$ va 750 sm^{-1} yutilish sohaları kuzatiladi. Reaksiyadan so'ng spektrda $1520, 1330, 850, 750 \text{ sm}^{-1}$ yutilish sohaları yo'qolib, $3420, 3340, 1644 \text{ sm}^{-1}$ yangi yutilish sohaları va 680 sm^{-1} da keng soha hosil bo'ldi. Qanday reaksiya olib borilgan. O-nitrotoluolning boshqa reaksiyasi natijasida olingan modda spektrida $2960, 2870, 1465, 1380 \text{ sm}^{-1}$ yutilish sohaları yo'qolib, $2700 - 2600 \text{ sm}^{-1}$ da keng soha va 1680 sm^{-1} da yorqin soha hosil bo'ldi. Bu safar qanday reaksiya olib borilgan?

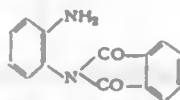
41. Quyidagi imidning halqalanishidan



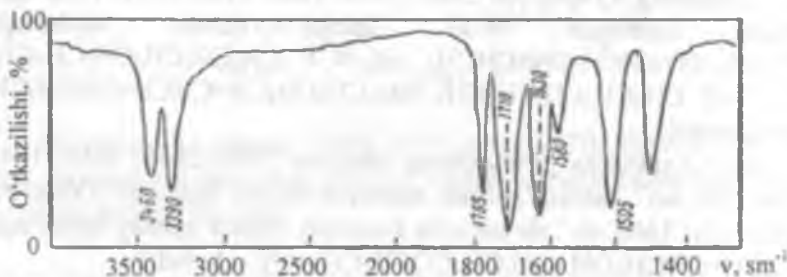
ikkita mahsulot hosil bo'lishi mumkin:



YO



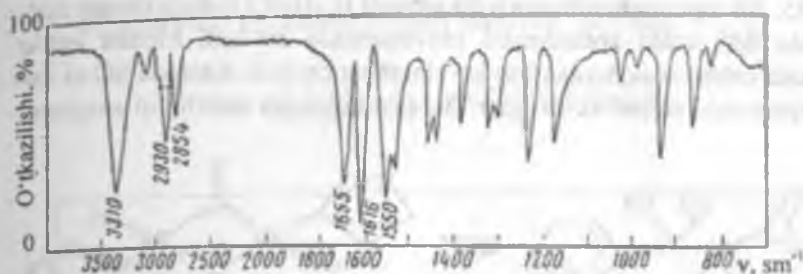
Rasmda olingan moddaning spektri keltirilgan. Spektrga qarab qanday mahsulot hosil bo'lganligini aniqlang.



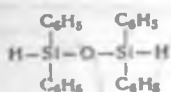
42. Geksametilendiamin bilan metakril kislotaning o'zaro reaksiyasi natijasida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lgan.

- 1) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
- 2) $(\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO})_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{OC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2)_2$

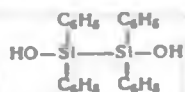
Hosil bo'lgan qaysi mahsulot keltirilgan IQ spektriga to'g'ri keladi?



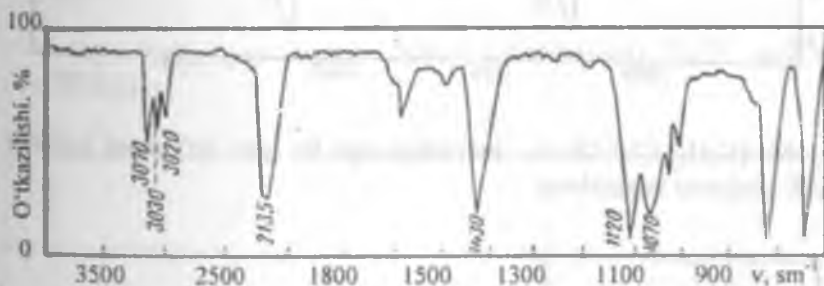
43. Kremniy organik birikmani tuzilishi qanday bo' ladi?



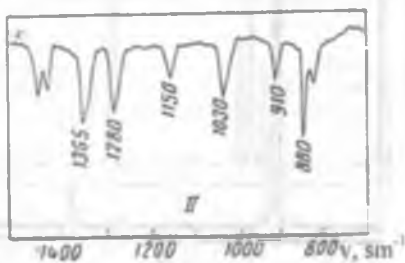
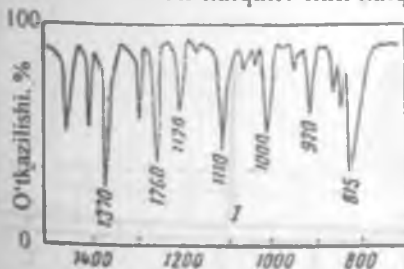
yoki



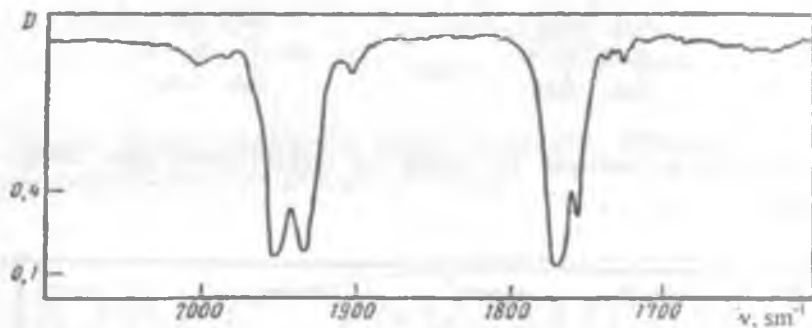
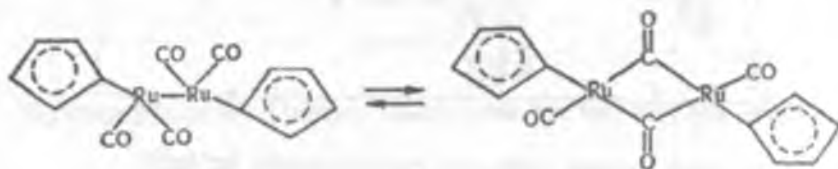
Rasmda ko'rsatilgan IQ spektr bu mahsulotlarni qaysi biriga tegishli?



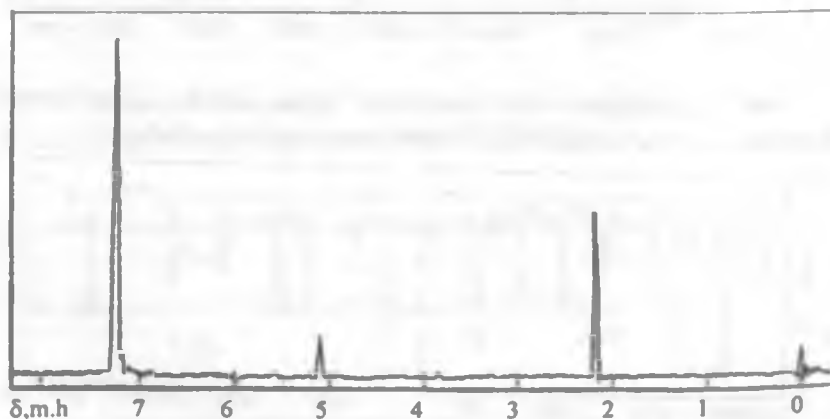
44. Keltirilgan ikki spektrdan qaysi birida di-uchlamchi butilferrosen bir halqali? Ikki halqali o'rinbosarlar joylashgan?



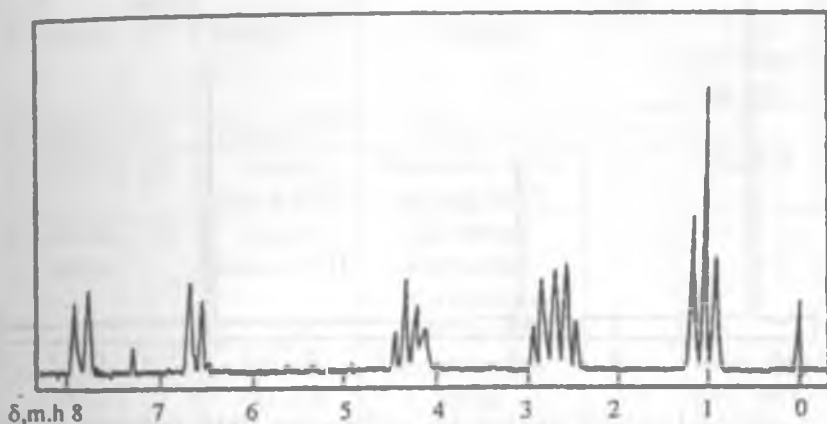
45. Siklopentadienilruteniydikarbonil $[C_5H_5(CO)_2Ru]_2$ dimeri eritmasida ikki shakl aralashmasi muvozanatda bo'ladi. Modda qattiq holatida ushbu shakllardan biri ko'rinishida bo'ladi. Rasmda SO ni valent tebranishi sohasi keltirilgan. Bu qaysi shaklda ekanligini aniqlang.



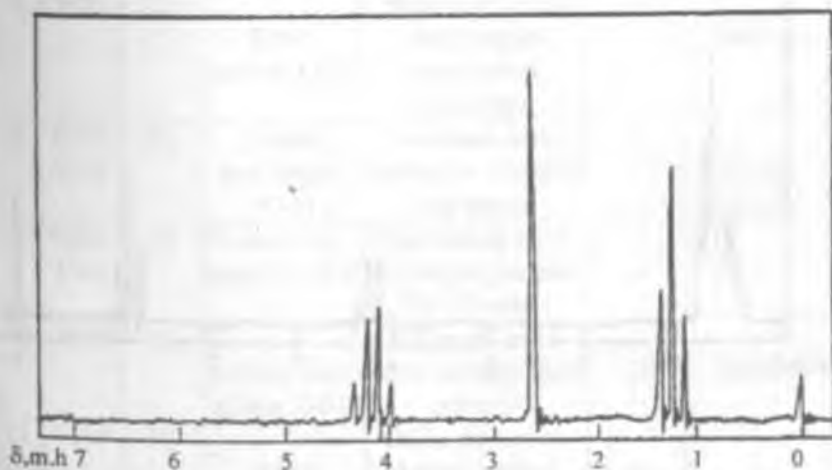
46. $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$ tuzilishga ega bo'lgan birikmani tuzilish PMR spektrini taqqoslang.



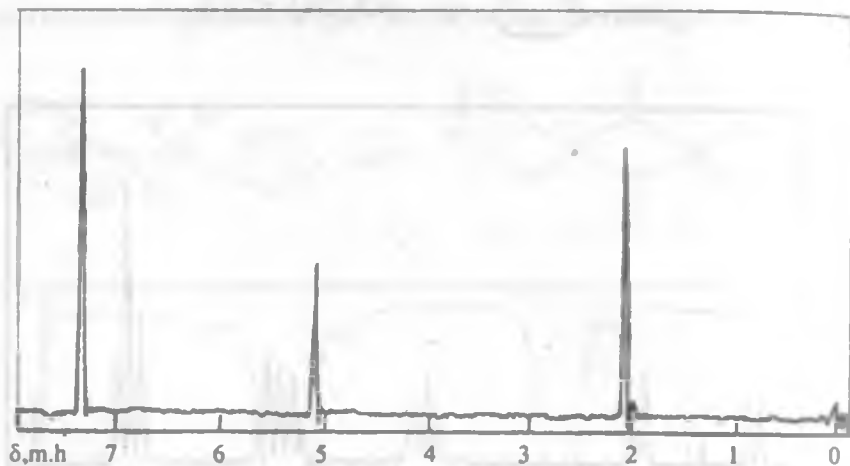
47. Quyidagi birikmaning PMR spektrini izohlang.



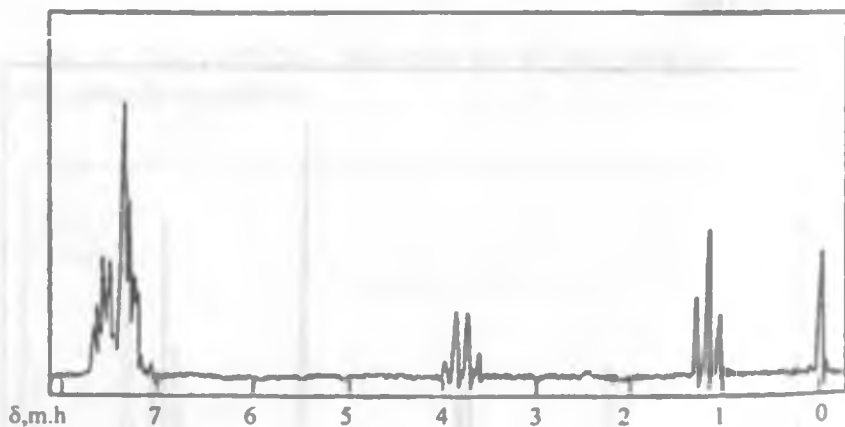
48. Keltirilgan yantar kislota dietilefirini PMR spektrini tushuntiring.



49. Rasmda benzilasetat PMR spektri keltirilgan. Hosil bo'lgan cho'qqilarni izohlang.



50. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ tarkibli birikmaning PMR spektrini taqqoslang.



Guruh chastotalarining tavsifiy jamlangan jadvali

№	Chas- tota sm ⁻¹	Spektr namu- nasi (turi)	Tebranish nisbati	Birikma namunasi (turi)	Inten- sivlik (jadal- lik)	Eslatma
1	4400	KT	Valent. H-H	H ₂ (gaz)	---	IQ da ko'rinmay- di, yo'q
2	3950	IQ	Valent. H-F	HF (gaz)	---	----
3	3867	IQ	Erkin valent -O-H	Bir atomli spirt- larning bug'i	---	Keskin
4	3636- 3610	IQ	Erkin valent -O-H	Bir atomli spirtlarning, suyultirila eritmasida		»
5	3636- 3150	KT	Valent - O - H	Gidratlangan tuzlar	---	Keng bitta yoki ikkita chiziq, yo'l
6	3634- 3619	IQ	Erkin valent -O -H	Ikki atomli spirt- larning suyultiril- gan eritmasida		Keskin
7	3623	IQ	Erkin valent -O-H	Bitta bog' bilan bog'langan spirtlarning dimerlari	---	Keskin
8	3602- 3544	IQ	Valent bog'langan -O-H	Diollarda ichki molekular vodorod bog'lanish	---	Keng, cheksiz
9	3544- 3502	IQ	Valent bog'- lanishli -O-H	Spirtlarning ko'p tarmoqlangan zan- jirli dimerlari	---	»
10	3530	IQ	Asimm. erkin valent -NH ₂	Birlamchi amid- larni suyultirilgan eritmasi	130	Keskin
11	3520	IQ	Erkin valent -O-H	CCL ₄ da karbon kislotalarning suyultirilgan eritmasi	---	»

12	3500	IQ	Valent bog'lanishli -O-H	Ketospirotlar, oksiefirlar	-	-
13	3500-3495	IQ	Valent bog'lanishli -O-H	Bitta bog' bilan bog'langan spirtlarni dimerlari	---	Keng ba'zida, dublet
14	3500	IQ	Asimm.erkin valent -NH ₂	Birlamchi aminlarni suyultirilgan eritmasi	---	
15	3500	IQ	Erkin valent NH	N- Arilikkilamchi amidlar	---	---
16	3500-3400	IQ	Erkin valent NH	Ikkilamchi aminlar	Keng chegara-da tebranadi	-
17	3498	IQ	Valent bog'lanishli NH ₂	Birlamchi amidlar	Kuchli	3345,3300 va 3180 da deyarli kuchsiz chiziqlar
18	3470-3410	IQ	Valent bog'lanishli -NH ₂	Birlamchi aminlar. CHCl ₃ da ikkilamchi amidlarni suyultirilgan eritmasida	----	Keng
19	3470-3400	IQ	Erkin valent NH	Birlamchi amidlarni suyultirilgan eritmasi	----	----
20	3415	IQ	Simm. erkin valent -NH ₂	Birlamchi amidlarni suyultirilgan eritmasi	120	----
21	3400	IQ	Simm erkin valent -NH ₂	----	----	----
22	3400	IQ	Oberton. valent -C=O	----	Kuchsiz	----
23	3374	KT	Simm.valent. $\equiv S - H$	Asetilen (gaz)	----	----

24	3360-3320	IQ	Oberton valent - O - N=O	Nitrobirikma	---	---
25	3356	IQ	Valent bog'lanishli - O - H	Ko'p bog'lar bilan bog'langan spirtlar	Kuchli	---
26	3345	IQ	Valent bog'lanishli - NH ₂	Birlamchi amidlar	---	Boshqa sohalari 3498,3300 va 3180
27	3300	IQ	Valent bog'lanishli - NH ₂	Birlamchi amidlar	---	Boshqa sohalar 3498,3345 va 3180
28	3312	IQ	Valent $\equiv$ S - H	HCN	----	----
29	3305-3270	IQ KT	Valent $\equiv$ S - H	Monozalmashin- gan asetilenlar	100	----
30	3300-3280	IQ	Valent bog'lanishli - NH	N - monoalmashingan amidlar	-	Polipeptid lar va proteinlarga ham shunday
31	3287	IQ	Asimm. valent $\equiv$ S - H	Asetilen (gaz)	-	KT da yo'q
32	3200-2500	IQ	Valent bog'lanishli - O - H	Ichki kompleksli birikmalarda karbon kislotalami dimerlari	-	Juda keng
33	3182	IQ	Valent bog'lanishli - NH ₂	Birlamchi amidlar	Kuchli	3498,3345 va 3300 boshqa sohalar
34	3108	KT	Valent $\equiv$ C - H	Etilen (gaz)	-	IQ da yo'q
35	3106	IQ	Valent $\equiv$ C - H	Etilen (gaz)	-	KT da yo'q
36	>3100	IQ	Valent $\equiv$ C - H	- O - C = CH ₂	-	-

37	3100	IQ	Valent bog'lanishli - O - H	Gidratlangan tuzlar	-	Keng
38	3100-3070	IQ	NH ₃	Aminokislotalar gidrokloridlari va svitterionlar	-	Keng
39	3100-3060	IQ	Valent bog'lanishli - N - H	N-Monobog'lanishli amidlar	-	Polipeptidlari va proteinlarga ham shunday
40	3100-3000	IQ	Valent = C - H	Aromatik birikmalar	20-60	-
41	3099	IQ	Valent = C - H	Benzol bug'lari	-	-
42	3090-3080	IQ	Valent = C - H	RHC=CH ₂	25-35	-
43	3085-3075	IQ	Valent = C - H	RR'C=CH ₂	25-30	-
44	3070-3045	KT	Valent = C - H	Mono-, di- va uchlamchi bog'langan benzollar	Kuchli	-
45	3065-3012	IQ	Asimm. Valent. CH ₂	SN ₂ X ₂	-	-
46	3062-3047	KT	Valent C - H	Benzol	Kuchli	-
47	3060-2982	IQ	Asimm. valent. CH ₃	SN ₃ X ⁺	-	-
48	3040	IQ	Asimm. valent. CH ₂	Siklopropanli halqa	-	-
49	3040-3030	IQ	Valent - C - H	SNX ₃ ⁺	-	-
50	3030-3010	IQ	Valent = C - H	RHC=CHR (sis)	30-40	-
51	3027-3020	IQ	Valent = C - H	RHC=CHR (trans)	30-40	-
52	3020	IQ	Valent - C - H	Metan, gaz	-	-
53	3019	KT	Valent = C - H	Etilen, gaz	-	IQ da yo'q

54	2988-2949	IQ	Simm.valent. CH_2	CH_2X_2	-	-
55	2942-2964	IQ	Simm.valent. CH_2	CH_3X^*	-	-
56	2962	IQ	Asimm. valent. CH_3	To'yingan uglevodorodlar	Har bir CH_3 guruhi uchun 150 ta	-
57	2930-2920	IQ	Asimm. valent. CH_3	Benzol halqasiga bog'langan metilen guruhi	Har bir CH_3 guruhi uchun 20 ta	-
58	2926	IQ	Asimm. valent. CH_2	To'yingan uglevodorodlar	Har bir CH_2 guruhi uchun 75 ta	-
59	2890	IQ	Valent - C - C	To'yingan uglevodorodlar	Juda kuchsiz	-
60	2880-2860	IQ	Simm. Valent CH_3	Benzol halqasiga bog'langan metil guruhi	-	-
61	2872	IQ	Simm. Valent CH_3	To'yingan uglevodorodlar	Har bir CH_3 guruh uchun 90	$-\text{O}-\text{CH}_3$ kuchsiz
62	2853	IQ	Simm. valent CH_2	To'yingan uglevodorodlar	Har bir CH_2 guruh uchun 45	-
63	2820	IQ	Valent $-\text{CH}_3$ (?)	$-\text{O}-\text{CH}_3$ alifatik birikmalarda	kuchsiz	-
64	2800-2000	IQ	Valent. NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+	Tuzli nordon aminlar	-	-

