

NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINING FIZIK-KIMYOVIY TAHLILI



622.02
N-50

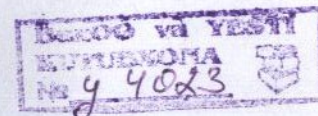
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI

S.F. FOZILOV, B.A. MAVLONOV, B.N. HAMIDOV
S.A. G'AYBULLAYEV, Q.K. JUMAYEV

NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINING FIZIK-KIMYOVIIY TAHLILI

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim
vazirligi darslik sifatida tavsiya etgan*

TOSHKENT — «ILM ZIYO» — 2010



Ushbu darslik neft va gaz mahsulotlarini qayta ishlash natijasida olinadigan organik moddalar tuzilishini o'rganishda fizik-kimyoviy tahlil qilish usullari eng zamonaviy asboblarning yordamida tekshirilib, ularning tarkibi va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon beradi. Darslikda fotokolorimetrik, ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YMR), 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.

Tagrizchilar: **A.M. Nasimov** — Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasining mudiri, texnika fanlari doktori, professor;
H.B. Do'stov — Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoat texnologiyasi instituti «Neft va gaz ishi» kafedrasining mudiri, kimyo fanlari doktori, professor;
B.F. Muhiddinov — Navoiy texnika-iqtisodiyot kasb-hunar kolleji direktori, kimyo fanlari doktori, professor;
R.A. Shoymardonov — Buxoro davlat universiteti «Organik va fizikolloid kimyo» kafedrasining professori;
A.T. Berdiyev — Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasining dotsenti, kimyo fanlari nomzodi.

SO'ZBOSHI

Fizik va fizik-kimyoviy tahlil usullarini o'rganish hozirgi kunda ko'pchilik texnika oliy o'quv yurtlarining, ayniqsa, neft va gazni qayta ishlash yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan injener-texnolog tayyorlaydigan ixtisosliklarning o'quv dasturlaridan mustahkam o'rin olgan. Tahlilning fizik va fizik-kimyoviy usullari bir-birini to'ldiradi.

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

— fizik-kimyoviy usullar qo'llanilganda tahlilni juda qisqa vaqtda va kam miqdordagi moddalar bilan bajarish mumkin;

— fizik-kimyoviy usullar yordamida kimyoviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olish mumkin.

Fizik-kimyoviy usulning bu afzalliklari kimyoviy usulni butunlay inkor etmaydi. Aksincha, bu usullardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olinadi.

Tahlilning fizik-kimyoviy usullari moddalarning kimyoviy reaksiyalari jarayonida fizikaviy xossalarni o'rganishga asoslangan. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining bir necha xili mavjud. Ulardan neft va gaz sanoatida neft va gaz mahsulotlarining xossalarni o'rganishda, shuningdek, ilmiy tekshirish laboratoriyalari ishlarida keng foydalaniladi. Buv usullar orasida tajribada katta ahamiyatga ega bo'lgani quyidagilardir:

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

Yuqorida ko'rsatilgan uchta guruh orasida tahlil usullari sonining ko'pligi jihatidan va tajribada 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;
- luminessensiya va boshqa usullar.

Bu usullar moddaning elektrmagnit nurlar ta'sirida hosil bo'ladigan har xil effektlarni o'lchashga asoslangan.

Elektrkimyoviy tahlil usullari guruhi elektr o'tkazuvchanlik, potentsiallar va boshqa xossalarni o'lchashga asoslangan bo'lib, potentsiometriya, konduktometriya, voltamperometriya va boshqa usullardan iborat.

Xromatografik tahlilga, gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyasi, yupqa qatlamli, ion almashinish va boshqa xromatografik usullar kiradi.

Neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi organik moddalarni tahlil qilish fizik-kimyoviy tahlil usullariga asoslangan. Fizik-kimyoviy tahlil usullari muhim afzalliklarga (yuqori sezgirlikka, natijalarning tez olinishiga) va qator ko'rsatkichlari bo'yicha klassik usullardan ustunlikka egadir. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining yuqori sezgirligi, natijalarning tez olinishi, universalligi, avtomatlashtirish mumkinligi, 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, kimyo fanining yangi sohasi — kosmik tahliliy kimyoning asosini tashkil etadi.

Ma'lumki, darslikda asosiy e'tibor fizik-kimyoviy tahlil usullari nazariyasiga qaratilgan. Nazariya esa fizika va kimyoning asosiy qonunlariga tayanadi. Shu bilan birga, kitobda fizik-kimyoviy tahlil usullarining amalda qo'llanilishi masalalari, ularning ahamiyati, imkoniyatlari haqida fikr yuritilgan.

Darslik besh bobdan tarkib topgan bo'lib, birinchi bobda neft va gaz mahsulotlarini fizik-kimyoviy tahlil usullari nazariyasi bayon qilingan. Ikkinchi bobda tahlilning optik usullari — neft va gazlar tarkibini fotokolorimetrik, fotometrik tekshirishga asoslangan usullar berilgan. Uchinchi bobda tahlilning spektroskopiya usullari ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YMR) ko'rib chiqiladi. To'rtinchi bobda tahlilning mass-spektrometriya usuli, beshinchi bobda esa xromatografiya usuli bayon etilgan.

Har qaysi bobning oxirida materialni yanada chuqurroq o'zlashtirishga mo'ljallangan nazorat savollari berilgan. Kitob oxirida talabalarni nazariy olgan bilimlarini mustahkamlash maqsadida masalalar to'plami hamda ularning javoblari keltirilgan.

Ushbu darslik qo'lyozmasini ko'rib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan O'zFA akademigi M.Asqarovga, prof. O.M. Yoriyevga, prof. I.I. Ismoilovga, Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasi mudiri, texnika fanlari doktori, professor A.M. Nasimovga va Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoat texnologiyasi instituti «Neft va gaz ishi» kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori, professor H.B. Do'stovga, shuningdek, Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasi dotsenti, kimyo fanlari nomzodi A.T. Berdiyevga minnatdorchiligimizni bildiramiz.

Mualliflar

Ushbu darslik neft va gaz mahsulotlarini qayta ishlash natijasida olinadigan organik moddalar tuzilishini o'rganishda fizik-kimyoviy tahlil qilish usullari eng zamonaviy asboblardan yordamida tekshirilib, ularning tarkibi va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon beradi. Darslikda fotokolorimetrik, ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YMR), 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.

Taqrizchilar: **A.M. Nasimov** — Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrası mudiri, texnika fanlari doktori, professor;
H.B. Do'stov — Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoat texnologiyasi instituti «Neft va gaz ishi» kafedrası mudiri, kimyo fanlari doktori, professor;
B.F. Muhiddinov — Navoiy texnika-iqtisodiyot kasb-hunar kolleji direktori, kimyo fanlari doktori, professor;
R.A. Shoymardonov — Buxoro davlat universiteti «Organik va fizkolloid kimyo» kafedrası professori;
A.T. Berdiyev — Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi.

SO'ZBOSHI

Fizik va fizik-kimyoviy tahlil usullarini o'rganish hozirgi kunda ko'pchilik texnika oliy o'quv yurtlarining, ayniqsa, neft va gazni qayta ishlash yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan injener-texnolog tayyorlaydigan ixtisosliklarning o'quv dasturlaridan mustahkam o'rin olgan. Tahlilning fizik va fizik-kimyoviy usullari bir-birini to'ldiradi.

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

— fizik-kimyoviy usullar qo'llanilganda tahlilni juda qisqa vaqtda va kam miqdordagi moddalar bilan bajarish mumkin;

— fizik-kimyoviy usullar yordamida kimyoviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olish mumkin.

Fizik-kimyoviy usulning bu afzalliklari kimyoviy usulni butunlay inkor etmaydi. Aksincha, bu usullardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olinadi.

Tahlilning fizik-kimyoviy usullari moddalarning kimyoviy reaksiyalari jarayonida fizikaviy xossalarini o'rganishga asoslangan. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining bir necha xili mavjud. Ulardan neft va gaz sanoatida neft va gaz mahsulotlarining xossalarini o'rganishda, shuningdek, ilmiy tekshirish laboratoriyalari ishlarida keng foydalaniladi. Buv usullar orasida tajribada katta ahamiyatga ega bo'lgani quyidagilardir:

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

Yuqorida ko'rsatilgan uchta guruh orasida tahlil usullari sonining ko'pligi jihatidan va tajribada 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;
- luminessensiya va boshqa usullar.

Bu usullar moddaning elektrmagnit nurlar ta'sirida hosil bo'ladi-gan har xil effektlarni o'lchashga asoslangan.

Elektrkimyoviy tahlil usullari guruhi elektr o'tkazuvchanlik, potentsiallar va boshqa xossalarni o'lchashga asoslangan bo'lib, potensiometriya, konduktometriya, voltamperometriya va boshqa usullardan iborat.

Xromatografik tahlilga, gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyasi, yupqa qatlamli, ion almashinish va boshqa xromatografik usullar kiradi.

Neft va gaz mahsulotlari tarkibidagi organik moddalarni tahlil qilish fizik-kimyoviy tahlil usullariga asoslangan. Fizik-kimyoviy tahlil usullari muhim afzalliklarga (yuqori sezgirlikka, natijalarning tez olinishiga) va qator ko'rsatkichlari bo'yicha klassik usullardan ustunlikka egadir. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining yuqori sezgirligi, natijalarning tez olinishi, universalligi, avtomatlashtirish mumkinligi, 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, kimyo fanining yangi sohasi — kosmik tahliliy kimyoning asosini tashkil etadi.

Ma'lumki, darslikda asosiy e'tibor fizik-kimyoviy tahlil usullari nazariyasiga qaratilgan. Nazariya esa fizika va kimyoning asosiy qonunlariga tayanadi. Shu bilan birga, kitobda fizik-kimyoviy tahlil usullarining amalda qo'llanilishi masalalari, ularning ahamiyati, imkoniyatlari haqida fikr yuritilgan.

Darslik besh bobdan tarkib topgan bo'lib, birinchi bobda neft va gaz mahsulotlarini fizik-kimyoviy tahlil usullari nazariyasi bayon qilingan. Ikkinchi bobda tahlilning optik usullari — neft va gazlar tarkibini fotokolorimetrik, fotometrik tekshirishga asoslangan usullar berilgan. Uchinchi bobda tahlilning spektroskopiya usullari ultra-binafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YMR) ko'rib chiqiladi. To'rtinchi bobda tahlilning mass-spektrometriya usuli, beshinchi bobda esa xromatografiya usuli bayon etilgan.

Har qaysi bobning oxirida materialni yanada chuqurroq o'zlash-tirishga mo'ljallangan nazorat savollari berilgan. Kitob oxirida tala-balarni nazariy olgan bilimlarini mustahkamlash maqsadida masalalar to'plami hamda ularning javoblari keltirilgan.

Ushbu darslik qo'lyozmasini ko'rib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan O'zFA akademigi M.Asqarovga, prof. O.M. Yoriyevga, prof. I.I. Ismoilovga, Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasi mudiri, texnika fanlari doktori, professor A.M. Nasimovga va Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoat texnologiyasi instituti «Neft va gaz ishi» kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori, professor H.B. Do'stovga, shuningdek, Samarqand davlat universiteti «Anorganik kimyo» kafedrasi dotsenti, kimyo fanlari nomzodi A.T. Berdiyevga minnatdorchiligimizni bildiramiz.

Mualliflar

I BOB. NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINING FIZIK-KIMYOVIY TAHLILI

1.1-§. Neft va gaz mahsulotlarining tuzilishini tadqiq qilishda fizik-kimyoviy tahlil usullaridan foydalanish

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 ham 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 perpendikulardir. 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. To'liqning balandligi uning *amplitudasi* deyiladi. To'liq tarqalayotgan joydan sal yuqoriroqdagi bir nuqta belgilanib, shu nuqtadan bir sekundda o'tgan balandlik yoki chuqurlik (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 tebranishi tushuniladi.

To'liqning tezligi, uzunligi va chastotasi bir-biriga bog'liq. Aytaylik, biror tovush to'liqini manbayining chastotasi 200 ta bo'lsin, ya'ni manba sekundiga 200 ta to'liq chiqarsin. To'liq bir sekundda bosib o'tadigan masofa d ga teng, deylik. Tovush uchun $d = 338,4$ metrga teng. Shunday qilib, shu masofada 200 to'liq joylashadi. U holda, bitta to'liqning uzunligi 1,692 metrga teng. Ko'rinib turibdiki, to'liqning uzunligi λ ni topish uchun uning bir sekundda bosib o'tadigan masofasini tebranishlar chastotasiga bo'lish

zarur. Tovush (umuman, istalgan jism) sekundiga bosib o'ta oladigan masofa uning tezligini bildirgani sababli $\lambda = v$ bo'ladi. Ushbu tenglama faqat tovush uchun emas, balki istalgan, masalan, yorug'lik to'liqlariga ham to'g'ri keladi. U holda

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

kabi yozish mumkin.

Yorug'lik va elektrmagnit to'liqlar uchun C 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'lishi uchun λ o'shsa, ν kamayishi zarur va aksincha. Shunday qilib, to'liq 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 radio-to'liqlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlari *elektrmagnit to'liqlar* deyiladi. Turli xil nurlar to'liq uzunligi ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektrmagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'liq uzunligi bir necha yuz kilometr bo'lgan quyi chastotali to'liq (o'zgaruvchan tok) bilan boshlanib, to'liq uzunligi santimetrning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma-nurlar bilan tugaydi. To'liq uzunligi eng katta (10^5 sm) bo'lgan radioto'liqlarning chastotasi yuqoridagi tenglamaga ko'ra hisoblanadi:

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

Tenglamadan bu to'liq sekundiga 300000 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'liq uzunligi juda kichik bo'lgani uchun uni kundalik turmushga qo'llaniladigan o'lchov birliklari (km, m, sm, mm) bilan ifodalab bo'lmaydi. Kichik to'liq uzunliklarini o'lchash uchun mikron, millimikron, angstrom kabi birliklar qabul qilingan. 1 mikron = 10^{-4} sm, ya'ni mikron santimetrning o'n mingdan bir bo'lagi. Millimikron esa millimetrning milliondan bir, santimetrning esa o'n milliondan bir qismini tashkil qiladi: 1 mmk = 10^{-6} mm = 10^{-7} sm. To'liq uzunlikni o'lchashda ko'pincha angstrom qo'llaniladi. 1 angstrom

$1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ mm}$, ya'ni angstrom — millimetrning o'n milllondan bir qismi. $1 \text{ mmk} = 10 \text{ \AA}$. Millimikron ba'zan nanometr (im) deb ham yuritiladi. Ko'zga ko'rinadigan nurlar to'liq uzunligi 400–800 mmk yoki 4000–8000 $\text{\AA}$ oralig'ida yotadi.

Elektrmagnit 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 tenglamadan 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 binafshanur (400 mmk) energiyasidan kichik.

Biror organik moddaga nur tushirilsa, nur modda orqali o'tadi yoki yutiladi, agar nur yutilsa modda molekulasi o'zgarishga uchraydi. Bu o'zgarishning 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 qavatlarda elektronlarning taqsimlanishini hamda ularning energiyasini aniqlashga yordam 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-spektroskopiya yordamida neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalarning molekulari tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi.

Radioto'liqlar esa yadro va elektronlar spinlari energetik holatlarini o'zgartiradi. Yadro magnit rezonansi yordamida neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan organik moddalarning tuzilishini o'rga-

nishda foydalaniladi. Moddaga nur ta'sir ettirilganda modda nurni yutadi va uning energiyasi ortadi. Ko'pincha, bu xil molekula «g'alayonlangan» holatga o'tdi, deyiladi. Modda g'alayonlangan 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'liq uzunligini bilgan holda molekulaning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Bu *yutilish spektrlari* deyiladi.

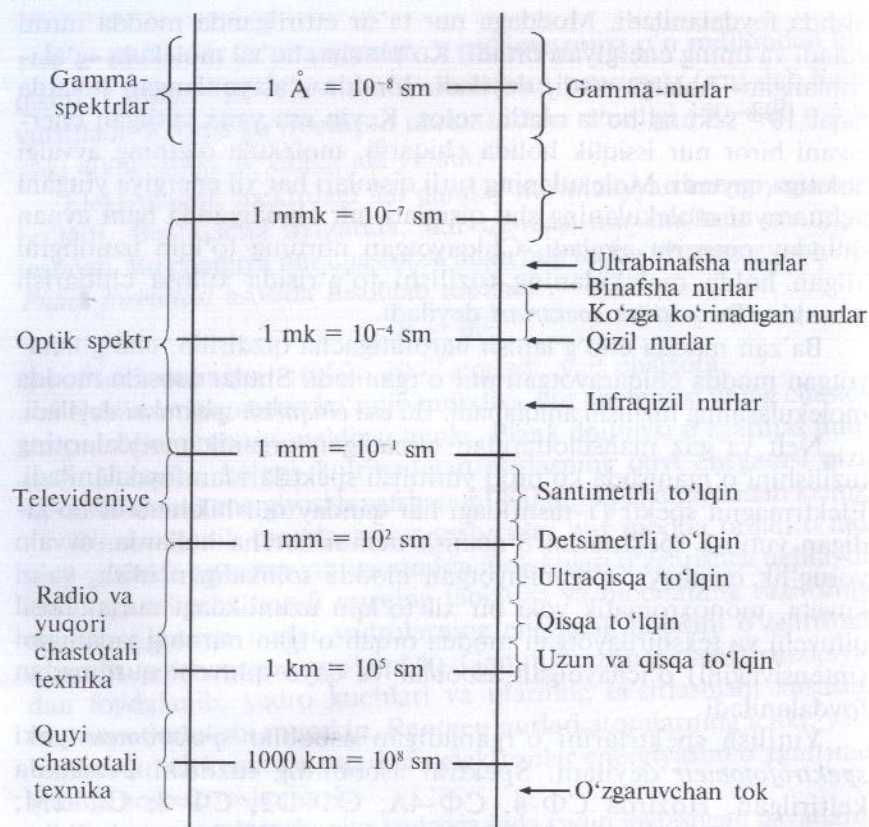
Ba'zan modda cho'g'lanish haroratigacha qizdirilib, cho'g'lanayotgan modda chiqarayotgan nur o'rganiladi. Shular asosida modda molekulasining tuzilishi aniqlanadi. Bu esa *chiqarish spektrlari* deyiladi.

Neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan organik moddalarning tuzilishini o'rganishda ko'proq yuritilish spektrlaridan foydalaniladi. Elektrmagnit spektr (1-rasm)dagi har qanday nur bilan sodir bo'ladigan yutilish spektrlarini o'rganish uchun barcha hollarda, avvalo yorug'lik manbayi, o'rganilayotgan modda solinadigan idish, ya'ni kuveta, monoxromatik yoki bir xil to'liq uzunlikdagi nurlar hosil qiluvchi va tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning jadalligini (intensivligini) o'lchaydigan asboblardan foydalaniladi.

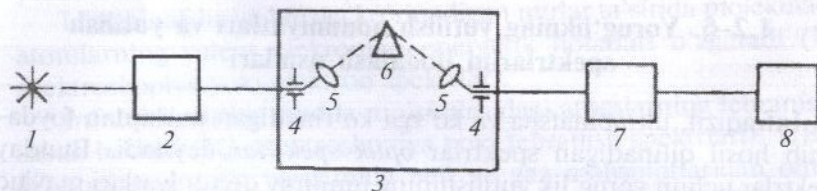
Yutilish spektrlarini o'rganadigan asboblardan *spektrometr* yoki *spektrofotometr* deyiladi. Spektral asbobning tuzilishi 2-rasmga keltirilgan. Hozirda CΦ-4, CΦ-4A; CΦ-D2; CΦ-8; CΦ-2M; CΦ-4M, CΦ-26, CΦ-16, CΦ-46 markali spektrofotometrlar bilan moddalarning spektrlari o'rganiladi.

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

Infraqizil, ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlardan foydalanib hosil qilinadigan spektrlar *optik spektrlar* deyiladi. Bunday spektrlar uchun yorug'lik yutilishining umumiy qonuniyatlari mavjud bo'lib, bu qonuniyatlar o'rganilayotgan yoki tekshirilayotgan modda va yutilayotgan nurning miqdoriga bog'liq. Bu bog'liqlik *Lambert-Buger-Ber qonuni* orqali ifodalanadi. Tekshirilayotgan neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalar eritmasi orqali o'tgan



1-rasm. Elektromagnit spektr.



2-rasm. Spektral asbobning tuzilish sxemasi:

1 – nurlanish manbayi; 2 – namuna joylashtirilgan kuveta; 3 – monoxromator; 4 – monoxromatorni kirish va chiqish tirqishi; 5 – fokuslanadigan optika; 6 – disperslangan to'r; 7 – nur qabul qiluvchi qurilma; 8 – ro'yxatga oladigan qurilma.

nur intensivligi eritma qavatini qalinligi bilan uning konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir:

$$I = I_0 \cdot l^{-k \cdot c}, \quad (1)$$

bu yerda, I_0 – eritmaga tushayotgan nur tezligi, I – chiqayotgan nur tezligi, l – eritma qavatining qalinligi, k – yutilish koeffitsiyenti, c – eritma konsentratsiyasi, l – natural logarifm asosi.

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot c. \quad (2)$$

Nurning intensivligi deganda, uning amplitudasi yoki tebranish kengligi tushuniladi. Uni topish uchun (1) formuladan foydalaniladi.

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

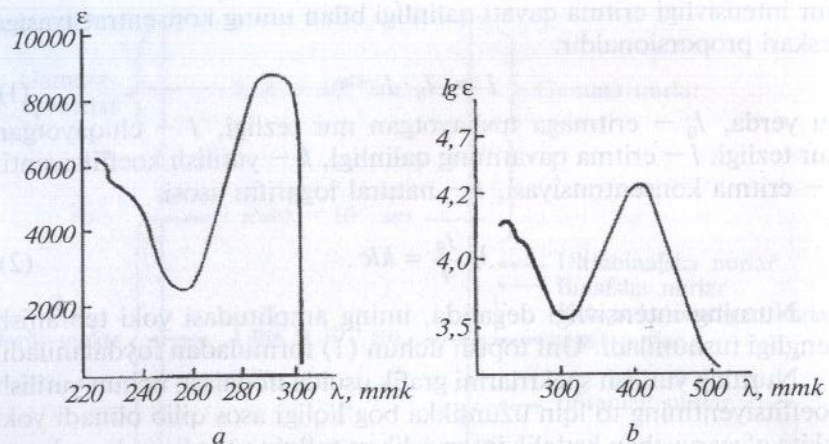
$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \text{ yoki } \epsilon = \frac{D}{c \cdot l}, \quad (3)$$

bu yerda, ϵ – ekstinsiya.

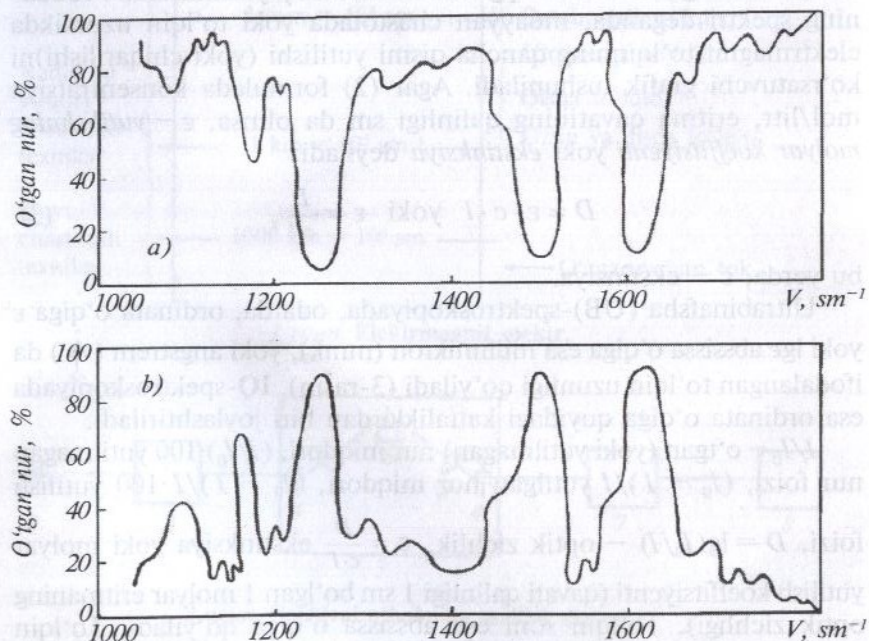
Ultrabinafsha (UB)-spektroskopiyada, odatda, ordinata o'qiga ϵ yoki lge absissa o'qiga esa millimikron (mmk), yoki angstrom (Å) da ifodalangan to'lqin uzunligi qo'yiladi (3-rasm). IQ-spektroskopiyada esa ordinata o'qiga quyidagi kattaliklardan biri joylashtiriladi.

I/I_0 – o'tgan (yoki yutilmagan) nur miqdori, $(I/I_0) \cdot 100$ yutilmagan nur foizi, $(I_0 - I)/I$ yutilgan nur miqdori, $(I_0 - I)/I \cdot 100$ 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'lqin soni esa absissa o'qiga qo'yiladi. To'lqin soni – bu bir sm masofada joylashishi mumkin bo'lgan to'lqinlar soni bo'lib, sm^{-1} da olingan to'lqin uzunligining teskari qiymatidir.



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



4-rasm. Neftdan olingan difenil efirining IQ-spektri.

To'lqin soni sm^{-1} kabi belgilanadi (teskari santimetr). Ba'zan absissa o'qiga mikronlarda ifodalangan to'lqin uzunligi qo'yiladi.

4-rasmda IQ-spektrlarning ko'p qo'llaniladigan grafik ifodasi keltirilgan. Neft va gaz mahsulotlaridan olingan murakkab organik moddalarni tuzilishini o'rganishda, asosan, IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi.

? Nazorat savollari

1. Fizik-kimyoviy tahlil usullarining necha xili mavjud va u qanday afzalliklarga ega?
2. Yorug'likning qanday yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini bilasiz?
3. Spektral va boshqa optik usullarning o'xshashlik va farqi nimada?
4. Chiqarish spektri deganda nimani tushunasiz?
5. Elektromagnit spektr nima?
6. Chiqarish spektrlari orqali moddalar tuzilishi qanday aniqlanadi?
7. Yutilish spektrlari nima?

II BOB. OPTIK TAHLIL USULLARI

2.1- §. Optik va 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 organik va anorganik birikmalar barqaror rang hosil qilishi mumkinligi bilan tushuntiriladi.

Fotokolorimetrik tahlil usulini aniqlaniladigan konsentratsiyalarning katta doirasida ishlatiladi. 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 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 yordam beradi.

Ko'pgina metall va metallmaslar har xil rangli kompleks birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashadi. Shuning uchun fotokolorimetrik tahlil usulining aniqlash sohasini chegarasi yo'q. Hozirda 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 intensivligi (yoki jadalligi) ko'z bilan kuzatiladi va har xil asboblari: kalorimetrlar, fotokolorimetrlar va spektrofotometrlar yordamida aniqlanadi.

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

Fotometrik tahlilda qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar, boradigan jarayonning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lmay, balki eritmadan nur o'tishi, o'zgarishi yoki susayishiga bog'liq. Reaksiya tez, oxirigacha va takrorli sodir bo'lishi kerak. Bundan tashqari, hosil bo'layotgan

tahlil qilinayotgan moddaning rangi vaqt davomida yorug'likka barqaror bo'lishi zarur.

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

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

Agar J_0 intensivlikka ega bo'lgan monoxromatik nur oqimi biror eritmaning bir xil qavatiga tushayotgan bo'lsa, unda uning bir qismi qaytadi (intensivligi J_r), bir qismi (J_a) yutiladi, bir qismi (J_t) esa qavatdan o'tib ketadi. Bundan

$$J_0 = J_r + J_a + J_t \quad (4)$$

kelib chiqadi.

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

$$J_0 = J_a + J_t \quad (5)$$

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

$$J_t = J_0 L^a \quad (6)$$

bu yerda, L – natural logarifm asosi; a – yutilish koeffitsiyenti; 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 kamayishi *o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti* (yoki o'zgaruvchanlik) deyiladi va quyidagicha ifodalanadi:

$$T = \frac{J_t}{J_0} \quad (7)$$

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

$$\lg T = -\lg \frac{J_t}{J_0} = D \quad (8)$$

Nur yutilayotgan eritma va uning optik zichligi o'rtasidagi bog'lanishni Ber quyidagi tenglama orqali ifodalashni taklif etdi:

$$\lg \frac{J_0}{J_t} = K_1 C \quad (9)$$

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

Ber qonuniga asosan, bir 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:

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

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

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

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-\epsilon Cl} \quad (11)$$

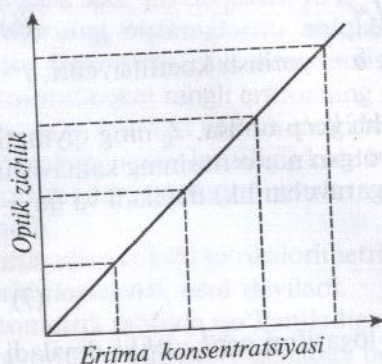
deb yozish mumkin.