65	2700-2560	IQ	Valent bog'langan -O-H	Fosforli oksikislotalar	-	kuchsiz
66	2650-2400	IQ	Valent bog'langan -O-D	Deyterilangan spirtlar	-	-
67	2600-2550	IQ	Valent bog'langan -S-H	Alkilmer kaptanlar	-	IQda kuchsiz , KT kuchli
68	2440-2350	IQ	Valent bog'langan -P-H	Fosforli oksikislotalar	-	-
69	2329	KT	Valent. - C $\equiv$ N	Disian	-	IQ da namoyon bo'lmaydi
70	2304	KT	Valent. -C $\equiv$ C-	Dialkilasetilenlar	-	Ikkinchi chiziq 2227 da
71	2270	IQ	Asimm. valent. -N=C=O	Alkilizosianitlar	1300-2000	-
72	2260-2190	IQ	Valent -C $\equiv$ C-	Ikklamchi bog'langan asetilenlar	I	Ba'zida ikkita chiziq
73	2258	IQ	Valent -C-D	Tetradeytero metan (gaz)	-	-
74	2250	IQ, KT	Valent. -C $\equiv$ N	Qarshiliksiz nitrillar	-	-
75	2240-2230	IQ	Valent. -C $\equiv$ H	Benzonitril	-	-
76	2238	IQ	Valent. -C $\equiv$ H	So (SN ₂)	-	-
77	2227	KT	Valent. -C $\equiv$ C-	Dialkilasetilenlar	-	Ikkinchi chiziq 2304 da
78	2225	IQ, KT	Valent. -C $\equiv$ N-	Qarshilik nitrillar	-	-
79	2207-2202	IQ	Valent. -C $\equiv$ C-	Sikloaksetilenlar	-	-
80	2200	IQ	Valent.	Alkilsilanlar	Juda	-

			-Si -H		kuchli	
81	2200-2160	KT	Valent - ND_3	-	-	-
82	2187	KT	Simm. Valent -Si -H	Silan, gaz	Kuchli	-
83	2183-2150	IQ	Valent. - N $\equiv$ C	Alkilizosianid-lar	-	-
84	2183	IQ	Asimm. Valent-Si -H	Silan, gaz	-	-
85	2169-2080	KT	Asimm. Valent - N = N ⁺ = N ⁻	Alkilazidlar	Kuchli	-
86	2168	IQ	Valent - C = O	Uglerod oksidi, gaz	-	-
87	2150	IQ	Asimm. valent - C = C = O	Keten	Kuchli	-
88	2149	IQ	Asimm. valent - C $\equiv$ N	Disian	-	KT da yo'q
89	2141	IQ	Asimm. valent - N = N ⁺ = N ⁻	Metilazid	Kuchli	-
90	2140-2100	IQ	Asimm. valent - C $\equiv$ C -	Monoalkilase-tilenlar	5	-
91	2125-2118	KT	Valent. - C $\equiv$ C -	Monoalkilase-tilenlar	Juda kuchli	-
92	2123	IQ	Asimm. valent - N ⁺ $\equiv$ C ⁻	Fenilizosianid	-	-
93	2089	IQ,KT	Valent. -C $\equiv$ N-	Sinil kislotalasi	-	-
94	2080	IQ	Valent. C = N	Fe ₂ (CO) ₉	-	-
95	2049	KT	Valent. C=C=O	Keten	Kuchli	-

96	2043	IQ	Valent. C=O	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-	-
97	2034	IQ	Valent. C=O	$\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{ Ni}(\text{CO})_4$	-	-
98	2030	IQ	Valent. C=O	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	-	-
99	2000-1650	IQ	Obertonlar va kombinatsiyalangan	Benzol hosilalari	1-10	Kuchsiz lekin tafsifi
100	1980	IQ, KT	Asimm. valent. $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$	Allen va uning hosilalari	Kuchli IK va KT	-
101	1974	KT	Valent. $-\text{C}\equiv\text{C}-$	Asetilen (gaz)	Juda kuchli	-
102	1942	IQ	Valent. $-\text{C}=\text{O}$	F_2CO	-	-
103	1835-1820	IQ	Oberton def $=\text{C}-\text{N}$	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	-	-
104	1833	IQ	Valent. $-\text{C}=\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	-	-
105	1828	IQ	Valent. $-\text{C}=\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	-	-
106	1820-1650	IQ, KT	Valent. C=O	Karbonilli birikma	250-1250	-
107	1790-1785	IQ	Oberton def $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RR C}=\text{CH}_2$	-	-
108	1736	IQ	Oberton. valent. $-\text{C}-\text{N}=\text{O}$	Nitrat kislotaning alkilefirlari	-	-
109	1680-1650	IQ	Valent. $-\text{N}=\text{O}$	Nitrat kislota murakkab efirlari konfiguratsiyasini trans ko'rinishi	-	-
110	1680-1640	KT, IQ	Valent. $-\text{C}=\text{C}-$	-	-	Kuchli KTda kuchli, IQ da kuchsiz
111	1680-1630	IQ	Valent. $-\text{C}=\text{N}-$	-	Mo'tadil kuchli	-
112	1678-1668	IQ	Valent. $-\text{C}=\text{C}$	$\text{RHC}=\text{CHR}(\text{trans})$	-	-

113	1675-1665	IQ	Valent. -C=C	RR'C=CHR''	-	-
114	1675-1665	IQ	Valent. -C=C -	RR'C=CR''R'''	-	-
115	1673	IQ	Valent.-C=N-	R - CH=NR'	-	-
116	1670	IQ	Valent.-C=N-		-	-
117	1662-1652	IQ	Valent.-C=C-	RHC=CNR' (sis)	5-10	Siklogeksen 1646
118						
119	1658-1648	IQ	Valent. -C=C-	RR'S=CH ₂	30	-
120	1654	IQ	Valent.-C=N-	Ar - CH=NR	-	-
121	1648-1638	IQ	Valent.-C=C-	RHC = CH ₂	25-45	-
122	1640	KT	Valent - O- N = O	Alkilnitritlar	-	Metilnitritni spektrida ham 1603
123	1640	IQ	Valent. -C=N-	Oksimlar	-	Qattiq holatda
124	1640-1628	IQ	Asimm.valent t -ON = O=O	Alkilnitratlar	-	-
125	1640-1560	IQ	Qaychisimon - NH ₂	Birlamchi aminlar	-	-
126	1640-1535	IQ	Asimm.def - NH ₃	Aminokislota gidroxloridlarini svitterionlari	-	-
127	1640-1530	IQ	Valent - C=O	B-diketonlar,β- ketoefirlarni ichki kompleksli birikmasi	Juda kuchli	Keng
128	1637	IQ	Valent - C=N -	Ar - CH = NAr	-	-
129	1630-1615	IQ	Def -H - O - H	Gidratlangan tuzlarda kristallangan suv	-	-
130	1625-1610	IQ	Valent O - N = O	Nitrat kislotani alkil efirlari	-	-

131	1610-1590	IQ, KT	Halqa tebranishi	Aromatik uglevodorodlar	20-100	KT da kuchli
132	1590-1588	IQ	Def-N-H (?)	Birlamchi alkilamidlarni CHCl_3 dagi suyultirilgan eritmasi	180-210	Kristallarni spektrida 1650-1620 gacha («Amid II») sohada
133	1580-1490	IQ	Def-N-H	Ikkilamchi alkil amin	-	KT da yo'q («Amid II») sohada
134	1577	IQ	Valent -N=N-	Aromatik azobirikmalar	-	-
135	1576	IQ, KT	Valent -N=N-		IQ da kuchsiz	
136	1571	KT	Valent -C=C-	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	IQ da juda kuchsiz	
137	1570-1520	IQ, KT	Asimm. valent -N=N=O=O	Alkilnitro aminlar		
138	1562-1470	IQ	Asimm. valent -S-N=O	Alkilnitrobirikmalar		
139	1560	IQ	Def.-N-H (?)	N-Monobirikkan		
140				Amidlar (qattiq holatda)		
141	1560	IQ	Valent -C-N=O=O	Alkilnitrobirikma		
142	1540-1520	IQ	Def.-N-H (?)	N-Monobirikkan amidlar (dioksandagi eritma)		«Amid P» sohada
143	1520-1490	IQ	Asimm.def-NH ₃	Gidroxloridlar aminokislota va svitterionlar		
144	1518	IQ	Ar-N=O=O	Aromatik nitrobirikma		

145	1517	IQ	Valent Ar- N=O	Nitrobenzolni hosilalari		
146	1470- 1420	IQ	Asimm.def - CH ₃	Alkilbenzolni hosilalari	20-50	
147	1467	IQ	Qaychisimon CH ₂	Chiziqli alifatik zanjir	CH ₂ da 8 ta guruh	
148	1460	IQ, KT	Asimm.def. - CH ₃	Alifatik uglevodorodlar		
149	1455	IQ, KT	Qaychisimon CH ₂	Siklogeksanni hosilalari		
150	1452	IQ, KT	Qaychisimon CH ₂	Siklogeksanni hosilalari		
151	1450	IQ	Valent - F - H - F	Ion HF ₂		
152	1450- 1200	IQ, KT	Yassi def.C -N -C=C - N	Etilenlami o'rinbosarlari	IQ kuchsiz	
153	1438- 1436	IQ	Simm.def - CH ₃	Karbometoksiefir- lar	100-150	
154	1435- 1405	IQ	Qaychisimon CH ₂	-CH ₂ - CO -		
155	1435- 1420	IQ	Valent - C - OH	Karbonli dimerlar		
156	1434- 1409	KT	Simm.valent - N=C=O	Alkilizo- sianatlar	Kuchli	
157	1427- 1420	IQ	Qaychisimon CH ₂	- CH ₂ - COOR	Kuchsiz	
158	1420- 1416	IQ	Yassi def. CH _v - C=C - H	RHC = CH ₂	10-20	
159	1411	KT	Asimm. valent - S = O = O	Cl ₂ SO ₂		
160	1410 - 1400	IQ	Yassi def.C - H v - C = C - H	RCH = CHR (sis)	10-20	
161	1408- 1351	IQ	Asimm. valent - N - N = O	Alkilnitro aminlar	Kuchli chiziq	1315,1160

162	1406 – 1393	IQ	Simm.def. CH_3	Uchlamchi butil guruh		KT da yo'q
163	1400	IQ	Asimm. valent $-\text{S}=\text{O}=\text{O}$	ROSO_2Cl		
164	1400 – 1340	IQ	Def. $-\text{O}-\text{H}$	Spirtlar		Vodorod bog'lanish hosil bo'lganda kattalashadi.
165	1400 – 1300	IQ	Valent. $\text{C}=\text{S}$			
166	1390	KT	NO_3^- tebranish	litrat ioni		
167	1385 – 1375	IQ	Simm.def. CH_3	Gemdimetilli guruh		KTda namoyon bo'lmaydi
168	1385 – 1380	IQ	Simm.def. CH_3	Izopropil guruh		KTda namoyon bo'lmaydi
169	1385 – 1375	IQ	Simm.def $-\text{CH}_3$	Benzolning metllangan hosilalari	10-20	
170	1380	KT	Asimm. valent $-\text{S}=\text{O}=\text{O}$	ROSO_2OR		
171	1380 – 1378	IQ	Asimm.def CH_3	Chiziqli zanjirli alifatik uglevodorodlar	CH_2 da 5 ta guruh	KTda namoyon bo'lmaydi
172	1372-1366	IQ	Simm.def $-\text{CH}_3$	Gemdimetil yoki uchlamchi butil guruh		
173	1370	KT	Simm.valent $-\text{N}-\text{N}=\text{O}=\text{O}$	Alkilnitraminlar		
174	1362 – 1360	IQ	Simm.def $-\text{CH}_3$	Karbometoksiefirlar		
175	1360 –	KT.	$\text{C}-\text{H}$	Ko'p tarmoqli	Juda	

	1330	IQ		uglevodorodlar zanjiri	kuchsiz	
176	1350	IQ	- N = N ⁺ = N ⁻	Metilazid	Kuchsiz	
177	1350	IQ	Simm.valent - C - N =O=O	Alkil va arilnitrobirikma	Kuchli	
178	1350- 1330	IQ		N ₁ N - dibirikkan sulfidlar bilan		
179	1350 - 1280	IQ	Valent - C - N -	ArNHR		
180	1350- 1150	IQ, KT	Ishonchli va aylanma CH ₂	Polimetilenli zanjir	IQ sohada aylan- ma te- ranish kuchsiz yoki mavjud emas	Qattiq holatda spektrda g'alayonla- nish hosil bo'ladi
181	1348 - 1177	KT	Simm.valent N = N ⁺ = N ⁻	Metilazid	Kuchsiz	
182	1340 - 1310	IQ, KT	Simm.valent - N - N = O =O	Alkilnitraminlar	-	-
183	1335 - 1310	IQ	Asimm valent S =O=O	Alkilsulfonlar	250 - 600	
184	1331	KT	NO ₂	Nitrit ion		
185	1320	IQ	NO ₂	Nitrit ion		
186	1315 - 1162	IQ	- N - N = O	Alkilnitrozoa- minlar	Kuchli	
187	1306 - 1303	IQ, KT	Ishonchli CH ₂	Uglevodorodlar rivojlanmagan halqada	Kuchli KT va kuchsiz IQ	
188	1300	IQ		Karbon kislotalar dimerlari		
189	1300 - 1250	IQ	Valent P=O	Fosforli oksikislotalar va		

				ularni efirlari		
190	1285 - 1260	IQ, KT	Simm.valent - O - N=O=O	Alkilnitratlar		
191	1280 - 1270	IQ	Simm. valent - N - N =O=O	Alkilnitro aminlar	Kuchli	
192	1280 - 1230	IQ	Valent - C - N -	ArNHR		
193	1280-1150	IQ	Asimm. valent - C - O - C -	Murakkab efirlar, laktonlar	500-1200	Kuchsiz KT
194	1277	IQ	Valent - C - F	SF ₄		
195	1275 - 1200	KT, IQ	Asimm. valent - C - O - C -	- S = S - O - S guruh efirlarda	Kuchli	
196	1270	KT	Asimm valent - S = O=O	RSO ₂ R		
197	1268	IQ, KT	Simm.tebra- nish halqasi	Etilen oksidi	Kuchli KT ga	
198	1265 - 1258	IQ	- Si - CH ₃	Silanlar	Kuchli	
199	1260	IQ	Oberton def. - C ≡ C - H			
200	1250	IQ,KT	CH ₃ guruhlarining mayatnikli tebranishi	Uchlamchi butil guruhi	KT da kuchli	Soha 1210 - 1200 namoyon bo'ladi
201	1250 - 1180	IQ	Valent - C - N	ArNR ₁ R ₂		
202	1250 - 1175	IQ	- P = O	Fosforli oksikislarni aromatik efirlari	Kuchli	
203	1240	KT	NO ₂ ⁻	Nitrat ioni		
204	1240 - 1190	IQ	Valent - P - O - C -	Fosforli oksikislarni aromatik efirlari		

205	1230	KT	Valent - C = O	CISOCI		
206	1230 - 1130	IQ	Valent - S - N	(RCH ₂) ₃ N		
207	1220	IQ	NO ₂ ⁻	Nitrit ioni		
208	1216	KT	Valent - S = O	CISOOR		
209	1210 - 1200	IQ, KT	Metil guruhining mayatnikli tebranishi	Uchlamchi butil guruhi		
210	1205 - 1125	IQ, KT	Valent - C - OH	To'yingan uchlamchi alifatik spirtlar, yuqori simmetrik ikkilamchi spirtlar	Kuchli	
211	1200	KT	Valent - S = O	ROSOOR		
212	1200	IQ	-	Alkilketonlar		
213	1200 - 1160	IQ		Sulfonatlar va sulfatlar		
214	1060 - 1045	IQ	Valent S = O	Alkilsulfookisidlar	300	
215	1056 - 1038	IQ	Skelet. valent	Ketal va asetalalar		
216	1050	IQ, KT	Valent - C - OH	Ikki to'yingan rivojlanmagan yoki to'yinmagan ikkilamchi spirtlar	Kuchli	
217	1050 - 1035	IQ	.	Epoksidlar		
218	1050 - 1030	IQ	Valent - P - O - C -	Fosforli azot saqlagan birikmalarni alkil efirlari	Juda kuchli	
219	1046	IQ	- N = N -	Aromatik azobirikmalar	IQ da kuchsiz	
220	1030	KT	Valent - S = O	RSOR		

221	1028	IQ, KT	Halqani simm. tebranishi	Trimetilen oksidi	KT kuchli	
222	1025 - 1017	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklopropanlar		
223	1000 - 950	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklobutanlar		
224	996	IQ	Def. - C - D C = C-H da	tetradeyterometan		
225	990	IQ	C-H da yassi bo'lmagan. def	RCH=CH ₂	30-50	910 da ham
226	980-971	IQ, KT	Halqaning asim. tebranishi	Trimetilen oksidi	IQ da kuchli	
227	980-965	IQ	C - H ni yassi bo'lmagan def - C = C - H	RCH=CHR	100	
228	980-930	IQ	ClO ₃ ⁻	Xlorat ioni	Kuchli	
229	970	KT	Halqa tebranishi	Siklobutan	-	
230	958	IQ, KT	Simm. halqa tebranishi	1,3,5-Trioksan	KT da kuchli	
231	940	IQ	Simm.valent C - O - C	Dimetil efir (bug')		
232	935	IQ	- O - H da yassi bo'lmagan	Karbon kislota dimerlari	Kuchsiz	
233	930	IQ, KT	Valent C - C (?)	Uchlamchi butil guruhi	Kuchli KT, kuchsiz IK	
234	930-910	IQ, KT	ClO ₃ ⁻	Xlorat ioni	Kuchsiz	
235	918	KT	Simm.valent C - O - C	Dimetil efir (bug')		
236	917	IQ		Zanjir oxiridagi		840 da ham

				yog' kislotasini epoksi guruhi holati		shunday
237	913	IQ,KT	Simm. halqa tebranishi	Tetragidrofuran	Kuchli KT	
238	910	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklobutanlar	-	
239	910	IQ	$-C-H$ va $-C \equiv C-H$ da yassi bo'lmagan	$RHC=CH_2$	100-150	990 da ham shunday
240	893	IQ		Epokisi (trans)		
241	890	KT	Halqa tebranishi	Siklopentan		
242	885- 870	IQ	Def.C - H	$R'RC=CH_2$	100-150	
243	880	IQ, KT	Valent - C - N -	Alifatik nitrobirikmalar		
245	877	IQ, KT	Valent - O - O -	N_2O_2 organik pereoksdlar	Kuchli KT, kuchsiz IK	Pereokid- larni hamma sida emas
246	870	IQ	Def. S - N	Beshta birikkan benzol hosilasi		
247	870- 855	IQ	Def.C - H	1,2,4,5 - To'rtta birikkan benzol hosilasi		
248	860- 715	IQ	Valent - Si - C -	Silanlar		
249	856- 840	IQ	Asimm. Halqa tebranishi	Etilen oksidi	IQ da kuchli	
250	850 - 840	IQ	Def. C - H	1,2,3,5 - To'rtta birikkan benzol hosilasi		
251	850- 830	IQ	Def C - H	1,3,5 - Uchta birikkan benzol hosilasi		

252	849 844	IQ IQ	Valent - C - N - Valent - N - O	Aromatik nitrobirikma Metilnitrit (sis), bug'		
253	840	IQ	-	Zanjir oxiridagi yog' kislotasini epoksi guruhi holati		917 da ham shunday
254	840- 815	IQ	NO ₃ ⁻	Nitrit ioni	Kuchli	-
255	840- 810	IQ	C - H, C = C - H da yassi bo'lmagan	R'RC=CHR''	-	-
256	840- 800	IQ	Def C - H	Olti a'zoli halqada uchlamchi birikkan ikkilamchi bog'	-	Ikkita soha
257	838	IQ	Yassi - S - H	Tiouksus kislota	-	-
258	835- 795	IQ	Valent C - C	Izopropil va uchlamchi butil guruhi	Kuchli KT, kuchsiz IK	-
259	833	IQ	-	Epoksi (sis)	-	-
260	833- 810	IQ	Def.C - H	1,4-Dibirikkan benzola hosilasi	-	-
261	832	IQ	Yassi - S - H	Etilmerkaptan	-	-
262	825- 805	IQ	Def C - H	1,2,4 -uchlamchi birikkan benzola hosilasi	100	-
263	822	IQ	Halqa tebranishi	Siklogeksan	-	-
264	814	IQ	Valent - N - O	Metilnitrit (trans),bug'	-	-
265	813	KT	NO ₂	Nitrit ioni	-	-
266	813	IQ,KT	Simm. halqa tebranishi	Tetragidropiran	Kuchli KT	-
267	810- 800	IQ, KT	Def . C - H	1,2,3,4 - Tetrabirikkan benzola hosilasi	-	-