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 zichlikning konsentratsiyaga bog'liqligini grafik orqali ifodalansa, u to'g'ri chiziqli ko'rinishiga ega bo'ladi (5-rasm):

$$D = \epsilon Cl. \quad (12)$$

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 bo'ladi. Har xil birikmalarning rangli eritmalarini to'liq tavsiflash uchun



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

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 ifodalaydi.

Yutilishning eng katta qiymatidagi to'lqin uzunlikni $\lambda_{\max}$ deb belgilasak, shu to'lqin uzunlikdagi yutilish molyar koeffitsiyenti $\lambda_{\max}$ bo'ladi.

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

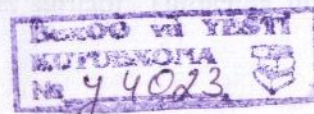
Eritmalarni ko'zga ko'rinadigan ($\lambda = 400-760 \text{ nm}$) va ultrabinafsha rangli ($\lambda = 185-400 \text{ nm}$) spektrlar sohasida nur yutishi spektrofotometrlar yordamida o'lchanadi.

Rangli eritmalar konsentratsiyalarini aniqlash usullari. Fotokalorimetrik tahlillarda eritmadagi modda konsentratsiyasini, asosan, to'rt xil usulda 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:

$$C_x = C_{st} \cdot \frac{D}{D_{st}}$$

2. Jadvallangan grafik usuli. Bu usulda Ber qonuniga bo'ysunadigan konsentratsiyada bir nechta standart rangli eritma tayyorlanadi va ularning optik zichligi o'lchanadi. Olingan ma'lumotlar asosida ordinata o'qiga optik zichlik, abssissa o'qiga esa eritma konsentratsiyasining qiymatini qo'yib, grafik chizamiz. Chizilgan grafik (5-rasm) jadvallangan grafik deyiladi. So'ngra, tekshirilayotgan noma'lum konsentratsiyali eritmaning optik zichligi (D) ni o'lchab, chizilgan grafik yordamida uning konsentratsiya (C_x , mg/ml, mkg/ml) qiymati topiladi.



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

$$C_x = C_{st} \cdot \frac{D_x}{D_{(x+st)} - D_x}$$

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

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

1. *Fotoelektrik kalorimetrlar* — ФЭК-Н-52, 54, 57, ФЭК-56 М, ФЭК-60. Bu asboblarda optik asboblarda bo'lib, fotoelement yordamida polixromatik nurning yutilish darajasini o'lchashga asoslangan. Bu asboblarda ikkita fotoelementli, ikki nurli bir xil prinsipial sxemalidir. Asboblarda ikki nur oqimi tezligini o'zgaruvchan diafragmalar yordamida taqqoslashga asoslangan.

2. *Spektrofotometrlar* — СФ-4А, СФД-2, СФ-5, 8, 9, 10, 16, 26. Bu fotometrlarda monoxromatik nur yutilishini o'lchash uchun ishlatiladi. Nur manbayi sifatida 320–1100 nm to'liq uzunlikda cho'g'lanuvchi lampa, 315–630 nm to'liq uzunlikda simob kvarsli va 220–320 nm to'liq uzunlikda vodorodli lampa ishlatiladi.

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

Fotoeffekt qonuniga asosan, hosil bo'layotgan fototokning kuchi fotoelementga tushayotgan yorug'lik tezligiga to'g'ri proporsionaldir.

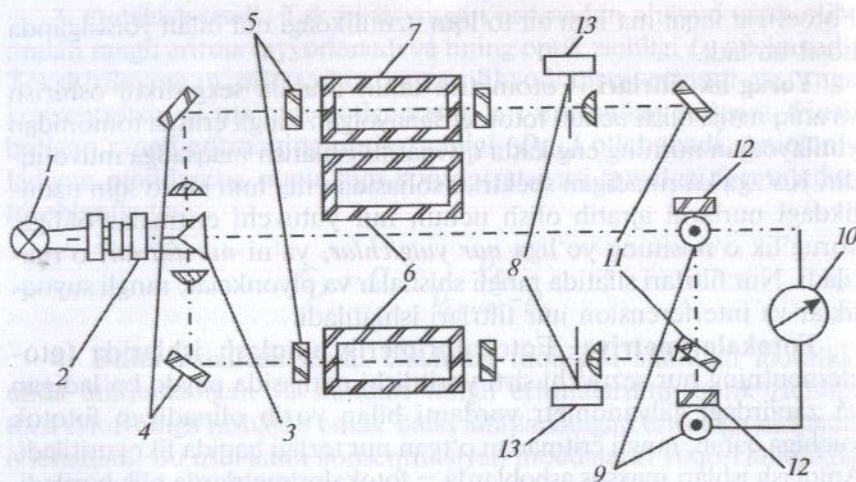
Fotoeffekt faqat ma'lum bir to'liq uzunlikdagi nur bilan yoritilganda hosil bo'ladi.

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'liq uzunlikdagi nurlarni ajratib olish uchun nur yutuvchi eritmalar oldiga, yorug'lik o'rtasining yo'liga *nur yutgichlar*, ya'ni *nur filtrlari* o'rnatiladi. Nur filtrlari sifatida rangli shishalar va plyonkalar, rangli suyuqliklar va interferensiyon nur filtrlari ishlatiladi.

Fotokalorimetriya. Fotokalorimetrik aniqlash ishlarida fotoelementning nur sezuvchi sirti yoritilishi natijasida paydo bo'ladigan va zanjirdagi galvanometr yordami bilan yozib olinadigan fototok kuchiga qarab, rangli eritmada o'tgan nur tezligi haqida fikr yuritiladi. Aniqlash ishlari maxsus asboblarda — fotokalorimetrlarda olib boriladi. Eng ko'p tarqalgan fotokalorimetrlarda ikki yelkali yoki differensial fotokalorimetrlardir.

Fotoelektrokalorimetrlarning ishlash sxemasi 6-rasmda keltirilgan. Nur manbayi — cho'g'lanuvchi lampa 1 dan uni ikkiga bo'luvchi va yassi ko'zgular 4 ga yo'naltiruvchi prizma 3 ga tushadi. Ko'zgular nurni ikkita parallel oqimlar ko'rinishida qaytaradi. Nurning parallel oqimlari nur filtrlagich 5 dan o'tadi va eritma solingan kuvetalarga tushadi. Kuveta 6 ga erituvchi, boshqa kuveta 7 ga esa tekshiriladigan eritma solinadi. Nur kuvetalardan o'tganda qisman yutiladi. Kuvetalardan 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 12 ga tushadi. So'riluvchi diafragmalar ularga birikkan hisob olinadigan 13 barabanlar sarflanganda tirqish kengligini o'zgartiradi va fotoelementga tushayotgan nur o'rtasining intensivligini o'zgartiradi. Fotoelementda kuchi nur o'rtasiga proporsional bo'lgan tok vujudga keladi. Ikkala fotoelement mikroampermetr 10 bilan ulangan.

Fotoelektrokalorimetrdan 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 tutqich yordamida ochiladi. Har xil rangdagi nur filtrlagichlar asbobning orqa tomoniga mahkamlangan diskka o'rnatilgan nur filtrlagichlar tutqich yordamida suriladi. Tutqichda nur



6-rasm. ФЭК-56M fotoelektroklorimetrlning optik sxemasi.

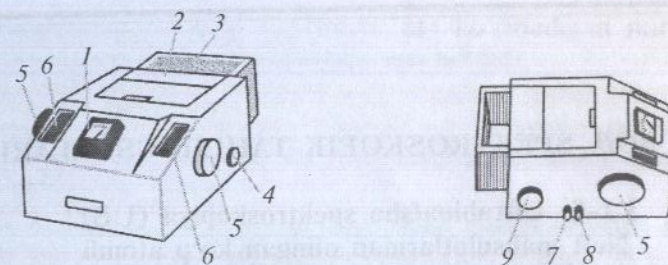
filtrlagichlarning soni ko'rsatiladi. Tajribani boshlashdan oldin asbobga kuvetalar to'plami (3 ta kuveta) o'rnatiladi. Yorug'lik nuri eritma solingan kuvetadan o'tib, fotoelementga tushadi. Har bir fotoelementning yoritilganligi diafragma yordamida sozlanadi, diafragma tirqishining kengligi olinuvchi barabanlarga ikkita shkala chizilgan. Qora shkala — yorug'lik o'tkazish shkalasi yorug'lik o'tkazish koefitsiyentini ko'rsatadi. Qizil shkala tekshiriladigan eritmaning optik zichligini ko'rsatadi.

ФЭК-56M asbobida cho'g'lanuvchi lampa PH-35 (8 V, 35 Vt) va simob-kvarsli lampa ДРК-120 ishlatiladi. Ular 315—630 nm diapazonda ishlaydi.

ФЭК-56M asbobida aniqlash texnikasi (7-rasm). 1. Asbob ish boshlashdan 25—30 minut oldin stabilizator orqali ЦИ-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 strelkasi nolga olib kelinadi.

3. Bir xil uzunlikdagi 3 ta kuveta olinadi: ulardan ikkitasini ishchi erituvchi, bittasini esa tekshiriladigan eritma bilan to'ldiriladi. Chapdagi kuveta tutqichga erituvchi solingan kuveta, o'ngdagi — bitta o'ringa tekshiriladigan eritma to'ldiriladi.



7-rasm. ФЭК-56M ning oldindan va yonidan ko'rinishi.

4. Parda ochiladi, bunda mikroampermetr strelkasi noldan chetlashadi, chapdagi hisob olinuvchi baraban 6 ni oldinga qarab burab mikroampermetr strelkasi nolga keltiriladi.

5. Parda berkitiladi.

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

7. Parda ochiladi. Mikroampermetr strelkasi 1 yana nol holatdan chetlashadi.

8. O'ngdagi hisob olinuvchi barabanni 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'rsatkich yoki jadval bo'yicha aniqlanayotgan modda miqdori topiladi.

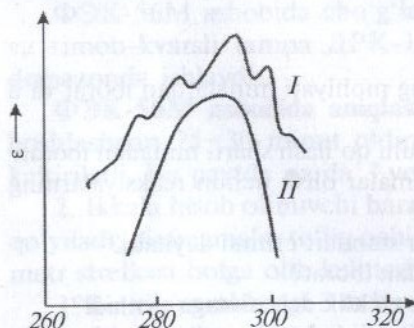
? Nazorat savollari

1. Fotoklorimetrik tahlil usulining mohiyati nimalardan iborat va u qaysi sohalarida ishlatiladi?
2. Buger-Lamberg-Ber qonuni va uni qo'llash sharti nimadan iborat?
3. Fotoklorimetriyada rangli eritmalar olish uchun reaksiyalarning qanday turlaridan foydalaniladi?
4. Fotometriyada qanday eritmalar standart eritma deyiladi?
5. Fotoelementning vazifasi nimadan iborat?
6. O'tkazish koefitsiyenti va optik zichlik deb nimaga aytiladi?
7. Darajalangan grafikning mohiyati nimadan iborat?
8. Absorbsion tahlil usullari (klorimetrik, fotoklorimetrik, spektrofotometrik) nimaga asoslangan?

III BOB. SPEKTROSKOPIK TAHLIL USULLARI

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

Moddalarni optik spektrining qisqa to'liqlik ko'rinadigan qismiga yondosh 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 tushirilganda uning har uchala (aylanma, tebranma, elektron) energiyasi o'zgaradi. U holda ultrabinafsha (UB)-spektrlar juda murakkab bo'lishi mumkin, chunki spektrda uch xil energiya o'zgarishiga mos keladigan chiziqlar kuzatiladi. Aylanma va tebranma spektrlar, ba'zan *spektrning nozik strukturasi* ham deyiladi.



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

Nozik strukturalar UB-spektrlarni interpretatsiya (ya'ni izoh berish) qilishda juda qiyinchilik tug'diradi. Buni osonlashtirish uchun moddalar spektrlari eritmada olinadi. Erituvchi molekulalari erigan moddaning aylanma-tebranma harakatiga xalaqit bergani sababli spektr eritmada olinganda nozik strukturalar bo'lmaydi yoki juda kam kuzatiladi (8-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 katta ahamiyatga ega.

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

UB-spektroskopiya to'liq uzunligi 100–800 mmk bo'lgan nur ta'sirida valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o'tishida ular yutadigan nurning to'liq uzunligi va tezligini o'lchashga asoslangan. Elektron spektroskopiyada 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 g'alayonlangan 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 tezligi 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. Hozirda ko'p ishlatiladigan spektrofotometrlar 200 mmk dan yuqori to'liq uzunliklardagi yutishlarni qayd qila oladi. Undan kichik to'liq uzunliklar uchun maxsus murakkab spektrofotometrlardan foydalaniladi. Neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan qo'shbog' va geteroatom 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 erituvchidan (geksan, siklogeksan va hokazo) foydalaniladi. Bog'lovchi π -molekular orbitaldagi elektronlar yadrolarga σ -elektronlarga nisbatan kuchsiz tortilib turadi, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishni amalga oshirish uchun uncha katta energiya talab qilinmaydi.

Spektrda bu o'tishga mos keladigan maksimumlar yuqori intensivlikka ega bo'ladi. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish aksariyat hollarda qo'shbog' tutgan birikmalarda uchraydi. Qo'shbog'lar bir-biridan ikkita yo undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan hollarda yutilish maksimum ($\lambda_{\max}$) ning

spektrdagi o'zni o'zgarmaydi. Maksimum intensivligi (ϵ yoki I_{ge}) esa qo'shbog'lar soniga proporsional ravishda ortadi. Masalan, etilen ($\text{CH}_2=\text{CH}$) uchun $\lambda_{\text{max}}=185$ mmk. Geksadiyen-1,5 uchun ham yutilish maksimumi 185 mmk ga teng. Lekin etilenda $\epsilon = 1000$, geksadiyen-1,5 uchun esa $\epsilon = 20000$.

Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan (oralatma bog'lanishli) birikmalarda esa additivlik kuzatilmaydi. Masalan, butadiyen-1,3 ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$) da yutilish $\lambda_{\text{max}} = 217$ mmk da sodir bo'lsa, geksatriyen 1,3,5 ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) uchun bu qiymat 258 mmk ni tashkil qiladi. Ko'rinib turibdiki, oralatma bog'lanishli birikmalarda qo'shbog'lar soni ortishi bilan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos keladigan energiya kamayib boradi. Boshqacha aytganda, shu o'tishlarni vujudga keltiruvchi UB-nurlar spektrda to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi. Bu *batoxrom* siljish deyiladi. Agar yutilish 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 ataladi. Batoxrom siljishda ginexrom effekt kuzatiladi, ya'ni (ϵ) ortib boradi. Umumiy qo'shbog'ga $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bera oladigan istalgan bir xromaforga elektrondonor 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 , ON , $\text{S}-\text{X}$, 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'lanishli 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. Haqiqatan ham butadiyen-1,3 (qo'shbog'lar ikkita, $\lambda_{\text{max}} \approx 217$ mmk) rangsiz bo'lgani holda pomidorda uchraydigan likopin pigmenti ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ qo'shbog'lar o'n beshta, $\lambda_{\text{max}} \approx 504$ mmk) qizil ranglidir.

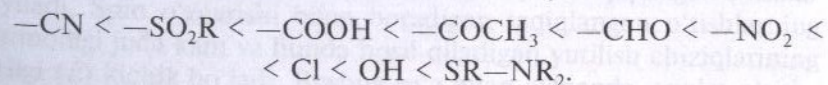
Ikkinchi, $N \rightarrow Q$ o'tishlar. $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tish shular jumlasidandir. $n \rightarrow \sigma^*$ o'tish uzoq yoki yaqin ultrabinafsha sohada, o'zida geteroatom tutuvchi to'yingan birikmalarda uchraydi. $n \rightarrow \pi^*$

o'tish esa to'liq uzunligi katta bo'lgan yaqin UB va ko'zga ko'rinadigan sohaga mos keladi. Ular umumlashmagan juft tutuvchi geteroatom qo'shbog' bilan bog'langan hollarda kuzatiladi. $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{N}-$ kabi xromoforlar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos keladigan yutilish maksimumlariga ega. Bundan tashqari, ana shu xromoforlarda $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ kabi o'tish kam uchraydi. $N \rightarrow Q$ o'tishning eng asosiysi va muhimi $n \rightarrow \pi^*$ o'tishdir. $n \rightarrow \pi^*$ o'tish tezligi kam ($\epsilon = 100$ dan kichik). Taqqoslash uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishda ϵ 1000 dan katta bo'lishini eslatib o'tamiz. Molekulaga elektrondonor o'rinbosar kiritilsa va spektr qutbli erituvchilarda olinsa λ_{max} qisqa to'liq uzunligi (yuqori chastota) tomon siljiydi (gipsoxrom siljish). $n \rightarrow \pi^*$ o'tishda aksincha effekt kuzatilishini ko'rib o'tdik. Bundan $n \rightarrow \pi^*$ o'tishni $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishdan farqlashda foydalaniladi. 1-jadvalda eng muhim xromoforlarning yutilish maksimumlari keltirilgan.

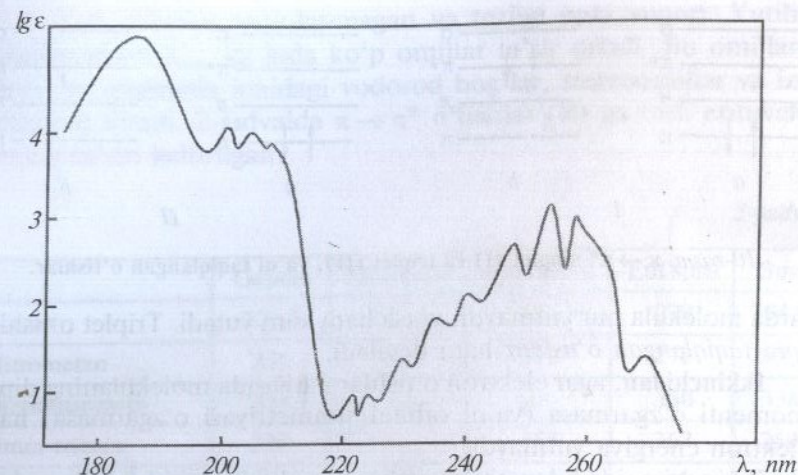
Uchinchi, $N \rightarrow R$ o'tishlar. Moddalar molekulasi yuqori energiya berilsa, elektron undan chiqib ketishi mumkin (fotoionlanish). Bu o'tish uzoq, ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektrda tezlik, ensiz maksimum muvofiq keladi. $N \rightarrow R$ o'tishlar atomar yoki Ridberg o'tishlari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

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-chiziq, 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: $\lambda_{\text{max}} = 180$ mmk; $\epsilon = 50000$; 200 mmk, $\epsilon = 70000$; 230—260 mmk; $\epsilon = 200$ (9-rasm).

Odatdagi spektrofotometrlar bilan oxirgi chiziq (K va R) ni kuzatish mumkin. Benzol halqasiga biror o'rinbosarning kiritilishi batoxrom siljishga sabab bo'ladi. Ayniqsa, qo'shbog' yoki umumlashmagan 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:



Xromofor	Bog'lanish	$\lambda_{\max}$, MMK	$\lg a_{\max}$
- Cl	CH_3Cl	173	2,30
- Br	CH_3Br $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}^\sigma$	204 208	2,30 2,48
- I	CH_3I		
$\pi \rightarrow \text{N} <$	CH_3NH_2 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	259 217 227	3,56 2,78 2,45
- O -	CH_3OH	184	2,18
- S	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^\sigma$	210 215	3,01 3,20
C = C	$\text{RCH}=\text{CH}_2$ Sis- $\text{RCH}=\text{CHR}$ Trans- $\text{RCH}=\text{CHR}$ $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	175 176 179 187	4,1 4,1 4,1 3,9
C $\equiv$ C	Siklogeksan δ $\text{RC} \equiv \text{CH}^\delta$ $\text{RC} \equiv \text{CR}^\delta$	183 187 191	3,88 2,65 2,93
C=C=C	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CHO}^\sigma$	225	2,70
C=O	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\sigma$	294	1,08
N=O	Trem- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	279	1,14
N=O	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$	265 340	1,30 0,65
C=S	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{S}$	360 504	0,20 -0,7
Aromatik birikmalar	C_6H_6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	184, 204, 256 210, 265 200, 300	

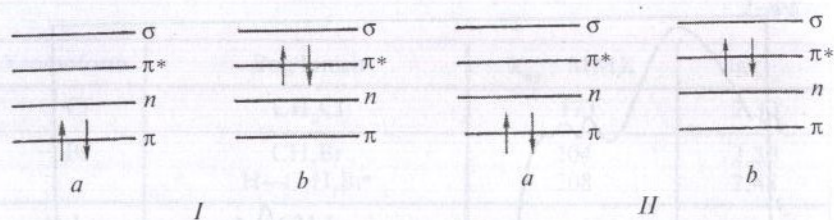


9-rasm. Neftdan olingan benzolning geptandagi UB-spektri.

Agar I va II guruhga kiruvchi ikkita o'rinbosar benzol halqasida para-holatda bo'lsa, siljish katta bo'ladi. Masalan, anilin va nitrobenzol uchun $\lambda_{\max}$ 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 $\lambda_{\max}=280$ mmk. Benzol hosilalaridagi batoxrom siljishdan halqadagi o'rinbosarlarning joylanishini aniqlashda foydalaniladi.

Karbonil grupp tutuvchi birikmalar (aldegid, keton, murakkab efir)da intensivlik K-chiziq $\pi \rightarrow \pi^*$ dan tashqari, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos 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 molekullari orbitaga MO ga o'tganda ularning spinlari o'zgarishligi yoki o'zgarishi mumkin (10-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 ehtimolligi juda kam va bunda hosil qiladigan yutilish chiziqlarining tezligi (E) kichik bo'ladi. Boshqa so'z bilan aytganda, triplet o'tish-



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

larda 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.

Ikkinchi qoida bilan oralatma bog'lanishli birikmalar UB-spektrlarida yutilish chiziqlarining nima sababdan to'liq uzunligi katta bo'lgan sohada kuzatilishini oson tushuntirish mumkin. Masalan, etilen uchun $\lambda_{\max} = 185$ mmk, ya'ni odatdagi spektrofotometrlar bilan etilen UB-spektrini olib bo'lmaydi. Butadiyenda esa $\lambda_{\max} = 217$ mmk kuzatiladi. Bu butadiyendagi 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 butadiyendagi *mezomer strukturalar* deb hisoblanadi. Mezomer strukturalar ($\text{CH}_2^+ \sim \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^+-\text{CH}_2$) 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 $\sigma-\sigma$ oralatma bog'lanish effekti (giperkonyugatsiya) ortadi. Natijada neft va gaz mahsulotlaridan olingan to'yingan organik birikmalarda butadiyendagiga o'xshab mezomer strukturalar hosil bo'ladi, ular esa o'tishni osonlashtiradi. Shunday qilib, taqiqlanmagan va taqiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin ekan. Taqiqlanmagan o'tishlarda yutilish chiziqlari juda tezlik, taqiqlangan o'tishlarda esa kuchli bo'ladi. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar taqiqlangan deb qaraladi. Natijada ularga mos keladigan chiziqlarning intensivligi kichik bo'ladi.

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

2-jadval

	Geptan	Xloroform	Asetonitril	Etil spirt	Suv
Aseton	276,5	274,5	274	270	264,5
Nitrometan	275	274,5	273	272	268,5
Dietilnitrozalin	358	—	—	350	338
Simm-triazin	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, ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkin.

2. Molekula ichida vodorod bog'lanishlar bor 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 (tiniq, 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, dialmashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylashish tartibini aniqlash mumkin.

5. *Sis-*, *trans*-izomerlarni farqlashda 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 bo'ladi. Shunday qilib, UB-spektroskopiya funksional gruppalarning o'zaro munosabatini, jumladan, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}-\text{Ar}$ va boshqa oralatma bog'lanishlarini o'rganadi.

3.2-§. Infraqizil (IQ)-spektroskopiya tahlil usuli

Bu usul moddalarning kimyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funksional grupp (guruh)lardan iboratligini aniqlashga yordam beradi. Bu usulda tahlil uchun juda oz miqdorda modda sarflanishi va tahlilning tez bajarilishi, aniqligi 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 y 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:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (13)$$

bu yerda, ν — to'lqin soni (ya'ni 1 sm uzunlikka to'g'ri keladigan to'lqinlar soni); C — yorug'lik tezligi; f — bog'lanish konstantasi (doimiysi); μ — keltirilgan massa.

Keltirilgan massa quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y} \quad (14)$$

bu yerda, m_x va m_y — x va y atomlarning massasi.

Bunda $f = 4\pi^2 C^2 \mu \nu^{-2}$. Agar barcha konstantalarning son qiymatlarini qo'ysak, $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$ tenglamaga ega bo'lamiz. Misol tariqasida JCl birikmasi uchun f ni hisoblab chiqaylik. Tekshirish ko'rsatadiki, JCl uchun $\nu = 318 \text{ sm}^{-1}$. μ ni (14) formula asosida topamiz:

$$\mu = \frac{127,36}{127+36} \approx 30. \quad (15)$$

So'ngra $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$ 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 $\nu = 2170,2 \text{ sm}^{-1}$.

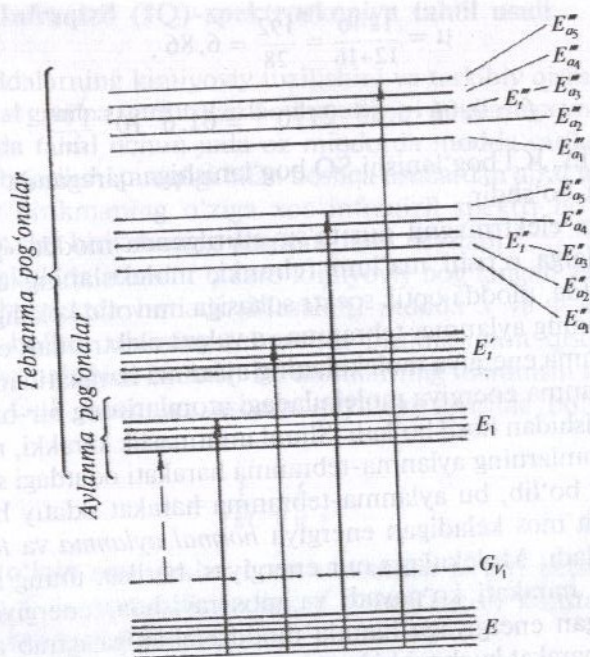
$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12+16} = \frac{192}{28} = 6,86, \quad (16)$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170^{-2} = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{din}}{\text{sm}}. \quad (17)$$

Binobarin, JCl bog'lanishi SO bog'lanishiga qaraganda taxminan o'ttiz marta bo'shdir.

Moddaga elektrmagnit nur ta'sir ettirilganda modda «g'alayonlangan» 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 unutmash kerakki, molekula va undagi atomlarning aylanma-tebranma harakati 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 va mos ravishda, energiyasi ham ortadi. Berilgan energiyaga hamda modda tabiatiga qarab aylanma va tebranma harakat kuchayishi kamroq yoki ko'proq bo'lishi mumkin. Bunda molekula odatdagi tebranma (yoki aylanma) energiyasi holatdan «g'alayonlangan» tebranma (yoki aylanma) energiyasi holatiga (yoki pog'onaga) o'tadi. Molekulada aylanma va tebranma energiya pog'onalari bir nechta deb qaraladi. Boshqacha aytganda, nur energiyasi ta'sirida molekula o'tishi mumkin bo'lgan aylanma va tebranma holatlar anchagina (11-rasm).

Molekulaning aylanma energiyasini oshirish uchun ancha kichik energiya yetarli (bu rasmdan ko'rinib turibdi). Bu energiya optik spektrning uzoq infraqizil (ya'ni to'lqin uzunligi katta bo'lgan) nurlar sohasiga mos keladi. Molekulaning aylanma spektrlari uncha ahamiyatli emas. Molekulaning tebranma energiyasini oshirish maqsadida (uni energiyasi ko'proq bo'lgan tebranma pog'onaga o'tkazish uchun) unga yaqin infraqizil sohada yotuvchi (ya'ni to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan) nur tushiriladi. Shuni eslatib o'tamizki, tebranish natijasida molekulaning dipol momenti davriy o'zgarib tursagina molekula spektrning IQ-sohasida nur yutadi. Valent elektronlarini «g'alayonlangan» holatga o'tkazish uchun optik spektrning to'lqin uzunligi



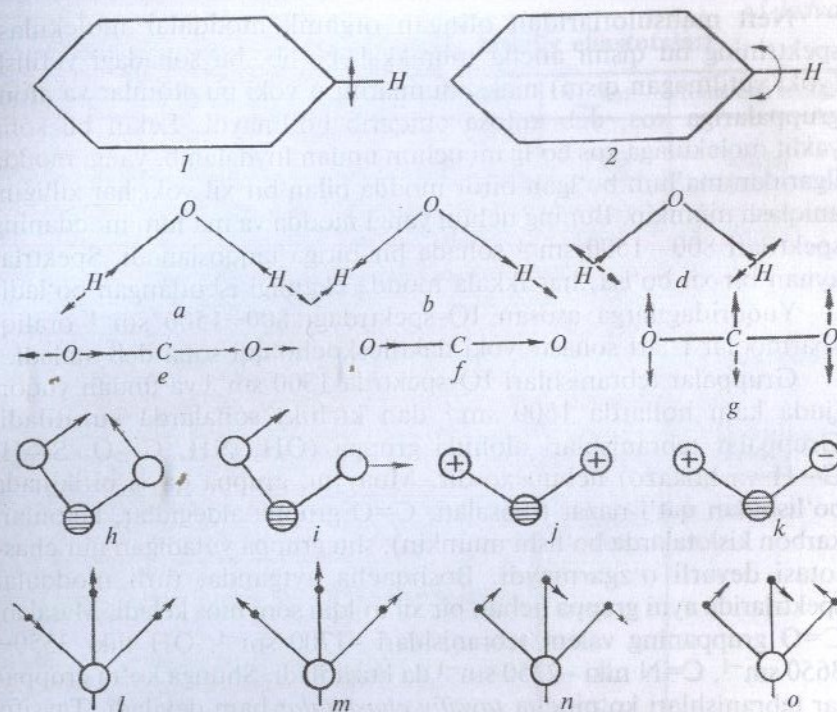
11-rasm. Molekuladagi energiyaning aylanma, tebranma va elektron pog'onalari.

yana kam (kichik) bo'lgan ko'zga ko'rinadigan va ultrabinafsha sohada yotuvchi nurlardan foydalaniladi. Molekulaning tebranishi ikkita katta gruppaga ajratiladi:

1. Valent tebranishlar.
2. Deformatsion tebranishlar.

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

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



12-rasm. Suv (a-d) va karbonat anhidrid (e-g) molekulari hamda CH_2 (h-k), CH_3 (l-o) asosiy tebranishlari; e — molekula dipol momenti o'zgarishidan bo'ladigan tebranishlar; a, m, o va n — simmetrik tebranish; b, l va n, f — antisimmetrik tebranish; d, g, h, k — deformatsion tebranishlar.

hamda qaychisimon bo'ladi. Masalan, benzol molekulasi C—H bog'larning deformatsion tebranishi yassi (1) va yassimas (2) bo'lishi mumkin (12-rasm); 1 da C—H bog' molekula tekisligida tebransa, 2 da tebranish bu tekislikka perpendikular yo'nalishda (tekislikda) sodir bo'ladi. 12-rasmda asosiy tebranishlarga misollar keltirilgan. Bundan tashqari, yana skelet va guruhlar tebranishlari ham farq qilinadi. Skelet tebranishlar muayyan; organik sinf birikmalari asosidagi skeletlar tebranishlari hisoblanib, ular spektrda $800-1500 \text{ cm}^{-1}$ sohada maksimumga ega. Skelet tebranishlar yaxlit molekula uchun xos bo'ladi.

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

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

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

3-jadvalda turli organik birikmalarning tavsifiy chastotalari keltirilgan. 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'shbog'lar (C=C, C=O, N=O) va uchbog'lar (C≡C) ning tebranishlari tavsifiy hisoblanadi va qo'shbog'dan uchbog'ga o'tgan sari yutilish chastotalari kamayib (to'lqin uzunligi ortib) boradi.

Tebranishlar chastotasi molekuladagi bir-biriga nisbatan tebranyotgan atomdan yoki gruppalar o'rtasidagi bog'ning mustahkamligiga, shuningdek, shu atom va gruppalarining massasiga bog'liq. Vodorod atomlari radikal yoki galogen bilan almashtirilsa, yutilish maksimumi qisqa chastotali (to'lqin uzunligi katta bo'lgan) soha tomon siljiydi. Bundan tashqari, tebranishlar chastotasi juda ko'p omillarga muayyan

Turli organik birikmalarning tavsifiy chastotalari

Gruppalar	Tebranish turi	Bog'lanish turi	$\nu_{\text{max}}, \text{sm}^{-1}$	Sohaning tezligi
C, H				
$-\text{C} \equiv \text{CH}$	$\begin{cases} \nu(\text{CH}) \\ \nu(\text{C} \equiv \text{C}) \\ \delta(\text{CH}) \end{cases}$	Alkin « «	3320 2120 630	Kuchli Keskin
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\begin{cases} \nu(\text{CH}) \\ \text{antisimm.} \end{cases}$	Alkan	2930	Kuchli
$-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\begin{cases} \nu(\text{CH}) \text{ simm.} \\ \nu(\text{CH}) \text{ antisimm.} \end{cases}$	«	2855 1465 1380	
$-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\delta(\text{CH}) \text{ simm.}$	«	968	O'zgaruvchan
$\text{H} \begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\nu(\text{CH})$	Alken (trans)	3620 3610	O'zgaruvchan Keskin
C, H, O				
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	$\nu(\text{OH})$	Spirit, fenol	1200 1730	
$-\text{CO} - \text{O} -$	$\begin{cases} \nu(\text{C} - \text{O}) \\ \nu(\text{C} = \text{O}) \end{cases}$	Efir yoki lakton		
$>\text{C} = \text{O}$	$\nu(\text{C} = \text{O})$			
$-\text{COO} -$	$\nu(\text{COO} -)$ antisimm.	Aldegid yoki keton	1700 1580	Kuchli
C, H, N				
$>\text{N} - \text{H}$	$\nu(\text{NH})$	Dialkilamin diarilamin, pirrol	3430 3450 3490	
$-\text{C} \equiv \text{N}$	$\nu(\text{CN})$	Alkilsianid, arilsianid	2250 2225	
$-\text{N} = \text{C} = \text{N} -$	$\nu(\text{NCN})$ antisimm.	Karbodiamid	2135	
C, H, O, N				
$-\text{CO} - \text{NH} -$	$\nu(\text{CO})$ $\delta(\text{NH})$	Amid	1645 1560	
$-\text{N} = \text{C} = \text{O}$	$\nu(\text{NCO})$ antisimm.		2270	
C, H, O, S				
$>\text{S} = \text{O}$	$\nu(\text{SO})$		1065	

gruppa qanday atom bilan bog'langanligiga (ya'ni shu gruppani nimalar o'rab olganligiga), molekula ichidagi va molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga, ayni gruppa boshqa atom va gruppalar bilan vodorod bog'lanish hosil qilish-qilmasligiga bog'liq.

3.3-§. Infraqizil spektroskopiya usulida neft va gazdan olinadigan 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 xilligi isbotlanadi. 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. Demak, IQ-spektroskopiya moddalarining tozalik darajasini aniqlashda ham qo'l keladi.

Ikkinchidan, turli tip bog'lari bo'lgan izomerlarni IQ-spektroskopiyadan foydalanib aniqlash oson. Masalan, C_2H_6O formulaga ikki modda: etil spirt va dimetil efir to'g'ri keladi. Etil spirtida $O-H$ bog', dimetil efirda esa $C-O$ bog' 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 halqalaridagi $C-H$ bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari $700-800\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. *Orto*-dialmashigan benzol hosilalarida esa bu soha $735-770\text{ sm}^{-1}$ ga mos keladi. *Meta*- va *para*-dialmashigan 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, aralashmadagi har xil izomerning nisbiy miqdorini ham aniqlasa bo'ladi.

Uchinchidan, noma'lum modda molekulasida qanday gruppalar 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, $N-H$ gruppa metillansa yoki asetillansa reaksiya mahsuloti spektrida $N-H$ ning yutilish

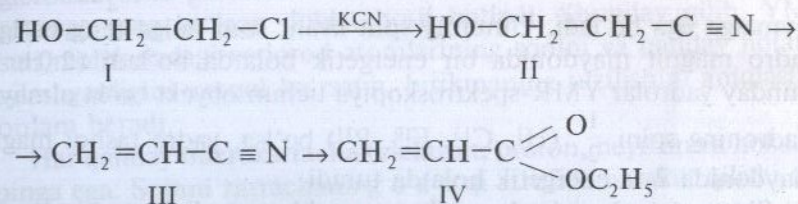
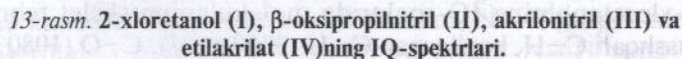
maksimumi yo'qolib, o'rniga N -metil va N -asetil gruppalarining tavsifiy chastotalari paydo bo'ladi. Bundan tashqari, IQ-spektrlardan foydalanib, faqat muayyan gruppa to'g'risida emas, balki uning yon gruppalari to'g'risida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni gruppaning maksimumi uni qanday atom va gruppalar o'rab turganligiga qarab biroz o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil gruppa $1705-1725\text{ sm}^{-1}$ da maksimumga ega bo'lsa, karbonil elektronakseptor (F , Cl , $C \equiv N$, $>C=O$) gruppalar bilan bevosita tutash bo'lgan hollar (α -galoid yog' ketonlar hamda α -dekotonlar)da yutilish nisbatan yuqori chastotali soha (mos ravishda, $1725-1745\text{ sm}^{-1}$, $1710-1730\text{ sm}^{-1}$) da kuzatiladi. Aksincha, karbonil elektrondonor gruppalar (aromatik halqa yoki qo'shbo'g') bilan bog'langan hollarda esa, yutilish $20-40\text{ sm}^{-1}$ dan kam chastotali tomon siljiydi.

To'rtinchidan, qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi. Buning uchun spektrdagi yutilish tezligi alohida komponentlarning yutilish tezligi 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*-izomerining spektrida $C=C$ bog'ning yutish maksimumi bo'lmaydi, *sis*-izomerda esa mavjud.

Oldinchidan, IQ-spektroskopiya tadqiqiga yana bir misol keltiramiz. Gidroksil gruppaning yutilish maksimumi $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. U 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 gruppa uchun xosdir. Agar vodorod bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish $2500-3200\text{ sm}^{-1}$ gacha bo'ladi.

Yettinchidan, bir necha bosqichda boradigan kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini IQ-spektrlari yordamida nazorat qilib turish mumkin. Buni akril kislota efrining sintezi misolida ko'rib chiqamiz. Dastlabki modda sifatida etilenxloridrin, ya'ni 2-xloretnol (I) olinadi. 2-xloretnolning IQ-spektrida molekulaning skelet tebranishlaridan tashqari $C-H$, bog'langan $O-H$ (3360 sm^{-1}), $C-O$ (1080 sm^{-1}),



β -oksipropinnitrilning IQ-spektrida gidroksil gruppining maksimumi saqlanib qolgan holda, C-Cl bog' tebranishlariga to'g'ri keladigan maydon (663 sm^{-1}) yo'qolib, o'rniga 2252 sm^{-1} da C=N gruppasi uchun xos maksimum hosil bo'ladi (13- rasm, II). β -oksipropionitril degidratlanganda hosil bo'ladigan akrilonitril (III) spektri OH guruhi maksimumining yo'qolishi va yangidan $\text{CH}_2=\text{CH}$ (1620 sm^{-1} , C=C gruppasining valent tebranishlari), C-H (3038 va 3070 sm^{-1} to'yinmagan birikmalardagi C-H ning valent tebranishlari), C-H (980 sm^{-1} va 1420 sm^{-1} vinil guruhi yonidagi C-H ning deformatsion tebranishlarning vujudga kelishi bilan tavsiflanadi (13-rasm, III).

$C\equiv N$ gruppining valent tebranishlari esa $C=C$ bilan tutashgani uchun to'liq uzunligi qisqa bo'lgan soha tomon (2230 sm^{-1}) siljigan. Akril kislota alkogoliz qilinganda uning etil efiri (IV) hosil bo'ladi. Efirning IQ-spektrida murakkab efir gruppasi (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 gruppaga mos keladigan maksimumlar saqlanib qolgan (13-rasm, IV).

Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning maqsadga muvofiq yo'nalishda borish yoki bormasligini aniqlashda IQ-spektroskopiyani ahamiyati katta.

3.4-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) usulining nazariy asoslari

Yadro magnit rezonans usulini 1946-yilda Parsell va Blox bir-biridan xabarsiz holda yaratdilar. 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 nolga teng bo'lgan yadro magnit maydonida bir energetik holatda bo'ladi ($2 \cdot 0 + 1$). Bunday yadrolar YMR-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 YMR usulida tekshirish mumkin. Yadroga radionurlanish berilganda energiya yutilib, bir magnit-energiya darajadan ikkinchi magnit energiya darajaga o'tadi. Bor qoidasiga asosan birinchi holatdan ikkinchi holatga o'tish uchun:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H \quad (17)$$

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

Shunday qilib, moddalarni yadro magnit rezonans usulida tekshirishda tekshirilayotgan moddaga kuchli magnit maydoniga tik ravishda generator yordamida ma'lum takrorlikda radioto'lqin beriladi. Yuqoridagi tenglamaga muvofiq,

$$\nu = \frac{M \cdot g H}{h} \quad (18)$$

H ning ma'lum qiymatida tenglamaning o'ng tomoni ν 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 o'z ifodasini topadi. Shu bilan birga, protonlarga molekuladagi qo'shni protonlar

va boshqa funksional gruppalar ta'sir etadi, natijada shkalada protonlarning ko'rinishi har xil bo'ladi. Masalan, ajratilgan metil gruppaga bo'lsa, uning uchta protoni shkalada bitta cho'qqili uch protonga teng bo'lgan singletga ega bo'ladi. Agar metil gruppaning yonidagi uglerodda bitta proton bo'lsa, uning ta'sirida ikkita cho'qqili uch protonga teng bo'lgan dublet hosil bo'ladi. Shunday qilib, YMR usuli molekuladagi vodorod atomlarining sonini va qanday holatda joylashganligini yaqqol ko'rsatib, birikmaning tuzilishini aniqlashda yordam beradi.

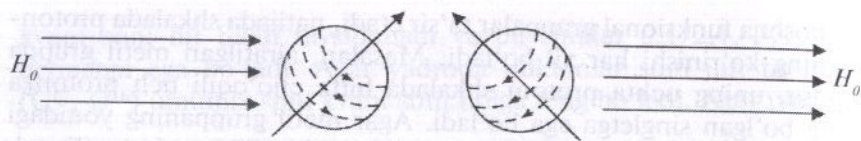
Har qanday mikrozarra (elektron, proton, neytron va hokazo) spinga ega. Spinni zarrachaning o'z o'qi atrofida harakat qilishi deb qarash mumkin. Juft sonli massa va zaryadga ega yadrolar $^{12}_6C$, $^{16}_8O$ uchun spin kvant soni (J) nolga teng. Juft sondagi massaga va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan yadro ($^{14}_7N$), 2_1H (deyteriy)lar kasr soniga ega bo'lib $J = 1$ dir. Toq massa va toq zaryadli yadrolarning spini kasr sonlarga mos keladi. Masalan,

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

$$J = \frac{5}{2} (^{17}O, ^{127}I).$$

Bulardan yadro magnit rezonansi (YMR)-spektroskopiya uchun eng ahamiyatli 1H (proton)dir, chunki barcha neft va gazdan olingan organik moddalar o'z tarkibida vodorod tutadi. Vodorod atomi yadrosi (proton) zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakatlanganda magnit maydoni hosil qiladi. Ma'lumki, bu harakatlanayotgan har qanday zaryadli zarra 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 zarra kuchlanganligi H_0 bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, o'zaro ta'sirlashish natijasida zarra muayyan holatlarni oladi. Bu holatlar spin kvant soni J bilan bog'lanishda bo'ladi. Masalan,

$J = \frac{1}{2}$ bo'lgan proton uchun $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ bo'ladi. Proton magnit maydonida ikki holatda bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda, proton



14-rasm. Yadro spinining magnit maydonida joylashuvi.

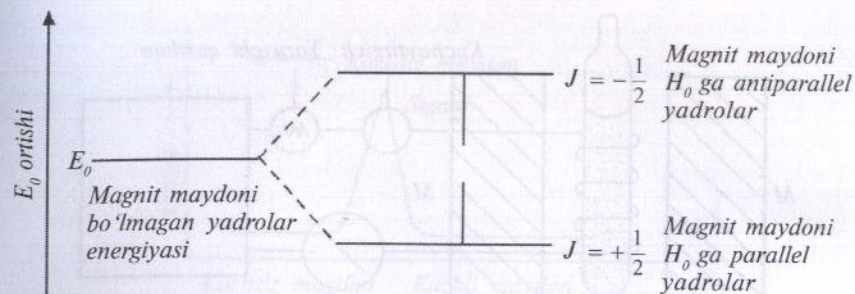
hosil qiladigan magnit maydonining kuch chiziqlari tashqi maydon (H_0) kuch chiziqlari bilan bir tomonga, yo unga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (14-rasm).

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 (15-rasm). Odatda, bu hol yadrolarning energetik pog'onalarini magnit maydonida ikkiga ajralishi deyiladi.

Shunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylashadi. 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 maydonlar 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

$\left(\frac{1000000 - 0,00001}{1} = 10 \right)$ 1000010 ta yadro, ya'ni o'ntagina atom yadro ortiq bo'ladi, xolos.

Pog'onalardagi yadrolar zichligidagi bu farqning kam bo'lishiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalaridagi farq (ΔE) ning kichikligidir. Yadro magnit rezonansi usulining mohiyatini mana



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

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, pog'onalar energiyalari o'rtasidagi farq (ΔE) kichik bo'lgani uchun bu o'tishni energiyasi kam bo'lgan (to'liq uzunligi katta, chastotasi kichik) radioto'lqinlar yordamida amalga oshirish mumkin.

Lekin ana shu kichik miqdoriy energiya (ΔE) moddaning radiochastotali to'liq yutishi va uni kuzatish uchun kifoya. Pog'onalar energiyalarining farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to'g'ri proporsionaldir:

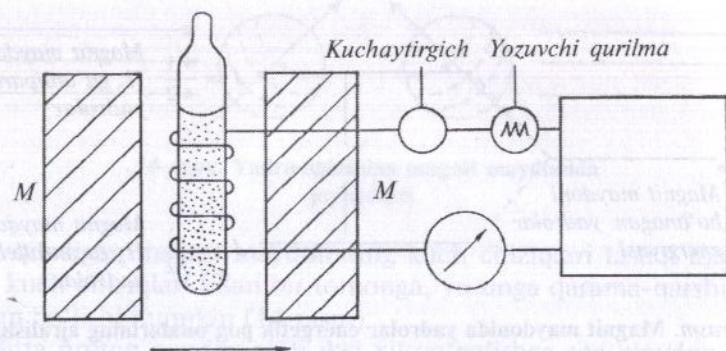
$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi}, \quad (19)$$

bu yerda: h — Plank doimiysi, J — proporsionallik koeffitsiyenti, H_0 — tashqi maydon kuchlanganligi.

$E = h\nu$ bo'lgani uchun

$$h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \text{ yoki } \nu = \frac{J \cdot H_0}{2 \cdot h} \quad (20)$$

(20) tenglama yadro magnit rezonansi (YMR) ning asosiy tenglamasidir. Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydoniga kiritiladi (16-rasm). Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, undan radio chastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatordan

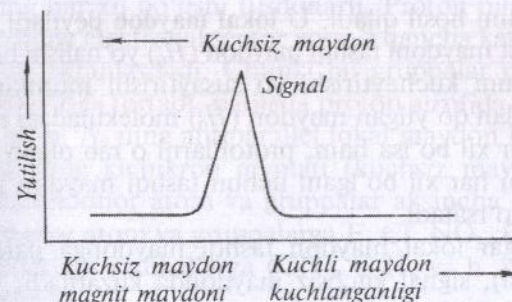


16-rasm. YMR-spektrometrining umumiy sxemasi.

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 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'zgartirilishi moddaga ta'sir qilmaydi. Ana shunday hosil qilingan yadro magnit rezonansi (YMR)-spektr 17-rasmda ko'rsatilgan. Spektrdagi cho'qqi (cho'qqi) *signal* deyiladi. Chastota (ν) doimiy qoldirilib, magnit maydoni kuchlanganligi (H_0) o'zgartiriladi. (N_0) qiymati (20) tenglamani qanoatlantirganda rezonans kuzatiladi. Hozir 40,60,100 MGz (megagers = 10^6 gers) chastotada ishlaydigan spektrometrlar mavjud.

Yadro magnit rezonansi (YMR) spektrlari, odatda, eritmalarda (modda suyuq bo'lsa, shu holicha) olinadi. Eritmaning konsentratsiyasi 5—20 % atrofida bo'ladi. Spektir olish uchun zarur bo'lgan modda miqdori 25—30 mg. Erituvchi sifatida YMR-spektr bermaydigan (CCl_4Si) yoki boshqa organik birikmalar, rezonans bermaydigan sohada energiya yutuvchi moddalar ($CDCl_3$ - deyteroxloroform) ishlatiladi. Yadro magnit rezonansi (YMR)-spektri to'rtta kattalik bilan tavsiflanadi:



17-rasm. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektri.

1. Signallar cho'qqilarining o'rni.
2. Signallar soni
3. Signallar tezligi.
4. Signallarning ajralib ketishi.

3.5-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida signallarning o'rni va kimyoviy siljish

Yadro magnit rezonansi (YMR) 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 tenglama (20) bir xil. Rezonans sodir bo'ladigan chastotalarning har xilligiga sabab shundaki, turli protonlarni turlicha atomlar o'rab turadi. Protonlar atrofidagi elektron bulutlar zichligi ham har xil. Masalan, ba'zi protonlarni qo'shbog', ikkinchi xillarini oddiy yoki uchbog' 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 olinganligi uchun ular magnit maydonida o'zini har xil tutadi, ya'ni ular yutadigan energiyalarining chastotalari bir-biridan oz bo'lsa-da farq qiladi. Boshqacha aytganda, proton

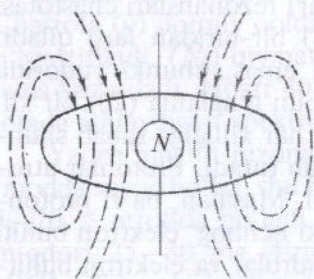
atrofidagi qo'shni elektronlar zaryadli va harakatda bo'lgani uchun magnit maydonini hosil qiladi. U **lokal maydon** deyiladi.

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.

Masalan, agar lokal maydon tashqi maydonga parallel bo'lsa (uni kuchaytirsas), 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 susaytirsas), signal tashqi maydonning kattaroq chastotasi (ko'proq energiya kuchli maydon)da kuzatiladi (ekranlashish). Lokal maydon N_0 ni susaytiruvchi hollar ko'proq uchraydi. Buni 18-rasmdan ko'rish mumkin. Shunday qilib, lokal maydon H_0 ni biror miqdor (σ -sigma)ga kamaytiradi:

$$H = H_0 - \sigma \cdot H_0 = (1 - \sigma) H_0 \quad (21)$$

N — *effektiv maydon*, σ — *ekranlashish konstantasi* deyiladi. A-elektron tashqaridan qo'yilgan maydon kuch chiziqlarini aylanib harakat qilishga intiladi, uning hosil qilgan maydon yo'nalishi esa tashqi maydonga antiparallel bo'ladi (*Lens qonuni*). Demak, rezonans N_0 da emas, balki undan kuchsizroq N da kuzatiladi, ya'ni:



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

$$\nu = \frac{J}{2\pi} \cdot H \quad \text{yoki} \quad \nu = \frac{J}{2\pi} \cdot H_0 \quad (22)$$

Ekranlanish qancha kam bo'lsa (σ -kichik), rezonans vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon kuchlanishi va muvofiq ravishda ta'sir etiladigan chastota (energiya) ham shuncha kichik bo'ladi. 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 gruppalarining elektronakseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton shuncha kam ekranlashadi. Chunki bu gruppalar proton atrofidagi elektronlarni o'ziga tortadi, natijada proton atrofida elektronlar hosil qilgan yo'nalishi N_0 ning antiparallel lokal maydon kichik bo'ladi va rezonans N_0 ning kichikroq qiymati (kuchsiz maydon) da yuzaga keladi. Elektrondonor atom va gruppalar aksincha ta'sir ko'rsatadi. Elektronakseptor atom va gruppalar F , Cl , NO_2 , CN , OR , $COOR$ elektrondonorlarga radikallarga (CN_3 , C_2H_5 va h.k.) ni misol qilib keltirish mumkin.

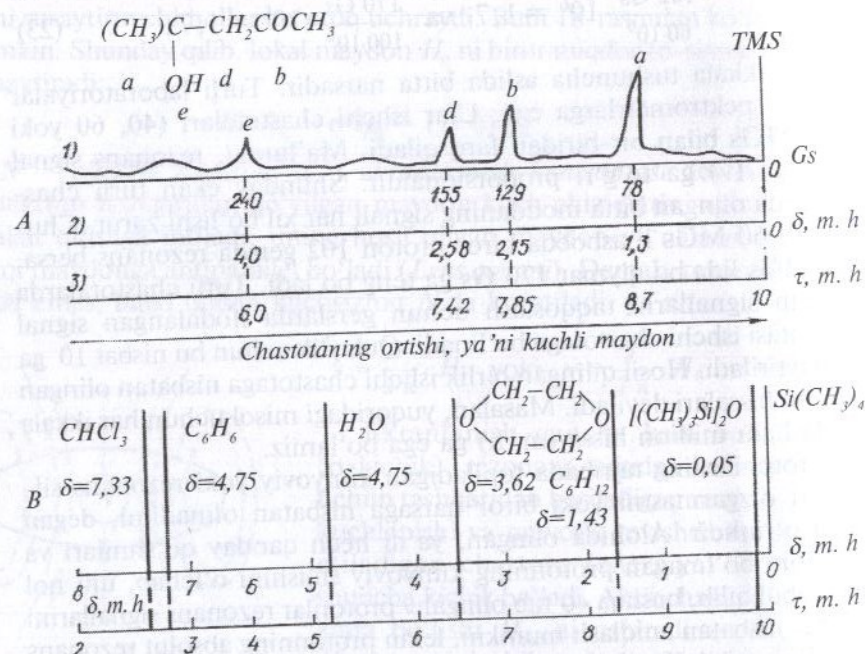
Molekulada turli holatda protonlarning turli chastotalarda beradigan signallari **kimyoviy siljish** deyiladi. Ko'pincha kimyoviy siljish deb spektrdagi turli signallar o'rtasidagi masofaga aytiladi:

$$\frac{102 \text{ Gs}}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad \text{va} \quad \frac{170 \text{ Gs}}{100 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7. \quad (23)$$

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. Ma'lumki, rezonans signal chastota (ν) ga to'g'ri proporsionaldir. Shunday ekan turli chastotalarda olingan bitta moddaning signali har xil bo'lishi zarur. Chunki 60 MGs li asboba 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'zgarmasmi 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 signallarini shunga nisbatan aniqlash mumkin, lekin protonning absolut 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 rezonansga uchraydi. Ikkinchidan, TMS boshqa organik moddalar bilan deyarli kimyoviy ta'sirlashmaydi. Nihoyat, u uchuvchandir (spektr olib bo'lingandan keyin, moddani yana osongina ajratib olish mumkin). TMSning kamchiligi shundan iboratki, hamma organik birikmalar u bilan aralashmaydi. Bunday paytda ko'pincha TMS o'rniga benzol, uchlamchi butil spirt yoki suv ishlatiladi (suv moddaga aralashtirilmaydi, u tashqi standart vazifasini bajaradi). Odatda, TMS ning signali 0 deb qabul qilinadi.



19-rasm. A – diaseton spirtining (60 MGs da olingan) 1 gersda, 2 gersda, 2 – σ shkalada, 3 – τ shkalada olingan; B – turli etalon moddalarining YMR-spektrlari.