268	810-790	IQ	BrO_3^-	Bromat ioni	-	-
269	802	KT	Halqa tebranishi	Siklogeksan	-	-
270	802-790	IQ	Valent $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{RR}'\text{HC}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (trans)	-	-
271	800-770	IQ	Def C - H	1,3 - Dibirikkan benzola hosilasi	-	710-690. da ham KT yo'q
272	800-650	IQ	Def.C - H	Olti a'zoli halqada uchlamchi birikkan ikkilamchi bog'	50-150	-
273	785-730	IQ	IO_3^-	Iodat ioni	-	-
274	783-775	IQ	Valent $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{RR}'\text{RC}''-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (trans)	-	Bug'
275	780-760	IQ	Def C - H	1,2,3- Uchlamchi birikkan benzola hosilasi	-	745-705 da ham KT namoyon bo'lmaydi
276	780-710	IQ	$\text{CCl}_2-\text{CCl}_3$	To'yingan birikma	-	-
278	773	IQ	Valent C - Cl	CCl_4	-	-
279	764-751	IQ	Valent $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{RR}'\text{R}''\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	-	Bug'
280	760-740	IQ	Def. C - H	1,2- Dibirikkan benzola hosilasi	100-500	KT da namoyon bo'lmaydi
281	751	IQ	Valent $-\text{P}=\text{S}$	Tiofosfonil xlorid	-	-
282	750	IQ	NO_2^-	Nitrit ioni	-	-
283	750-650	IQ	Valent $-\text{P}-\text{C}-$	-	-	-
284	750-600	IQ	Valent $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$	Dialkil sulfidlar	-	-
285	747-737	IQ	Def C - H	Monobirikkan benzola hosilasi	100-300	701-694 da ham KT namoyon

						bo'lmaydi
286	745-705	IQ	Def C – H	1,2,3- Uchlamchi birikkan benzola hosilasi	-	780-760 da ham KT namoyon bo'lmaydi
287	742-716	KT	Def C – H	1,2,4- Uchlamchi birikkan benzola hosilasi	-	IQ da yo'q
288	736-711	KT	Def C – H	1,2 - Dibirikkan benzola hosilasi	-	IQ da yo'q
289	733	KT	Halqa tebranishi	Siklogeptan	-	
290	725-675	IQ	C – H, va C =C – H da yassimas def.	RHC=CHR' (sis)	-	
291	721-711	KT	Def C – H	1,3- Dibirikkan benzola hosilasi	-	
292	720	IQ	Myatnikli CH ₂	-(CH ₂) _n (n > 4)	Har bir CH ₂ guruhi uchun 3 ta	Qattiq holatda speKTrda pri n>5 da soha o'sadi
293	712	IQ	Valent C – Cl	CHCl ₃	-	-
294	710-690	IQ	Valent – C – H	1,3- Dibirikkan benzola hosilasi	100	800-770 da ham; KT yo'q
295	705-685	IQ,KT	Def - C – C –	CH ₃ – S –	-	
296	703	KT	Halqa tebranishi	SiklookTan	-	
297	701-694	IQ	Def C – H	Monobirikkan benzola hosilasi	100-200	747-737 da ham KT namoyon bo'lmaydi.
298	700-680	IQ	Def C – H	1,3,5 – Uchlamchi birikkan benzola hosilasi	100	850-830 da ham KT
299	700-650	IQ	Valent. P = S	Organik tiofosfatlar	-	-

300	700-600	IQ,KT	Valent C – S – H	Merkaptanlar	Kuchli KT da , kuchsiz IK da	-
301	700-600	IQ	-	Asetilasetonli metall komplekslari	-	-
302	689-680	IQ	Def.O – N =O	$RCH_2 - O - N = O$	-	Bug'
303	682-678	IQ	Def.O – N =O	$RR'CH - O - N = O$	-	Bug'
304	680	IQ	Def.O – N =O	$RR'R''C - O - N = O$	-	Bug'
305	680-600	IQ	$CBr_2 - CBr_2$	To'yingan biikmalar	-	-
306	675	IQ	O – D da yassi def.	$R - COOD$ dimer		KT da yuk
307	671	IQ	Def.C – H	Benzol	-	-
308	669	IQ	Valent. C – Br	CBr_4	500	KT da yuk
309	660-630	IQ,KT	Valent – C – S –	$RCH_2 - S -$	-	-
310	656	IQ	Valent C – C I	CH_3CH_2Cl	-	-
311	652-651	KT	Def. C – H	1,2,3- Dibirikkan benzola hosilasi	-	IK da yuk
312	650-600	IQ,KT	Def. – C $\equiv$ C – H	Monobirikkan asetilena hosilasi	Kuchli	1260 da oberton
313	650-250	IQ	-	Benzol hosilasi	-	Birikkan guruhlar tavsifiy
314	630-600	IQ,KT	Valent – C – S –	$RR'HC - S -$	-	-
315	628-620	IQ	ClO_4^-	CH_3CH_2Cl	-	-
316	625-581	IQ	Def. – O – N = O	$RH_2C - O - N = O$	-	Bug'
317	621-613	IQ	Def. – O – N = O	$RR'R''C - O - N = O$	-	Bug'

318	620	KT	Def. C – H	Monobirikkan asetilena hosilasi	-	IK da yo'q
319	617	IQ	Def. - O – N = O	CH ₃ – O – N = O (sis)	-	Bug'
320	615	IQ	Valent. C – Cl	(CH ₃) ₂ HC – Cl	-	-
321	610	IQ,KT	Def. - C – NO ₂	Alifatik nitrobirikmalar	Kuchli	-
322	610- 560	KT	Def. - O – NO ₂	Nitrat kislota efirlari	-	Bug'
323	605- 594	IQ	Def. - O – N = O	RR'HC – O – N = O	-	-
324	600- 570	IQ,KT	Valent - C – S	RR'R'C – S –	-	-
325	594	IQ	Valent. C – Br	CH ₃ – Br	-	-
326	580	IQ,KT	-	RHC = CHR (sis)	-	KTda shunday 413 va 297
327	570	IK	Valent. C – Cl	(SN ₃) ₃ S – Cl	-	-
328	570- 554	KT	Def. C – H	1, 3, 5- Uchlamichi birikkan benzol hosilasi	-	IQ da yo'q
329	565	IQ	- O – N = O	CH ₃ – O – N = O (trans)	-	Bug'
330	550	IQ	-	RCH = CH ₂	-	-
331	550- 450	IQ, KT	Valent - S – S –	Alkildisulfidlar	-	-
332	536	IQ	Valent. C – Br	(CH ₃) ₂ CH – Br	-	-
333	522	IQ	Valent. C – I	CH ₃ – I	-	-
334	514	IQ	Valent. C – Br	(CH ₃) ₃ C – Br	-	-
335	500	IQ	Valent. C – I	CH ₃ CH ₂ – I	-	-
336	495	IQ	Valent. C – I	(CH ₃) ₂ CH – I	-	-
337	490	IQ	Valent. C – I	(CH ₃) ₃ S – I	-	-
338	490	IQ		RHC = CHR (trans)	-	-

339	490	KT	-	RHC = CHR (trans)	-	210 da ham
340	490-430	IQ	Valent - S - S -	Alkildisulfidlar	Kuchsiz	-
341	435	KT	-	RHC = CH ₂	-	-
342	434	KT	-	RRC = CH ₂	-	394, 261 da ham
343	334-234	KT	Def. C - C	H - Parafinli zanjir	-	Zanjir cho'zilishi bilan soha kamayadi
344	332	KT	-S -H da yassimas def.	Merkaptan	-	-
345	319	IQ	Def. S - Cl	CCl ₄	-	-
346	183	IQ	Def. S - Br	CBr ₄	-	-

TURLI GURUH ATOMLARNING YUTILISH CHASTOTALARINI TAVSIFIY JADVALLARI

Alkanlar

1-jadval

Guruh	γ, sm^{-1}	λ, mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
—CH ₃	2975-2950	3,36- 3,39	kuchli (70)	ν_{asCH_3}
	2885-2860	3,47- 3,50	kuchli (30)	$\nu_{\text{sCH}_3}, \nu - \text{OCH}_3, 2830-2815 (\epsilon \alpha = 35-75); \nu \text{N} - \text{CH}_3$
	1470-1435 1385-1370	6,80-6,97 7,22-7,30	o'r.jadal. (< 15) kuchli (15)	2820-2730 ($\epsilon \alpha = 15-21$)
C(CH ₃) ₂	1385-1370 1370-1365	7,22-7,30 7,30-7,33	kuchli kuchli	δ_{asCH_3} δ_{sCH_3}
	1175-1165 1170-1140	8,51-8,58 8,55-8,77	kuchli (15)	δ_{sCH_3}
	840-790	11,90-	kuchli	Taxminan bir xil jadallikka ega bo'lgan nusxa
C(CH ₃) ₃	1395-1385 1365	12,66 7,17- 7,22	O'r. jadal. O'r. jadal.	Skeletli tebranish
	1255-1245	7,33	kuchli	Xuddi shunday
	1250-1200	7,97-8,03	kuchli	
-CH ₂ -	2940-2915	8,00-8,33	kuchli	
	2870-2845	3,40-3,45	kuchli(75)	
	1480-1440	3,49-3,52	kuchli (45)	
-CH ₂ - siklopro- panda -(CH ₂) _n -	3080-3040	6,76-6,94	O'r. jadal. (8)	Nusxa : ja-
	1020-1000	3,25-3,29	O'r. jadal.	dallik nisbati
		9,80- 10,00	O'rtacha (20-80)	1:2
	1350-1180			Skeletli tebranish Xuddi shunday ν_{asCH_2}

1-jadvalning davomi

$\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array}$	2900-2880 1340	7,40-8,48	kuchsiz	ν_{CH_2} CH_2 qaychili ν_{asCH_2} Skeletli $(CH_2)_n$ nusxa qattiq holatda ba'zida mayatnikli $n \geq 4$ bo'ladi
		3,45-3,47 7,46	kuchsiz kuchsiz	Oxirida uzun va qutbli guruhga ega bo'lgan bi- rikmalar (amidlar, kis- lotalar, efir- lar) qattiq holatda xa- rakterli soha- ni namoyon qiladi. ν_{CH}, δ_{CH} amalda ishlatilmaydi.

Alkenlar CH_2

2-jadval

Guruh	γ, sm^{-1}	λ, mk	Jadallik (ϵ'')	Eslatma
a) CH tebranishi				
CHR=CH ₂	3095-3010	3,29-3,32	O'r.(30)	ν_{asCH_2}
	2975	3,37	O'r.	ν_{sCH_2}
	3040-3010	3,29-3,32	O'r.	ν_{CH}
	1850-1800	5,41-5,56	O'r. (30)	Oberton
	1420-1410	7,04-7,09	O'r. (10-20)	Δ_{CH_2} yassi
	1300-1290	7,69-7,75	O'zg.	Δ_{CH} yassi

2-jadvalning davomi

RR'C=CH ₂	995-985 915-905 3095-3075 1800-1780 1420-1410	10.05-10.15 10.93-11.05 3.23-3.25 5.56-5.62 7.04-7.09	jadallik Kuchli (50) Kuchli (110) O'r. O'r. (30)	Δ_{CH_2} notekis Δ_{CH} notekis ν_{CH_2} Oberton Δ_{CH_2} yassi
CHR=CHR ' (sis)	895-885 3040-3010 1420-1400 730-665	11.17-11.30 3.29-3.32 7.04-7.14	O'r. (10-20) Kuchli' (100-150) O'r.	Δ_{CH_2} notekis ν_{CH} Δ_{CH} yassi
CHR=CHR ' (trans)	3040-3010 1310-1290 980-960 3040-3010 850-790	13.70-15.04 3.29-3.32 7.63-7.75 10.20-10.42 3.29-3.32	O'r. (10-20) O'r. (40) O'r. Kuchsiz Kuchli (100) O'r. Kuchli (40)	δ_{SN} notekis ν_{CH} Δ_{CH} yassi ν_{CH} notekis ν_{CH} Δ_{CH} notekis
CRR'=CH R'		11.76-12.66		
b) C=C tebranish				
C=C	1680-1620	5.97-6.15	Aralash.	
bog'lan-	1645-1640	6.80-6.10	O'r. in.	
magan	1660-1640	6.02-6.10	(40)	
CHR=CH ₂	1665-1635	6.01-6.12	O'r. in.	
CRR'=CH ₂	1675-1665	5.97-6.00	(35)	
CHR=CHR'	1675-1665	5.97-6.00	O'r. in.	
sis	1690-1670	5.92-5.99	(10)	
CHR=CHR'	1650	6.06	Kuchsiz. (2)	
tran	1600	6.25	Aralash.	
CRR'=CHR''			Kuchsiz.	
CRR'=CR''	1650-1580	6.06-6.33		Keng polosa
R' ''	~ 1625	~ 6.16		Yuqorilanga
Polienlar				n jadallik
C=C fenil	1660-1580	6.02-6.33	Kuchli.	yoki jadallik
bilan bog'-				
langan C=C.				Yuqori
C=O bilan			Kuchli.	jadallik yoki
bog'langan				jadallik

Alkinlar va allenlar

3-jadval

Guruh	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik ϵ^a	Eslatma
RC=CH	3310-3300	3,2-3,3	kuchli.(100)	ν CH
	2140-2100	4,7-4,6	kuchsiz.(5)	ν C=C
	700-600	14,9-16,37		
RC=CR'	2260-2190	4,3-4,7	kuchsiz(1)	ν C=C; Yuqori simmetriyada ko'rinmaydi.
C=C=C	1970-1950	5,08-5,13	o'rtacha	Asetilenli birikma ham 1750 va 1300-1200 sm^{-1} shunday polosaga ega.
	1060	9,43	o'rtacha	Oxirgi holatda va elektronoakseptor guruhga birikkanda parchalanadi.
	850	11,76	o'rtacha	δ_{SN} ; faqat oxirgi holatda hosil bo'ladi.

Aromatik birikmalar

4-jadval

Guruh	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik(ϵ^a)	Eslatma
<i>a) Aromatik halqani tebranishi</i>				
	1625-1575	6,16-6,35	o'zgaruvchan	Odatda
	1525-1475	6,56-6,78	o'zgaruvchan	1600 yaqin
	1590-1575	6,29-6,38	o'zgaruvchan	Odatda
	1465-1440	6,38-6,94	o'zgaruvchan	1500 yaqin Bog'langan sistema uchun chiziq jadal

b) Valent tebranish CH

	3080-3030	3,25-3,30	O'rtacha(<60)	Odatda bir nechta chiziq
--	-----------	-----------	---------------	--------------------------

d) Yassi deformatsion tebranish CH

Monoal-mashigan	1175-1125	8,51-8,89	Kuchsiz	1,3,5 – birikmalar da ishtirok etmaydi
1,3-, 1,2,3- va 1,3,5-almashigan	1110-1070	9,01-9,35	Kuchsiz	
	1070-1000	9,35-10,00	Kuchsiz	
1,2-, 1,4,- va 1,2,4-almashigan	1225-1175	8,17-8,51	Kuchsiz	Ikkita soha
	1125-1090	8,89-9,17	Kuchsiz	
	1070-1000	9,35-10,00	Kuchsiz	
1,2-, 1,2,3- va 1,2,4-almashigan	1000-960	10,00-10,42	Kuchsiz	

e) Notekis deformatsion tebranish CH

Monoalma-shigan	770-730	12,99-13,70	kuchli	
1,2-almashigan	710-690	14,08-14,49	kuchli	
1,3-almashigan	770-735	12,99-13,61	kuchli	
	900-860	11,11-11,63	o'rtacha	
	810-750	12,35-13,33	kuchli	
1,4- i	725-680	13,74-14,71	o'rtacha	
1,2,3,4-almashigan	860-800	11,63-12,50	kuchli	
	800-700	12,50-12,99	kuchli	
1,2,3-almashigan	720-685	13,89-14,60	o'rtacha	
	860-800	11,63-12,50	kuchli	
1,2,4-almashigan	900-860	11,11-11,63	o'rtacha	
	900-860	11,11-11,63	o'rtacha	
1,3,5-almashigan	865-810	11,56-12,35	kuchli	
	730-675	13,70-14,81	kuchli	
1,2,3,5 –	900-860	11,11-11,63	o'rtacha	

4-jadvalning davomi

1,2,4,5- va 1,2,3,4,5- almashingan				
--	--	--	--	--

Eslatma. 2000-1600 sm^{-1} sohada barcha aromatik birikmalar kuchsiz guruh chiziqqa ega soni va holati benzol halqasiga bog'langanlik bilan tavsiflanadi.

Spirtlar va fenollar

5-jadval

	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ α)	Eslatma
<i>a) Valent tebranish OH</i>				
Molekulalararo erkin OH guruh	3670-3850	2,73-2,79	O'zg. (30-100)	Qisqa soha
Molekullalararo vodorod bog'lanish: Dimerlar	3550-3450 3400-3200	2,82-2,90 2,94-3,13	o'zgaruv- chan kuchli	Qisqa soha. Eritmani suyultirish bilan jadallik kamayadi
Poliassotsiatlar	3590-3420	2,79-2,92	o'zg. (50-100)	Keng soha. Jadallik eritmaga suv qo'shish bilan kamayadi
Ichkimolukulali vodorod bog'lanish	3200-2500	3,13-4,00		Qisqa soha. Jadallik eritma suyultirilganda ham
Xelatlar			kuchsiz	o'zgarmaydi. Keng soha. Jadallik eritma suyultirilganda ham o'zgar- maydi.

5-jadvalning davomi

b) C-O-H guruhi bilan bog'langan tebranish				
Birlamchi spirtlar	1075-1000	9,30-10,0	kuchli	Keng
	1350-1260	7,40-9,71	(60-200)	
	1125-1030	8,93-9,71	kuchli	
Ikki lamchi spirtlar	1350-1260	7,41-7,94	kuchli	>>
	1170-1100	8,55-9,09	kuchli	
	1410-1310	7,09-7,63	kuchli	
Uch lamchi spirtlar			kuchli	>>
	1230-1140	8,13-8,77		
	1410-1310	7,09-7,63	kuchli	
Fenollar			kuchli	

Oddiy efirlar

6-jadval

Guruh	γ , sm ⁻¹	λ , mk	Jadallik (ϵ a)	Eslatma
Alifatik:				
a) $\begin{array}{c} \text{—C—O—C—} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{I} \end{array}$	1150-1060	8,70-9,43	kuchli (>200)	
b) $\begin{array}{c} \text{C—C—} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{I} \\ \\ \text{C} \end{array}$	920-800	10,87-12,50	kuchli (>200)	
Aromatik vinilli	1270-1230	7,87-8,13	kuchli	
	1075-1020	9,30-9,80	(>200)	
=C=O—C			kuchli	
Siklik efirlar	1260-1240	7,94-8,07	kuchli	trans-birikma uchun
a) epoksibirikma	950-860	10,53-11,63	(>200)	
			o'zgaruvchan	
b) Katta halqali efirlar	865-750	11,56-13,32	kuchli	sis-birikma uchun

6-jadvalning davomi

Ketal, asetal C-O-C-O-C	1140-1070	8,77-9,35	kuchli (>200)	
Pereoksidlar	1200-1040	8,34-9,62	juda,	Guruh 4
A) alifatik	890-830	11,24-12,05	kuchsiz	yoki
B) aromatik	~1000	~10	kuchsiz	5sohada

Ketonlar

7-jadval

Guruh	γ , sm ⁻¹	λ , mk	Jadallik (ϵ α)	Eslatma
<i>a) Karbonil guruhi tebranishi</i>				
Alifatik -H ₂ C-CO-CN ₂ -	1725-1700	5,80-5,88	k. (300-600)	
α -, β - to'yinmagan C=C-CO	1695-1660	5,90-6,02	kuchli	C=C bog'ni jadalligi 1650- 1600 sm ⁻¹ sohada yuqori
α -, β -, α' , β' - to'yinmagan C=C-CO-C=C	1670-1660	5,99-6,02	kuchli	
Siklogeptanonlar	1715-1700	5,83-5,88	kuchli	
Siklogeksanonlar	1720-1700	5,81-5,83	kuchli	
Siklopentanonlar	1750-1740	5,71-5,75	kuchli	
Siklobutanonlar	1780-1760	5,62-5,68	kuchli	
Arilalkilketon	1700-1680	5,88-5,95	kuchli	
Diarilketonlar	1670-1660	5,99-6,02	kuchli	
α - Galogenbirikkan CX-CO	1745-1725	5,72-5,80	kuchli	
α , α' - Digalogenbirikkan CX-CO-CX	1765-1745	5,67-5,72	kuchli	siklik keton- larda faqat
α - Diketonlar -CO-CO	1730-1710	5,78-5,85	kuchli	ekvatorial ga-

7-jadvalning davomi

β - Diketonlar CO-CH ₂ -CO a)enol forma	1640-1535	6,10-6,52	kuchli	logen aralashuv chaqiradi
b) keton forma – CO-C=C-OH (yoki NH ₂)	~1720 1640-1535	~5,81 6,10-6,52	kuchli kuchli	ν_{on} 3200-2700 sm ⁻¹ da keng sohaga ega
-CO-C=C-OR -CO-C ₆ H ₄ -OH (orto) (yoki NH ₂)	~1640	~6,10	kuchli	Ba'zida dublet γ_{ON} yoki ν_{NH} bog'lanishlarda sohani
-SO-CH ₂ -CH ₂ -CO	1725-1705	5,80-5,87	kuchli	namoyon qiladi
-CO-CH ₂ -O-CO-	1745-1725	5,73-5,80	kuchli	
Xinonlar:	1690-1655	5,92-6,04	kuchli	ν_{OH} da yoki ν_{NH} , vodorod bog'da soha mavjud
a)bitta halqada				
ikkita CO guruhi	1690-1655	5,92-6,04	kuchli	
b)har xil halqada	1655-1635	6,04-6,12	kuchli	
CO guruhi	1620-1600	6,17-6,25	kuchli	
Tropolonlar				
b) Boshqa tebranishlar				
CN ₃ CO	1360-1355	7,35-7,38	Kuchli	Δ_{CH3}
-CH ₂ -CO	1435-1405	6,97-7,12	Kuchli	Δ_{CH2}
Dialkilketonlar	1325-1215	7,55-8,23	o'rtacha	Oberton $\gamma_{\text{S-O}}$
Arilalkilketonlar	1225-1075	8,17-9,30	o'rtacha	
	3550-3200	2,82-3,13	kuchsiz	

Aldegidlar

8-jadval

	γ , sm ⁻¹	λ , mk	Jadallik (ϵ , χ)	Eslatma
a) Karbonil guruhi tebranishi				
To'yingan	1740-1720	5,75-5,81	kuchli	

8-jadvalning davomi

alifatik -CH ₂ -CHO α, β - to'yingan C=C-C=C- CHO Aromatik ArCHO- C(OH)=C- CHO	1705-1685 1680-1660 1715-1695 1670-1645	5,78-5,93 5,95-6,02 5,83-5,90 5,99-6,08	kuchli kuchli kuchli kuchli	ν _{OH} sohada ichki molekular vodorod bog'lanish mavjud
--	--	--	--	---

b) Boshqa tebranishlar

CHO	2880-2650	3,47-3,77	kuchsiz yoki o'rt	ikkita soha mavjud bo'lishi mumkin:
Alifatik aldegidlar	975-780 1440-1325	10,26-12,82 6,94-7,55	kuchsiz kuchsiz	ν _{OH} va oberton yoki δ _{OH} asosiy chastota
Aromatik aldegidlar	1415-1530 1320-1260 1230-1160	7,07-7,41 7,58-7,94 8,13-8,62	o'rtacha o'rtacha o'rtacha	

Karbon kislotalar

9-jadval

	γ, sm ⁻¹	λ, mk	Jadallik (ε ^a)	Eslatma
a) Karbonil guruhini tebranishi				
To'yingan alifatik kislotalar -CH ₂ -COOH monomer Dimer α, β - to'yingan kislotalar	~1760 1725-1700	~5,68 5,80-5,88	Kuchli (~1500) kuchli	

9-jadvalning davomi

<i>d) Boshqa tebranish</i>				
Qattiq yog' kislotalar – COOH	1350-1180	7,40-8,48	kuchsiz	SH ₂ ning tebranishi Soha guruhi. Soha soni uglerod zanjir uzunligi to'g'risida ma'lumot beradi. Chastotalar tarkibi
	1440-1395 1320-1210	6,94-7,17 7,58-8,26	kuchsiz kuchli	
<i>e) Kislota tuzlari</i>				
-COO-	1610-1550 1420-1300	6,21-6,45 7,04-7,69	kuchli o'rtacha	Asimm. valent.tebr anish Simm.vale nt.teb

Murakkab efirlar va laktonlar

10-jadval

Guruh	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ°)	Eslatma
<i>a) Karbonil guruhlar tebranishi</i>				
To'yingan alifatik efirlar -CH ₂ -COOR α , β - To'yinmagan – C=C-COO-	1750-1735	5,71-5,76	kuchli (500-1000)	
Aromatik Ar -COO-	1730-1715	5,78-5,83	kuchli	
Vinilli efirlari va fenollarni efirlari	1800-1770	5,56-5,65	kuchli	$\nu_{C=O}$ 1690-1650 sm^{-1} da kuchli soha mavjud

α – Ketoefirlar va α – diefirlar ~ β – Ketoefirlar: Ketonli forma	1755-1740	5,70-5,75	kuchli	~1750 sm^{-1} da β – Ketonli $\nu_{\text{C=O}}$
Enolli forma	1655-1365	6,04—6,12	kuchli	1630 sm^{-1} da $\text{C}=\text{C}$ keng, juda kuchli sohasi
γ – va keyingi ketoefirlar va diefirlar	1750-1735	5,71-5,76	kuchli	
α – Oksi yoki α - aminoaromatik murakkab efirlar	1690-1670	5,92-5,99	kuchli	OH (yoki NH_2) xelat sohasi mavjud
β – Laktonlar	~1825	~5,48	kuchli	
γ – Laktonlar, to'yingan	1780-1760	5,62-5,68	kuchli	
γ – Laktonlar, α , β – to'yingan	1760-1740	5,68-5,75	kuchli	Soha yoyilgan bo'lishi mumkin
γ – Laktonlar, β , γ – to'yingan	1805-1785	5,54-5,60		
δ – Laktonlar, to'yingan	1750-1735	5,71-5,76	kuchli	10 – 40 sm^{-1} ga karbonil guruhlar chastotasi
δ – Laktonlar, α , β – to'yingan	~1720	~5,81	kuchli	barcha efirlarda ko'tarilishi ro'y beradi.
δ – Laktonlar, γ , δ – to'yingan	~1760	~5,68	kuchli	
α – Galogen				

b) C-O bog'i ishtirokidagi tebranishlar

Formiatlar	1200-1180	8,33-8,48	kuchli	
HCOOR	1250-1230	8,00-8,13	kuchli	
Asetatlar				
CH ₃ COOR				
Fenollar	1220-1200	8,20-8,33	kuchli	
asetatlari va vinil spirtlar	1200-1170	8,33-8,55	kuchli	
Propionatlar va yuqori efirlar				
Efirlar:	1310-1250	7,63-8,00	kuchli	
α, β - to'yinmaga n	1180-1130	8,48-8,85	kuchli	
alifatik	1300-1250	7,69-8,00	kuchli	
kislotalar	1150-1100	8,70-9,09	kuchli	
aromatik kislotalar				

Kislota angidridlari, galogenangidridlar va pereoksidlar

11-jadval

	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadal- lik ϵ^a	Eslatma
a) Karbonil guruhi tebranishi				
To'yingan asiklik angidridlar	1840-1800	5,44-5,76	kuchli	
Bog'langan asiklik angidridlar	1780-1740	5,62-5,75	kuchli	
Bog'langan asiklik angidridlar	1820-1780	5,50-5,62	kuchli	
Besh a'zoli halqali to'yingan angidridlar	1760-1720	5,68-5,81	kuchli	
Besh a'zoli halqali to'yingan angidridlar	1870-1830	5,35-5,46	kuchli	
Besh a'zoli halqali bog'langan angidridlar	1800-1760	5,56-5,68	kuchli	
Besh a'zoli halqali bog'langan angidridlar	1850-1810	5,41-5,53	kuchli	
Olti a'zoli halqali to'yingan angidridlar	1795-1740	5,57-5,75	kuchli	
Olti a'zoli halqali to'yingan angidridlar	~1800	~5,56	kuchli	} $\Delta\nu =$ 50-70 sm^{-1}
Olti a'zoli halqali to'yingan angidridlar	~1750	~5,71	kuchli	

11-jadvalning davomi

Olti a'zoli halqali α, β to'yinmagan angidridlar	~1780 ~1735	~5,62 ~5,77	kuchli kuchli	$\Delta\nu =$ 45 sm^{-1} da
To'yingan kislotalarning galogenangidridlari	1815-1785	5,51-5,60	kuchli	endod
To'yinmagan kislotalarning galogenangidridlari	1800-1770	5,56-5,65	kuchli	bog'i va $\Delta\nu =$ 75 sm^{-1} da ekzod bog'i
Yog' qatori perooksidlari	1820-1810	5,50-5,53	kuchli	
R-CO-O-O-CO-R	1800-1780	5,56-5,62	kuchli	
Aromatik qator pereoksidlari ArCOOO COAr	1805-1780	5,54-5,62	kuchli	
	1785-1755	5,60-5,70	kuchli	
b) Boshqa tebranishlar				
Asiklik angidridlar	1175-1045	8,51-9,57	kuchli	
Halqali angidridlar	1130-1210	7,63-8,26	kuchli	
Pereoksidlar	890-830	11,24- 12,05	kuchsiz	

Kislota amidlari

12-jadval

	γ, sm^{-1}	λ, mk	Jadallik ϵ^a	Eslatma
a) NH valent tebranishi				
Erkin NH_2 guruhini birlamchi amidlari	3540-3480 3420-3380	2,83-2,88 2,92-2,96	kuchli kuchli	
Bog'langan NH_2 guruhi	3360-3320 3220-3180	2,97-3,01 3,11-3,15	o'rtacha o'rtacha	
Erkin NH (sis) li ikkilamchi amidlar	3440-3420	2,91-2,93	kuchli	

Erkin NH (trans) li bog'langan NH (sis) bog'langan NH (trans) Bog'langan NH (sis va trans)	3460-3440 3180-3140 3330-3270 3100-3070	2,89-2,91 3,15-3,19 3,00-3,06 3,23-3,26	kuchli o'rtacha o'rtacha kuchsiz	
b) «Amid I» soha (C=O yutilish sohasi)				
Birlamchi amidlar:				
qattiq	~ 1650	~6,06	kuchli	
suyultirilgan eritmalar	~1690	~5,92	kuchli	
Ikkilamchi amidlar:				
qattiq	1680-1630	5,95-6,14	kuchli	
suyultirilgan eritmalar	1700-1665	5,88-6,01	kuchli	
Uchlamchi amidlar: (qattiq va suyultirilgan eritmalar)	1670-1630	5,99-6,14	kuchli	
Monohalqali β – Laktanlar	1760-1730	5,68-5,78	kuchli	Suyulti- rilgan eritmalar uchun
Kondensirlangan halqali β – Laktanlar	1780-1770	5,62-5,65	kuchli	
Monohalqali γ –Laktanlar	~ 1700	~5,88	kuchli	Suyultiril- gan eritmalar uchun
Kondensirlangan halqali	1750-1700	5,71-5,88	kuchli	

γ – Laktanlar				
Katta halqali laktanlar	~1680	~5,95	kuchli	
Mochevina hosilalari:				
-NH-CO-NH-	1660	6,02	kuchli	
-CO-NH-CO	1790-1720	5,59-5,81	kuchli	Suyultirilgan eritmalar uchun
	1710-1670	5,85-5,99	kuchli	
Uretanlar	1735-1700	5,76-5,88	kuchli	
Karbomatlar	1710-1690	5,85-5,92	kuchli	
d) «Amid II» soha (NH deformatsion tebranishi va C-H- tebranishi)				
Birlamchi amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	1650-1620	6,06-6,17	kuchli	
	1620-1590	6,17-6,31	kuchli	
Ikkilamchi amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	1570-1515	6,37-6,60	kuchli	
	1550-1510	6,45-6,02	kuchli	
e) Boshqa sohalar				
Birlamchi amidlar	1420-1400	7,04-7,14	o'rtacha	«Amid III» sohasi
	1305-1200	7,67-8,33	o'rtacha	
Ikkilamchi amidlar	770-620	13,60-16,13	o'rtacha	
	630-530	15,87-18,87	kuchli	

Aminlar, iminlar va ularning tuzi

13-jadval

	γ , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik ϵ	Eslatma
a) Valent tebranish				
Birlamchi aminlar	3500-3300	2,83-3,03	RNH_2 $\epsilon \sim 30$ da kuchsiz	ν as va ν_{NH_2} ikkita soha
Ikkilamchi aminlar	3500-3300	2,86-3,03	ArNH_2 da kuchsiz RNHR : $\epsilon \sim 30-40$	Bitta soha Bitta soha
Iminlar $\text{C}=\text{NH}$	3400-3200	2,94-3,13	da kuchsiz ArNHR	1690-1640 sm^{-1} da $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ kuzatiladi.
Assotsiyatlangan NH guruhi	3400-3100	2,94-3,23	o'zgaruvchan o'rtacha	
b) NH ning deformatsion tebranishi				
Birlamchi aminlar	1650-1550 900-650	6,06-6,33 11,2-15,4	o'rtacha , kuchli o'rtacha	Yassi deformatsion tebranish
Ikkilamchi aminlar	1650-1550	6,06-6,45	kuchsiz	Keng soha. Notekis deformatsion tebranish Yassi deformatsion tebranish yuqori chastota tomonga siljivdi
d) Boshqa tebranishlar				
Alifatik aminlar	1220-1020	8,20-9,80	kuchsiz, o'rtacha	
Aromatik aminlar:				
Birlamchi	1340-1250	7,46-8,00	kuchli	

13-jadvalning davomi

Ikkilamchi Uchlamchi CH_3N	1350-1280 1360-1310 2820-2760	7,41-7,81 7,35-7,63 3,55-3,62	kuchli kuchli o'zgaruv- chan	ν_{CH}
e) Aminlarning tuzlari				
$+$ $-\text{NH}_2$ Qattiq	3350-3150	2,99-3,18	o'rtacha	Valent. NH^+ Keng soha
Eritmalar	~3380 ~3280 ~1600 ~1300 ~800	~2,96 ~3,05 ~6,25 ~7,69 ~12,50	o'rtacha o'rtacha o'rtacha o'rtacha kuchsiz	Valent. NH^+ Asimm. def. NH^+ Simm. Def. NH^+
$-\text{NH}_2^+$	2700-2250	3,70-4,44	kuchli	Mayatniksimo n NH^+ Valent. NH^+ keng soha yoki qisqa sohali guruh
	1620-1560 ~800	6,17-6,41 ~12,50	o'rtacha kuchsiz	Def. NH^+ Mayatnik- simon NH^+ keng soha yoki qisqa sohali guruh
$-\text{NH}_2^+$	2700-2250	3,70-4,44	o'rtacha	
$+$ $\text{C}=\text{NH}$	2500-2325	4,00-4,30	kuchli	keng soha yoki qisqa sohali guruh
	2200-1800	4,45-5,56	o'rtacha	keng soha yoki qisqa sohali guruh
C I^+ $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ I C	~1680	~5,95	o'rtacha	Bir yoki bir necha soha. $\nu_{\text{C-N}}$ Tavsifiy sohaga ega emas.

Jadvalarga tegishli qisqartma so'zlar

Assim. – antisimmetrik

Valent. – valentli

Vod. – vodorodli

Def. – deformatsion

Teb. – tebranish

IQ – infraqizil spektroskopiya

To'y. – to'yingan

To'n. – to'yinmagan

j.k.s. – juda kuchli soha

o'zg.jad. – o'zgaruvchan jadallik

e – eritma

KT – kombinatsiyalashgan tarqalish

NEFT VA GAZ MAHSULOTLARI FIZIK-KIMYOVIY TAHLILIGA DOIR KELTIRILGAN MASALALAR JAVOBLARI

1-javob: α -Naftollar (birikmalarni spektrlari to'liq bir-biriga mos keladi).

2-javob: 1-brom-3-metilbutan.

3-javob: 2,4-dinitrofenol.

4-javob: Kislorod quyidagi funksional guruhlariga kirishi mumkin: OH, C=O turli karbonil saqlagan guruhlar, SO, SO₂ guruhlari.

O'rganilayotgan birikma spektrida 2960 sm^{-1} (ν_{CH_2} yutilishi) dan yuqorida yutilish kuzatilmaydi, bunda OH guruhi bo'lmaydi.

Karbonil saqlagan guruhlar ν_{CO} 1800 – 1600 sm^{-1} oraligida kuchli yutilish sohasiga ega bo'ladi. O'rganilayotgan birikmada bu sohadagi yutilish chizig'i kuzatilmasa, u C=O ko'rinishidagi kislorodni tutmaydi.

Sulfoksid guruhiga xos bo'lgan 1070-1030 sm^{-1} sohani bo'lmasligi S=O guruhli birikmaning yo'qligidan dalolat beradi.

Sulfonlar ikkita kuchli soha 1350 – 1300 va 1160 – 1120 sm^{-1} bilan xarakterlanadi, ular yoyilgan holatda bo'lishi mumkin. Tegishli sohalar o'rganilayotgan birikma spektrida (1312, 1282 va 1130 sm^{-1}) kuzatildi. Tegishli birikmada oltingugurt va kislorod SO₂ guruhi ko'rinishida bo'lsa, birikmaning strukturasi ($\text{n-C}_3\text{H}_7$)₂SO₂ ushbu ko'rishda bo'ladi.

5-javob: Spekrda ikkita keskin sohalar 3485 va 3356 sm^{-1} kuzatilgan. Bunday yutilish birlamchi aminlarga xosdir. NH₂ guruhni deformatsion tebranishiga 1616 sm^{-1} dagi yutilish sohasi mos keladi. NH₂ guruhni yassimas deformatsion tebranishi 900–650 sm^{-1} sohada o'rtacha intensivlikdagi keng cho'qqini beradi. Bu tebranishga tegishli 792 sm^{-1} dagi yutilish spektri ham keradi.

Ikkinchi azot atomi yoki har qanday kislorod saqlagan guruh (NO₂, NO) kiradi, yoki azot va kislorod atomlari turli guruhlar tarkibiga kiradi.

Uglerod va vodorod atomlari miqdorlari nisbatidan ko'rinadiki, o'rganilayotgan birikma to'yinmagan hisoblanadi. To'yinmagan va aromatik nitro birikmalar antisimmetrik va simmetrik nitro guruhni valent tebranish sohasiga 1500–1510 va 1365–1335

sm^{-1} ega bo'ladi. O'rganilayotgan birikmaning spektrida 1500 va 1335 sm^{-1} sohalar mavjud. Demak, moddada nitro guruhi bor.

IQ spektrda o'rinbosarlarning holati bir xilligi shuni ko'rsatmaydiki, 860–800 sm^{-1} yutilish sohasini kuzatilmasligi birikma 1,2,3,4 – tetra almashingan holatda emas ekan. 890 sm^{-1} dagi yutilish 1,2,3,5– va 1,1,4,5–tetra almashingan aromatik halqaning S–N bog'ini yassimas deformatsion tebranishiga tegishli bo'lishi mumkin.

Birikmani strukturasi 4-nitro-2,6-dixloranilindir.

6-javob: $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$

1560 sm^{-1} – $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$

1390 sm^{-1} – $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$

848 sm^{-1} – C–N bog'i tebranishi

Boshqa tebranishlar

2960 sm^{-1} – ν_{CH}

1470 sm^{-1} – $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$

1355 sm^{-1} – $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$

7-javob: $\text{CH}_2 = \text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_3$

Boshqa tebranishlar

3226 sm^{-1} – ν_{NH}

1660 sm^{-1} – amid I sohasi

1545 sm^{-1} – amid II sohasi

720 sm^{-1} – ikkilamchi amid sohasi

Boshqa tebranishlar

3050 sm^{-1} – ν_{CH_2}

2941 sm^{-1} – ν_{CH}

1618 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

1447, 1380 sm^{-1} – δ_{CH}

990 sm^{-1} – δ_{CH_2}

8-javob: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

1736 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1235 sm^{-1} da C–O bog'ga tegishli tebranishi

Boshqa tebranishlar:

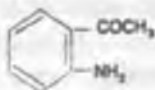
2940 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}-\text{H}}$

1460, 1380 sm^{-1} – δ_{CH}

9-javob: $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

3330 cm^{-1} – ν_{NH}
 2212 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1504 cm^{-1} – δ_{NH}
 1236 cm^{-1} da S–N bog'i
 qatnashadigan tebranish
 3450, 3340 cm^{-1} – ν_{NH_2}

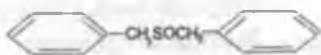
10-javob:



1680 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
 1630 cm^{-1} – ν_{NH_2}
 Boshqa tebranishlar:
 1600, 1500 cm^{-1} da C–N
 aromatik halqa tebranishi
 1460 va 1355 cm^{-1} – δ_{SH_3}

Benzol halqasidagi almashinish turlari tegishli sohaga amino
 guruhini tekismas deformatsion tebranish sohasi ham to'g'ri keladi.

11-javob:



1030 cm^{-1} – $\nu_{\text{S}-\text{O}}$
 Boshqa tebranishlar:
 3010 cm^{-1} – ν_{CHarom}
 1605, 1500 cm^{-1} –
 aromatik halqa tebranishi
 775, 702 cm^{-1} –
 monoalmashingan
 benzol uchun xarakterli
 aromatik halqani yassi
 bo'lmagan deformatsion
 tebranishi

12-javob:



2220 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1720 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
 1210 cm^{-1} – C–O bog'i
 ishtirokidagi tebranish

Boshqa tebranishlar:
 2941 cm^{-1} – ν_{CH}
 1600 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}-\text{C}}$
 1471, 1380 cm^{-1} – δ_{CH_3}

13-javob: $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

2250 cm^{-1} – ν_{SH}
 Boshqa tebranishlar:
 2925 cm^{-1} – ν_{CH}
 1438 cm^{-1} – δ_{CH_2}

14-javob:



2222 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{N}}$
 1670 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}-\text{O}}$
 1260 sm^{-1} – C-O bog'i
 tebranishi
 Boshqa tebranishlar:
 2940 sm^{-1} – ν_{CH}
 1585, 1500 sm^{-1} –
 aromatik halqa tebranishi
 1420, 1350 sm^{-1} – $\delta_{\text{CH alif}}$
 868, 808 sm^{-1} – 1,2,3 –
 almashinuv uchun
 xarakterli aromatik
 halqani CH bog'i
 yassimas deformatsion
 tebranishi

15-javob:.



3360 sm^{-1} – ν_{OH}
 1400, 1200 sm^{-1} – fenolni C-O bog'i ishtirokidagi tebranish
 Boshqa tebranishlar:
 1600, 1498 sm^{-1} – aromatik halqa tebranishi
 870, 808 sm^{-1} – aromatik halqa CH bog'i yassimas
 deformatsion tebranishi
 760 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$

16-javob: $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

3330 sm^{-1} – ν_{OH}

17-javob: Spekrtda ikkita keskin yutilish sohalar 3509 va 3344 sm^{-1} kuzatilgan, bu holati va shakli bo'yicha birlamchi amino guruhiga tegishlidir. Amino guruhni deformatsion tebranishiga xos 1640 sm^{-1} soha ham ishtirok qilmoqda. Undan tashqari amino guruhi 900–650 sm^{-1} soha bilan bog'langan. Bu birikma amino guruhini tutgan.

Brutto shaklidan ko'rinadiki, bu birikma kuchli to'yinmagan hisoblanadi. Shuning uchun taklif qilish mumkin, birikma o'zida aromatik halqani saqlaydi. Benzol halqasi uchun 1600, 1500 sm^{-1} yutilish chiziqlari xarakterlidir, 900–700 sm^{-1} sohada CH bog'ini

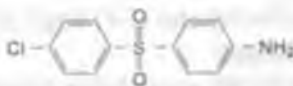
yassimas deformatsion tebranish chiziqlari kuzatiladi, u soni va holati almashinish turiga bog'liq. O'rganilayotgan spektrda 1600, 1504 sm^{-1} yutilish sohalari mavjud, quyi chastotali sohada bir necha chiziqlar kuzatiladi, ular halqani CH bog'i deformatsion tebranishiga tegishlidir. Shunday qilib, moda benzol halqasiga ega.