Signallarning son qiymati kuchsiz maydon tomon oshib boradi. Bu shkala 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 (19-rasm) $\tau = 10 - \delta$. Rasmdan ko'rinib turibdiki (19-rasm, A) ekranlashishi kam bo'lgani uchun gidroksil gruppaning protoni kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi. Ekranlashishi kam bo'lganda proton signali kuchsiz maydonda kuzatiladi.

Kimyoviy siljish qiymati protonning qo'shnilariga bog'liq bo'lgani uchun, birdaniga muayyan protonning atrofini o'rab turgan atom va gruppalar to'g'risida ham ma'lumotlar olingan. 4-jadvalda turli protonlarning kimyoviy siljishlari keltirilgan.

Kimyoviy siljish ko'pincha formulalar bilan ifodalanadi:

$$\text{kimyoviy siljish} = \frac{\nu_{\text{namuna}} - \nu_{\text{etalon}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (24)$$

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

Bu tenglamadan foydalanib gersda berilgan signalni ϵ shkalaga aylantirish mumkin:

$$\epsilon = \frac{\nu_{\text{namuna}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (25)$$

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

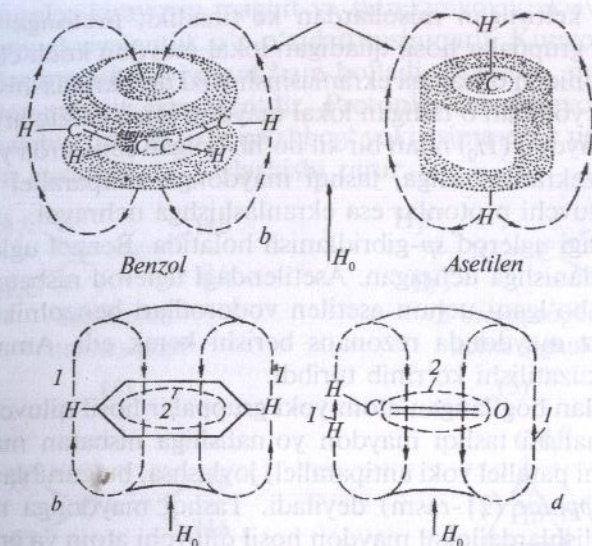
$$\epsilon = \frac{78 - 0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3 \text{ m.h.}$$

Kimyoviy siljishni ko'rib chiqishdan oldin, unga ekranlashish ta'sirini ko'rsatuvchi misol keltiramiz (20-rasm, a, b, d).

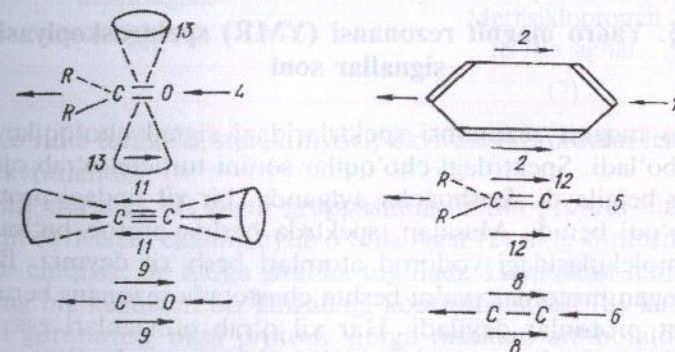
Asetilen vodorodlari kuchli maydonda, aromatik halqa va aldegid grupp protonlari kuchsiz maydonda rezonansga uchrashi 20-rasmdan ko'rinib turibdi. Nihoyat, proton signali uning muayyan funksional gruppalariga nisbatan fazoda joylashishiga ham bog'liq (21-rasm). Fenil gruppasi tekisligida yotgan proton 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,

Turli protonlarning kimyoviy siljishi

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 $Ar-CH_2$	7—7,8	2,2—3
Allil $C=C-CH_2$	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
Spirtlar $HC-OH$	6—6,6	3,4—4
Oddiy 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
Yenol $C=C-OH$	7« 5«	15—17
Karboksil $RCOOH$	2« 0,5«	10,5—12
Amin RNH_2	5—9	1—5



20-rasm. Asetilen (a), benzol (b) va karbonil (d) gruppasidagi ekranlashish.



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

$C=O$ oddiy bog'lar chizig'i bo'ylab yotgan (6, 7) protonlar chapga, chiziqlar tagi yuqorisidagi (8, 9) protonlar signali esa o'ngga, $C\equiv C$ bog' chizig'ida yotuvchi protonlar o'ngga (10), chiziq tagi va yuqorisidagi (11) protonlar signali chapga (kuchsiz maydon tomon) siljiydi. Qo'shbog' va $>C=O$ grupp tekisligining tagi hamda yuqorisidagi (12, 13) protonlar signali esa kuchli maydonda kuzatiladi.

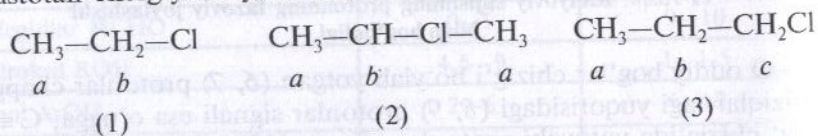
Yuqorida keltirilgan misollardan ko'rinadiki, protonga qo'shni bo'lgan atom gruppalar hosil qiladigan lokal maydon kuch chiziqlari protonning yonidan o'tsagina ekranlashish yoki dezekranlashish kuza-tiladi. Proton yonidan o'tadigan lokal maydon kuch chiziqlari yo'nalishi tashqi maydon (H_0) bilan bir 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 sp^2 -gibridlanishga uchragan. Asetilendagi uglerod nisbatan elektronakseptor bo'lgani uchun asetilen vodorodlari benzolnikiga nisbatan kuchsiz maydonda rezonans berishi kerak edi. Amalda esa buning aksi kuzatilishi ko'rinib turibdi.

Proton bilan bog'langan atom yoki gruppalar hosil qiluvchi lokal maydon yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan maqsadga muvofiq (ya'ni parallel yoki antiparallel) joylashsa, bu guruhlar *magnit anizotrop gruppalar* (21-rasm) deyiladi. Tashqi maydonga nisbatan boshqa yo'nalishlarda lokal maydon hosil qiluvchi atom va gruppalar izotroplarga kiradi.

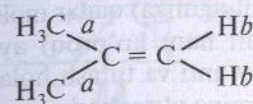
3.6-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektroskopiyasida signallar soni

Yadro magnit rezonansi spektrlaridagi signal cho'qqilar soni turlicha bo'ladi. Spekrtdagi cho'qqilar sonini turlicha o'rab olingan protonlar belgilaydi. Boshqacha aytganda, bir xil tipdagi protonlar bitta cho'qqi beradi. Masalan, spektrda beshta proton 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:

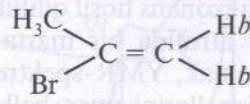


(1) da metil gruppasidagi uchta proton (a), metilen gruppasidagi ikkita proton (b) ekvivalentdir. Shuningdek, (2) da oltita proton (a, a) o'zaro ekvivalent va hokazo.

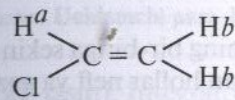
Protonlar kimyoviy magnit va sterekimyoviy ekvivalent bo'ladi. Kimyoviy ekvivalentlik o'z-o'zidan tushunarli. Kimyoviy ekvivalent protonlar magnit ekvivalent ham bo'ladi. Masalan, misolimizdagi a protonlar magnit ekvivalentdir. Protonlar sterekimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'shbog' yoki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



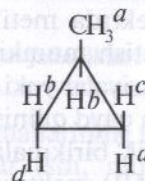
Izobutilen
uchta signal
(4)



2-brompropen
uchta signal
(5)



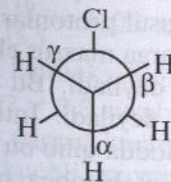
Vinilxlorid
uchta signal
(6)



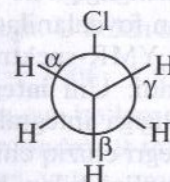
Metilsiklopropan
to'rtta signal
(7)

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

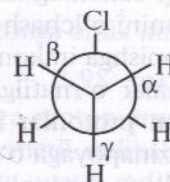
Etil xloridiga (1) metil gruppasining uchta protoni kimyoviy va magnit ekvivalent ekanini aytib o'tdik. Agar (2) ning konformatsiyalari ko'rib chiqilsa, bu fikrga shubha tug'iladi. Haqiqatan ham etil xloridning biz kuzatgan bir lahzadagi konformatsiyasi (8) kabi bo'lsin. Metil guruhining bitta protoni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



(8)



(9)



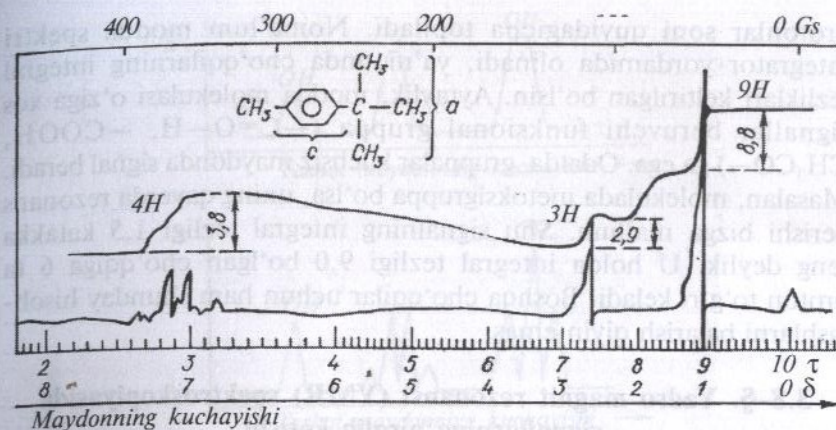
(10)

Metil gruppasi bitta protonining 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. Buning sababi etil xloridida C—C bog' atrofida aylanish vaqti rezonans bo'ladigan vaqtga nisbatan kichik. Boshqacha aytganda, modda spektri olingunga (rezonans hosil qilinib, uni qayd qilingunga) qadar molekula C—C bog' atrofida bir marta (balki undan ham ko'proq) aylanib chiqadi. Demak, YMR-spektrometr haqiqiy anti va tutash holatdagi protonlar signallarini emas, balki shu holatlarning o'rtachasiga muvofiq keladigan signallarni qayd qiladi. Agar (7–9) konformatsiyalarning bir-biriga o'tish (C—C bog' atrofida aylanishi) tezligi kichik bo'lsa, YMR-spektrometrda har qaysi konformatsiyani alohida rasmga olish va demak, spektrda metil gruppasi protonlarining magnit noekvivalentligini kuzatish mumkin bo'lar edi.

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

3.7- §. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektroskopiyasida signallar intensivligi

Magnit ekvivalent protonlar bitta cho'qqi berishini ko'rib o'tdik. Xo'sh, unda ekvivalent protonlar sonini nima belgilaydi? Har qaysi signal intensivligi cho'qqining soniga proporsionaldir. Lekin cho'qqilar balandligini o'lchash ishonchli emas, chunki bu intensivlik boshqa omillarga ham bog'liq bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham odatda cho'qqi balandligini uning kengligiga ko'paymasidan, ya'ni cho'qqi maydonini o'lchash usulidan foydalaniladi. Bu usul protonlar sonini aniq topishga imkon beradi, YMR-spektrometrlarga maxsus elektron qurilmalar o'rnatilgan bo'ladi. Uni **integrator** deyiladi. Bu usulda topilgan protonlar intensivligiga integral tezlik 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 propor-



22-rasm. Uchlamchi para-butiltoluolning integral jadalliklari ko'rsatilgan YMR-spektri.

sional (22-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 katakchalariga bo'lingan bo'ladi.

22-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.

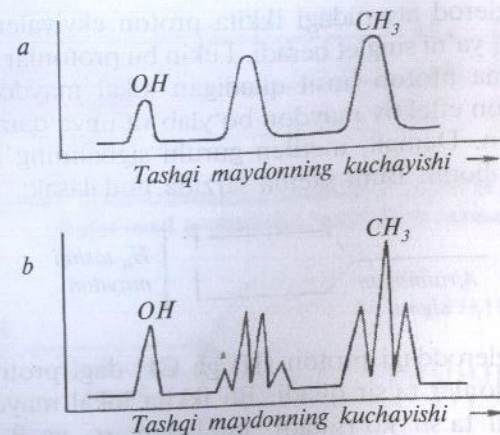
$8,8 : 2,9 : 3,8 = 3,0 : 10 : 1,3$ yaxlitlash uchun 3 ga ko'paytirilsa, $9,0 : 3,0 : 3,9$ yoki $9,0 : 3,0 : 4$. Shunday qilib, balandligi 8,8 katak bo'lgan cho'qqiga 9 ta, 2,9 ga 3 ta, 3,8 ga esa 4 ta proton to'g'ri keladi. Moddaning formulasi ma'lum bo'lgani uchun natijalarni tekshirib ko'rish mumkin.

Molekuladagi jami (16 ta) proton $8,8 + 2,9 + 3,8 = 15,5$ katakka teng va $\frac{16}{15,5} = 1,03$ tezlikka 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 radikaliga (signal kuchli maydonda) va uchta proton bitta metil radikaliga (signal kuchli maydonda) tegishli ekanligini bilish qiyin emas. Agar moddaning formulasi bo'lmasa, integral tezliklaridan foydalanib

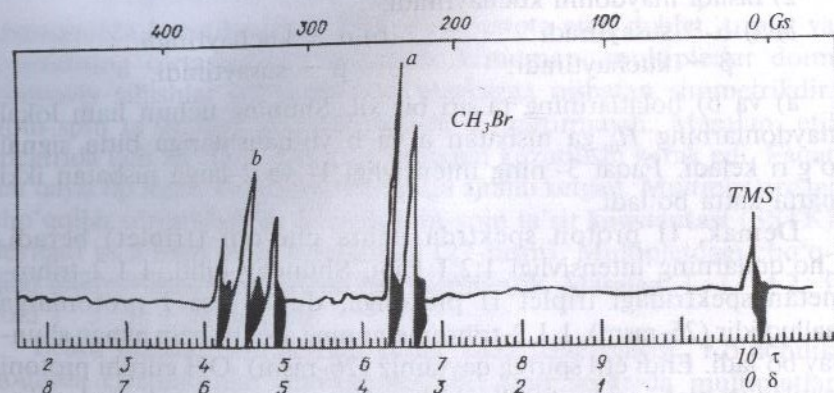
protonlar soni quyidagicha topiladi. Noma'lum modda spektri integrator yordamida olinadi, ya'ni unda cho'qqilarning integral tezliklari keltirilgan bo'lsin. Aytaylik, modda molekulasida o'ziga xos signallar beruvchi funksional gruppaga ($-\text{C}=\text{O}-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CO}-$) ga ega. Odatda, gruppalar kuchsiz maydonda signal beradi. Masalan, molekulada metoksigruppa bo'lsa, uning qayerda rezonans berishi bizga ma'lum. Shu signalning integral tezligi 1,5 katakka teng deylik. U holda integral tezligi 9,0 bo'lgan cho'qqiga 6 ta proton to'g'ri keladi. Boshqa cho'qqilar uchun ham shunday hisoblashlarni bajarish qiyin emas.

3.8-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektroskopiyasida signallarning ajralib ketishi

Yuqoridagi mavzuda keltirgan misol va ko'rib chiqilgan spektrlar mukammalligi past bo'lgan spektrometrlardan olingan. Yuqori mukammallikka ega spektrometrlarda olingan spektrlarda signallarning ajralib ketishi kuzatiladi. Masalan, etil spirtining ikki xil spektri taqqoslashda ular o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinadi (23-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 kuchlanganligidir. Lokal maydon yo'nalishi effektiv maydon (H) yo'nalishi bilan parallel yoki antiparallel bo'lishi mumkin, ya'ni uni kuchaytiradi yoki 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 tezligi 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 (24-rasm).

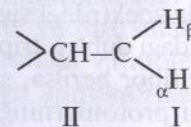


23-rasm. Etil spirtining mukammalligi past (a) va mukammalligi yuqori (b) spektrometrlarda olingan YMR-spektri.

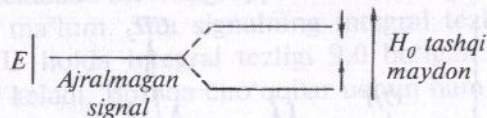


24-rasm. Gazdan olingan 1,1,2-tribrommetanning YMR-spektri.

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



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 effektiv maydon bo'ylab va unga qarama-qarshi yo'nalishi mumkin. Demak, metilen guruhi signalining intensivligi bir xil dubletdan iborat. Buni sxema tarzida ifodalasak:



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

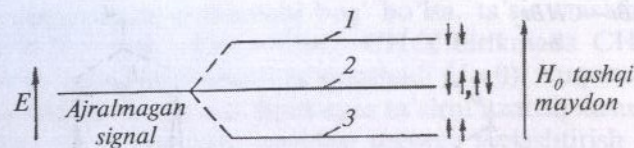
- 1) tashqi maydonni susaytiradi;
- 2) tashqi maydonni kuchaytiradi;
- 3) a) α — susaytiradi b) α — kuchaytiradi
 β — kuchaytiradi; β — susaytiradi.

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 intensivligi 1- va 2-larga nisbatan ikki marta katta bo'ladi.

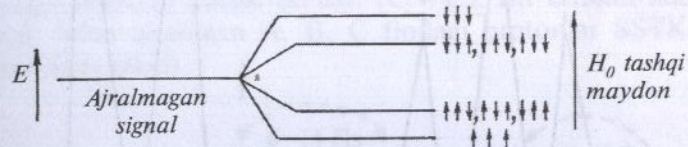
Demak, II proton spektrda uchta cho'qqi (triplet) beradi. Cho'qqilarning intensivligi 1:2:1 kabi. Shunday qilib, 1,1,2-tribrometan spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqlidir (25-rasm). 1,1,2-tribrometanning spektri ham aynan shunday bo'ladi. Endi etil spirtga qaytamiz (26-rasm). OH guruhi protoni metilen va metil protonlaridan kislorod (nomagnit) orqali ajralganligi uchun ular ta'sirlashmaydi. Metil radikali esa metilen protonlari ta'sirida triplet hosil qiladi.

26-rasmdan ko'rinib turibdiki, etil spirtidagi metilen guruhi signal spektrda to'rtta (kvartet) cho'qqidan iborat. Kvartet tezliklari 1 : 3 : 3 : 1 kabi taqsimlangan.

Qo'shni protonlar ta'sirida spektrdagi signallarning ajralib ketishi **spin-spin** ta'sir deyiladi. Spekttdagi 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



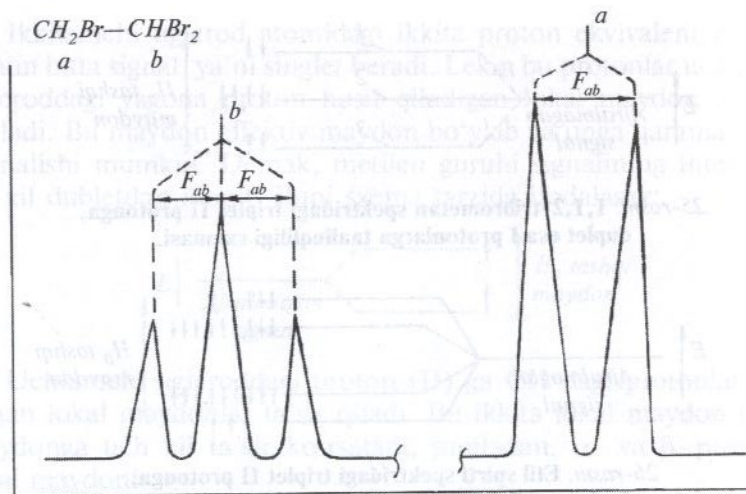
25-rasm. 1,1,2-tribrometan spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqliligi sxemasi.



26-rasm. Etil spirti spektridagi triplet II protonga, duplet esa I protonlarga taalluqliligi sxemasi.

chastotasida kuzatilaveradi, lekin bu chastota endi dublet, triplet va kvartetning o'rtasiga to'g'ri keladi. Umuman, multipletlar doim kimyoviy siljishlar o'lchanadigan markazga nisbatan simmetrikdir. Spin-spin ta'sir 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 (27-rasm). Multipletdagi cho'qqilar intensivliklarining nisbati 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 bo'ladi. 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 $XS < \text{SSTK}$ yoki $XS = \text{SSTK}$) spektr juda murakkablashib ketadi. Uni birinchi tartibli spektrga o'tkazish uchun yuqori chastotali (100 va 300 MGs) spektrometrlardan foydalaniladi va molekuladagi protonlardan bitta yoki bir nechta deyteriyga almashtiriladi.



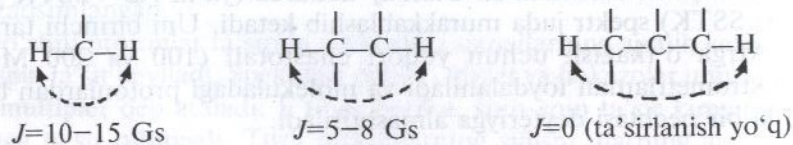
27-rasm. Spin-spin ta'sir konstantalari.

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.

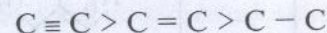
Spin-spin ta'sir ikkita noekvivalent proton o'rtasida vujudga keladi. Bu protonlar qo'shni uglerod atomlarida yoki bitta uglerod atomida bo'lishi mumkin. Ko'proq birinchi tipdagi protonlar uchraydi. Demak, protonlari bir-biriga ekvivalent ikkita gruppaga o'zaro ta'sirlashmaydi, ya'ni ularning spektrida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

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

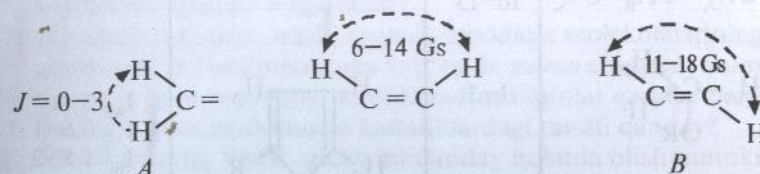
Ta'sirlashish faqat qo'shni atomlarda bo'ladimi yoki uzoqroq protonlar ham spin-spin ta'siriga egami? Faqat oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda SST quyidagicha:



Agar molekulada uchlamchi bog' bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Masalan: $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{X}$ 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:



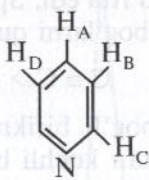
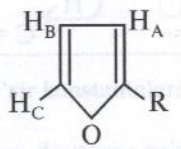
Qo'sh va uchbog'li birikmalardagi «uzoq» ta'sir oddiy bog'li birikmalarga nisbatan kuchli bo'ladi ($\text{C}=\text{C}$). Bir-biridan ikkita va uchta bog' bilan ajratilgan A, B, C tipdagi protonlar SSTK ham bir-biridan farq qiladi.



A tipda joylashgan protonlar *vitsinal*, B tipdagilari esa *geminal* protonlar deyiladi. 5-jadvalda turli protonlar uchun SSTK qiymatlari keltirilgan.

5-jadval

	I, Gs		I, Gs
$>\text{C}\begin{matrix} \text{H}_\text{A} \\ \text{H}_\text{B} \end{matrix}$	12-15		$\begin{matrix} \text{I}_{\text{aa}} & 9-13 \\ \text{I}_{\text{ac}} & 2-4 \\ \text{I}_{\text{aa}} & 2,7-10 \end{matrix}$
$>\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H}_\text{A} \\ \text{H}_\text{B} \end{matrix}$	0,35-2		$\begin{matrix} \text{I}_{\text{AB}} & 7-14 \\ \text{I}_{\text{AC}} & 2-3 \\ \text{I}_{\text{AD}} & < 1,5 \end{matrix}$
$>\text{CH}_\text{A}\text{—CH}_\text{B}<$	2-9		
$\text{H}_\text{A}>\text{C}=\text{C}<\text{H}_\text{B}$	2-14		
$\text{H}_\text{A}>\text{C}=\text{C}<\text{H}_\text{B}$	11-18		

	I, Gs		I, Gs
>C=C< CH_B H_A	4-10		I_{AB} 7,5-8 I_{AC} 1,4-2 I_{BC} 5,2-5,5 I_{CD} 0,9
H_A >C=C< CH_B	0,5-2		
$\text{>C=CH}_A\text{—CH}_B\text{=C<}$	10-13		
$\text{CH}_A\text{—C<}$ OR H_B H	1-3		I_{AB} 3-4 I_{AC} 0,6-1 I_{BC} 1,8-2
$\text{>CH}_A\text{—C}\equiv\text{C—H}_B$	2-3		

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

? Nazorat savollari

- Organik birikmalarni tuzilishi ultrabinafsha spektroskopiyada yordamida qanday aniqlanadi?
- Sis-trans izomerlarni farqlashda UB-spektrlash yordam beradimi?
- Elektron spektroskopiyada jami o'tishlar nechta guruhga ajratiladi?
- Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib, ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkinmi? Qanday qilib?
- UF-spektroskopiyadan foydalanib molekulani aylanma, tebranma va qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun nima qilish kerak?
- Molekuladagi energiyaning aylanma, tebranma va elektron pog'onalari haqida nimalarni bilasiz?
- Valant tebranish nimani anglatadi?

- IQ-spektroskopiyadan foydalanib qanday moddalarning sifat va miqdori o'rganiladi?
- Sklet tebranish nima?
- Turli tip bog'lari bo'lgan izomerlarni IQ-spektroskopiya usulida qanday topiladi?
- Aromatik birikmalarning tavsifiy chastotalar sohasi qanday?
- Infraqizil spektrda bog'larning yutilish maksimumini qanday kuzaatiladi?
- Infraqizil spektroskopiyada qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan qanday o'rganiladi?
- Molekulaning konfiguratsiya va konformatsiyasini IQ-spektridan foydalanib qanday o'rganiladi?
- IQ-spektroskopiya orqali, organik moddalar molekularining konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkinmi?
- Yadro magnit rezonansi usulida radioto'lqinlar qanday beriladi?
- Yadro magnit rezonansini kattaliklardagi tavsifi qanday?
- Moddalarning YMR-spektrini qanday holatda olish mumkin?
- Magnit maydonida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishini tushuntira olasizmi?
- YMR-spektr qanday kattaliklar bilan tavsiflanadi?
- Signallar soni nimani bildiradi?
- YMR-spektroskopiyasida signallarning qanday o'rni bor?
- YMR-spektroskopiyasida kimyoviy siljish qanday yuzaga keladi?
- Neftni tuzilishini o'rganishda YMR-spektroskopiyasi qanday ahamiyatga ega?
- YMR-spektroskopiyada integrator nima uchun o'rnatiladi?
- Spektrning ajralib ketishi deganda nima tushuniladi?
- Maydonning kuchayishi qachon yuzaga keladi?

IV BOB. SPEKTROMETRIK TAHLIL USULI

4.1- §. Mass-spektrometriya tahlil usuli

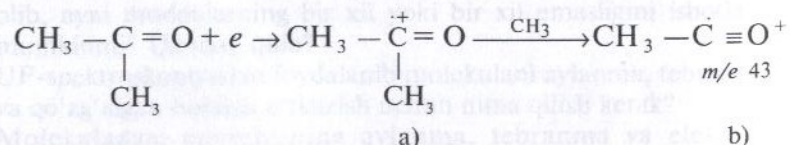
Bu tahlil usuli neft va gaz mahsulotlaridan olinadigan moddalarning sifatini va molekular og'irligini aniqlashga yordam berishi bilan birga: ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonansi (YMR) usullarida olingan ma'lumotlarni to'ldiradi.

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. Bu usulda modda mass-spektral asboblari yordamida tekshiriladi.

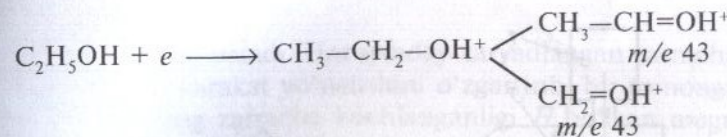
Mass-spektrometriya usuli bilan molekuladagi funksional gruppalar molekulaning qaysi joyida joylashganligini, ayniqsa, molekulaning tashqarisiga joylashgan yon zanjirlarni aniqlash mumkin. Bu usulda tahlil uchun oz miqdorda (1—2 milligramm) modda sarflanadi va qisqa vaqt ichida ma'lumot olinadi.