Spektrda ON guruhi va C=O guruhi tarkibiga kiruvchi kislorod atomi yo'q. Brutto formulaga qarab SO yoki SO₂ guruhlaridan biri bo'lishi mumkin. SO guruhli sulfoksidlarda 1070–1030 sm^{-1} sohada yuqori yutilish bilan, sulfokislotalarning efirlari RSOOR' 1140–1125 sm^{-1} sohasi bilan xarakterlanadi.

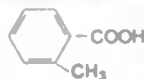
Sulfonlarning SO₂ guruhi uchun 1350 – 1300 va 1160 – 1120 sm^{-1} ikki yuqori yutilish sohalari xos, sulfoxloridlar va sulfoamidlar-da tegishli sohalar 1375- 1300 va 1190 – 1120 sm^{-1} da joylashgan. Ko'rilayotgan spektrda yutilish sohalarida SO guruhiga tegishli soha yo'q, demak, bu guruh mavjud emas. Spektrda mavjud bo'lgan 1299 va 1150 sm^{-1} kuchli sohalari SO₂ guruhiga tegishli bo'lsa ham, IQ spektrga asoslanib tadqiq qilinayotgan birikmani sulfon, sulfoxlorid yoki sulfoamid deb bo'lmaydi.

Shunday qilib, IQ spektri va Brutto formulasi bo'yicha modda tarkibida NH₂, SO₂ va benzol halqasi borligini aniqlash mumkin.

Birikma strukturasi:



18-javob:



3125– 2600 sm^{-1} – ν_{OH} ,

1680 sm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

1600, 1500 sm^{-1} – aromatik halqa tebranishi

1307, 1263 sm^{-1} – C–O bog'iga bog'liq tebranish

920 sm^{-1} – OH guruhni deformatsion tebranishi

735 sm^{-1} –orto almashingan aromatik halqani CH bog'ini yassimas deformatsion tebranishi

19-javob:

ClCH₂CH₂CN

2941 sm^{-1} – ν_{CH} ,

2148 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

20-javob:



- 1439 cm^{-1} – $\delta_{\text{C-H}}$
- 752 cm^{-1} – $\delta_{\text{S-Cl}}$
- 3448, 3344 cm^{-1} – ν_{NH_2}
- 1630 cm^{-1} – δ_{NH_2}
- 1600, 1500 cm^{-1} – benzol halqani tebranishi
- 1522 cm^{-1} – $\nu_{\text{as NO}_2}$
- 1350 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$
- 1300 cm^{-1} – $\nu_{\text{as NO}_2}$
- 1148 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$

Kuchsiz chastotali sohalar halqadagi CH bog'i deformatsion tebranishiga, nitro va amino guruhlarni tebranishiga taalluqlidir.

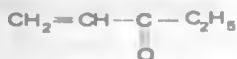
21-javob:



- 3050 cm^{-1} – $\nu_{\text{CH arom}}$
- 2220 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
- 1600, 1500 cm^{-1} – benzol halqani tebranishi
- 1375 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$
- 858 yoki 830 cm^{-1} C – N ishtirokidagi tebranish
- 730 cm^{-1} – nitro guruhi chizig'i 858 yoki 830 cm^{-1} halqani CH bog'i yassimas deformatsion tebranishi

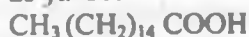
Almashinish turini aniqlash qiyin, shunday qilib aromatik nitro birikmalar 900 – 700 cm^{-1} sohalarida yutilish chiziqlari kuzatiladi.

22-javob:



- 1725 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$
- 1639 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=C}}$
- 1298, 1250, 1190 cm^{-1} – C – O bog'i tebranishi
- 990 cm^{-1} – $\text{CH}_2 = \text{CH}$ deformatsion tebranishi

23-javob:



3000 – 2500 sm^{-1} – ν_{OH}

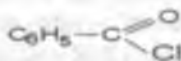
1700 sm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

1466 sm^{-1} – δ_{CN}

1300 sm^{-1} – COOH guruhi ishtirokidagi murakkab tebranish
940 sm^{-1} – OH guruhi deformatsion tebranishi 722 sm^{-1} – $(\text{CH}_2)_{14}$
tebranishi.

Uzun akil zanjirli qattiq moddalarning spektrlari uchun kam intensivli chiziqlar 1350–1180 sm^{-1} sohada tavsiflidir. Chiziqlar soni zanjir uzunligi bilan quyidagicha bog'langan: CH_2 guruhi soni chiziqlar, (CH_2) guruhi juft sonini 2 ga ko'paytirilganiga) soniga teng. CH_2 guruhi toq soni miqdori chiziqlar sonini 2 ga ko'paytirib 1 ni ayrilganiga teng. Tekshirilayotgan birikma spektrida bu sohada 7 ta chiziq kuzatiladi. Ulardan ikkitasi yelka ko'rinishida 1300 sm^{-1} dagi COOH guruhni intensiv yutilish chizig'i namoyon bo'ladi. Bu berkilishdan qochish uchun kislotalarni bariyli tuzlari spektrlarini olish maqsadga muvofiq. Eritmalarda spektning bunday ko'rinishi saqlanmaydi, bu soha trans –konformatsiyali metilen guruhi tebranishini ifodalaydi, u faqat kristall holatda barqarordir.

24-javob:



3050 sm^{-1} – $\nu_{\text{CH arom}}$

1780 sm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

xlorangidridniki

1600, 1585, 1449 sm^{-1} –

aromatik halqa tebranishi

3340 sm^{-1} – ν_{CH}

2940 sm^{-1} – ν_{CH_2}

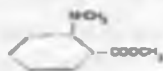
1600, 1580, 1515 sm^{-1} –

aromatik halqa tebranishi

1235 sm^{-1} – C–O bog'i

ishtirokidagi tebranish

25-javob:



26-javob: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

3030 sm^{-1} – ν_{CH}

1610, 1495 sm^{-1} – aromatik halqa tebranishi

1300, 1125, 1111 sm^{-1} – ν_{SO_2}

27-javob: $C_6H_5 - CH = CH - COOH$

$3000 - 2500 \text{ sm}^{-1} - \nu_{OH}$

$1680 \text{ sm}^{-1} - \nu_{C=O}$

$1620 \text{ sm}^{-1} - \nu_{C=C}$

$1580, 1500, 1450 \text{ sm}^{-1} - \text{aromatik halqa tebranishi}$

$980 \text{ sm}^{-1} - \text{trans } HC=CH \text{ deformatsion tebranishi}$

$935 \text{ sm}^{-1} - OH \text{ deformatsion tebranishi}$

$765, 708 \text{ sm}^{-1} - \text{benzol halqani } CH \text{ yassimas deformatsion tebranishi.}$

28-javob: Spekrtni tavsifiy sohalariga qarab birikma elementar strukturasi aniqlashga ikki strukturadan biri tanlanadi. Ko'rilayotgan birikma $P=S$ ($800-650 \text{ sm}^{-1}$) va $P=O$ ($1300-1250 \text{ sm}^{-1}$) guruhlarini tavsifiy yutilish sohaları namoyon bo'ldi. Spekrtdagi 1280 sm^{-1} soha va $800-600 \text{ sm}^{-1}$ yutilish sohasini yo'qligi quyidagi strukturani tasdiqlaydi: $(C_2H_5O)_2PO SR$

29-javob: $C=O$ va $COOH$, siklik $C=C$ va $C=O$ guruhlar saqlagan laktonlar xarakterli yutilishga ega. Spekrtda 3260 sm^{-1} (ν_{OH}), 1720 sm^{-1} ($\nu_{C=O}$ keton) va 900 sm^{-1} (δ_{ON} kislota) sohalarini borligi livulin kislotani $CH_3COCH_2CH_2COOH$ ochiq shaklini tasdiqlaydi, $2970, 2930, 2870$ va 2850 sm^{-1} dagi yutilish sohaları metil va metilen guruhlarini valent tebranishlariga xosdir.

30-javob: $C_2H_5 - COOH$

31-javob: $(CH_3)_2CHCH_2CH_2 - O - N = O$

32-javob: $(CH_3)_2SO_2$

33-javob: $CH_3CH(OH)NO_2$

34-javob: $(C_2H_5)_3SnC \equiv C - CH - CH_2$

35-javob: CH_3CONH_2

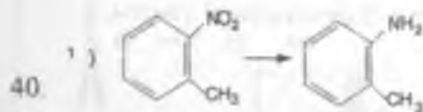
36-javob: $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$

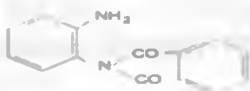
37-javob: $HC \equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$

CH_3

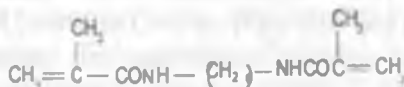
38-javob: $CH_3CH=CHCH_2OH$

39-javob: $CH_3COCH_2CH_2CH=CH_2$





42-javob:



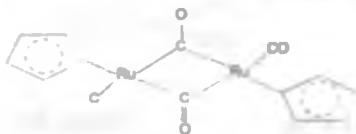
43-javob:



44-javob: I – bir halqadagi o'rinbosarlar

II—turli halqalardagi o'rinbosarlar

45-javob:.



46-javob: $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$

 $\delta m.h.: a - 2,20$

b - 5.08

d- 7,25

47-javob: Birikma yetti guruh noekvivalent protonlarga ega.



Bu protonlarning kimyoviy siljishi jadvaldan topildi, ular quyidagicha: δ m.h.: a – 0,9 – 1,1 d – 7,5 A_2V_2 sistema b – 2,3 – 3,2 e – 6,5

d – 2,3 – 3,2

g – 3,9 – 4,3

j – amino guruhi holati o'ldash sharoitiga bog'liq.

Haqiqiy spektrda signallar quyidagi holatda joylashgan:

δ , m.h.: a- 1,05 CH_2 guruhi hisobiga triplet

b-2,62 metil guruhi yoyilishi hisobiga kvadruplet;

g- 4,33 amino guruhi signallari hisobiga triplet

d-7,83, e-6,63 para almashingan aromatik halqa protonlari

48-javob:



a b d d b a

49-javob. $C_6H_5CH_2OOSCH_3$

d b a

50-javob. $(C_6H_5)_3SiOCH_2CH_3$

d b a

δ m.h.: a – 1,25

b – 4,15

d – 2,62

δ m.h.: a – 2,06

b – 5,08

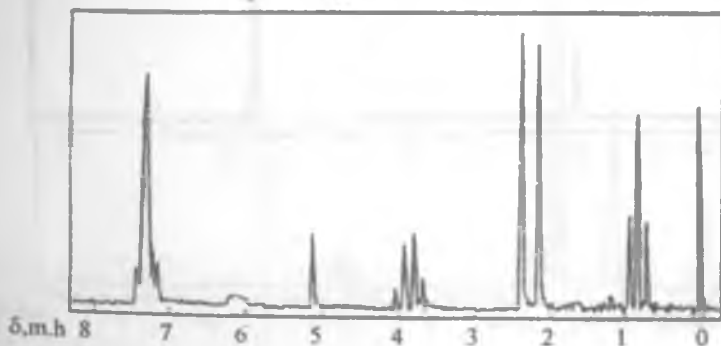
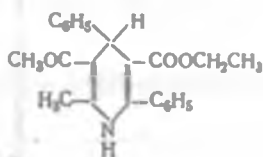
v – 7,31

δ m.h.: a – 1,22

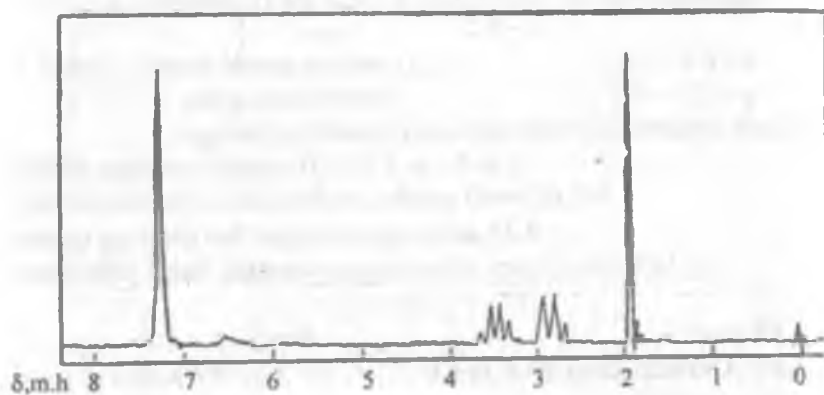
b – 3,87

d – 7,0 – 7,8

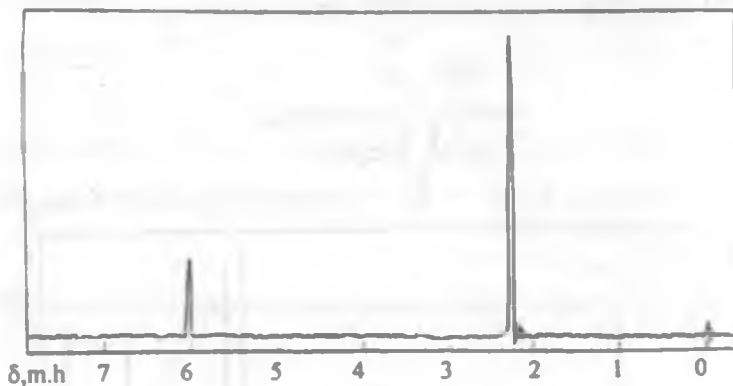
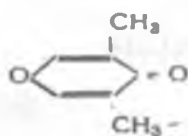
51. Quyidagi birikmaning PMR spektrini izohlang.



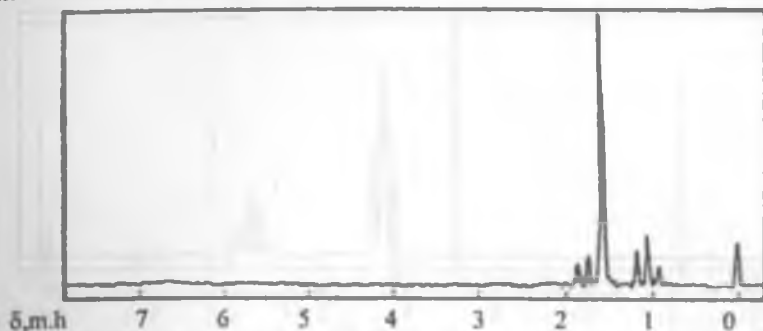
52. $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$ birikmani PMR-spektrini izohlang.



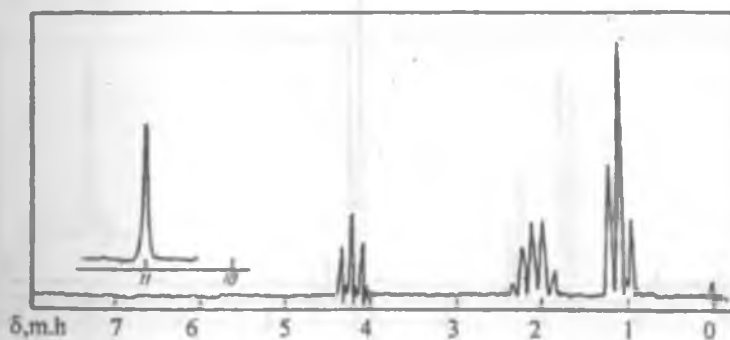
53. Birikma PMR spektridagi signallarni izohlang.



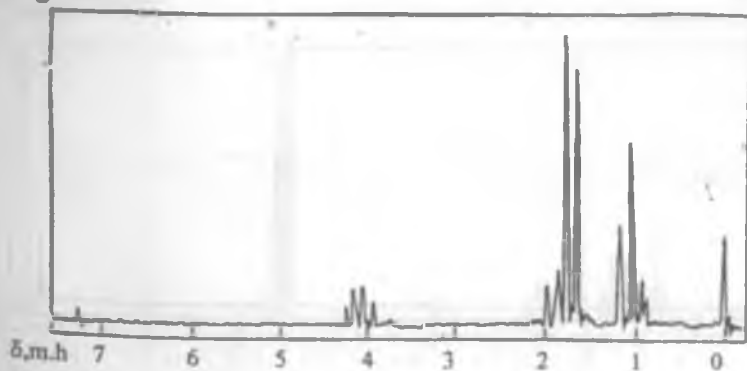
54. Rasmda tasvirlangan spektr xlorpentanning qaysi izomeriga mansub?



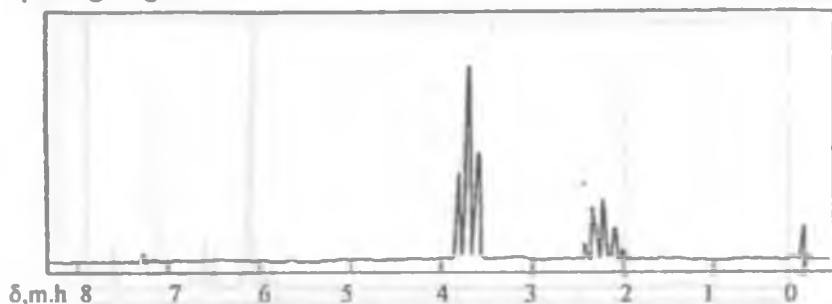
55. Rasmda keltirilgan spektr $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCOOH}$ kislotalaning qaysi izomeriga tegishli?



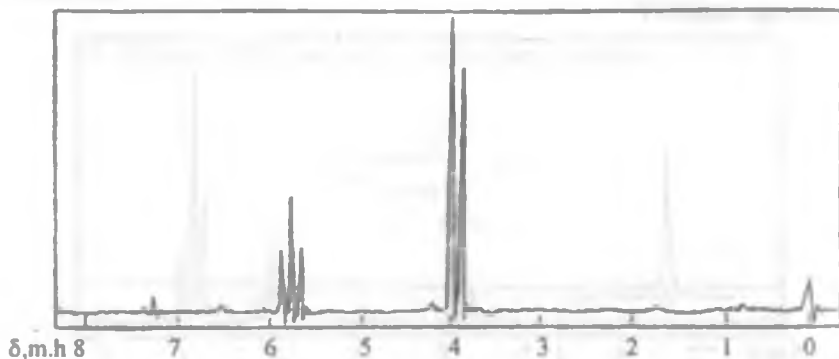
56. Rasmda keltirilgan PMR-spektr brom butilning qaysi izomeriga tegishli?



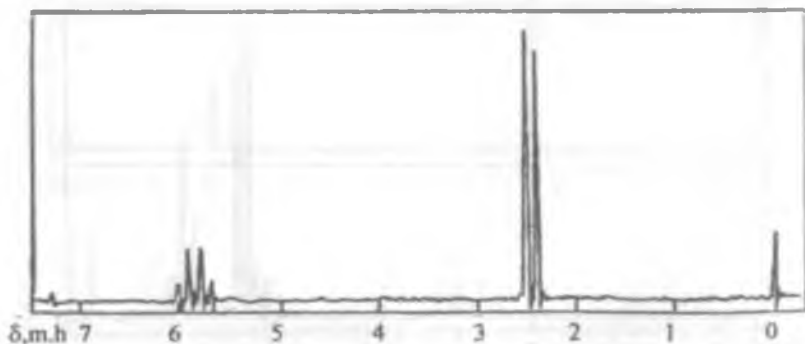
57. Dioxlorpropaning qaysi izomeri rasmda keltirilgan PMR spektriga tegishli?



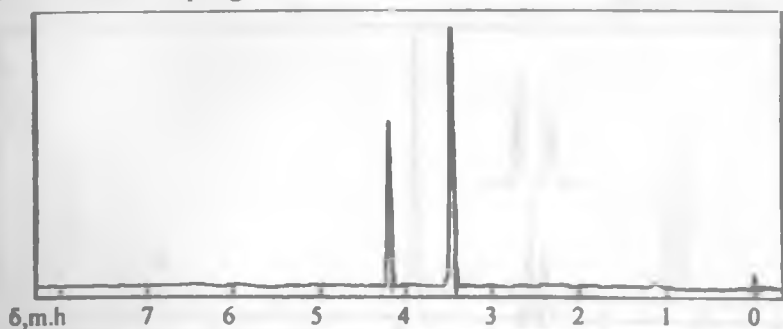
58. PMR spektriga qarab $C_2H_3Cl_3$ birikmaning strukturasi aniqlang.



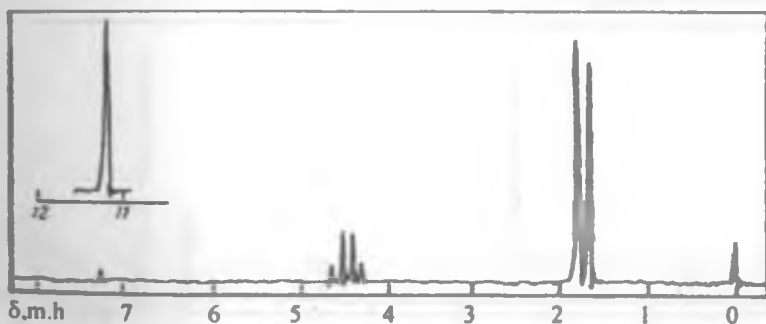
59. Rasmda keltirilgan spektrdan $C_2H_4Br_2$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



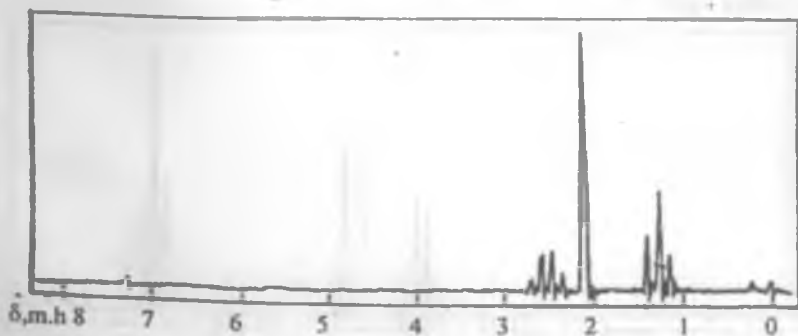
60. Rasmda keltirilgan spektrdan C_3H_5ON birikmaning strukturasi aniqlang.



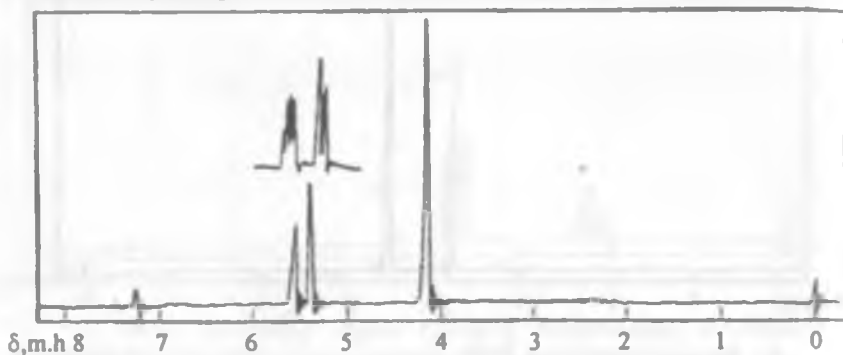
61. Rasmda keltirilgan PMR-spektrga qarab $C_3H_5ClO_2$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



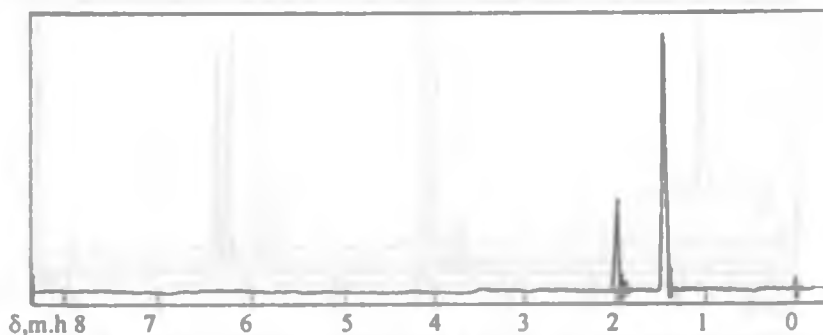
62. PMR spektri rasmda keltirilgan C_3H_8S birikma qanday tuzilishga ega?



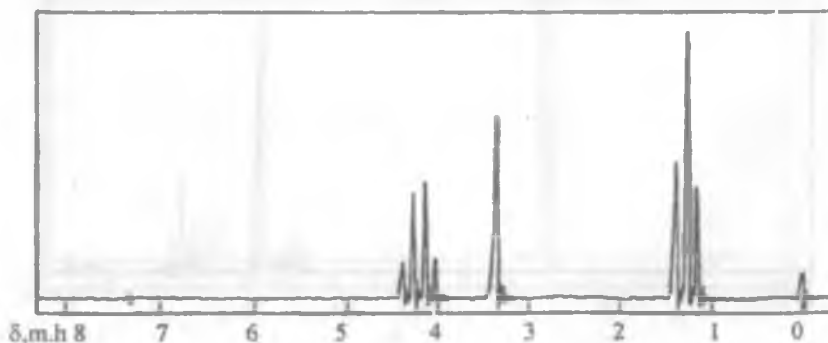
63. Rasmda spektri keltirilgan $C_3H_4Cl_2$ birikmaning struktura formulasini yozing.



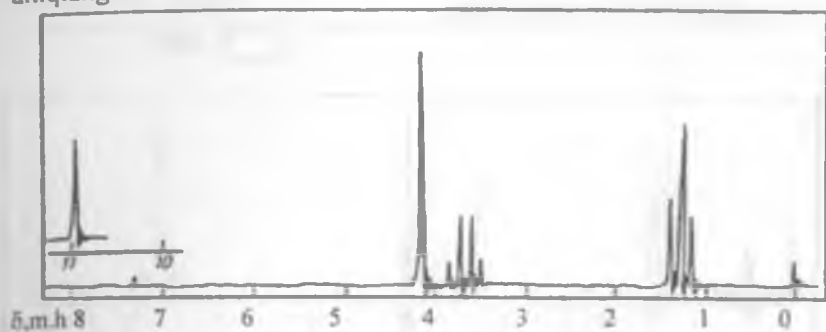
64. $C_6H_{12}O_2$ birikmaning spektri keltirilgan. Ushbu birikmaning tuzilishini aniqlang.



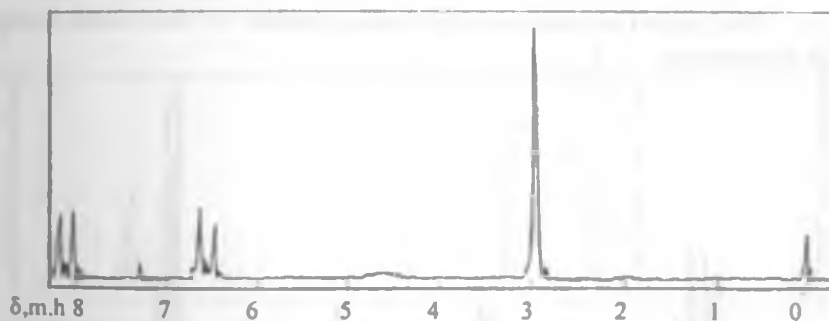
65. Rasmda keltirilgan spektrdagi $C_7H_{12}O_2$ birikma qanday tuzilishga ega?



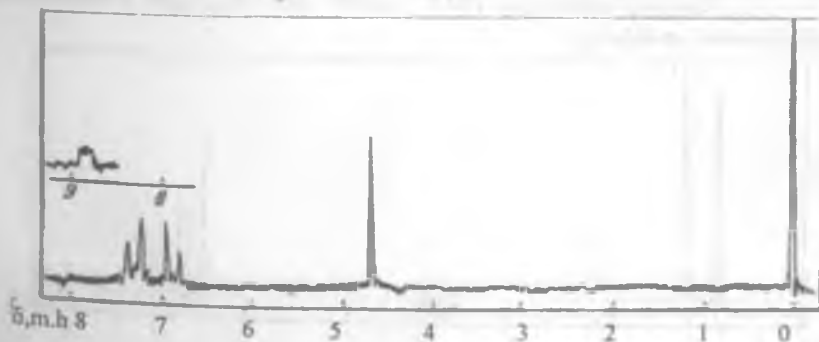
66. Rasmda spektri tasvirlangan $C_4H_8O_3$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



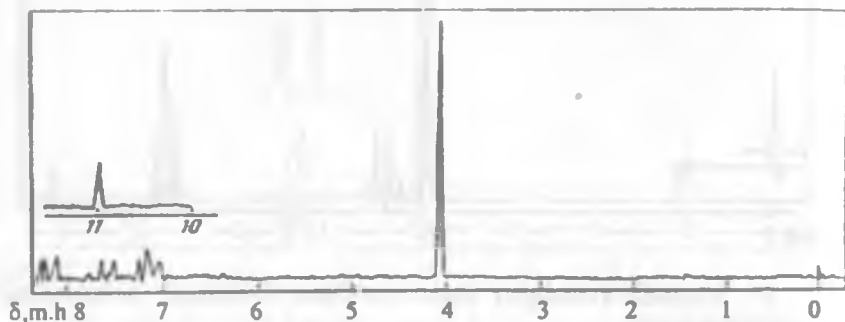
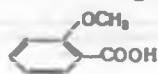
67. Rasmda keltirilgan spektr bo'yicha $C_7H_8N_2O_2$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



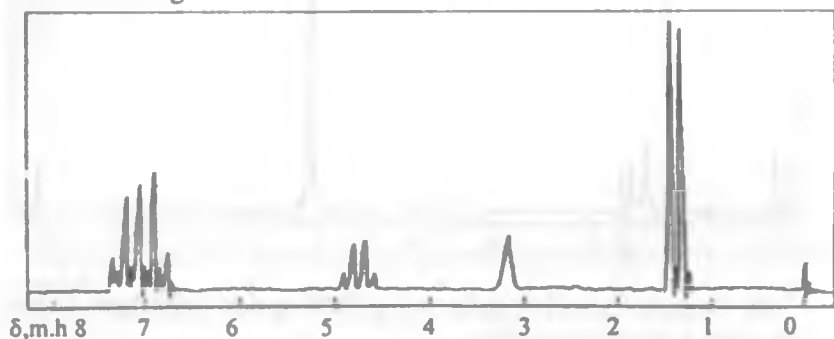
68. Rasmda $C_8H_7ClO_3$ birikmaning PMR-spektri keltirilgan. Ushbu birikmaning tuzilishini aniqlang.



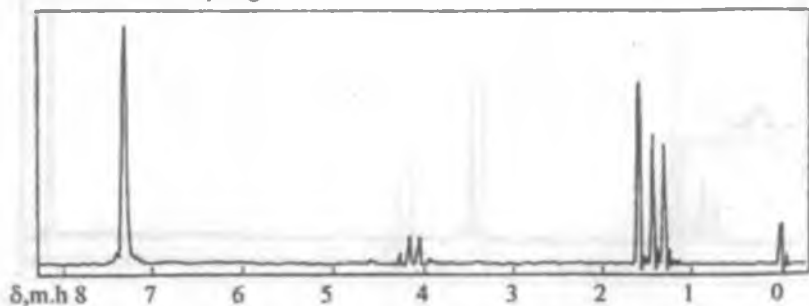
69. Quyidagi birikmani rasmda PMR-spektri keltirilgan birikma va uning tuzilishlari bilan taqqoslang.



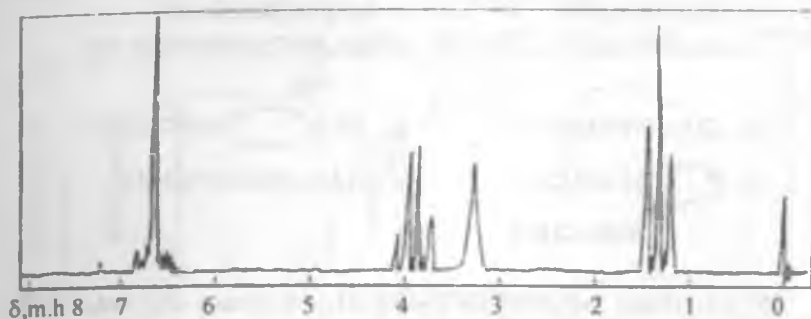
70. C_8H_9FO birikma tuzilishini uning spektri bo'yicha faraz qiling va tushuntiring.



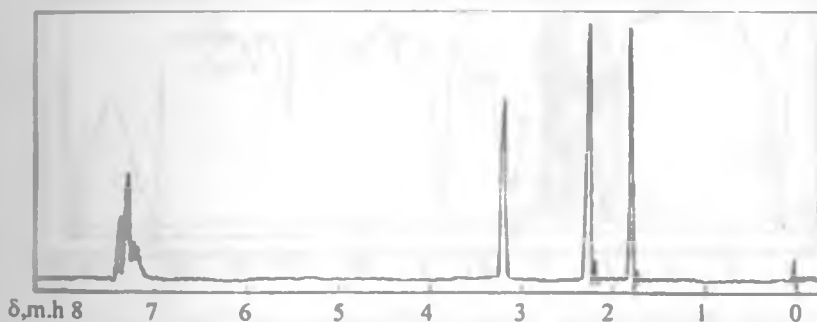
71. Rasmda keltirilgan PMR spektri orqali $C_8H_{11}N$ birikmaning strukturasi aniqlang.



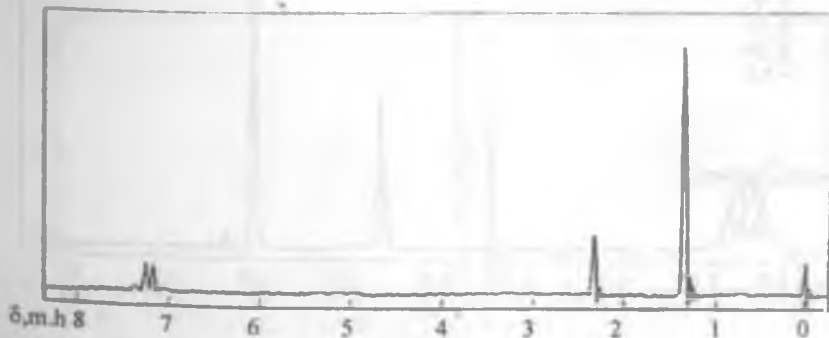
72. Rasmda keltirilgan spektrli $C_8H_{11}NO$ birikmaning strukturali formulasini yozing.



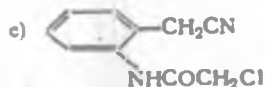
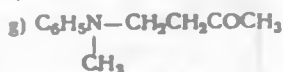
73. $C_{10}H_{13}ON$ birikma tuzilishini uning PMR-spektri bo'yicha faraz qiling va tushuntiring.



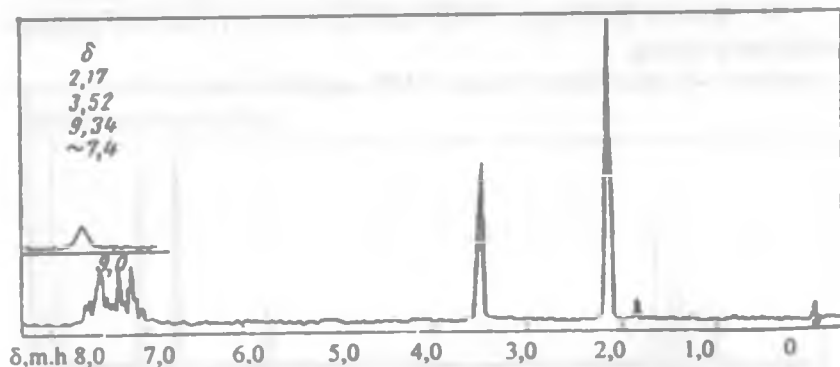
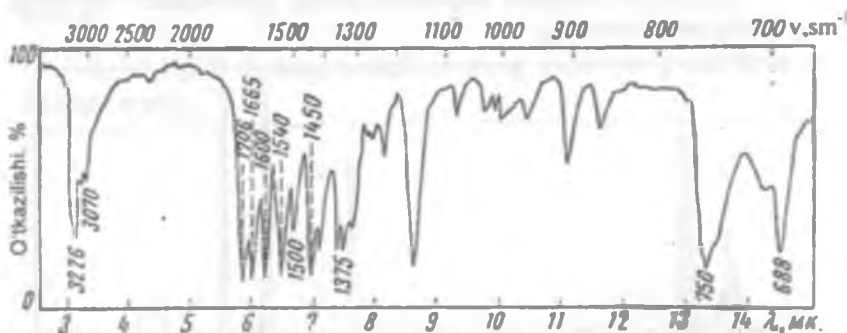
74. Rasmda keltirilgan PMR-spektri orqali $C_{11}H_{16}$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



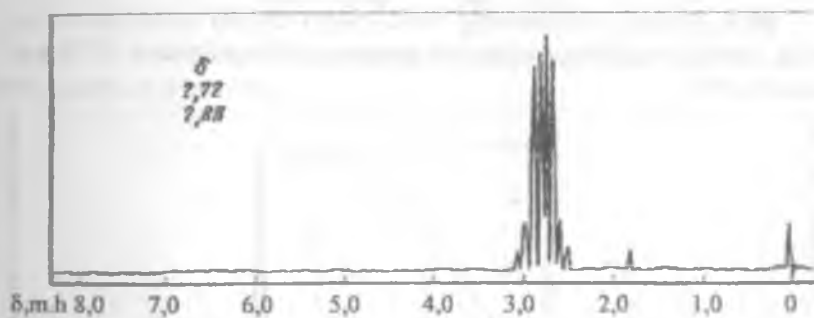
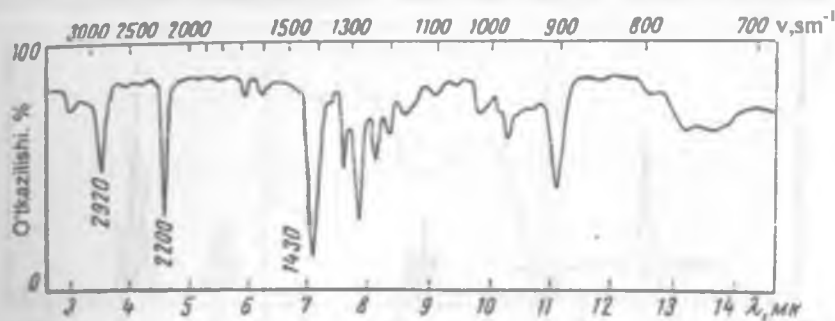
75. Ushbu birikmalar uchun PMRning qanday spektrini kutsa bo'ladi?



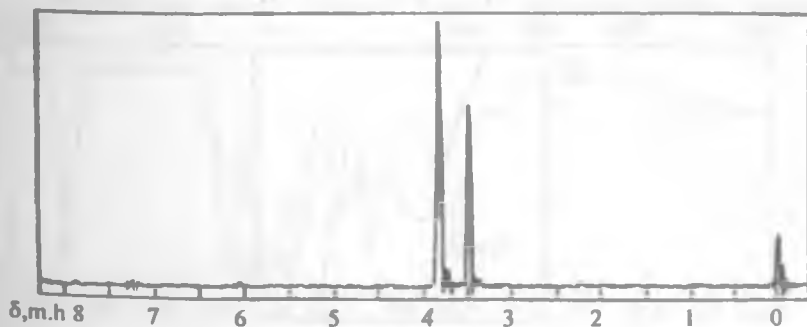
76. Quyidagi $\text{S}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$ birikmani IQ- va PMR-spektrlardagi strukturalarini solishtiring.



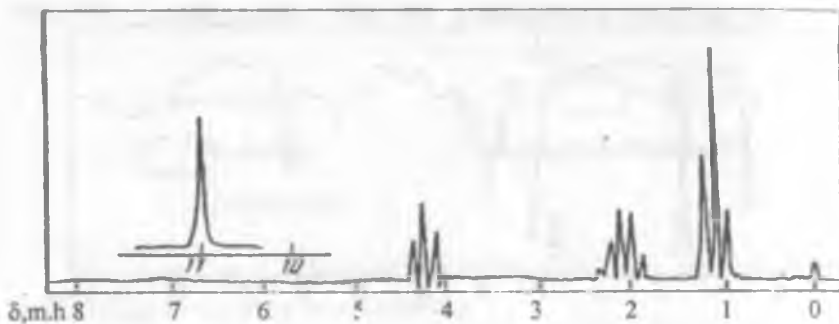
77. $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ tuzilishdagi birikmani IQ- va PMR-spektrlarini solishtiring.



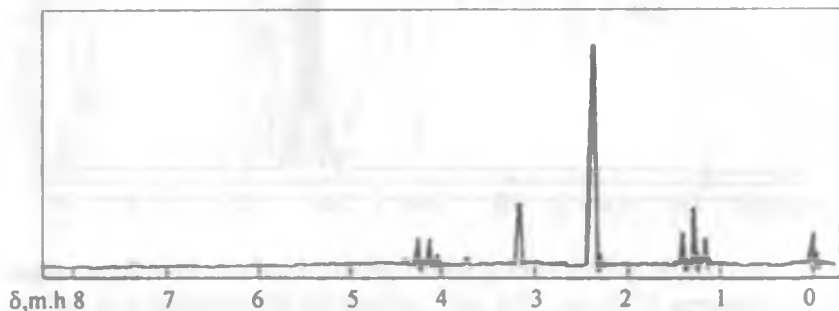
78. $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$ birikmaning PMR-spektri rasmlarda keltirilgan. Agar ushbu birikma 1740 va 2240 cm^{-1} sohalarda IQ-spektriga ega bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.



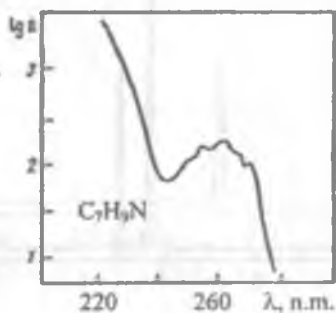
79. Rasmda $C_4H_7BrO_2$ birikmaning PMR-spektri keltirilgan. Agar IQ-spektrida bu birikma $3100 - 2800\text{ cm}^{-1}$ da keng yutilish sohasiga ega bo'lsa va 1720 cm^{-1} da jadal mavjlansa, uning tuzilishini aniqlang.



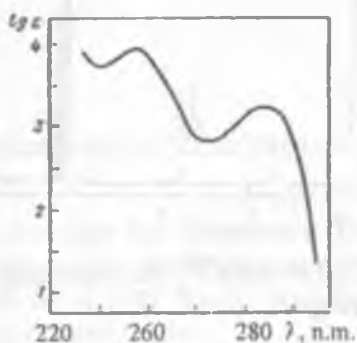
80. $C_6H_{13}NO_2$ birikmaning PMR spektri rasmda keltirilgan bo'lsa, uning qanday tuzilishga egaligini aniqlang. IQ-spektrning 1735 cm^{-1} sohasida-chi?