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 molekulasi 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:

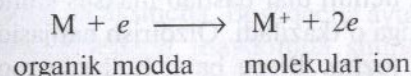


Etil spirtining parchalanishi quyidagi sxema bo'yicha ikki yo'nalishda ketadi:



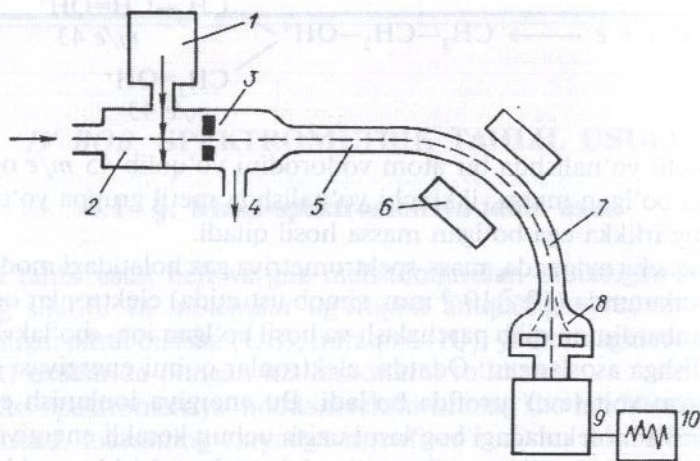
Birinchi yo'nalishda bir atom vodorodini yo'qolib 45 m/e og'irligiga ega bo'lgan massa, ikkinchi yo'nalishda metil gruppasi yo'qolib 41 m/e og'irlikka ega bo'lgan massa hosil qiladi.

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 getero-atomning umumlashmagan juftining yoki qo'shbog', 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 molekulalar 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 (1 mg va hatto 10^{-3} mg) mass-spektrometriyani fizik usullar ichida oldingi o'rinlardan biriga qo'yadi. 28-rasmda mass-spektrometrning umumiy sxemasi keltirigan.

Modda bombardimon qilinishidan oldin bug' holatiga o'tkaziladi. Shundagina uning elektronlar oqimi bilan to'qnashishi tezlashadi.



28-rasm. Mass-spektrometrning umumiy tuzilishi:

1 – elektronlar manbayi; 2 – bombardimon qilish kamerasi; 3 – tezlashtiruvchi plastinkalar; 4 – vakuum nasos; 5 – ionlar oqimi; 6 – magnit; 7 – ajralgan ionlar oqimi; 8 – teshik; 9 – ionlar kollektori; 10 – kuchaytiruvchi va qayd qiluvchi qurilma.

Lekin neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik moddalar suyuq yo qattiq bo'lgani uchun ular dastlab maxsus kameralarda qizdirilib, so'ngra bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirish natijasida modda molekulasini o'zgarishiga lozim. Biroq ba'zi hollarda modda qizdirilganda boshqa birikmaga o'tadi. Masalan, spirt bug'lanish haroratida dehidratlanib, alkenga aylanadi. Shubhasiz, bunda olinadigan spektr alkennikidir. Shunga o'xshash, organik kislotalar (xususan, dikarbon kislota) qizdirilganda osongina karbonat angidrid 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 grupani 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 yordam 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:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = H_e v. \quad (26)$$

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

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = U_e. \quad (27)$$

(26) va (27) tenglamalarni birlashtirib, v qisqartirilgandan keyin

$$r^2 = \frac{2U}{H^2} \cdot \frac{m}{e} \quad \text{yoki} \quad \frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot r^2}{2U} \quad (28)$$

ifodalarga ega bo'lamiz.

Bu (28) tenglamadan 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

$$m = \frac{H^2 \cdot r^2}{2U} \quad (29)$$

deb yozamiz. To'g'ri ionning og'ish burchagi uning kinetik energiyasi (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, ionlarni massasining ortib borishi tartibida ketma-ket teshik (8) dan (28-rasmga q.) o'tkazgani uchun, u maxsus asboblarda yordamida kuchaytiriladi. Keyin sezgir galvanometr bilan o'lchanadi. Galvanometr strelkasining og'ishi kelayotgan ionlar oqimining jadalligiga bog'liq. Bu sxema mass-spektr deyiladi.

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 $C_5^{13}CH_6^+$ va $C_6H_5D^+$, ikkinchisi esa (m/e 80) $C_4^{13}C_2N_6^+$, $C_5^{13}CH_5D^+$ va $C_6H_4D_2^+$ ionlar hisobiga vujudga keladi. Lekin birikmalarda og'ir izotop (^{13}C , D)lar miqdori kam bo'lgani uchun $M+1$ va $M+2$ cho'qqilar intensivligi kam bo'ladi. Benzoldagi cho'qqilar intensivligi ko'p emas. Shu sababli ham benzoldagi bu cho'qqilar intensivligi, mos ravishda, 6,58 va 0,18 % ga teng. Og'ir izotopning molekuladagi miqdori qancha ko'p bo'lsa, $M+1$ va $M+2$ ionlarning intensivligi shuncha yuqori bo'ladi.

Shubhasiz, molekuladagi og'ir izotop miqdori uchun tabiatda tarqalganligiga to'g'ri proporsionaldir. 6-jadvalda organik birikmalar takibidagi elementlarning tabiatda uchraydigan og'ir izotoplarning 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.

Monoxloralmashigan birikmalarda $M+2$ ionning intensivligi M^+ ga nisbatan uch baravar yuqori. Monobromalmashigan birikmalarda esa M^+ va $M+2$ intensivliklari deyarli baravar.

6-jadval

Ba'zi og'ir izotoplarning miqdorlari

Og'ir izotop	Yengil izotopga nisbatan miqdori, %
$2^?$	0,015
$13^?$	1,11
^{15}N	0,37
^{18}O	0,20
^{23}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 (maksimumlar) ichida molekular ionni bilib olish qiyin emas. Odatda, nisbatan intensivligi yuqori bo'lgan cho'qqi M^+ ga mos keladi. $M+1$ va $M+2$ cho'qqilarni hosil qiluvchi og'ir izotoplarning nisbiy miqdori kam bo'lgani uchun $M+1$ va $M+2$ cho'qqilarning intensivligi deyarli barcha hollarda juda past bo'ladi (xlor va brom almashigan birikmalardan tashqari). Ikkinchidan, faraz qilaylik, biror birikma uchun M^+ m/e 44 bo'lsin. U holda bu qanday modda? Bu massa (44 u.b.) ga H_2O , CO_2 , C_2H_4O , C_3H_8 kabi moddalar to'g'ri keladi. Spektri olingan modda shularning qaysi bittasi ekanligini topish uchun shu birikmalarning har qaysisi uchun $M+1$ va $M+2$ larning M^+ ga nisbatan intensivligi nazariy yo'l bilan hisoblab chiqiladi. Hisoblashlar og'ir izotoplarning tabiatdagi nisbiy miqdoridan foydalanib amalga oshiriladi. Shu usul bilan olingan nazariy natijalar 7-jadvalda keltirilgan.

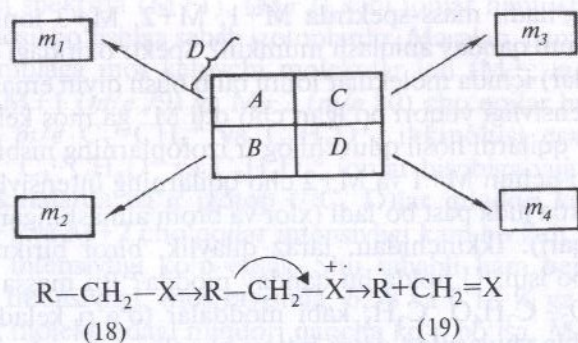
7-jadval

Izotop cho'qqilarning hisoblab topilgan intensivliklari

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 intensivligi M^+ ga nisbatan 1,16%; $M+2$ niki esa 0,40% bo'lsin. U holda bu sonlar jadvaldagi CO_2 ning ko'rsatkichlariga mos keladi. Demak, biz spektrini olgan modda karbonat anhidrid ekan.

Izotoplardan mass-spektrometriyada boshqacha ham foydalaniladi. Ko'p hollarda ayni cho'qqiga to'g'ri keluvchi ion molekulaning qaysi qismidan hosil bo'lganligini aniqlash uchun izotoplar ^{13}C , ^{13}C , ^{34}C , 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 , C yoki D) dan hosil bo'lishini aniqlash uchun molekulaning $A-1$ qismidagi vodorod atomlaridan bittasi deyteriyga almashtiriladi va yana spektr olinadi.



Agar spektrdagi m_1 ionga mos keladigan cho'qqi bitta birlik o'ngga (ya'ni $m_1 - \text{H} + \text{D}$) siljisa, taxmin to'g'ri chiqqan bo'ladi. Ko'pincha molekulaning u yoki bu qismiga og'ir izotoplar o'rniga 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) *deyteriynishon* deyiladi. Deyteriynishon juda ko'p ishlatiladigan samarali usul hisoblanadi.

Mass-spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi. Bu ionlarga to'g'ri keladigan cho'qqilar eniga cho'zilgan (nozik emas), intensivligi 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/e 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'qqisi 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) ham uchraydi.

Shunga ko'ra $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25,1$. Bundan juda muhim xulosa chiqarish mumkin: massasi m/e 27 ga teng ion m/e 29 bo'lgan iondan hosil bo'ladi (m/e 28 dan emas). Darhaqiqat, $\frac{(27)^2}{28} \neq 25,1$. 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

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

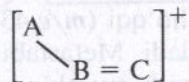
Ko'rinib turibdiki: mass-spektrda metastabil ionlarning bo'lishi parchalanishning u yoki bu yo'nalishida borganligidan dalolat beradi, shuning uchun ham metastabil ionlardan fragmentlanish sxemasini tuzishda foydalaniladi. Parchalanayotgan (m_1) va hosil bo'lgan (m_2) ionlar massasi o'rtasidagi farq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

4.2- §. Mass-spektrometriyada ion va fotonlarning hosil bo'lishi. 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 delokallashadi. Bu esa, o'z navbatida, molekular ionning barqarorligiga sabab bo'ladi. Darhaqiqat, aromatik birikmalar mass-spektrida molekular ion yuqori intensivlikka 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 qavsga olib, qavsning o'ng tomoni yuqorisiga ion zaryadi yoziladi:



Fragmentlanish natijasida hosil bo'ladigan ionlar barqarorligi organik kimyodagi umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlar 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.

Uchinchidan, uglerod atomi bilan oddiy bog' orqali bog'langan o'zida umumlasmagan 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.

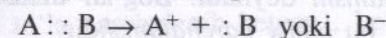
To'rtinchidan, allil va benzil sistemalar barqaror bo'lgani uchun ular hosil bo'lishi bilan boradigan fragmentlanish katta ehtimollikka ega. Shuningdek, dekarboksillash va degidratlanish bilan bo'ladigan fragmentlanish ham sistemani barqaror qiladi.

Beshinchidan, uzun zanjirli fragmentlar kichik massali ionlarga ajralishga intiladi. Lekin katta ionning kichik ionga parchalanishi energetik jihatdan qulay bo'lmashligi mumkin. Masalan, bu hodisa fragmentlanishda neytral molekularlar hosil bo'lganda kuzatiladi, chunki neytral molekularlar ionlar va radikallarga nisbatan juda barqaror.

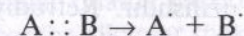
ror. Shuning uchun ham katta ionlarning nisbatan barqaror kichik ionlar hosil qilib parchalanishga qaraganda, ularning neytral molekula va dastlabki ionga nisbatan barqarorroq hosil qilib parchalanishi energetik qulay. Neytral molekularlar (H₂O, CO, HCN va CH₃COOH) ni mass-spektr qayd qila olmasa ham ularning mavjudligini spektrdagi M—H₂O (M—18), M—CO (M—28), M—HCN (M—27), M—CH₃COOH (M—60) cho'qqilardan bilish mumkin. Fragmentlanish jarayonida kimyoviy bog'lar uzilib, molekular ion parchalanadi. Bog'lar uzilishi ikki xil bo'ladi:

- 1) geterolitik;
- 2) gomolitik uzilish.

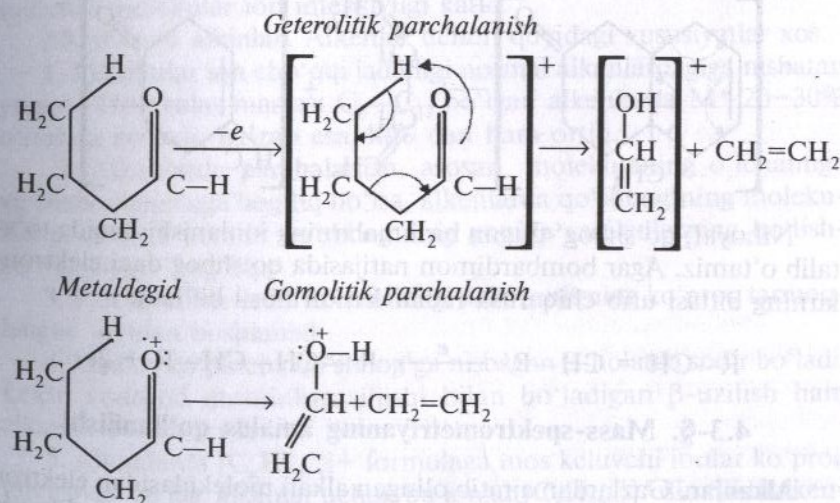
Elektron juftning bog' hosil qilib turgan atomlardan birida qolishi bilan sodir bo'ladigan parchalanish *geterolitik uzilish* deyiladi:



Agar elektron juft teng o'rtadan uzilsa, bu *gomolitik* yoki radikal parchalanish hisoblanadi:

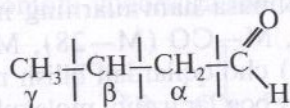


Bunga misol keltiramiz:



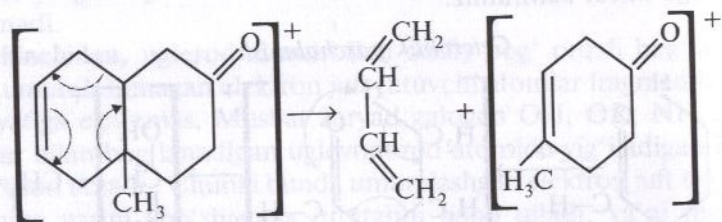
Bundan tashqari, α-, β-, γ- parchalanishlar qayta gruppalanish va retrodiyen parchalanishlardan farq qiladi. Kimyoviy bog' funksional

gruppa tutgan uglerod atomi yonidan uzilsa, α -parchalanish deyiladi. Agar uzilish shu holatga nisbatan ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida sodir bo'lsa, bu, mos ravishda, β - va α -parchalanish deb ataladi.

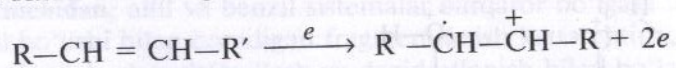


α -uzilish nisbatan ko'proq kuzatiladi. Ko'rinib turibdiki, α -uzilish musbat zaryad yig'iladigan geteroatom yonida sodir bo'ladi. Ba'zan bog' uzilganda molekulaning bir qismidan atomlar uning ikkinchi qismiga ko'chib o'tishi mumkin. Bunday uzilishni atomlarning qayta gruppalanib parchalanishi deyiladi. Bog'lar uzilishida atomlarning siljishi kuzatilmasa, bu oddiy parchalanishdir.

Yuqorida biz ko'rgan ion aldegidning parchalanishi γ -vodorod atomining karbonil gruppa kislorodi tomon siljishi bilan boradigan (ya'ni qayta guruhlanib) uzilishdir. Retrodiyen parchalanish diyen sinteziga teskari jarayondir:



Nihoyat, qo'shbog' tutgan birikmalarning ionlanishi haqida to'xtalib o'tamiz. Agar bombardimon natijasida qo'shbog'dagi elektronlarning bittasi urib chiqarilsa radial-kation hosil bo'ladi:



4.3-§. Mass-spektrometriyaning amalda qo'llanilishi

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 molekulasida deyarli kam. Bu hol M^+ ning fragmentlanishini juda

osonlashtiradi. Normal alkanlarda molekular ionning va katta fragmentlarning intensivligi kam, $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$, $(\text{C}_5\text{H}_{11})^+$ kabi toq massa va juft elektronli kichik fragmentlarning intensivligi esa yuqori bo'ladi.

Ko'pchilik C_2-C_{12} uglevodorodlarning spektrlarini o'rganib faqat etan va 3,4-dimetilgeksandagina $(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, $(\text{C}_4\text{H}_8)^+$ 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 jadalligi kamayib boradi;

2) uzun zanjirli katta fragmentlarning hosil bo'lish ehtimolligi katta. Juda ko'p tarmoqlangan uglevodorodlar spektrida molekular ion bo'lmaydi (u to'la parchalanib ketgan). Lekin katta molekular massaga ega bo'lgan ionlar intensivligi juda yuqori.

Molekular massasi kichik bo'lgan tarmoqlangan alkanlar spektrida $(\text{C}_3\text{H}_7)^+ - (\text{C}_6\text{H}_{13})^+$ ionlar odatda jadaldir. Umuman, $(\text{C}_3\text{H}_7)^+$ va $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ ionlar deyarli barcha alkanlar spektrida uchraydi va nisbatan yuqori intensivlikka ega. Asiklik alkanlarga nisbatan alisiklik uglevodorodlarda molekular ion intensivligi katta.

Alkenlar va alkinlar. Alkenlar uchun quyidagi xususiyatlar xos.

1. Molekular ion cho'qqi jadalligi 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.

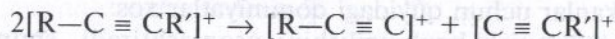
2. Alkanlarda parchalanish, asosan, molekulaning o'lchamiga va tarmoqlanishiga bog'liq bo'lsa, alkenlarda qo'shbog'ning molekuladagi o'rniga hamda qo'shbog'ning yonida radikallarning bo'lish-bo'lmasligiga bog'liq.

3. Parchalanish xuddi alkanlardagi kabi zanjirning ko'proq tarmoqlangan joyidan boshlanadi.

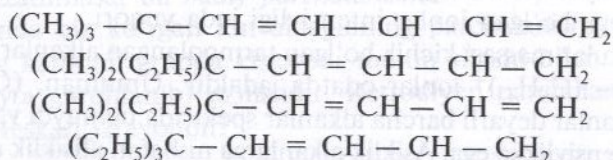
4. Uzilish ko'pincha qo'shbog'ga nisbagan β -holatda sodir bo'ladi. Lekin vodorod atomining siljishi bilan bo'ladigan β -uzilish ham alkanlar uchun xosdir.

5. Alkanlarda $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ formulaga mos keluvchi ionlar ko'proq intensivlik bo'lsa, alkenlar uchun bu ionlar $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ dir. Sikloalkanlarda molekular ion xuddi sikloalkanlarga o'xshab yuqori intensivlikka ega. Alkenlar spektrida $\text{C}-\text{H}$ bog'ning uzilishdan hosil bo'ladigan ionlar ham kuzatiladi. Masalan, etilen mass-spektrida $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$ ion

mavjud. Propilen mass-spektri uning deyterohosilalari $\text{CH}_3\text{CD}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CD}_2$, $\text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ bilan birga o'rganilgan. Tekshirishlar ko'rsatadiki, $(\text{C}_3\text{H}_5)^+$ ion $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ va $\text{CH}_3\text{CD}=\text{CH}_2$ lardan baravar miqdorda hosil bo'ladi. Bu aniqlik C—H (yoki C—D) bog' o'rtasidagi uglevod atomida uzilishini ko'rsatadi. Alkinlarda uchbog'ga nisbatan uzilish ko'p kuzatiladi. Hosil bo'ladigan ionlar $[\text{C}_n\text{H}_{2n-3}]^+$ umumiy formulaga mos keladi:

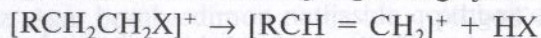


Tarmoqlanmagan tuzilishli oralatma bog'lanishli diyen uglevododrodlarning mass-spektri alkenlarnikiga o'xshash bo'lib, ular parchalanganda $(\text{C}_3\text{H}_5)^+$ va $(\text{C}_5\text{H}_7)^+$ ionlar hosil bo'ladi. Biroq qo'shbog' yonida to'rtlamchi uglerod atomi tutadigan diyenlar mass-spektrlari farq qiladi:

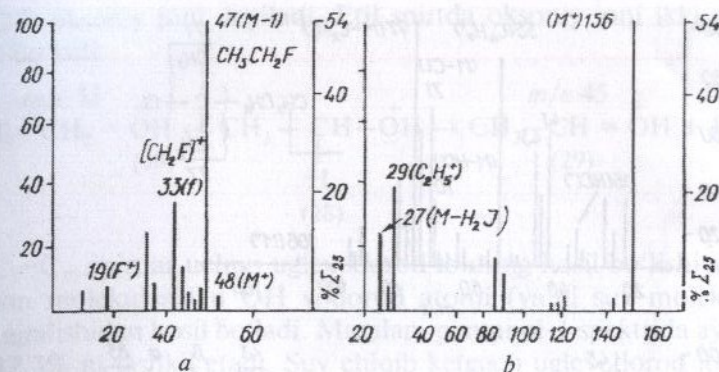


Bu qatorda uglerod atomlari soni uch birlikka ortganda (C_8H_{11}) molekular ionning jadalligi besh marta kamayadi. C_8H_{14} , C_9H_{16} , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ kabi diyenlar spektrida m/e 95, 109, 123 bo'lgan ionlar maksimal intensivlikka ega. Bu ionlar molekuladan metil ($\text{M}-15$)⁺ va etil ($\text{M}-29$)⁺ radikallarining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi.

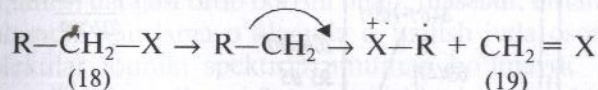
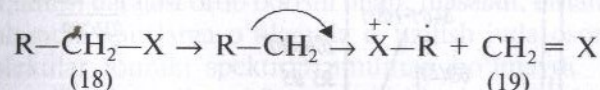
Galogenli hosilalar. C—X bog' C—C bog'ga nisbatan beqaror bo'lgani uchun galogenli hosilalarda C—C bog'ning α - β -uzilishga nisbatan galogenning yoki vodorod galogenning ajralishi osonroq.



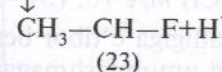
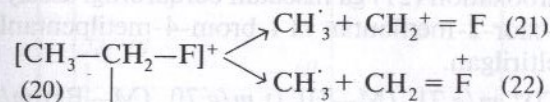
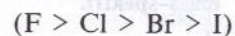
Ikkinchidan, molekular ion galogen atomidagi umumlashmagan juft bitta elektronning urib chiqarilishi tufayli hosil bo'ladi. Elektron ajratib chiqarish, $\text{RJ} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$ tartibda bo'ladi, ya'ni ionli birikmalarda molekular ion oson hosil bo'ladi. Bundan tashqari, galogenli hosilalarga α - va β -qayta gruppalanib parchalanish ham xos. Molekular ionning hosil bo'lishi va uning barqarorlashuvi $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ tartibda o'zgargani uchun galogenli hosilalarda (18)→(19) tipidagi α -parchalanish ftorlilarga qaraganda yodli birikmalarda oson boradi deyish mumkin:



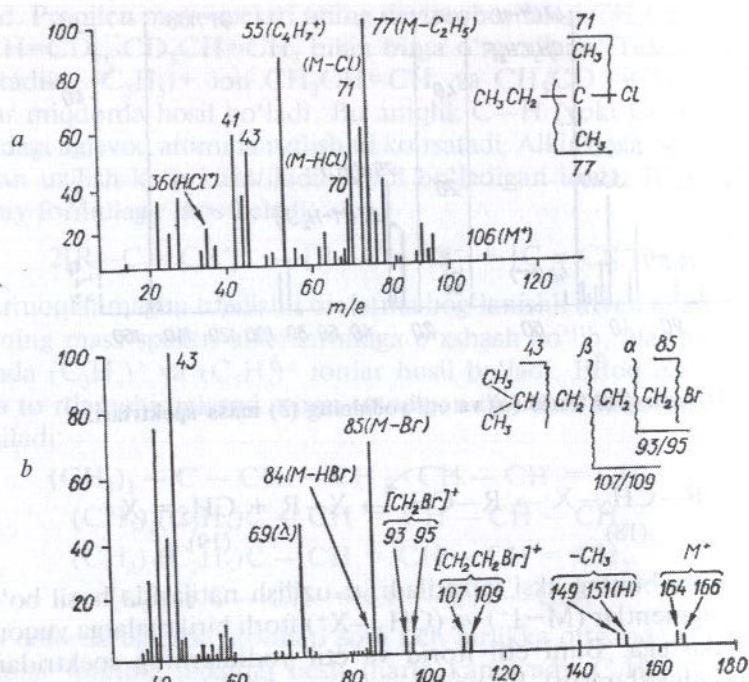
31-rasm. Etil ftorid (a) va etil yodidning (b) mass-spektrlari.



Aslida esa buning aksi kuzatiladi. α -uzilish natijasida hosil bo'ladigan, fragmentlar ($\text{M}-1$)⁺ va (CH_2-X)⁺ ftorli birikmalarga yuqori intensivlikka ega. Buni etil ftorid va etil yodidlarning spektridan ko'rsa bo'ladi (31-rasm). Bu hodisani faqat galogenlarning induksion effekti bilan tushuntirish mumkin:



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 m/e 47 ($\text{M}-1$)⁺ (23) ning, m/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 intensivligi yuqori. Bunday parchalanishda ikkilamchi karbokation (23) ning

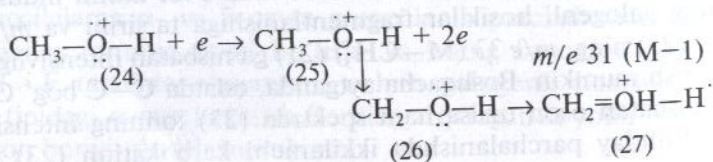


32-rasm. 2-xlor-2-metilbutan (a) va 1-brom-4-metilpentanning (b) mass-spektri.

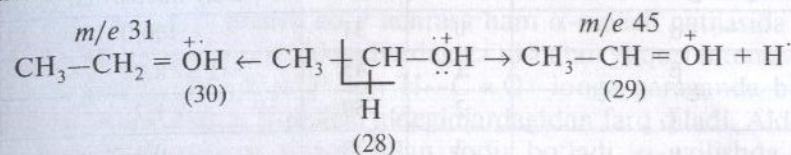
birlamchi karbokation (21) ga nisbatan barqarorligi asosiy rol o'ynaydi. 32-rasmda 2-xlor-2-metilbutan va 1-brom-4-metilpentanlarning mass-spektrlari keltirilgan.

(M-Cl)⁺ m/e 71, (M-HCl) m/e 70, (M-Br) m/e 85 va (M-Br) m/e 84 cho'qqilar jadalligiga e'tibor bering.

Spiirtlar. Kislorod atomining umumlashmagan elektron juftining bitta elektroni urib chiqarilishidan M⁺ hosil bo'ladi. So'ngra molekular ion α-uzilish bo'yicha fragmentlanadi:

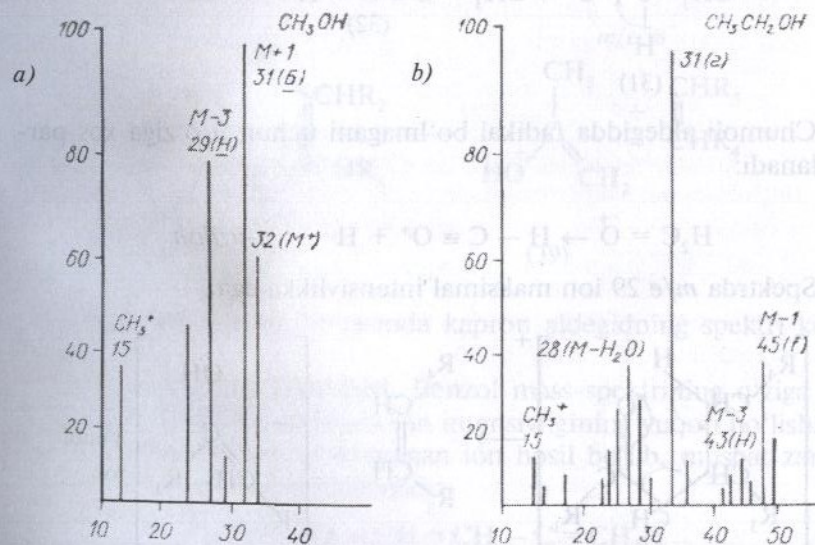


(27) oksoniy ioni deyiladi. Etil spirtida oksoniy ioni ikki usulda hosil bo'ladi:



C₅-C₁₀ 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 (33-rasm). (M-1) ion propil va butil spirtlar spektrida ham kuzatiladi.

Tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan, masalan, birlamchi spirtlardan uchlamchi spirtlarga o'tilganda α-uzilish juda oson bo'lgani uchun molekular ionniki spektrda umuman bo'lmaydi. Birlamchi spirtlarda α-uzilishdan tashqari β, γ, ε-uzilishlar ham mavjud. Bularga mos ravishda m/e 45, 59, 73 ionlar to'g'ri keladi. Lekin bu uzilishlar



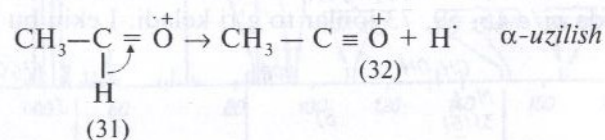
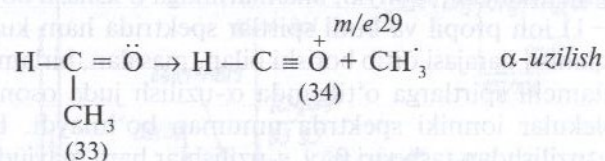
33-rasm. CH₃OH metil (a) va C₂H₅OH etil (b) spirtlarning mass-spektrlari.

8-jadval

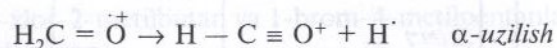
Bog'ning uzilish turi	<i>n</i>	<i>m/e</i>	Nisbiy intensivlik, %
α	0	31	100,0
β	1	45	8,2
γ	2	59	1,2
ε	3	73	0,1

natijasida vujudga keladigan fragmentlar intensivligi bir-biridan farq qiladi. Buni 8-jadvaldan ko'rish mumkin.

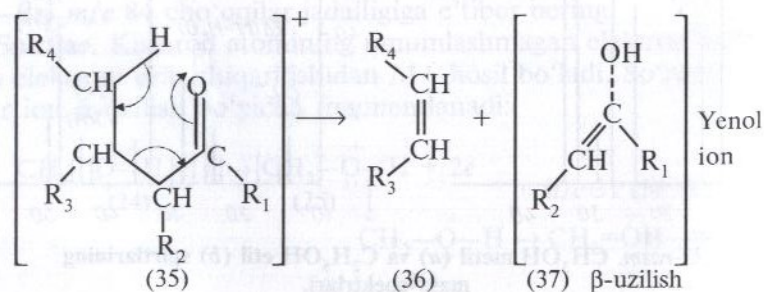
Aldegid va ketonlar. Ko'p ionlar C—C bog'larning uzilishi va vodorodning siljishi bilan boradigan α, β- parchalanishiga uchraydi.



Chumoli aldegidda radikal bo'lmagani uchun u o'ziga xos parchalanadi:



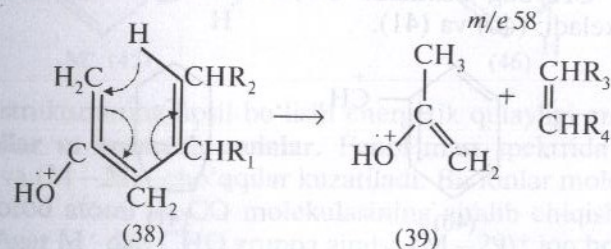
Spektrda *m/e* 29 ion maksimal intensivlikka ega.



Fragmentlanish odatda olti a'zoli halqasimon holat (35) dan iborat.

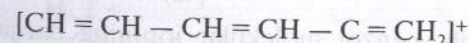
Ketonlarda β-uzilish ko'p uchrasa ham α-uzilish natijasida hosil bo'ladigan fragmentlar aldegidlardagiga nisbatan yuqori intensivlikka ega. Chunki $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{O}^+$ ion $\text{H}-\text{C} \equiv \text{O}^+$ ionga qaraganda barqarordir. Ketonlardagi β-uzilish aldegidlardagidan farq qiladi. Aldegidlarda γ vodorodning siljishi bilan sodir bo'ladi. α-uzilishda hosil bo'ladigan qayta gruppallangan 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 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) va izopropil ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_7$) ketonlarda tegishli *m/e* 72 va 86 ni tashkil etadi.

Karbonil grupp bilan bog'langan alkil radikal uch yoki undan ortiq uglerod atomiga ega bo'lsa, qo'sh qayta gruppalanish yuz beradi. Birlamchi qayta gruppalanishda hosil bo'ladigan enol ion (38), olti a'zoli halqasimon holatdan o'tib, yana parchalanishi mumkin:

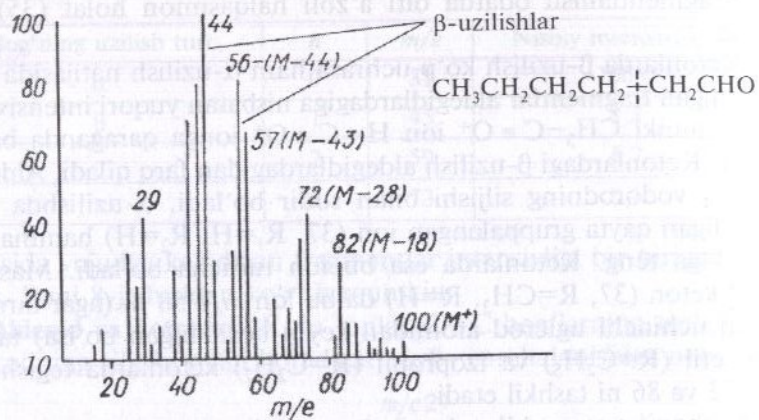


Taqqoslash uchun 34-rasmda kapron aldegidning spektri keltirilgan.

Benzol va uning hosilalari. Benzol mass-spektrining o'ziga xos xususiyatlaridan biri molekula ion intensivligining yuqori bo'lishidir. Chunki ochiq zanjirli to'yinmagan ion hosil bo'lib, musbat zaryad ana shu strukturada delokallanadi:

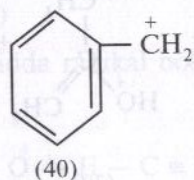


Keyingi bosqichda (38) parchalanadi: C_3H_3 (*m/e* 39), C_4H_3 (*m/e* 51), C_4H_5 (*m/e* 53), C_6H_4 (*m/e* 76), C_6H_5 (*m/e* 77).

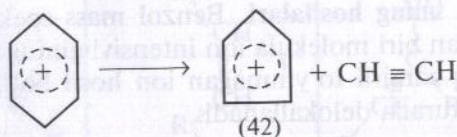


34-rasm. Kapron aldegidning mass-spektri.

Alkil benzollarda aromatik halqaga nisbatan β -uzilish kuzatiladi. Bu uzilish toluol, etilbenzol, propilbenzol spirtida ion intensivligining maksimal bo'lishiga olib keladi. Toluolda $C_6H_5CH_2-H$, etilbenzolda $C_6H_5CH_2-CH_3$ bog' uzatiladi va m/e 91 bo'lgan ionga ikki xil struktura mos keladi: (40) va (41).

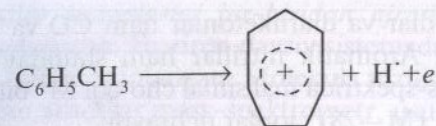


(41) ion tropiliy kation deyiladi. Eksperimental tadqiqotlar (41) formulani taqozo qiladi. Tropiliy kation parchalanib, m/e 65 ion - pentadiyenil kation hosil bo'ladi:

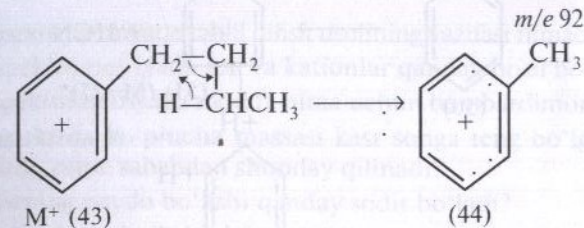


Shunday qilib, benzol molekular ionining barqarorligi tropiliy ionning hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

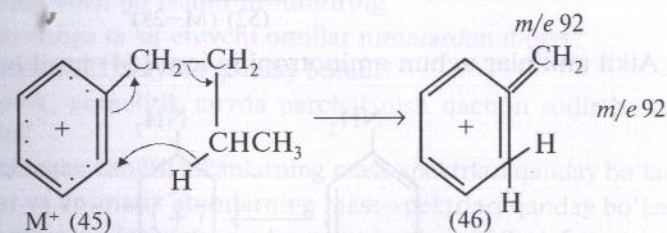
Toluoldan tropiliy kationga o'tishni quyidagicha ifodalash mumkin:



Alkilbenzollarning fragmentlanishini n-butilbenzol misolida ko'rib chiqamiz.

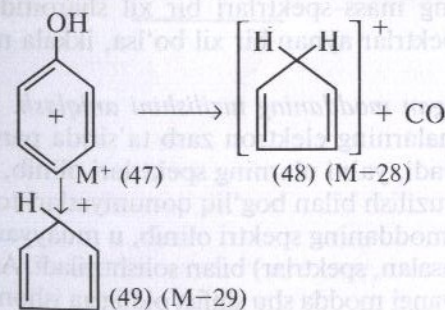


yoki

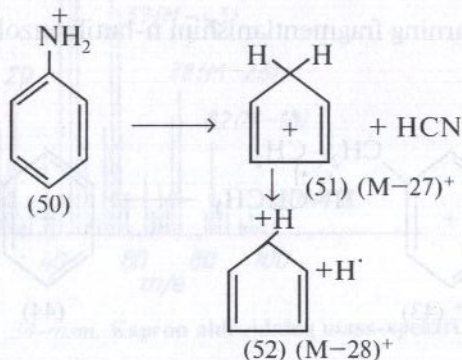


(46) strukturaning hosil bo'lishi energetik qulayligi aniqlangan.

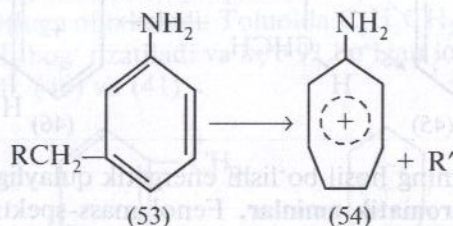
Fenollar va aromatik aminlar. Fenol mass-spektrida juda jadal $(M-1)^+$ va $(M-28)^+$ cho'qqilar kuzatiladi. Bu ionlar molekular iondan vodorod atomi va CO molekulasining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi. Agar M^+ dan CHO gruppaga ajralsa $(M-29)^+$ ion hosil bo'ladi, lekin uning intensivligi nisbatan 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 (54) hosil bo'lishi xos.



Nihoyat, mass-spektroskopiya dan foydalanish imkoniyatlari haqida to'xtalib o'tamiz.

1. *Ikkita 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 qonuniylari o'rganiladi, ya'ni ularning spektrlari olinib, fragmentlanishning molekular tuzilish bilan bog'liq qonuniylari 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-spektrometriya dan foydalanish.* Hozirda davriy sistemadagi barcha elementlarning izotop tarkibi aniqlangan. Molekula tuzilishini aniqlash uchun foydalaniladigan asboblari mass-spektrometr, usulning o'zi esa mass-spektrometriya deb ataladi.

? Nazorat savollari

1. Mass-spektrometriya da tahlil qilish usulining vazifasi nimadan iborat?
2. Mass-spektrometriya da ion va kationlar qanday hosil bo'ladi?
3. Mass-spektrometriya da modda nima uchun bombardimon qilinadi?
4. Mass-spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi, nima sababdan shunday qilinadi?
5. Fotonlarning paydo bo'lishi qanday sodir bo'ladi?
6. Ionlarning hosil bo'lishini tushuntiring.
7. Parchalanishga ta'sir etuvchi omillar nimalardan iborat?
8. Fragmentlanish jarayoni qanday boradi?
9. Geterolitik, gomolitik tarzda parchalanish qachon sodir bo'lishi mumkin?
10. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning mass-spektrlari qanday bo'ladi?
11. Fenollar va aromatik aminlarning mass-spektrlari qanday bo'ladi?
12. Benzol mass-spektrining qanday xususiyatlarini bilasiz?
13. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar uchun qanday qonuniylarni bilasiz?
14. Mass-spektroskopiya dan foydalanishning qanday afzalliklari bor?

V BOB. XROMATOGRAFIK TAHLIL USULLARI

5.1-§. Xromatografik tahlil usulining nazariy asoslari

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan kimyoviy birikmalarni ajratish, ularni tahlil qilish va xossalarini tekshirishning kimyoviy, fizik va fizik-kimyoviy usullari orasida xromatografik tahlil usuli muhim o'rinni egallaydi.

Xromatografik tahlil usuli 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. Hozirda xromatografiya atrof-muhitni nazorat qilishning asosiy usullaridan biri bo'lib qoldi.

Xromatografiyaga rus olimi M.S. Svetning tadqiqotlari va uning 1903-yilda bosib chiqarilgan «Adsorbsion hodisalarning yangi kategoriyasi va ularning biokimyoviy tahlilda qo'llanilishi» nomli maqolasi asos soldi.

Moddalarni 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 statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro'y beruvchi

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, ya'ni yutilishi turlicha bo'lgani uchun sorbent orqali har xil tezlikda o'tadi. Aralashmalarni ajratishning ba'zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usulning o'ziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko'p marta takrorlanishidadir. Bu esa ajratishning 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 sinflarga bo'lishning turli yo'llari mavjud.

1. Qo'zg'almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab, *suyuqlik* (harakatchan faza suyuq bo'lganida) va *gaz xromatografiyasi* (harakatchan faza gaz bo'lganida) bo'linadi. Suyuqlik xromatografiyasini, o'z navbatida, qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab qattiq-suyuq fazali (QSX) (qo'zg'almas faza qattiq modda) va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qo'zg'almas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) taqsimlovchi xromatografiya deb ham yuritiladi.

Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab gaz-adsorbsiyali (GAX) va gaz-suyuqlik xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

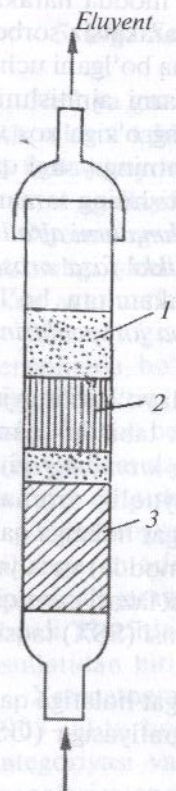
2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekular va xemosorbsiyali xromatografiyaga bo'linadi. Molekular xromatografiyada qo'zg'almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekulararo Van-der-Vaals kuchlaridir. Xemosorbsiyali xromatografiyaga ion almashish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsiyali xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha *frontal*, *ochiltirish* (*eluyent*) 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 yuqoriroq tezlik bilan o'tadi va dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlarga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak. Buning uchun xromatografiya kolonkasi biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalari alohida zonalarga ajraladi, ularning har birida alohida modda bo'ladi, keyin bu zonalari kolonka bo'ylab aralashib ketadi (35-rasm).

35-rasm.
Xromatografik kolonka:
1 — adsorbent (yutuvchi modda);
2—3 — harakatchan (tekshirilayotgan) faza.



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 ($K_{\text{taqs.}}$) bo'ladi. Bu konstanta ma'lum bir shakldagi moddaning qo'zg'almas fazadagi muvozanat konsentratsiyasi (C_1) ning moddaning harakatchan fazadagi konsentratsiyasi (C_2)ga nisbatidan iborat:

$$K_{\text{taqs}} = C_1 / C_2.$$

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 koeffitsiyentdan foydalaniladi:

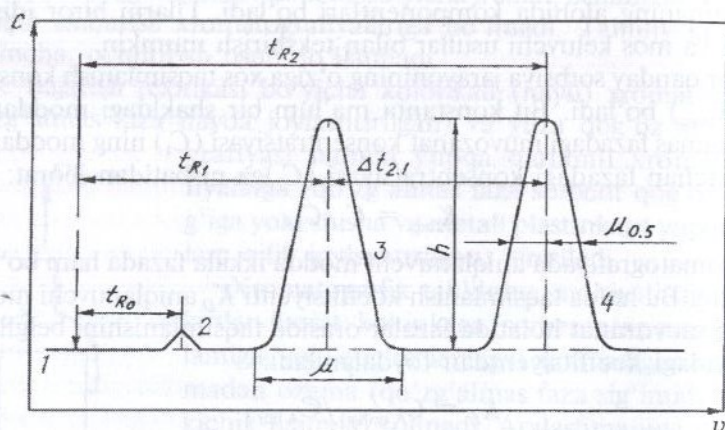
$$K_D = C_{A \text{ qo'zg'}} / C_{A \text{ har}},$$

bunda: $C_{A \text{ qo'zg'}}$ va $C_{A \text{ har}}$ turli shakllardagi A moddaning 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.

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 (36-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 ifodalanadi. Bu xromatogrammada moddani sorbent qatlamiga kiritish paytidan moddaning sorbent qatlamidan maksimal konsentratsiyada harakatchan faza oqimida



36-rasm. Differensial xromatografiya egri chiziqlari:

1 – nol chiziq; 2 – sorbsiyalanmaydigan komponentga xos chiziq;
3, 4 – tahlil qilinayotgan komponentlarga tegishli chiziqlar.

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_0} (v_{R_0}) orqali yutilmaydigan komponentning tutilib qolish vaqti (hajmi) belgilanadi.

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 nuqtalarida egri chiziqqa o'tkazilgan urinmalarning nol chiziqda kesishgan kesmasi yoki balandlik o'rtasidagi $\mu_{0,5}$ cho'qqi konturi nuqtalari orasidagi masofa hisoblanadi.

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 zonaları 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 H hisoblanadi.

Kolonkali xromatografiya uchun nazariy tarelkalar soni N quyidagi formulalarga asoslanib topiladi:

$$N = 5,54(t_R/\mu_{0,5})^2$$

$$N = 15(t_R/\mu)^2. \quad (29)$$

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 mezonlari. Xromatografik ajratishni miqdoriy jihatdan baholash uchun tajriba parametrlariga: sorbent tabiatiga, xromatografiyalash harorati va boshqalarga bog'liq ravishda ajratish sifatini tavsiflovchi mezonlardan foydalaniladi. Ular qatoriga ajratish darajasi (omili) α , tanlovchanlik mezonlari K_t va ajratish mezonlari R kiradi. Ajratish darajasi α ajratiluvchi aralashmadagi komponentlarning nisbiy tutib qolinishini, qo'zg'almas fazaning tanlovchanligini tavsiflaydi. α quyidagicha hisoblab topiladi:

$$\alpha = (v_{R_2} - v_{R_0}) / (v_{R_1} - v_{R_0}) = (t_{R_2} - t_{R_0}) / (t_{R_1} - t_{R_0}) = \frac{K_{D_2}}{K_{D_1}}. \quad (30)$$

Ajratish darajasi α birdan cheksizgacha o'zgaradi.

Tanlovchanlik mezonlari K_t sorbentning tanlovchanligini tavsiflaydi:

$$K_t = (v_{R_2} - v_{R_1}) / (v_{R_2} + v_{R_1}) = (t_{R_2} - t_{R_1}) / (t_{R_1} + t_{R_2}). \quad (31)$$

Tanlovchanlik mezonlari K_t ning qiymatlari 0 dan 1 gacha o'zgaradi. $K_t=0,4$ bo'lganida komponent to'liq ajratilgan bo'ladi.

Ajratish mezonlari R ajratish to'liqligiga kolonka samaradorligining va sorbent tanlovchanligining ta'sirini hisobga oladi. U quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$R = 2\Delta t_{R_{2,1}} / (\mu_1 + \mu_2). \quad (32)$$

Ajratish mezonlari R noldan cheksizlikkacha qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. $R=1$ bo'lganda komponentlar to'liq ajratiladi.

5.2-§. Xromatografiyada adsorbentlar va ularni qo'llash usullari

Hozirgi tez bajariladigan suyuqlik adsorbsiya xromatografiyasida (SAX) yuqori tanlovchanlik va samaradorlikni ta'minlabgina qolmay, xromatografiya jarayonini gaz xromatografiyasi kabi borishini ham ta'minlovchi adsorbentlardan foydalaniladi. Buning uchun adsorbent sirtining tegishli yutish xossalariidan tashqari, ma'lum o'ziga xos tuzilishi (g'ovaklarining diametri, chuqurligi, soni) ham muhimdir. Bulardan tashqari, adsorbent: 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 kabi xossalarga ega 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.

Adsorbentlar uch turga bo'linadi.

Birinchi turi: maxsus bo'lmagan adsorbentlar, ularga grafitlangan qurum kiradi. Bu turdagi adsorbentlar sirtida almashinishga qodir funksional gruppalar va ionlar bo'lmaydi. Yuqori molekular uglevodorodlar, masalan, polietilenni ham shu turga kiritish mumkin.

Ikkinchi turi: maxsus 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 molekularlar bilan o'ziga xos ta'sirlanish xarakterlidir.

Uchinchi turi: sirtida elektron zichligi to'plangan bog'lanishlar yoki atomlar gruppalarini bo'lgan maxsus adsorbentlar. Bunday adsorbentlar maxsus bo'lmagan adsorbentlar sirtiga elektron zichligi to'plangan molekularlarning monoqatlamini joylashtirish yo'li bilan olinadi. Bu turdagi adsorbentlarga qutbli serg'ovak polimerlar kiradi.

Adsorbentlardagi xromatografik zonalarining yuvilib ketish sabablarini ko'rib chiqishda adsorbsiya izotermasi ko'pincha to'g'ri chiziqlik shaklida bo'lmaydi, natijada zonaning orqa tomoni asimmetrik

yuvilib ketadi va xromatogrammada «dum»lar paydo bo'lishini nazarda tutish kerak.

Yaxshi adsorbilanuvchi moddalarning xromatografik zonalarini 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-adsorbsiya xromatografiyasida adsorbentlarni modifikatsiyalashdan foydalaniladi. Adsorbentlar quyidagicha modifikatsiyalanadi: 1) kislota, ishqor yoki anorganik tuzlar bilan ishlov berish; 2) qutbli adsorbentlar sirtidagi gidroksil guruhlarni xlor silan 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 nofaol guruhlariga almashtiriladi. Masalan, silikagelni silanlashda gidroksil guruhlar nofaol metall guruhlariga almashtiriladi.

Uchinchi usulda adsorbentlarning dezaktivatsiyasi, ya'ni faolligining kamayishi sodir bo'ladi. Masalan, suv bug'lari miqdorini o'zgartirish natijasida aluminiy oksidining adsorbsiya 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 strukturasini o'zgaradi va ultrag'ovaklar yo'qolib, adsorbent sirtida faqat yirik g'ovaklar qoladi.

Hozirda qattiq inert tashuvchi yuzasiga adsorbent changini o'tkazish orqali adsorbentlarni modifikatsiyalash usuli keng tarqalmoqda. Adsorbent changini kapillarning ichki devorlariga ham shimdirish

mumkin. Bunda gaz-suyuqlik kapillar xromatografiyasi gaz-adsorb-sion kapillar xromatografiyasiga aylanadi.

Gaz-adsorb-sion xromatografiyada turli markali silikagellar, faol-lantirilgan ko'mir, grafitlangan qurum singari qutbli adsorbentlar ishlatiladi. Molekulalarining geometrik o'lchamlari turlicha bo'lgan moddalar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish uchun, ko'pincha molekular elaklardan—seolitlardan foydalaniladi. Hozirda adsorbentlar sifatida g'ovak polimerlar ko'proq ishlatilmoqda.

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, sorbsiya qatlamida turish vaqti qisqaradi. Bu esa xromatografiya kolonkasining ish samaradorligi ortishiga olib keladi.

Yuzasi g'ovak adsorbentlarda (YG'A) chuqur g'ovaklar bo'lmaganligi sababli g'ovaklardagi harakatchan fazada moddalarning tutilib turish vaqti qisqaradi va massa almashish tezligi ortadi. YG'A jara-yonni muvozanatga yaqin sharoitlarda, yuvilib ketish tezligini susay-tirmay olib borish imkonini beradi. Bulardan tashqari, YG'A ning mexanik puxtaligi katta bo'ladi, chunki ularning o'zagi odatda shisha soqqachalardan iborat. YG'A juda yaxshi regeneratsiyalanadi va oqim-ga nisbatan oz qarshilikka ega.

YG'A ning adsorb-siya xossalari yuza govak qatlami sifatida ishla-tiluvchi moddaning tabiatiga bog'liq. Masalan, faol qatlami silikagel bo'lgan YG'A hajmiy g'ovak silikagellar kabi ishlatilaveradi. Ularda aminlar, amidlar, pestitsidlar va qutbli ko'pchilik boshqa moddalar tahlil qilinadi. Faol qatlami polimerlardan iborat YG'A lar ham ish-latiladi.

Adsorbent tanlashda SAX da yuzaga keluvchi quyidagi uch muam-moga 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 xossalari-ga ega bo'ladi. Shu sababli muhit pH iga sezgir xromatografiyalanuvchi moddalar o'zgarib qolishi mumkin. Masalan, adsorbent ishtirokida ko'pincha moddalarning oksidlanishga moyilligi ortib ketadi. Buni adsorbent tanlashda e'tiborga olishi kerak. Shuning uchun adsorbent-larga oldindan ishlov beriladi yoki modifikatsiyalanadi. Masalan, suvda uzoq yuvish bilan kislotalilik xossasi kamaytiriladi. Xromato-grafiyalashni azot muhitida olib borish yoki erituvchiga antioksidantlar (oksidlanishga to'sqinlik qiluvchi moddalar) qo'shish yo'li bilan oksidlovchilarning ta'sirini kamaytirish mumkin. Eng yaxshi anti-oksidantlardan biri 2,6-diuchlamchi butil *n*-krezoldir.

Gaz tashuvchini tanlash, asosan, ikki muhim omilga — kolonka-niing samaradorligi va sezgirligi, shuningdek, detektorning ishlash prinsipiga bog'liq. Biror gazni gaz tashuvchi sifatida ishlatish mum-kinligi uning fizik va kimyoviy xossalari-ga qarab aniqlanadi. Bularga gazning diffuziyalanish koeffitsiyenti, qovushoqligi, kimyoviy inertligi, sorbsion xossalari kiradi.

Gazning reaksiyaga kirishish qobiliyati muhim ahamiyatga ega. Bu xususiyat faqat gaz tashuvchining emas, balki tahlil qilinadigan moddalarning ham xossalari-ga bog'liq bo'ladi. Masalan, havo uncha yuqori bo'lmagan haroratda aldegidlar va olefinlarni oksidlaydi, lekin gaz sharoitida to'yingan uglevodorodlar, ftorli birikmalar va nolinchi guruh elementlariga nisbatan inert bo'lib qoladi. Vodorod to'yin-magan birikmalarni gidrogenlashi mumkin. Bundan tashqari, vodo-rodning portlash xavfi bo'lgani sababli uni ishlatish ancha chek-langan.

Tashuvchi gazlarga, asosan, quyidagi talablar qo'yiladi: 1) kolon-kaning 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.

Geliy, azot, argon, uglerod, dioksid; kamroq hollarda havo, neon, kripton, metan va boshqalar tashuvchi gazlar sifatida ishlatiladi. Hozirda tashuvchi gaz sifatida suv bug'lari ham ishlatilmoqda.

5.3-§. Xromatografiya ishlatiladigan kolonka va detektorlar

Xromatografiya kolonkasiga tuzilishi jihatidan ham, ishlatilishi bo'yicha ham bir qator talablar qo'yiladi. Birinchi talabga kolonkaning uzunligi, ichki diametri, shakli, qanday materialdan tayyorlangani misol bo'ladi. Ikkinchi talabga 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 samaradorligi 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 mos ravishda ortadi. Xromatografiya qurilmalarida ishlatiladigan kolonkalarining uzunligi 15–150 sm gacha (10 m gacha yetadiganlari ham bor), diametri 2 dan 12–15 mm gacha bo'ladi. Diametрни kamaytirishga to'ldirishning qiyinlashishi, detektor sezgirligining pasayishi xalaqit beradi, orttirishga esa harakatchan faza siljish tezligining kamayishi to'sqinlik qiladi.

Kalta kolonkalar odatda to'g'ri yoki U-simon shaklda tayyorlanadi. Ularning uzunligi 3–4 m dan ortiq bo'lganda spiralsimon qilib tayyorlanadi. 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 shaklda 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.