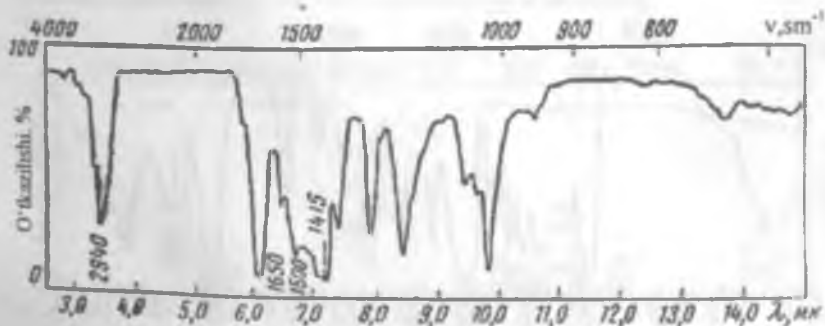
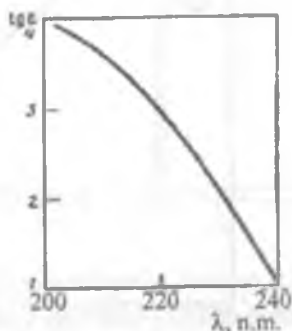
81. IQ-spektrida 3480 va 3390 cm^{-1} sohalariga ega bo'lgan C_7H_9N birikma tuzilishini aniqlang. Uning UB-spektri rasmda tasvirlangan.

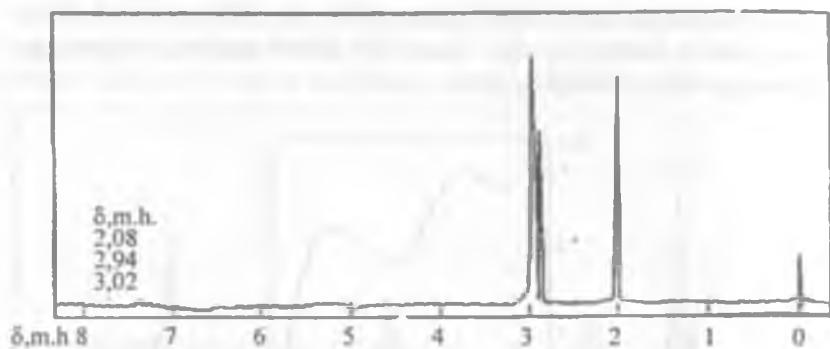


82. IQ-spektrida C_7H_9N birikma 3500 va 3300 sm^{-1} zonalarida keskin yutilish sohalariga ega. Uning UB-spektri rasmda tasvirlangan. Birikma qanday tuzilishga ega?

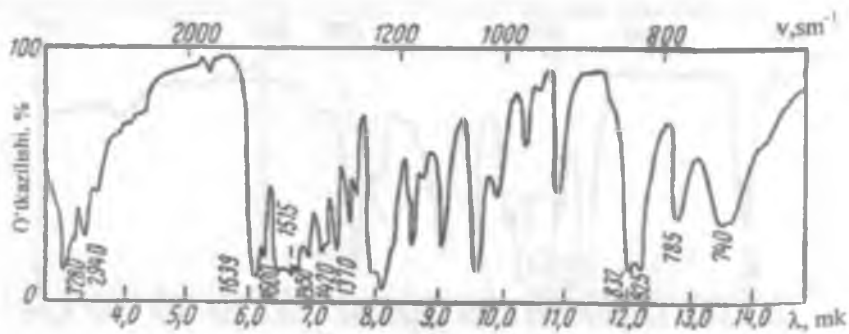
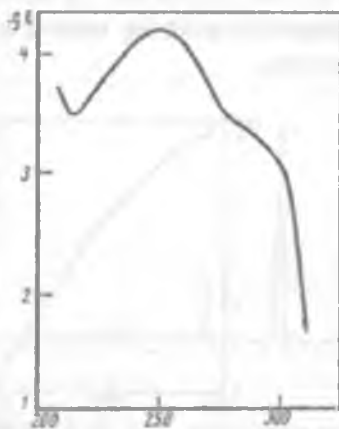


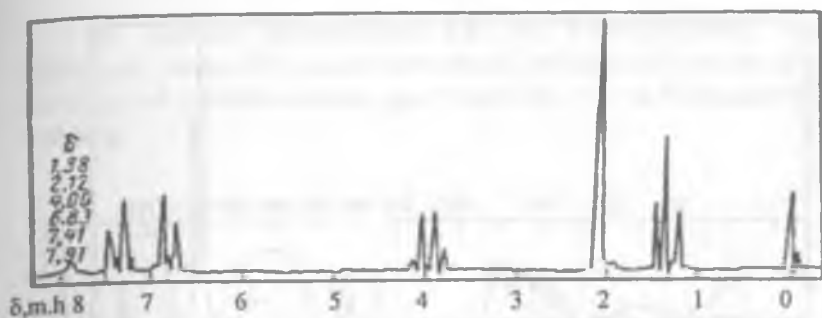
83. N, N – dimetilasetamidning rasmda keltirilgan UB-, IQ- va PMR-spektrlarini izohlang.



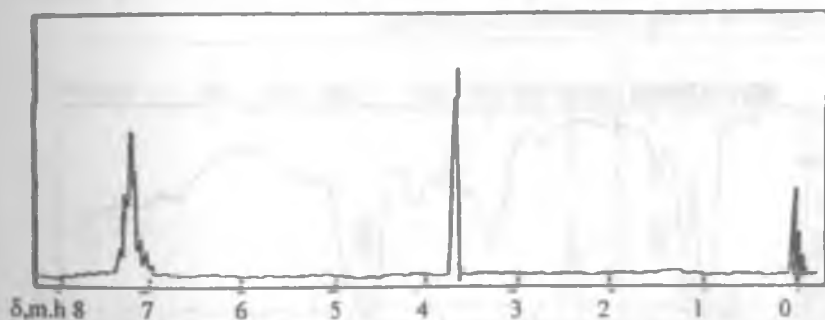


84. $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ fenasetinning UB-, IQ- va PMR-spektrlariga izoh bering.

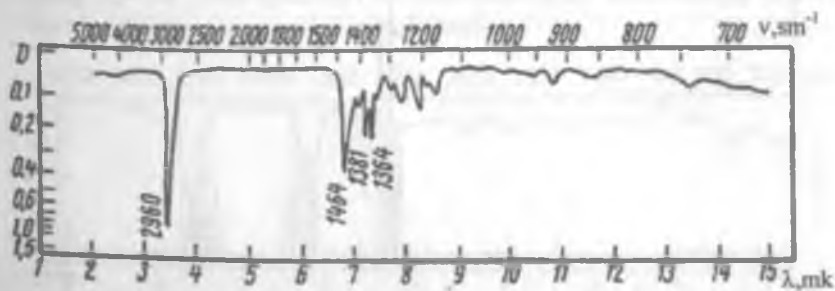


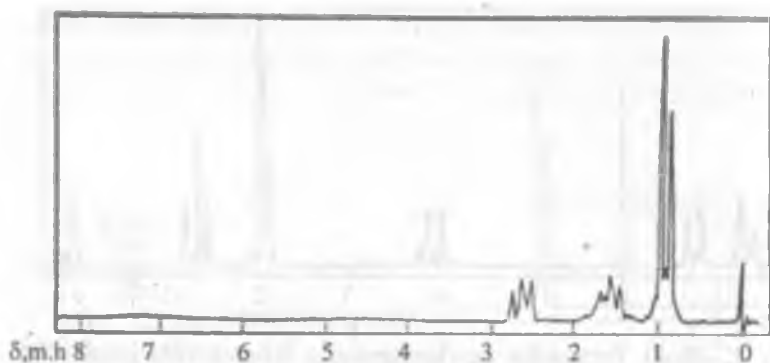


85. $C_{15}H_{14}O$ formulaga ega birikmaning IQ-spektrida jadal soha 1710 cm^{-1} da kuzatiladi, UB- spektridagi yutilish esa benzol halqali xarakterga ega. Agar uning PMR spektri rasmdagidek bo'lsa, birikma qanday tuzilishga ega ekanligi topilsin.

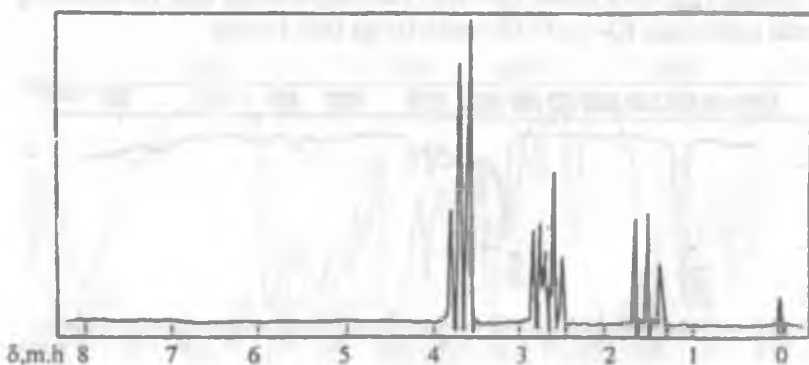
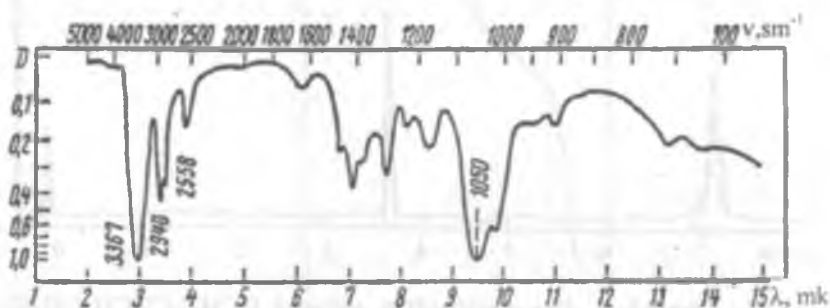


86. Etanoldagi diizoamildisulfid eritmasi $[(CH_3)_2CHCH_2CH_2S]_2$ UB zonada $\lambda_{maks}=248\text{ nm}$ va $lg\epsilon=2,55$ yutilish sohasiga ega. Birikmaning rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlariga izoh bering.

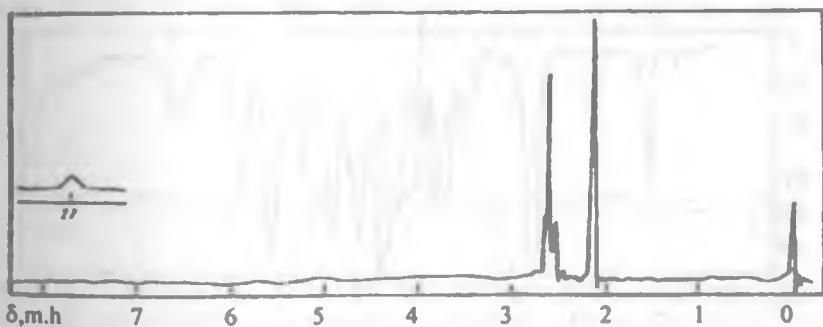
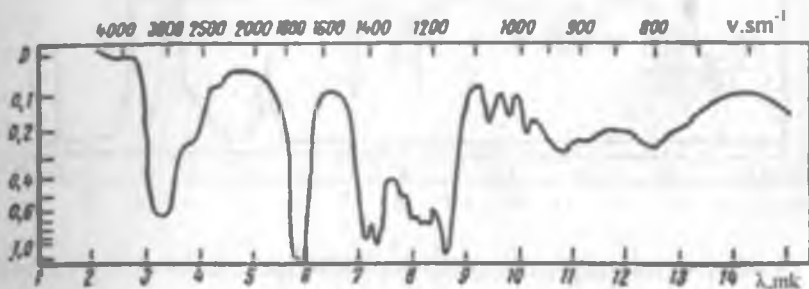




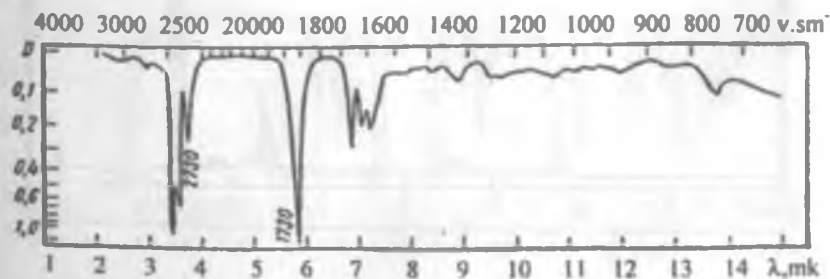
87. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ birikmaning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Uning etanoldagi eritmasi UB- spektrida 232 nm da $\epsilon=136$ jadallik bilan faqatgina egilish kuzatiladi. Shu birikmaning spektral xossalari va uning tuzilishini taqqoslang.

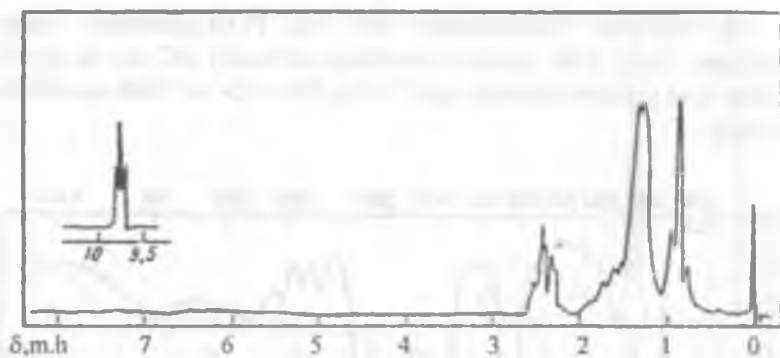


88. Levulin kislotasining IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Uning UB- spektri (etanoldagi eritmasi) 262 nm da $lg\varepsilon=1,5$ jadalligi past yutilish sohasiga ega. Uning UB-, IQ- va PMR-spektrlarini izohlang.

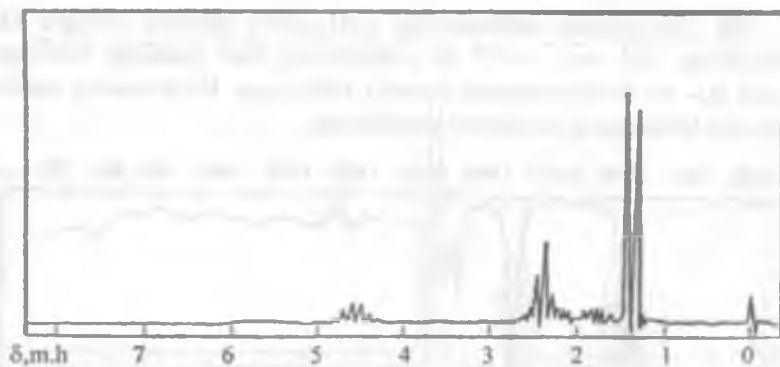
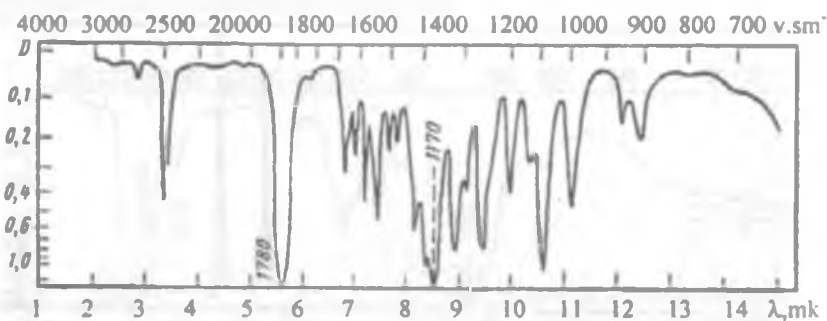


89. Siklogeksan eritmasidagi $C_6H_{13}CHO$ geptanli aldegid UB-spektrining 292 nm, $\varepsilon=23$ da yutilishning kam jadalligi kuzatiladi. Uning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Birikmaning spektral xossalari bilan uning tuzilishini solishtiring.

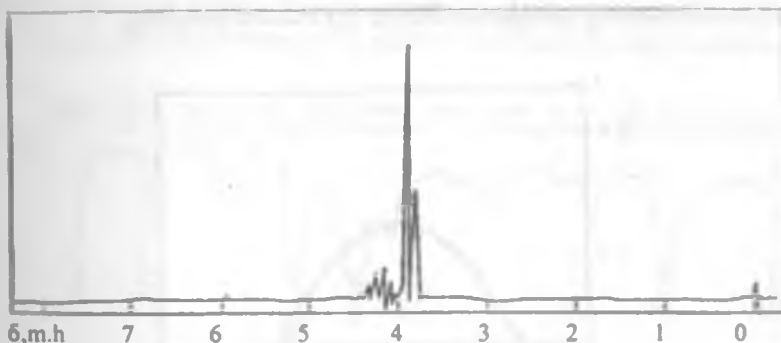
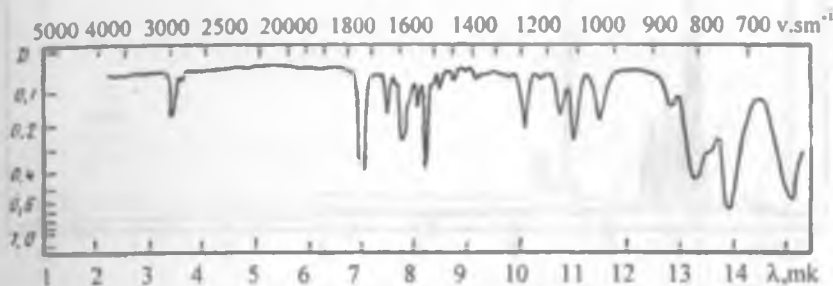




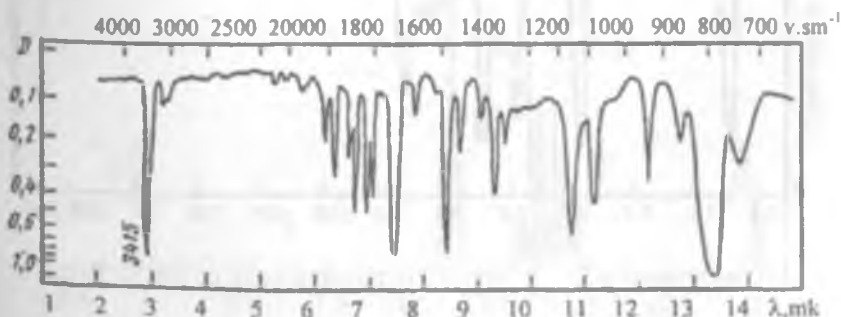
90. γ – valerolaktonning IQ- va PMR-spektrlarini uning tuzilishi bilan solishtiring.

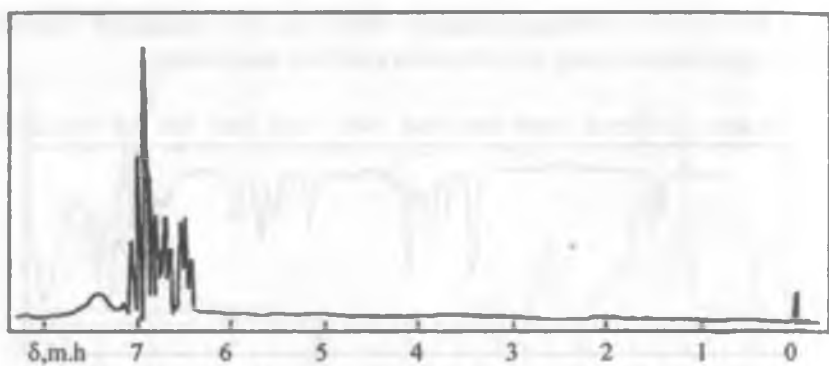


91. 1,2,3 – trixlorpropaning PMR- va IQ- spektrlari rasmda keltirilgan. Birikmaning tuzilishi bilan spektrini taqqoslang.

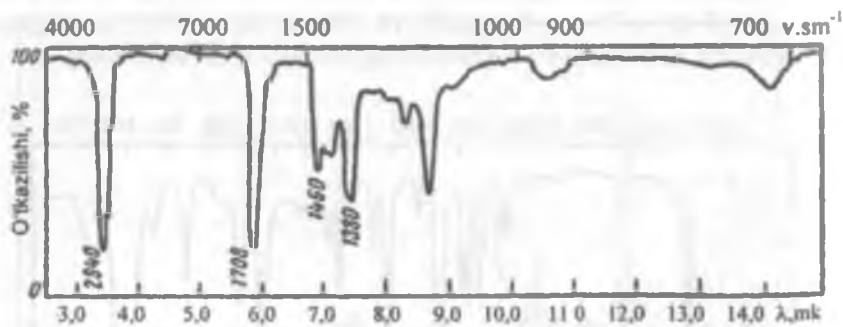
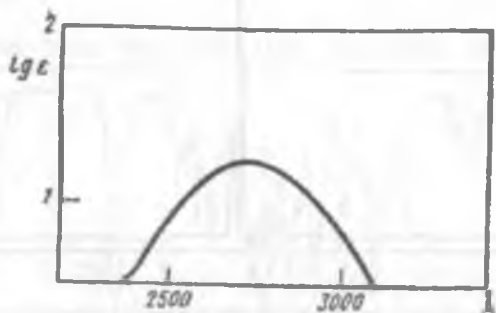


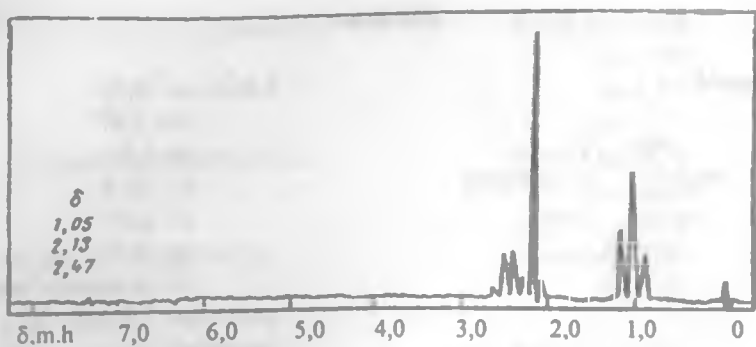
92. 4 – xlorindol rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlariga ega. UB- spektrida yutilishning maksimum sohalari 218 nm ($lg\varepsilon=4.61$), 272 nm ($lg\varepsilon=3.88$), 278 nm ($lg\varepsilon=3.89$) va 288 nm ($lg\varepsilon=3.77$) joylashgan. Spektral ma'lumotlarni 4 – xlorindolning tuzilishi bilan taqqoslang.



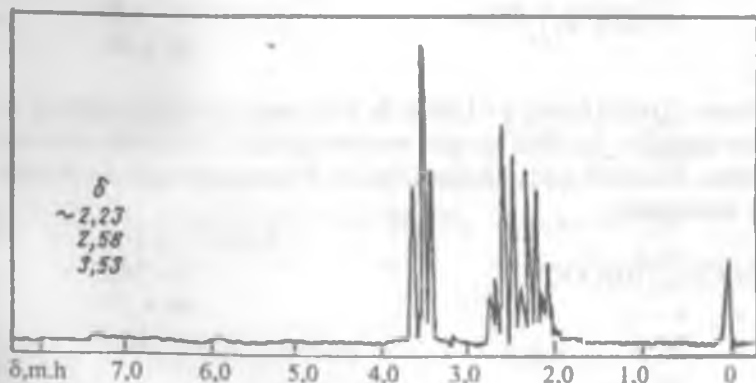
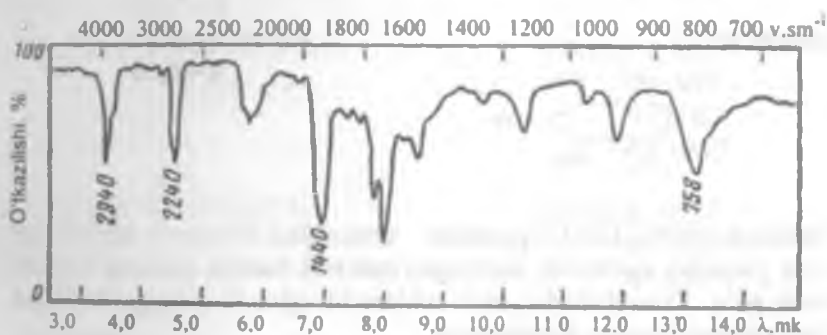


93. Rasmda keltirilgan spektri orqali (izooktan eritmasidagi) C_4H_8O birikmaning qanday tuzilishga ega ekanini aniqlang.



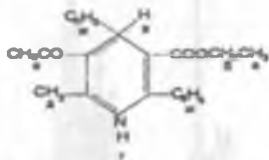


94. $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrN}$ organik birikma rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlariga ega ekani ma'lum bo'lsa va UB mintaqasida yutilish maksimumlari kuzatilmasa, uning qanday tuzilishga egaligi aniqlansin.



Javoblar

51-javob:



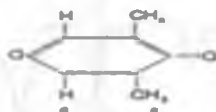
δ m.h.: a – 0,83
 b – 3,87
 d – 5,13
 e – 6,15
 f – 2,37
 g – 2,17
 h – aromatik halqa
 protonlari 7,3 m.h. da
 kuzatiladi.

52-javob: $C_6H_5CH_2CH_2NH SOCH_3$

d b d e a

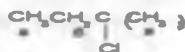
δ m.h.: a – 1,90
 b – 2,80
 d – 3,38
 e – 6,50
 f – 7,25

53-javob:



δ m.h.: a – 2,23
 b – 6,03

54-javob: SNSI, CH_2Cl guruhlari protonglari kimyoviy siljishi 3,0 m.h. yuqorida kuzatiladi, keltirilgan spektrda bunday guruhga tegishli soha yo'q. Kuzatilishicha, xlor uchlamchi uglerod atomiga birikkan, birikmani strukturasi quyidagicha:



δ m.h.: a – 1,08
 b – 1,80
 d – 1,58

55-javob: Triplet holati $\delta = 1,08$ m.h. faqat metil guruhiga tegishli; bu triplet signalini yoyilishi qo'shni metilen guruhi ta'siri bilan izohlash mumkin. Shunday qilib, kislota CH_3CH_2 fragmentga ega va u α -brom moy kislotasidir.

$CH_3CH_2CHBrCOOH$

a b d

δ m.h.: a – 1,08
 b – 2,07
 d – 4,23
 e – 10,97

56-javob: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$
 a b d e

δ m.h.: a – 1,08
 b – 1,79
 d – 4,11
 e – 1,71

57-javob: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 a b a

δ m.h.: a – 3,70
 b – 2,20

58-javob: $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$
 a b a

δ m.h.: a – 3,95
 b – 5,77

59-javob: CH_3CHBr_2
 a b

δ m.h.: a – 2,47
 b – 5,86

60-javob: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$
 a b

δ m.h.: a – 3,47
 b – 4,20

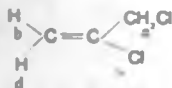
61-javob: $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$
 a b d

δ m.h.: a – 1,73
 b – 4,47
 d – 11,22
 e – 10,97

62-javob: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$
 a b d

δ m.h.: a – 1,27
 b – 2,53
 d – 2,10

63-javob:



δ m.h.: a – 4,15
 b – 5,42
 d – 5,59

64-javob: $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCH}_3$
 a b

δ m.h.: a – 1,45
 b – 1,97

65-javob: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
 a b d b a

δ m.h.: a – 1,28
 b – 4,20
 d – 3,38

66-javob: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$
 a b d a

δ m.h.: a – 1,27
 b – 3,66

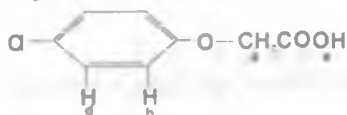
67-javob:



d- 4,13
e- 10,95

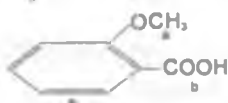
δ m.h.: a - 2,95
b - 4,63
d- 6,55
e - 8,10

68-javob:



δ m.h.: a - 4,67
b - 6,88
d- 7,27
e - 8,86

69-javob:



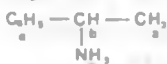
δ m.h.: a - 4,08
b - 11,0
d- 7,8

70-javob:



δ m.h.: a - 1,38
b - 4,75
d- 3,20
e - 6,8 - 7,4

71-javob:



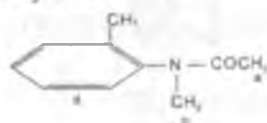
δ m.h.: a - 1,38
b - 4,10
d- 1,58
e - 7,30

72-javob: $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$

e d b a

δ m.h.: a - 1,35
b - 3,93
d- 6,3 - 6,7
e - 3,30

73-javob:



δ m.h.: a - 1,78
b - 3,20
d- 2,25
e - 7,3

74-javob:



δ m.h.: a – 1,32
 b – 2,33
 d – 7,12 – 7,28

75-javob: a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}$

a b d

δ m.h.: a – 1,1 – 1,3
 (triplet)
 b – 2,3 – 3,6
 (kvartet)
 d – 5,3 (singlet)

b) $\text{CH}_3\text{COOSN}_2\text{CH}_3$

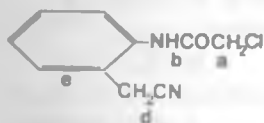
d b a

δ m.h.: a – 1,1 – 1,3
 (triplet)
 b – 3,9 – 4,3
 (kvartet)
 d – 1,9 – 2,2

d) $(\text{CH}_2)_2\text{SNSN}_2\text{Br}$

a b d

g)



(singlet)

δ m.h.: a – 1,1 – 1,3
 (dublet)

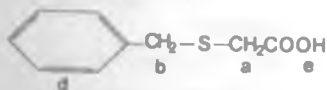
b – 1,7 – 1,8

(multiplet)

d – 3,2 – 3,6

(dublet)

f)



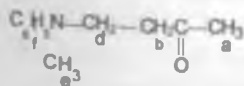
δ m.h.: a – 4,3 (singlet)

b –

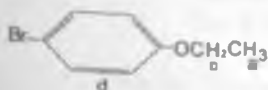
d – 3,7 (singlet)

e – 7

g)



i)



δ m.h.: a – 3,4 (singlet)

b – 3,7 (singlet)

d – 7

e – 10 – 11

z)



a b d e f

δ m.h.: a – 1,9 – 2,2
(singlet)

b – 2,0 – 2,4
(triplet)

d – 3,3 – 3,4
(triplet)

e – 2,8 – 3,1
(singlet)

f – 7

δ m.h.: a – 1,1 – 1,3
(triplet)

b – 3,9 – 4,3
(kvartet)

d – 7

δ m.h.: a – 0,8 – 1,4
(triplet)

b – 1,7 – 2,0
(multiplet)

d – 4,1 (triplet)
e – 3,9 – 4,3

(kvartet)
f – 1,1 – 1,3

(triplet)

76-javob: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{SOCH}_2\text{SOCH}_3$

e d b a

IQ: 3226 sm^{-1} – ν_{NH}

1706 sm^{-1} – ν_{CO} ketona

1665 sm^{-1} – polosa

«Amid I»

1540 sm^{-1} – polosa

«Amid II»

1375 sm^{-1} – δ_{CH_3}

1600 sm^{-1} aromatik halqa

1500 sm^{-1}

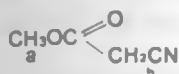
1450 sm^{-1}

750 sm^{-1} mono

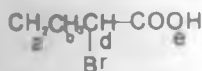
almashingan benzol

688 sm^{-1} halqasi

77-javob:



79-javob:



80-javob:



PMR (δ m.h): a - 2,17
(singlet)

b - 3,52
(singlet)

d - 9,34
(singlet)

e - 7,4
(multiplet)

IQ: 2920 cm^{-1} - ν_{SH}

2200 cm^{-1} - $\nu_{\text{S}=\text{N}}$

1430 cm^{-1} - δ_{CH_2}

PMR(δ m.h): 2,72 - CH_2
- S (triplet)

2,88 - CH_2 -

CN (triplet)

IQ: 1740 cm^{-1} - ν_{CO}

2240 cm^{-1} - $\nu_{\text{C}=\text{N}}$

PMR(δ m.h): a - 3,85
b - 3,50

IQ: 3100 - 2800 cm^{-1} - ν

ON

1720 cm^{-1} - $\nu_{\text{S}=\text{O}}$

PMR(δ m.h): a - 1,08
(triplet)

b - 2,07

(multiplet)

d - 4,23

(triplet)

e - 10,97

(singlet)

IQ: 1735 cm^{-1} - $\nu_{\text{S}=\text{O}}$

PMR(δ m.h): a - 1,30
(triplet)

b - 4,21

(kvadruplet)

d - 3,20

(singlet)

e - 2,38

(singlet)

88-javob: $\text{SN}_3\text{SN}_2\text{SN}_2\text{SN}_2\text{SN}_2\text{SN}_2\text{SNO}$
 a b v g d e j

IQ: $1730\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{S-N ald}}$
 $2730\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{CN ald}}$
 $2960\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{SN}}$
 $2940\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{SN2}}$
 $1370\text{cm}^{-1} - \delta_{\text{SN3}}$

($\epsilon = 23,2$) da UB da yutilish sohasi past jadallikda bu $\pi \rightarrow \pi^*$ ni o'tishidan yoki aldegid guruhini yutilishi bog'liqdir.

PMR(δ m.h): a-0,89(triplet)

b-1,1-2,0

v-1,1-2,0

g-1,1-2,0

d-1,1-2,0

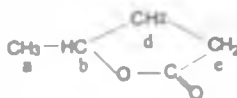
«b», «d», «e», «f» larning spin-spin protonlarni konstantalarini bir xilda ta'sirlashuvi natijasida murakkab tuzilishli spektrlarini hosil qiladi.

e-2,42 (multiplet)

SN_2 guruh protonlari qo'shni metilen guruhi va aldegid protonlariga ajraladi yoki parchalanadi.

j-9,75 (triplet)

89-javob:



IQ: $1780\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{S=O}}$

1170cm^{-1} S-O-S guruhi

UB bog'langan sistemalarda mavjudmasligini ko'rsatadi.

PMR(δ m.h): a-1,35 (dublet)

b-4,58 (multiplet)

v-1,7-2,4 (multiplet)

g-1,7-2,4 (multiplet)

90-javob:

IQ spektri yutilish sohasi $750-650\text{cm}^{-1}$ da C-Cl ni tebranishiga tegishli bo'lishi mumkin. Spektrlarning qolgan qismi CH alifatik bog'ni valent hamda deformatsion tebranishiga to'g'ri keladi.

UBda 250 nm da alifatik birikmalarini yutilish sohasi kam jadalligini namoyon qiladi.

PMR da dublet va kvintet $\frac{\delta_2 - \delta_1}{1}$ qiymatda namoyon bo'ladi.

91-javob:

Aromatik sistemalarni mavjudligi IQ spektrda S-N sohada valent tebranishi 1667 va 1429 sm^{-1} da aromatik halqaning skeletli tebranishi va jadalligi esa 1000 va 715 sm^{-1} sohada yutilishi kuzatiladi. 750 sm^{-1} da yutilishi C-C bog' ishtirokida qabul qilinadi. 3413 sm^{-1} da yutilishi $\nu_{\text{N-H}}$ ga bog'liq.

UBda yutilish sohasi yuqori jadallik kondensirlangan aromatik birikmalarda namoyon bo'ladi.

PMR da imino guruhi protonlari $\delta = 7,4$ m. h da namoyon bo'ladi. 6,4-7,1 da murakkab multiplet benzol va pirrol halqasi protonlariga to'g'ri keladi. Keltirilgan spektrga qarab *SZ* holatini aniqlab bo'lmaydi.

92-javob:

IQ spektrda 1669 smda jadallik yutilish sohasini namoyon qiladi va kuchli yutilish sohasi 3448 va 3077 sm^{-1} da amid guruhlanishidan dalolat beradi. Amid II sohani yo'q'ligidan ikkilamchi amiddan dalolat beradi (yoki laktamdan).

800-700 sm² dagi uzun to'liqli keng soha shuningdek N-N guruhini borligidan dalolat beradi. NH ni yassi bo'lmagan deformatsion tebranishi.

N-N guruhi PMR spektrlarida $\delta = 8,2$ m.h da tasdiqlanadi. PMR spektrlarida $\delta = 8,2$ m.h CH_2 guruhi protonlariga tegishli $\delta = 2,3$ m.h esa azot atomiga tegishli, CH_2 guruhi S = O da $\delta = 1,7$ m.h da qolgan metilen guruhlariga tegishli.

93-javob:



IQ: $2940\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{SN}}$
 $1708\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$
 $1460\text{cm}^{-1} \delta_{\text{SN}}$
 $1380\text{cm}^{-1} \delta_{\text{SN}}$

PMR(δ m.h): a-1.05 (triplet)
b-2.47 (kvadruplet)
d-2.13 (singlet)

94-javob:

$$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$$
$$\begin{aligned} \text{IQ: } & 2941 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{SN}} \\ & 2240 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C} \equiv \text{N}} \\ & 1440 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CH}_2} \end{aligned}$$

PMR(δ m.h): a—
3,53(triplet) b—2,23
d—2,58

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. В.П. Васильев. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. т. 2. – М. «Высшая школа», 1989.
2. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа 5-е изд. – М.: «Химия», 1974.
3. Л.А. Казицына., Н. Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. – М. «Высшая школа», 1971.
4. М. Миркомилова. Аналитик кимё. – Тошкент: «Ўзбекистон», 2003.
5. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. – М.: «Химия», 1977.
6. Терентев Л. И. Масс-спектрокопия в органической химии. – М.: Наука, 1984.
7. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. – М.: «Высшая школа», 1983.
8. Р. Драго. Физические методы в химии. т. 2. Пер. с англ. /Под. ред. О.А. Реугова. – М.: «Мир», 1981.
9. М.Т.Фуломова., Ш.Қ. Норов., Н.Т. Туробов. Аналитик кимё. «Ворис-наширёт» 2009. 319 . б.
10. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул ИЛ. – М., 1963.
11. Кусаков М.М., Шиманко Н.А., Шишкина М.В. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
12. О.Я. Нейланд. Органическая химия. – М.: «Высшая школа», 1990.
13. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: «Мир», 1965.
14. Грибов Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1965.
15. Бранд Дж., Эглинтон Г. Приминение спектроскопии в органической химии. – М.: «Мир», 1967.
16. Ионин Б.И., Ершов Б. А. ЯМР спектроскопия в органической химии. «Химия», Л., 1967.
17. О. Файзуллаев., Аналитик кимё. Тошкент. «Янги аср авлоди». 2006.

18. Mavlonov B.A., Jumayev Q.K., G'aybullayev S.A., Xamidov B.N. «Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» Toshkent-«ILM ZIYO», 2010. 232 b.

19. S.M. Turobjonov, D.X. Mirxamitova, V. N. Jo'rayev, S.E. Nurmonov, O. E. Ziyadullayev. Neft-gaz kimyosi- fizikasi. Toshkent «TAFAKKUR BO'STONI» 2014.

20. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. Нефт ва газ кимёси (дарслик). Тошкент «Мухаррир» нашриёти -2014. 588 б.

MUNDARIJA

Kirish	5
NEFT VA GAZNI FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL USULLARINING UMUMIY TAVSIFI	
Neft va gaz mahsulotlarini tuzilishini tadqiq qilishda fizik-kimyoviy tahlil usullardan foydalanishning asosiy tushunchalari	7
I bob. ELEKTROKIMYOVIY TAHLIL USULLARI	
1.1-§. Tahlilning konduktometrik usuli.....	13
1.2-§. Elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir qiluvchi omillar.....	15
1.3-§. Yuqori chastotali titrlash.....	19
1.4-§. Tahlilning kulonometriya usuli.....	20
1.5-§. Potensiostatik kulonometriya.....	25
1.6-§. Polyarografiya usuli.....	39
1.7-§. Bevosita polyarografiya.....	48
1.8-§. Miqdoriy polyarografik tahlil.....	49
1.9-§. Tahlilning potensiomertik usuli.....	56
II bob. TAHLILNING OPTIK USULLARI	
2.1-§. Yorug'likning yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini ifodalash usullari.....	69
2.2-§. Optik tahlil usullari. Fotokolorimetrik tahlil usullari. Beger- Lambert- Ber qonuni	72
III bob. TAHLILNING SPEKTROSKOPIYA USULLARI	
3.1-§. Ultrabinafsha spektroskopiya (UB). Neft mahsulotlaridan olingan ko'p atomli molekulalar spektrlari	82
3.2-§. Infraqizil (IQ)-spektroskopiya tahlil usuli	91
3.3-§. Infraqizil spektroskopiya usulida neft va gazdan olingan organik moddalarning tuzilishini o'rganish	96
IV bob. YADRO MAGNIT REZONANSI	
4.1-§. Yadro magnit rezonansi (YaMR) usulining nazariy asoslari	101
4.2-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida signallarning o'mi va kimyoviy siljish	107

4.3-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallar soni	115
4.4-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallar jadalligi	117
4.5-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YaMR) signallarning ajralib ketishi	118

V bob. TAHLILNING SPEKTROMETRIYA USULI

5.1-§. Mass-spektrometriya tahlil usuli	127
5.2-§. Mass-spektrometriyada ion va fotonlarning paydo bo'lish jarayoni. Parchalanish turlari va ularga ta'sir qiluvchi omillar	136
5.3-§. Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarni tuzilishini o'rganishda mass-spektrometriyani qo'llash...	139

VI bob. XROMATOGRAFIK TAHLIL USULLARI

6.1-§. Xromatografik tahlil usulining nazariy asoslari	151
6.2-§. Xromatografiyada adsorbentlar va ularni qo'llash usullari.....	158
6.3-§. Xromatografiyada ishlatiladigan kolonka va detektorlar	163
6.4-§. Xromatografiyada sifat tahlili.....	169
6.5-§. Xromatografiyada miqdor jihatdan tahlil qilish.....	173
6.6-§. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli	177
6.7-§. Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli (YuQX) .	182
6.8-§. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiya usuli	189
6.9-§. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi	191
6.10-§. Gaz xromatografiya tahlil usuli. Amalda ishlatilishi va afzalliklari.....	195
6.11-§. Gel xromatografiyasi	201
6.12-§. Ion almashinish xromatografiyasi	204
Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarni fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar yechish.....	214
Guruh chastotalarining tavsifiy jamlangan jadvali	233
Turli guruh atomlarning yutilish chastotalarini tavsifiy jadvallari	256
Neft va gaz mahsulotlari fizik-kimyoviy tahliliga doir keltirilgan masalalar javoblari.....	276
Foydalanilgan adabiyotlar	318

S.F.FOZILOV

NEFT MAHSULOTLARINI TEXNIK TADQIQ QILISH

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2015

Muharrir:	M.Hayitova
Tex. muharrir:	M.Xolmuhamedov
Musavvir:	D.Azizov
Musahhih:	F.Ismoilova
Kompyuterda sahifalovchi:	Sh.Mirqosimova

**Nashr.lits. AI №149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 10.12.2015.
Bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$. «Timez Uz» garniturası. Ofset bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 19,75. Nashriyot bosma tabog'i 20,0.
Tiraji 500. Buyurtma № 187.**

**«Fan va texnologiyalar Markazining
bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.**