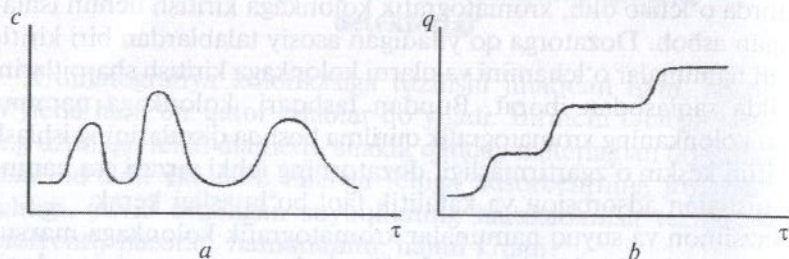
Gazsimon va suyuq namunalar xromatografik kolonkaga maxsus shprislar vositasida, kiritish joyida kauchuk membranani (pardani) teshish yo'li bilan kiritiladi. Bunda gazsimon namunalar gaz shpris-lari, suyuq namunalar uchun mikroshprislar ishlatiladi. Mikroshprislar xromatografga mikrolitrning ulushlaridan tortib, to o'nlab mikrolitrlar hajmida namuna kiritishga imkon beradi. Ba'zan laboratoriya amaliyotida dozator sifatida tibbiyot shprislaridan foydalaniladi.

Qattiq holatdagi namunalar xromatografga ularni oldindan suyuqlikda eritish yo'li bilan yoki dozatorning o'zida bevosita qizdirib bug'latilgandan keyin kiritiladi.

Xromatografiya kolonkaga to'ldiriladigan adsorbentga bir qator talablar qo'yiladi: ular zaruriy tanlovchanlikka, yetarli darajada mexanik pishiqlikka 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. Xromatografiya kolonkasidan chiqish joyida konsentratsiyaning taqsimlanishi *detektor* deb ataluvchi maxsus asbob 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'liq. Detektorni tanlashda uning xromatografiyalanuvchi aralashmaning komponentlariga nisbatan yuqori sezgirliги, inersionligi kamligi; signalining namuna miqdoriga to'g'ri chiziqli bog'lanishda bo'lishi, takroriy o'lchashlarda bir xil natija berishi, ko'rsatishlarining barqarorligi, qurilmaning soddaligi, ishlatishda qulayligi va arzonligi asosiy ahamiyatga ega. Detektorlarning ikki turi ko'p ishlatiladi: *differensial* va *integral* detektorlar. Differensial detektorlar xossalardan birining (konsentratsiya yoki oqim) vaqt bo'yicha oniy qiymatlarini qayd etadi



37-rasm. Differensial (a) va integral (b) detektorlar:

c — konsentratsiya; q — modda miqdori; τ — vaqt.

(37-rasm, a). Integral detektorlar ma'lum vaqt orasida chiqqan moddaning umumiy miqdorini qayd etadi (37-rasm, b). Differensial detektorlar, o'z navbatida, ikki turga bo'linadi: *konsentratsion detektorlar* kolonkadan chiqayotgan modda konsentratsiyasini, *oqim detektorlari* esa modda konsentratsiyasining oqim tezligiga ko'paytmasini qayd qiladi.

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 eluyent usulida olinadigan hamda «vaqt-signal» koordinatalarida ifodalanadigan yozish pog'onali egri chiziq shaklida bo'ladi (37-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 sezgirligi shuncha katta bo'ladi. Shu nuqtayi nazardan eng qulay tashuvchi-gaz vodoroddur, chunki uning issiqlik o'tkazish xususiyati ko'pchilik boshqa gazlarning issiqlik o'tkazishidan ancha katta.

Katarometrning afzalliklari uning oddiyligi, yetarli darajada aniqligi va ishonchli ishlashidir. Lekin sezgirligi kuchli bo'lmagani tufayli u mikroaralashmalarni aniqlashda ishlatiladi.

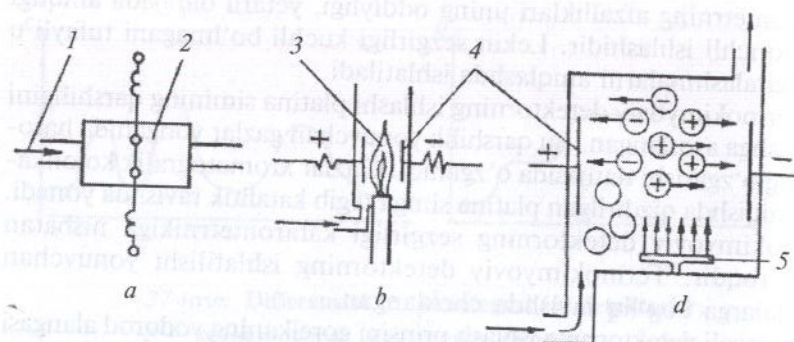
Termokimyoviy detektorning ishlashi platina simining qarshiligini o'lchashga asoslangan. Bu qarshilik yonuvchan gazlar yonganida haroratning o'zgarishi natijasida o'zgaradi. Gazlar xromatografik kolonkadan chiqishda qizdirilgan platina simga tegib katalitik ravishda yonadi. Termokimyoviy detektorning sezgirligi katarometrnikiga nisbatan yuqoriroqdir. Termokimyoviy detektorning ishlatilishi yonuvchan moddalarga bog'liq ravishda cheklangan.

Alangali detektorning ishlash prinsipi gorelkaning vodorod alangasi unga organik moddalar kiritilganda o'zgarishiga asoslangan. Ionlovchi detektorlarning sezgirligi juda yuqori bo'ladi. Masalan, alangali-ionlovchi detektor (AID) 10^{-12} gacha moddani aniqlash imkonini 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 mos bo'ladi. Uni oson o'lchash mumkin. Bu turdagi detektorlarning juda sezgirligi ularning keng qo'llanilishiga sabab bo'ladi. Lekin alanga-ionlovchi detektorlar (AID) ning juda sezgirligi faqat organik birikmalarga nisbatan xos bo'lib, ammiak, vodorod sulfid, oltingugurt oksidlari, kislorod, azot va boshqa anorganik moddalarga nisbatan uning sezgirligi keskin pasayadi.

Ionlovchi detektorlarning ishlash prinsipi tok kuchini o'lchashga asoslangan. Eng ko'p tarqalgani alangali-ionlovchi detektor bo'lib, unda alangaga kiritilgan moddalarni ionlashtiruvchi elektrodlar orasida hosil bo'luvchi tok kuchi o'lchanadi. Elektrodga kuchlanish berilgach, alangada elektrodlar orasida ionlar paydo bo'lib, ionlanish tokini hosil qiladi (38, 39-rasmlar).

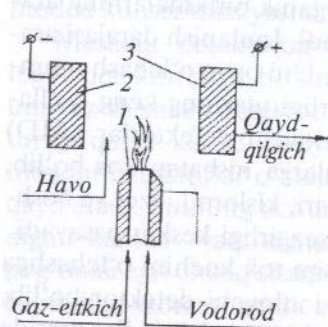
Elektronni qamrab oluvchi detektorning ham sezgirligi kattadir. Alanga ta'sirida gazda radikallar va erkin elektronlar hosil bo'ladi. Aniqlanuvchi modda alangaga kiritilganda ionlar hosil bo'lish tezligi keskin ortadi va detektorda signal toki paydo bo'ladi. Bu tok kuchaytirilib ro'yxat qiluvchiga uzatiladi.

Detektordan chiquvchi impulsni o'lchash yoki yozib olish uchun sezgir ko'rsatuvchi millivoltmetr va potentsiometrdan foydalaniladi. Signalni qayd qilib, detektor signalini tashuvchi gaz hajmi V



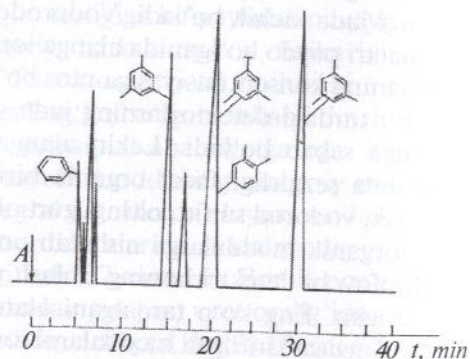
38-rasm. Xromatografik detektorlar:

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.



39-rasm. Alangali-ionlanish
detektorining tuzilishi:

1 – gorelka; 2, 3 – elektrodlar.



40-rasm. Xromatogramma:

A – tekshirilayotgan moddani asbobga
kiritish; *t* – o‘tish vaqti.

yoki uning sorbsion kolonkadan o‘tish vaqti *t* ga bog‘liqlik grafiqi olinadi. Bu grafik *xromatogramma* deyiladi (40-rasm). 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,

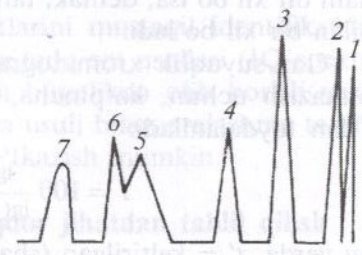
harakatchan fazaning tutilib turuvchi hajmi tushunchasidan ham foydalaniladi. Tutilib turish vaqti va tutilib turuvchi hajmi moddaning sifat belgilaridir.

5.4-§. Xromatografiya sifat tahlili

Gaz xromatografiyasida kolonkaning vazifasi aralashmani alohida tarkibiy qismlarga ajratishdan iborat. Ularning sifat tarkibini esa kolonkadan tashqarida ham aniqlash mumkin. Xromatografiya kolonkasida ajratilgan aralashmani sifat tarkibini aniqlashning ikki usuli bor: tutilib turish xarakteristikalarini 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 kimyoviy yoki fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilinadi. Tipik xromatogramma 41-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, yetti komponentdan iborat aralashmani xromatografik usulda tarkibiy qismlarga ajratishga muvaffaq bo‘lingan. Bunda aralashmaning har bir qismiga xos cho‘qqi mavjud. Xromatogrammada cho‘qqilarning paydo bo‘lish izchilligi ma‘lum qonuniyatga bo‘ysunadi va gomologik qatorda kislotalarning birin-ketin joylashishiga mos keladi.

Sifatni tavsiflash uchun tutilib turishning mutlaq va nisbiy qiymatlaridan foydalaniladi. Bunda ba‘zan olingan natija ishonchli bo‘lmaydi, chunki bir xil sorbentlarning bir xil adsorbentlarga o‘zgarish sharoitida 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



41-rasm. Suv va kislotalar
aralashmasining 115°C dagi
xromatogrammasi:

1 – suv; 2 – chumoli kislota; 3 – sirka kislota; 4 – propion kislota; 5 – izomoy kislota; 6 – *n*. moy kislota; 7 – izovalerian kislota.

chiqadigan natijalar olishga imkon beradi. Bu holda aniqlanuvchi moddaning keltirilgan tutilib turish 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:

$$v_{nib.} = v'_{R,i}/v'_{R,st} = \tau_{nib.} = \tau'_{R,i}/\tau'_{R,st} \quad (33)$$

Nisbiy tutilib turish hajmi qiymatini jadvaldan topish va tekshirilayotgan moddaning sifat tarkibini aniqlash uchun tajribadan olingan qiymatlarni jadvaldan olingani bilan taqqoslash mumkin. Ravshanki, tanlangan adsorbent, tajriba o'tkazish sharoiti va standart sifatida olingan modda jadvalda ushbu modda uchun keltirilganiga 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 qiymati (tutilib turish vaqti) shu sharoitda xromatografiyalangan toza modda (tester)larning tutilib turish qiymati bilan taqqoslanadi. Taqqoslanuvchi qiymatlarning o'zaro yaqinligi, ko'pincha, shu moddalarning bir xilligini tasdiqlaydi. Lekin ba'zida tabiati bo'yicha turli xil moddalar ham xromatogrammada bir xil tutilib turish qiymatini 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.

Gaz-suyuqlik xromatografiyasida moddalarning sifat tahlilini o'tkazish uchun, ko'pincha, Kovachning tutilib turish indeksi — I dan foydalaniladi:

$$I = 100 \frac{\lg(t'_{R,i}/t'_{R,n})}{\lg(t'_{R,(n+1)}/t'_{R,n})} + 100n, \quad (34)$$

bu yerda, t' — keltirilgan (shartli) tutilib turish vaqti; n — 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 eluyentlanadi (xromatogrammadan erituvchi yordamida yuvib chiqariladi):

$$t'_{R,n} < t'_{R,i} < t'_{R,(n+1)} \quad (35)$$

Harorati programmalanganda tutilib turish indeksi tutilib turish harorati — T_r orqali hisoblab chiqariladi:

$$I_T = \frac{T_{r,i} - T_{r,n}}{T_{r,(n+1)} - T_{r,n}}. \quad (36)$$

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 indeksleri va tutilib turuvchi hajmlari gomologik qatordagi moddalar molekulasidagi uglerod atomlari soni, ularning qaynash harorati 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 ΔT_i ularning qaynash haroratlari orasidagi farq ΔT_q ning 5 ga ko'paytmasiga tengligi qayd etilgan: $\Delta T_i = 5 \Delta T_q$.

Xromatografik ajratish mahsulotlarini mustaqil identifikatsiyalashda gaz xromatografiyasini boshqa tadqiqot usullari (IQ-spektroskopiya, mass-spektrometriya) bilan birgalikda olib borish yaxshi natijalar beradi. Mass-spektrometriya usuli bilan aralashma tarkibiy qismlarining uzluksiz sifat tahlilini o'tkazish mumkin.

5.5-§. Xromatografiya 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 sharoiti 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 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 usul hisoblanadi: *normalash, kalibrlash (darajalash) koeffitsiyenti bilan birga normalash, ichki standartlash, mutlaq kalibrlash usullari.*

Normalash 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:

$$A_i = \frac{Y_u}{\sum_i Y_{u_i}} \cdot 100, \quad (37)$$

bu yerda, A_i — moddaning foizlarda o'lchangan miqdori; Y_{u_i} — 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 normalash 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 xromatogramma-

dan 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 oraliq l ga ko'paytmasi o'lchanadi, so'ngra quyidagi formulalardan hisoblab topiladi:

$$k_h = \frac{h_{st} \cdot C_1}{h_i \cdot C_{st}}; \quad k_{Y_u} = \frac{Y_{u_{st}} \cdot C_i}{Y_{u_i} \cdot C_{st}}; \quad K_{lh} = \frac{(lh)_{st} \cdot C_i}{(lh)_i \cdot C_{st}}, \quad (38)$$

bu yerda, «st» — standart tarzida qabul qilingan modda; i — aralashmaning aniqlanuvchi i -komponenti.

Kalibrlash koeffitsiyenti aralashmaning foizlarda ifodalangan tarkibini hisoblash uchun ishlatiladi. Masalan, agar hisob cho'qqining sathi bo'yicha yuritilsa, aralashmadagi i -komponentning foizlardagi miqdorini hisoblab topish mumkin:

$$A_i = k_{Y_u} \cdot \frac{Y_{u_i}}{\sum_i k_{Y_{u_i}}} \cdot 100. \quad (39)$$

Kalibrlash usullariga bog'liq ravishda tuzatish koeffitsiyentlari moddaning massa, hajmiy yoki molyar ulushlariga tegishli bo'lishi mumkin. Bunda tuzatish koeffitsiyentining biridan ikkinchisiga o'tish uchun quyidagi nisbatlardan foydalaniladi:

$$\frac{k_{i, \text{mass}} \cdot k_{st, \text{mol}}}{k_{st, \text{mass}} \cdot k_{i, \text{mol}}} = \frac{M_i}{M_{st}}, \quad (40)$$

bu yerda, M_i va M_{st} — tekshiriluvchi va standart moddaning molekular massasi

$$K_{st, \text{mass}} / K_{st, \text{mol}} = 1 \text{ desak, } \frac{K_{i, \text{mass}}}{K_{i, \text{mol}}} = \frac{M_i}{M_{st}}. \quad (41)$$

Har xil turdagi detektorlarning ishlashi turli prinsiplarga asoslangan. Shu sababli bir xil moddalarning turli detektorlarda olingan tuzatish koeffitsiyenti qiymati ham turlicha bo'ladi.

Tuzatish koeffitsiyenti bilan normalash usuli kiritiluvchi namuna miqdorini aniq o'lchashni, shuningdek, nisbiy tuzatish koeffitsiyentlaridan foydalanishni talab qilmaydi. Shu sababli tajriba sharoitidagi kichik o'zgarishlar o'lchash aniqligiga kam ta'sir ko'rsatadi. Har bir cho'qqini alohida taqqoslash zarurligi usulning kamchiligi hisoblanadi.

Shunday bo'lsa-da, normalash usuli xromatografik tahlilda keng qo'llaniladi. Buning sababi shuki, tahlil natijalari takroriy aniqlashlarda bir xil chiqadi va toza standart moddalarsiz ham ishlashi mumkin.

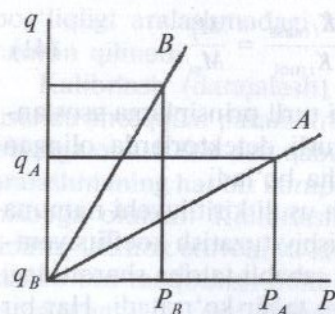
Ichki standart usuli tekshiriluvchi aralashmaga standart moddaning aniq o'lchangan miqdorini kiritishga asoslangan. Standart modda tarzida o'zining fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha tekshiriluvchi aralashma tarkibidagi moddalarga yaqin bo'lgan modda tanlanadi. U aralashmadagi moddalardan biri bo'lishi shart emas. Xromatografiyalangandan keyin aniqlanuvchi moddaga va standartga xos cho'qqilarning parametrlari o'lchanadi. Komponentning massa ulushi (% hisobida) quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$A_i = \frac{k_i \cdot Y_{u_i}}{k_{st} \cdot Y_{u_{st}}} \cdot Q_z \cdot 100, \quad (42)$$

bu yerda: Q_z – standart massasining aralashmaning barcha komponentlari massalariga nisbati; k_i , k_{st} – aniqlanuvchi va standart moddalar uchun detektor sezgirlikiga tuzatish koeffitsiyentlari.

Usulning afzalliklariga tajriba natijalarining yetarli darajada aniqlikda takrorlanishi, juda aniqligi, ba'zi o'zgarishlarning o'lchanayotgan kattaliklarga ta'sir etmasligi kiradi. Standartni aniq o'lchash zarurligi, standart cho'qqisini aniqlanuvchi modda cho'qqilaridan keskin ajratish zarurligi usulning kamchiligi hisoblanadi.

Mutlaq darajalash usuli. Bu usulda aniqlik yuqori bo'lganligi sababli mikroaralashmalar 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



42-rasm. Kalibrash grafigi.

grafigi tuziladi. Tekshiriluvchi aralashmaning taxmin etiluvchi har bir komponenti uchun o'z grafigi chiziladi. Kalibrash grafigiga misol 42-rasmda keltirilgan. Grafikdan ko'rinib turibdiki, tanlangan detektorning aralashmaning A va B komponentlariga nisbatan sezgirlik turlichadir.

Tekshiriluvchi aralashma xromatografiyalanganda har bir cho'qqi identifikatsiya qilinadi. Xromatogrammaning

parametrlaridan biri o'lchanadi va oldin kalibrash grafiklaridan foydalaniladi. Shunday qilib, i komponentdan tarkib topgan aralashmani tahlil qilish uchun i ta grafik chizish kerak bo'ladi. Agarda kiritilgan aralashmaning miqdori aniq bo'lsa, kalibrash grafiklaridan har bir komponentning miqdoriga doir olingan ma'lumotlar asosida uning foiz hisobidagi miqdori hisoblab topiladi.

Xromatogramma bo'yicha o'lchangan birinchi komponent cho'qqisining yuzasini Y_{u_A} deb taxmin qilaylik. 42-rasmdagi kalibrash grafigiga binoan ushbu yuzaga 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:

$$C_A = \frac{q_A}{q} \cdot 100. \quad (43)$$

Boshqa komponentlarning miqdorlari ham shu yo'sinda topiladi.

Usulning afzalliklari komponentlar miqdori juda yuqori aniqlikda topilishi bilan birga aralashmani barcha komponentlarga ajratish shart emasligidir. Bunda faqat tekshirilishi zarur bo'lgan komponentlarni ajratishning o'zi kifoya. Usulning kamchiliklari: har gal namunani aniq miqdorda kiritish zarur, shuningdek, kalibrash ham ko'p mehnat talab qiladi.

5.6-§. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli

Suyuqlik-adsorbsion xromatografiya ishlatiladigan asboblarga qarab ikki usulda: kolonkali va yupqa qatlamli usulda olib boriladi. Ular ayrim xususiyatlari bilan bir-biridan 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'zg'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 suyuqlik tashuvchini xromatografga ma'lum bosim ostida kiritish kerak. Shuning uchun suyuqlik kolonkaga porshenli nasos yoki gaz bosimi ostida ishlovchi membranali moslamalar yordamida kiritiladi. Gaz va suyuqlikni ajratib turuvchi membrana (to'siq) gazning suyuqlikda erishining oldini olishda ishlatiladi. Namunani kiritish uchun ikki yo'lli jo'mrak yoki mikroshprislardan foydalaniladi. Kolonkalarining diametri kichik (2–6 mm) va uzunligi 1 metrgacha 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 eritma 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 suyuqlik xromatografiyasida ham kolonkada oqib chiquvchi suyuqlik oqimidagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasini uzluksiz qayd etib turuvchi detektorlar ishlatiladi. Detektorlar namunadan ketma-ket olish va uzluksiz tahlil o'tkazishga imkon beradi. Konsentratsiya avtomatik yozib boriladigan uzluksiz tahlil qilish usulining afzalliklari ko'p. 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. Eritmaning moddalar xossasining 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, polarografik, mikroadsorbsion, radioaktivlikni qayd qiluvchi detektorlar.

3. Erituvchi chiqarib yuborilgandan keyin ishlovchi detektorlar. Bunga alangali-ionlash harakat detektori misol bo'ladi. Suyuqlik

xromatografiyasi uchun yagona, universal detektor bo'lmaydi. Har bir hol uchun mos detektor tanlanadi.

Harakatlanuvchi turdagi detektorlarda xromatografik kolonkadan chiqqan eritma uzluksiz harakatlanuvchi transportyor lentasiga tushadi va pechga kiritiladi. Pechda eluyent (erituvchi) bug'lanib ketadi, qoldiq lenta yordamida reaktorga kiritilib, uchuvchan birikmaga aylantiriladi va gaz xromatografiyasi usullari bilan tahlil qilinadi.

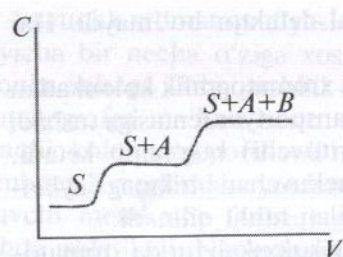
Suyuqlik-adsorbsion xromatografiyaning kolonkali turida xromatografik jarayonni o'tkazishning frontal xromatografiya, ochiltirish – chiqarish xromatografiyasi va siqib chiqarish xromatografiyasi usullaridan foydalaniladi.

Frontal usul. Bu xromatografiyaning bajarilishi jihatidan eng soddaviy variant 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 (43- rasm).

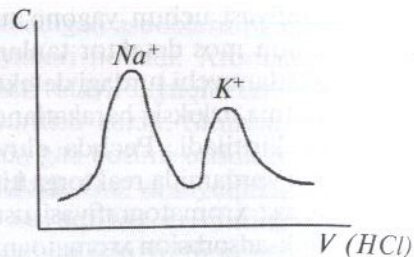
A va *B* moddalar adsorbentga yutilishi sababli kolonkadan dastlab erituvchi *S* chiqadi, so'ngra erituvchi bilan yomon yutiladigan komponent *A* va keyin *B* komponent chiqadi. Shunday qilib, ma'lum vaqt o'tgach, kolonkadan o'tuvchi eritmaning tarkibi o'zgarmay qoladi. Frontal usul ancha kam qo'llaniladi. Undan eritmani asosiy komponentlariga nisbatan ancha yaxshi yutiladigan aralashmalardan tozalash yoki aralashmadan yaxshi yutilmaydigan moddani ajratish uchun foydalaniladi.

Ochiltirish usulida kolonkaga tarkibida erituvchida erigan *A* va *B* komponentlari 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 chiziq 44-rasmda ifodalangan.

Kolonkadan oqib chiquvchi eritmada avval *A* komponent, keyin toza erituvchi va oxirida *B* komponent paydo bo'ladi. 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 aralashma-



43-rasm. Frontal tahlil egri chizig'i.



44-rasm. Ochiltirish tahlili egri chizig'i.

larni tahlil qilish imkonini beradi va shu sababli amalda ko'p 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.

Bu usulda xromatografiya jarayonida eritmaning konsentratsiyasi kamaymaydi. Bir moddaning zonasini ikkinchi moddaning zonasi qoplab ketishi bu usulning kamchiligi hisoblanadi, chunki bu usulda komponentlar zonalar erituvchi bilan ajratilmagan.

Harakatchan faza — erituvchiga muayyan talablar qo'yiladi. U tekshiriluvchi aralashmaning barcha komponentlarini yaxshi eritishi, erigan moddalar, adsorbent, havo kislorodiga nisbatan kimyoviy inert, qovushoqligi kam bo'lishi, tarkibida qo'shimchalar bo'lmasligi, detektor ishiga xalaqit bermasligi va arzon bo'lishi kerak.

Aralashmani ochiltirishda, odatda, alohida erituvchilar emas, bir yoki bir necha moddaning erituvchidagi eritmasi ishlatiladi. Bunda erituvchining o'zi kam adsorbilanadigan, erigan moddalar esa tekshiriluvchi aralashmadagi barcha komponentlarga nisbatan yaxshiroq adsorbilanadigan bo'lishi kerak. Harakatchan fazaning tarkibini uning siqib chiqarish qobiliyati uzluksiz kuchayib boradigan qilib o'zgartirish mumkin. Bu *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 ishlatiladi.

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 ahamiyatga ega.

Xromatografiya tarmoqqa ulash va ish rejimiga o'tkazish asbobning har bir markasi uchun tuzilgan yo'riqnomaga binoan bajariladi. Asbob quyidagicha ishlaydi: yuqori bosim nasosi termostatga o'rnatilgan kolonka orqali eluyentning rostlanadigan oqimi o'tishini ta'minlab boradi. Tekshiriluvchi namuna shpris yordamida jo'mrak orqali eluyent oqimiga kiritiladi. Bunda namuna kiritish paytida asbobning tuzilishiga qarab eluyent oqimi yo to'siladi, yoki to'silmaydi. Namunani kiritib bo'lgach, eluyent 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.

5.7-§. Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli (YQX)

Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli rus olimlari N.A. Izmaylov va M.S. Shrayberlar tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, hozirda neft va gaz tarkibini, shuningdek, organik kimyoda qo'llaniluvchi tahlil usullarining eng muhimlaridan biri hisoblanadi.

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 xossalariiga mos ravishda turli tezlikda siljitadi. Natijada 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 yupqa qatlamda ajratilayotgan aralashma moddalari kolonkadagi singari faqat bo'ylama yo'nalishda emas, balki ko'ndalang yo'nalishda ham diffuziyalanadi. Bundan tashqari, harakatchan faza yupqa qatlamda kapillar kuchlar tufayli siljiydi.

Yupqa 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.

Yupqa qatlamdagi xromatografiya (YQX)ning asosiy xususiyatlari. Yupqa qatlamdagi sorbent-sorbat sistemasining sorbsion xossalariini tavsiflash uchun harakatchanlik R_f tushunchasi kiritilgan. Harakatchanlik qatlamdagi modda zonasi markazining harakatlanish tezligi (u_k) ning erituvchining harakatlanish tezligi (a_f) ga nisbati bilan aniqlanadi:

$$R_f = \frac{u_k}{a_f} \quad (44)$$

Bu kattalikni bevosita o'lchash qiyinligi sababli modda zonasining start chizig'idan to zona markazigacha o'tgan masofa x_1 ning erituvchi tomonidan shu vaqtning o'zida o'tilgan masofa x_f ga nisbati R_f deb olinadi (45-rasm). x_f start chizig'idan boshlab tajriba oxirida erituvchi yetgan chegaragacha bo'lgan masofaga teng:

$$R_f = \frac{x_1}{x_f} \quad (45)$$

Ravshanki, x_1 x_f dan katta bo'lishi mumkin emas. Shu sababli uning qiymatlari nol bilan bir orasida bo'ladi.

Agar turli moddalar uchun x_1 ning qiymati bir xil bo'lmasa, unda R_f ning qiymati 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:

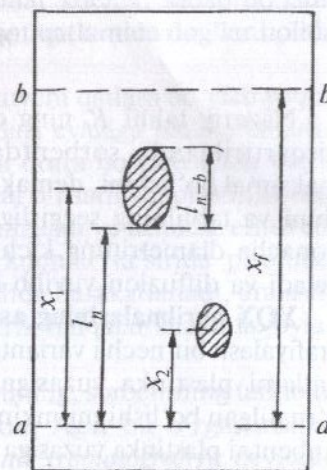
$$R_{f, \text{nisb.}} = R_{f, x} / R_{f, \text{st.}} \quad (46)$$

Kolonkali xromatografiyada kolonkaning samaradorligi nazariy tarelkalar soni n orqali aniqlanadi. R_f qiymatini n qiymatlari bilan bog'lash mumkin. Bu holda:

$$k_f = \frac{R_{f1x1} - R_{f2x2}}{\sqrt{R_{f1x1}} - \sqrt{R_{f2x2}}} \sqrt{n} \quad (47)$$

bo'ladi. Bunda: R_{f1x1} va R_{f2x2} — ajratiluvchi aralashmadagi ikki qo'shni komponentlar harakatchanliklarining qiymati; k_f — yupqa qatlamda ajratish koeffitsiyenti. U aralashmadagi ikki qo'shni komponentning ajralish darajasini ko'rsatadi. Agar $R_{f1x1} = R_{f2x2}$ bo'lsa, unda $k_f = 0$ bo'ladi.

Nazariy tarelkalar soni n YQX usuli bilan topiladi. Buning uchun ayni moddaning start chizig'idan to shu modda zonasini hosil qilgan dog'ning quyi chegarasigacha bo'lgan masofa l_n ni o'lchash va shu dog'ning quyi chegarasidan yuqori chegarasigacha bo'lgan masofa l_{n-b} ni o'lchash kerak (45-rasmga qarang). Bunda nazariy tarelkalar soni n quyidagi tenglamadan aniqlanadi:



45-rasm. Yupqa qatlamda xromatografiyalash kattaliklarini o'lchash sxemasi.

$$n = 16 \cdot \left(\frac{l_n}{l_{n-b}} \right)^2 \quad (48)$$

Nazariy tahlil R_f ning qiymati kichik 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 cho'zilishiga olib keladi va diffuzion yuvilib ketishini kuchaytiradi.

YQX qurilmalarining asosiy qismlari. Yupqa qatlamda xromatografiyalash bir necha variantda amalga oshiriladi. Birinchidan, sorbent qatlami plastinka yuzasiga mustahkamlanmagan yoki mustahkam o'rnatilgan bo'lishi mumkin. Mustahkamlanmaganda kukun holiday sorbentni plastinka yuzasiga yupqa bir tekis qatlam qilib joylashtiriladi. Ikkinchi holda sorbent oldindan biror qovushtiruvchi modda bilan aralashtiriladi, so'ngra pasta holiday plastinka yuzasiga bir tekis qatlam qilib surkaladi. Qovushtiruvchi modda sifatida tibbiyot gipsi, tozlangan kraxmal va boshqalar ishlatiladi. Mustahkamlangan adsorbent qatlamli plastinkalar kamerada har qanday holatda (tik holatda ham) o'rnatilishi mumkin.

Sorbentga asos bo'ladigan plastinkalar sifatida, ko'pincha shisha, aluminiy zarqog'oz yoki poliefir plyonka ishlatiladi. YQH da ishlatiluvchi har qanday erituvchilar, reagentlar ta'siriga chidamliligi tufayli shishadan yasalgan plastinkalar 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 almash-tirmay turib ko'p marta ishlatish mumkin. Bunda plastinka har gal ishlatilgandan keyin erituvchilar 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, uning bunday harakatiga kapillar kuchlar sabab bo'ladi. Aralashmaning komponentlari esa adsorbent qatlamida dog'lar holiday 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 plastinkaning 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.

Xromatografiyalash jarayonida erituvchining, sorbentning tarkibini 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.

YQX 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 vazifani bajarishi mumkin. YQXning 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 aldegidlarning adsorbilanishiga sabab bo'ladi. Zanjir uchida karboksil guruhlar bo'lsa, poliamidlar kationalmashish xossalarini, aminoguruhlar bo'lganda anionalmashinish xossalarini namoyon qiladi.

YQXda sefadekslar — tikilgan dekstranlar asosidagi ionitlar ham ishlatiladi. Bular dietilaminoetilsulfoetil, karboksimetil va fosfoetil-sefadekslardir. Bu birikmalar molekular elektr xususiyatiga ham ega. Shuning uchun molekular massalari 30000 gacha bo'lgan oksid va peptidlar aralashmalarini ajratishda sefadekslar 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 birikmalarning xossalriga bog'liq. YQXda erituvchi tanlash ham kolonkali xromatografiyadagi singari prinsiplarga asoslangan.

Sifat tahlili. Agar aniqlanuvchi moddalarning o'zi xromatogrammada o'ziga xos rangli dog'lar hosil qiladigan bo'lsa, 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 birikmalarning 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.

Yupqa qatlamdagi xromatografiyani boshqa usullar, masalan, 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 YQX usuli bilan xromatografiyalanadi. Yupqa qatlamli xromatogrammalarni tahlil qilish aralashma komponentlarini mustaqil usulda taqqoslashga imkon beradi. Gaz kolonkasidan chiqqan moddalarni YQX usulida xromatografiyalash aralashma tarkibi haqida qo'shimcha axborot beradi. YQX 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.

YQX ni elektroforez bilan qo'shib olib borish, xususan, anorganik ionlar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish imkonini oshiradi va ajratish jarayonini ancha tezlashtiradi. YQX ni 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 eng muhim qismi hisoblanadi. U ikki usulda bevosita plastinka yuzasida yoki moddani plastinkadan chiqarib olib amalga oshirilishi mumkin. Plastinkaning o'zida bevosita aniqlashda biror usulda (masalan, millimetrlilik kalka yordamida) dog' yuzasi o'lchanadi va oldindan tuzilgan darajalash grafigi bo'yicha modda miqdori aniqlanadi. Plastinkani spektrodensitometr 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 usulda tahlil qilinganda natija juda aniq olinadi. Moddani plastinka yuzasidan chiqarish odatda, mexanik yo'l bilan bajariladi, ba'zida esa mos keluvchi erituvchi bilan yuvib chiqarish ham qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda YQX analitik kimyoning muhim usullaridan biri hisoblanadi. U murakkab aralashmalarni tahlil qilishda tengi yo'q usuldir. Bajarish uslubi va ishlatiluvchi asboblari sodda, tezkor bo'lib, tahlil qilish uchun modda ko'p miqdorda talab etilmaydi.

5.8-§. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiya usuli

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi mohiyati 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 xromatografiyasi kabi bunda ham moddalar aralashmasini ajratish ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqlik orasida taqsimlanish koeffitsiyentlari turlichaligiga asoslangan. Suyuq-

lik-suyuqlik xromatografiyasida taqsimlanish koeffitsiyenti quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$k_{t,x} = \frac{C_h}{C_q}, \quad (49)$$

bu yerda: C_q va C_h — moddalarning qo'zg'almas va harakatchan fazadagi konsentratsiyalari.

Bitta gomologik qatorning a'zolari uchun taqsimlanish koeffitsiyenti — $k_{t,x}$ qiymatlari orasida ma'lum qonuniyat borligi isbotlangan. Xususan, bitta gomologik qatorda $k_{t,x}$ 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 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, tekshiruvchi moddalarni yutmasligi va ishlatilgan erituvchida 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, bir-biriga aralashmaydigan fazalar to'plamini olish mumkin. Masalan, o'zaro aralashmaydigan suv va geptanni olib, bu sistemaga turli miqdorda etanol qo'shilsa, etil spirti suvda ham, geptanda ham erishi natijasida turli tanlovchanlikka ega bo'lgan ikki fazali sistema 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. Xromatografiya-

lash jarayonida suyuqliklarning o'zaro erishining oldini olish uchun harakatchan suyuq faza oldindan qo'zg'almas faza suyuqligi bilan to'yintiriladi. Fazalarning tarkibini o'zgarimas 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.

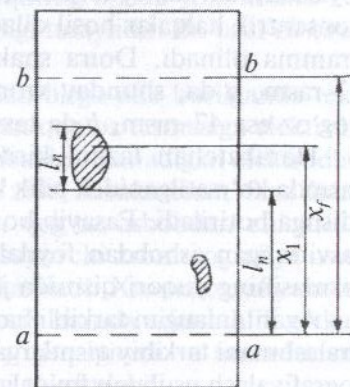
Kolonaning samaradorligi suyuqliklarning qovushoqligiga, diffuziya koeffitsiyentiga va boshqa fizikaviy xossalriga bog'liq. Harakatchan fazaning qovushoqligi kamayishi bilan tahlil davomiyligi qisqaradi, qovushoqlik ortganda esa samaradorlik birmuncha ko'payadi. Amalda qovushoqlik ortishi bilan kolonka samaradorligi deyarli o'tmagan sababli qovushoqligi kichik erituvchilardan foydalaniladi.

5.9-§. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi

Qog'ozda xromatografiyalashda qo'zg'almas suyuq faza tashuvchisi sifatida o'zining g'ovaklarida anchagina miqdorda suyuqlik 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 usuli yupqa qatlamdagi xromatografiya usuliga o'xshashdir.

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 usuli YQX ning o'lchashga asoslangan usullaridan (46-rasm) farq qil-



46-rasm. Yupqa qatlamda xromatografiyalash sxemasi: a-a — dastlabki chiziq; b-b — eritmaning tajriba yakunidagi chegarasi.

maydi. 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 $R_{f1} = \frac{x_1}{x_f}$,

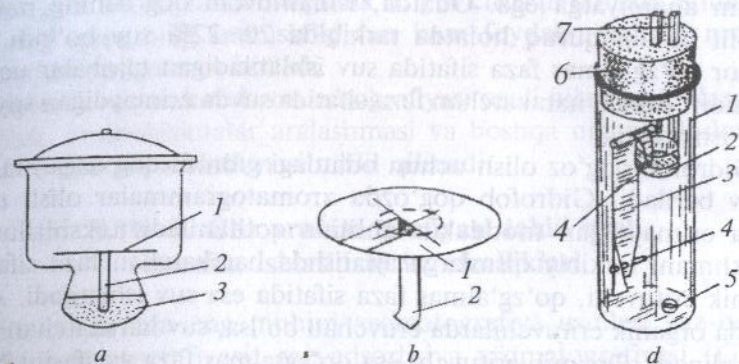
ikkinchisi uchun $R_{f2} = \frac{x_2}{x_f}$ bo'ladi va hokazo.

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 sharoiti o'zgarmaganida va aralashmaning tarkibi barqaror bo'lganda bu koeffitsiyentlar bir xil qiymatga ega bo'ladi. Qog'ozdagi xromatografiyada tahlil o'tkazish YQX da qo'llanilgan usullar singari bo'ladi. Tahlil maxsus qog'oz tasmasida yuqoriga ko'tariluvchi yoki pastga tushuvchi usulda bajarilishi mumkin.

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 47-rasm, *a* da, shunday xromatogrammani olish uchun moslangan qog'oz esa 47-rasm, *b* da 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 47-rasm, *d* da tasvirlangan asbobdan foydalaniladi. Bu holda start chizig'i qog'oz tasmasining yuqori qismida joylashgan bo'ladi.

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'nalishda 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.



48-rasm. Doiraviy xromatogramma olish asbobi va xromatogramma kamerasining tuzilishi:

a – doiraviy xromatogramma olish asbobi; *b* – 1 – filtr qog'oz; 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.

Qog'ozdagi xromatografiyaning muvaffaqiyatli qo'llanilishi taqsimlanish koeffitsiyenti turlicha bo'lgan suyuq fazalar xilining ko'pligi va ba'zi 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 manbayiga ulanadigan elektrodlar orasiga joylashtiriladi. Bir vaqtning o'zida harakatchan faza ham siljiy boshlaydi. Elektroforez tugagach, qog'oz asbobdan chiqarilib quritiladi va ko'tarilib boruvchi yoki pasayuvchi xromatografiya usulida xromatografiyalash kamerasiga o'tkaziladi. Xromatografiyalashdan 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

muhi ahamiyatga ega. Odatda, ishlatiluvchi qog'ozning navlari gidrofil bo'lib, quruq holatda tarkibida 20–22% suv bo'ladi. Bu miqdor qog'ozalmas 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. Gidrofob qog'ozda xromatogrammalar olish usuli suvda erimaydigan moddalar tahlilida qo'llaniladi: tekshiriluvchi aralashmani tarkibiy qismlarga ajratishda harakatchan faza sifatida organik erituvchi, qog'ozalmas faza sifatida esa suv ishlatiladi. Agar modda organik erituvchilarda eruvchan bo'lsa, suv harakatchan faza qilib olinadi. Organik erituvchi esa qog'ozalmas faza vazifasini bajaradi. Buni *aylantirilgan fazalar usuli* deyiladi.

Erituvchilarga, odatda, quyidagi talablar qo'yiladi: qog'ozalmas 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 eritmaları ishlatiladi. Erituvchilarning turli aralashmalarini ishlatish R_f ni bir me'yorda o'zgartirishga va demak, aralashmaning tarkibiy qismlarga ajralishi uchun qulay sharoit tug'dirishga imkon beradi.

Tekshiriluvchi namunaning sifat tarkibi qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi usulida ham YQX dagi kabi alohida dog'larning o'ziga xos rangi yoki har bir komponent R_f ining son qiymati bo'yicha aniqlanadi.

Qog'oz xromatografiyasida miqdoriy aniqlanishlar ham YQX dagi singari yo xromatografik xarakteristikalar (xromatogrammadagi dog' sathi va uning bo'yalish intensivligi) bo'yicha yoki yuvib chiqarish usulida 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, polarografik va boshqa.) usul bilan aniqlanadi.

Darajalangan grafik $S - \lg C$ bo'yicha aniqlash usuli samaraliroq hisoblanadi. Bunda S — dog' sathi, C — modda konsentratsiyasi.

Ko'rsatilgan koordinatalarda grafik to'g'ri chiziqli bo'ladi. Shuningdek, dog' rangining intensivligidan ham foydalaniladi, u modda konsentratsiyasiga mos bo'ladi.

Suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi usuli bilan kationlar aralashmasi, aminokislotalar aralashmasi va boshqa organik kislotalar hamda bo'yoqlar aralashmasi tahlil qilinadi.

5.10- §. Gaz xromatografiyasi tahlil usuli. Amalda ishlatilishi va afzalliklari

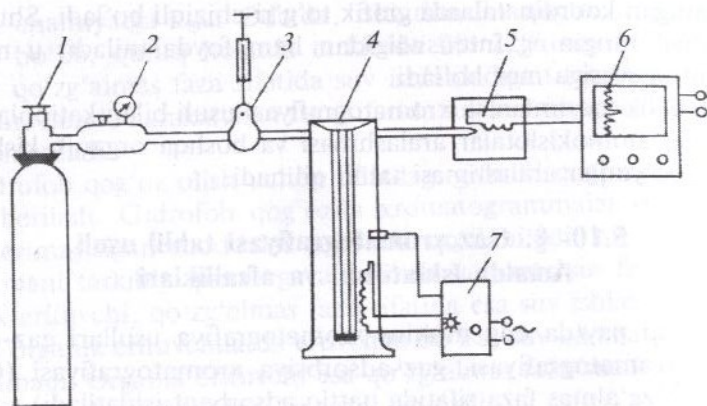
Hozirgi paytda eng muhi xromatografiya usullari gaz-qattiq modda xromatografiyasi, gaz-adsorbsiya xromatografiyasi (GAX, bunda qog'ozalmas faza sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi) va gaz-suyuqlik xromatografiyasi hisoblanadi (GSX, bunda qattiq sorbent donachalari yuzasidagi suyuqlik pardasi qog'ozalmas 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. Namuna tarkibidagi moddalar tashuvchi gaz oqimida bug'lanib, termostatlangan, qog'ozalmas 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 dektorga kiradi.

Har qanday gaz xromatografik kolonka (48-rasm) aralashma komponentlarini ajratilgandan keyin tutib qoluvchi moslamalardan iborat bo'ladi.

Tashuvchi gaz ballondan reduktor orqali beriladi. Uning sarfi maxsus sarf o'lchagich-rotamerlar yordamida aniqlanadi. Gazni namlik va boshqa aralashmalardan tozalash uchun kalsiy xlorid yoki silikagel to'ldirilgan shisha idish yoki U-simon naydan foydalaniladi. Ular dozatoridan oldin joylashtiriladi. Namuna xromatografga maxsus



48-rasm. Gaz xromatografiyasining chizmasi:

- 1 — tashuvchi gazning doimiy oqim manbai; 2 — gaz oqimi rostlagichi;
3 — tekshiriluvchi namuna miqdorini o'lchab kiritish uchun dozlovchi moslama (dozator); 4 — termostatlangan xromatografiya kolonkasi;
5 — detektor; 6 — o'ziyozar moslama; 7 — kolonkali isitish bloki.

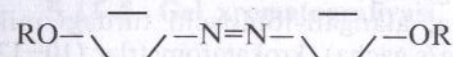
dozatorlarda o'lchab kiritiladi. Laboratoriya amaliyotida bu maqsadda maxsus shprislardan foydalaniladi. Katta hajmdagi gaz namunasini kiritish uchun ajratuvchi buretkalar ishlatiladi. Xromatografda kiritilgan namunani tashuvchi gaz bilan aralashtirish yoki uni bug'latishga mo'ljallangan moslamalar bo'ladi. 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'zgarish holda tutib turish juda katta ahamiyatga ega. Shu sababli xromatografik kolonka termostatlanadi.

Detektor gaz xromatografiyaning 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 mos bo'ladi. Detektordan aralashma komponentlari o'tganda o'ziyozar moslamaning perosi siljib, pog'onalar chiziladi.

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, qovushoqligi 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 molekullarga nisbatan tanlashga moyilligi kuchliroq bo'ladi. Suyuq fazaning miqdori sistemaning xossalriga bog'liq bo'lib, qattiq tashuvchi massasining 1 dan 30–50% ini tashkil etadi. Kizelgur yoki diatomit asosida olingan tashuvchilar ko'p ishlatiladi. Ba'zan teflondan foydalaniladi.

Xromatografik jarayonning harorat rejimi turlicha bo'lishi mumkin. Programmangan 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.

Gaz xromatografiyasining bir turi bo'lgan kapillar xromatografiyada aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish ancha yuqori bo'ladi. Bu usulda xromatografik kolonka sifatida diametri 0,1–0,5 mm va uzunligi bir necha o'nlab metr bo'lgan kapillarlardan foydalaniladi. Bunda kapillarlar qattiq tashuvchi vazifasini bajaradi. Ularning ichki devorlari qo'zgalmas suyuq yoki qattiq faza pardasi bilan qoplangan. Kapillarlar uzunligining kattaligi va diametrining kichikligi aralashmalarining tarkibiy qismlarga yaxshi ajratilishini, xromatografiyalashni yuqori tezlikda olib borishni va gaz xromatografiyasining juda sezgir bo'lishini ta'minlaydi.

Kapillar xromatografiyaning asosiy kamchiligi katta uzunlikdagi ingichka kapillarlarni tayyorlash, ularning devorlarida suyuq yoki qattiq fazaning yupqa qatlamini hosil qilish va namuna komponentlarining mikromiqdorlarini detektorlashdan iborat.

Kapillarlar misdan, aluminiydan, shishadan, zanglamaydigan po'latdan, plastmassalardan yasaladi. Kimyoviy moddalar ta'siriga

barqarorligi, tozaligi va tayyorlash osonligi tufayli shishadan tayyorlangan kapillar kolonkalar ko'p ishlatiladi. Zaruriy uzunlikda tayyorlangan kapillar baraban yoki kassetaga o'ralib, ichki yuzasiga qo'zg'almas suyuq faza qoplanadi va gaz xromatografiyaning termoshkafiga joylashtirilib, asbobning gaz zanjiriga ulanadi.

Kapillar xromatografiyasida detektorlash sistemalarning sezgirligi yuqori (1010 g/s gacha), ishchi kamerasing hajmi kichik bo'lishi kerak. Ko'pincha, alangali-ionlovchi turdagi mikrodetektorlar (sezgirli 10–15 g/s gacha), krokatarometrlar (10–12 g/s gacha) va elektrokonduktorimetrik mikrodetektorlar (sezgirli 10–12 g/s gacha) ishlatiladi.

Amalda qo'llanilishi. Gaz xromatografiyasining amalda keng qo'llanilishi va katta ahamiyatga sabab shuki, uning yordamida murakkab gaz aralashmalarining 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 natijalar 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 ajratishda ham foyda beradi. 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.

Undan, shuningdek, adsorbentlarning turli xossalari (solishtirma sirtini) va adsorbatlar (yutiluvchi gazlar) xossalari (diffuziya koeffitsiyenti) hamda adsorbent-adsorbat sistemalar xususiyatlarini (adsorbsiya issiqligi va izotermasi), moddalarning boshqa xossalari, reaksiyalar kinetikasini va boshqalarni aniqlashda foydalaniladi.

Gaz xromatografiyasidan ko'p komponentli murakkab aralashmalarini tahlil qilishda, mikroqo'shimchalarini aniqlashda, uchuvchan bo'lmagan birikma (polimerlar) va element tahlilida 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 minutda tarkibiy qismlarga ajratish va miqdoriy aniqlash mumkin. Kapillar xromatografiyaning afzalliklaridan yana biri jarayonni amalga oshirish uchun gazdan juda oz hajmda zarur bo'lishidir.

5.11-§. Gel xromatografiyasi

Bu xromatografiyaning o'ziga xos turi bo'lib, molekulalarning 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 suyuqlikerituvchining 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 molekulalar 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 molekulalar gelda tutilib qoladi. Tekshiriluvchi aralashma filtrlanganda maydaroq molekulalar gel g'ovaklariga kirib, undagi erituvchida tutilib qoladi va g'ovaklarga kirolmagan yirikroq molekulalarga nisbatan sekin harakatlanadi. Gel xromatografiyasi moddalar aralashmasini shu moddalar molekulalarining o'lchami va massasiga bog'liq ravishda ajratish imkonini beradi. Aralashmalarni ajratishning bu usuli ancha oddiyligi, tezkorligi bilan boshqa usullardan farq qiladi.

Gel xromatografiyasida tabiati va xossalari jihatdan turlicha bo'lgan har xil gellar ishlatiladi. Ular yumshoq, yarimqattiq va qattiq gellarga bo'linadi. Bularning har biri *gidrofil* yoki *gidrofob* bo'lishi mumkin.

Yumshoq gellar. Bular molekulasida ko'ndalang bog'lar kam bo'lgan organik yuqori molekular birikmalardir. Ular ko'p miqdorda erituvchini yutib bo'kishi va hajmi kattalashishi mumkin. Ularning suyuqlikni yutish qobiliyati g'ovakliklariga mos ravishda ortib boradi. Yumshoq gellar quyi molekular moddalar aralashmalarini suyuqlik oqimining tezligi kichik bo'lganda tarkibiy qismlarga ajratish uchun

qo'llaniladi. Yumshoq gellarning 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.

Yarimqattiq 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 yarimqattiq gellar bo'kkanida hajmi ozgina — 1,1–1,8 marta ortadi. Ular uchun sig'im omili 0,8–1,2 bo'ladi. Yarimqattiq gellar yuqori bosimga yaxshi bardosh beradi va shaklini o'zgartirmaydi (deformatsiyalanmaydi). Ular gidrofobdir. Ularni gidrofillash kimyoviy (sulfatlar) yoki fizik yo'l bilan amalga oshiriladi. Keng ko'lamda ishlatiluvchi yarimqattiq gellardan stirogellar stiroolni divinilbenzol bilan sopolimerlash natijasida olinadi. Yarimqattiq gellarda xromatografiyalash *singuvchi gel xromatografiyasi* deb ataladi.

Qattiq gellar qatoriga silikagellar, g'ovak shishalar (gel bo'lmasa ham) kiradi. Qattiq gellar g'ovaklarining o'lchami 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'llashi va gelda adsorbiylanmasligi kerak. Gel g'ovaklarini va gel donachalari orasidagi bo'shliqni to'ldiruvchi erituvchilar xromatografiyalanuvchi moddalarning molekullari bilan bir xilda o'zaro ta'sir etishi kerak. Shunda erigan moddalarning g'ovaklarga kirishi faqat diffuziyalanish tufayli bo'ladi.

Erituvchining qovushoqligi ham katta ahamiyatga ega, massa almashinishi tezligi ana shunga bog'liq. Diffuziyalanish koeffitsiyenti kichik bo'lgan yuqori molekular birikmalarning eritmaları uchun erituvchining qovushoqligi 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 ishlatiladi. Lekin undan quyi molekular birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda ham ba'zan foydalaniladi.

5.12-§. Ion almashish 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 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 almashuvchilar) 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 molekular 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. Olingan aluminiy gidroksid qizdiriladi. Bu usulda olingan kationitga $[(Al_2O_3)_x \cdot AlO_2^-] Na^+$ formula mos keladi. Unga nitrat kislotaning 2M eritmasi ta'sir ettirilib, $[(Al_2O_3)_x \cdot AlO^+] NO_3^-$ anionit olinadi. Sirkoniy ionitlari orasida sirkoniy fosfat $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ ko'p ishlatiladi. U uranni parchalanishida hosil bo'luvchi elementlardan ajratish uchun ishlatiladi.

Ko'mirlar asosida olinadigan ionitlar. Qo'ng'ir toshko'mir va antratsitni tutovchi sulfat kislotasi bilan sulfolash ko'mir tarkibiga harakatchan sulfogruppa kiritish imkonini beradi. Ko'mir oksidlanganda ularda karboksil gruppasi hosil bo'ladi. Shunday qilib, ko'mir ionalmashuvchi birikmaga aylanadi. Sulfoguruh kiritish polikondensatlanish

reaksiyalari sodir bo'lishiga yordam beradi va ko'mirning gelga aylanishiga sabab bo'ladi. Sulfoguruhlar kiritilgan ko'mir (sulfoko'mirlar) asosidagi ionitlar o'z xossalari jihatidan organik ionitlarga yaqinlashadi.

Sintetik polimer moddalar — smolalar asosidagi ionitlar kimyoviy jihatdan juda barqaror, mexanik puxta, tanlovchan bo'lib, almashinish sig'imi katta bo'ladi.

Sintetik ion almashinuvchi smolalar tipik gellar bo'lib, ularning kationlarida kislotali funksional gruppalar $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ bo'ladi. Kationitlarning karkaslarida manfiy zaryadli mustahkam bog'langan gruppalar borligi sababli kationit o'zagi manfiy zaryadlanadi. O'zakning manfiy zaryadi qarshi ionlarning musbat zaryadi bilan ta'sirlashib turad. Shu sababli kationitning makromolekulasi elektroneytral bo'ladi. Lekin qarshi ionlar ayni holda kationlar o'zakdagi funksional guruhlardan farqli ravishda harakatchan bo'ladi va eritmadagi ion 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 sulfogruppalar kiritish yo'li bilan olinadi.

Anionitlarning o'zagida funksional gruppalar to'rtlamchi — RNH_3^+ , uchlamchi — R_2NH_2^+ , ikkilamchi — RNH_3^+ va birlamchi — NH_4^+ yoki N_3NH^+ ammoniy, piridin, yoki boshqa asoslardan iborat bo'lib, harakatchan qarshi ionlar sifatida anionlar xizmat qiladi. Anion almashinuvchi smolalar polimerlash yoki polikondensatslash reaksiyalari yo'li bilan ham olinadi. Bunda turli aminobirikmalardan (fenildiamin, polietilen-poliamin) va 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 ЭДЕ-10Π ko'p tarqalgan.

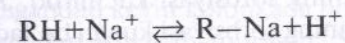
Amfoter ionitlar — amfolitlar bir vaqtning o'zida ham kation, ham anionlarini almashina oladi. Dietilentriamin, fenol va formaldegidlardan polikondensatslash usuli bilan olingan ionit bipolyar yoki amfolit bo'ladi, chunki uning tarkibiga aminogruppalar bilan bir qatorda, kuchsiz kislota xossasiga ega bo'lgan fenol gruppallari ham kiradi. Tarkibida komplekslar qoldig'i bo'ladigan smolalar, masalan, ЭДТА amfoter va kompleks hosil qilish xossalari ega bo'ladi.

Ionitlarning almashinish sig'imi. Ionitlarning eng muhim xossalardan biri ularning almashinish sig'imidir. Bu kattalik ionit o'zagidagi funksional gruppalarining 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, 1 g 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 tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Odatdagi sharoitda bu sig'im haroratga, eritma pH iga 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).

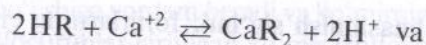
Ion almashinish muvozanati. Ion almashinuvchi smolaning elektrolit eritmasi bilan o'zaro ta'sirida bir necha murakkab jarayonlar sodir bo'ladi. Ulardan eng muhimi ion almashinishning o'zi, ionlar va molekullarning smolaga fizik adsorbiyanishi, erituvchining yutilishi va elektrolitning smola ichiga singishi natijasida smolaning bo'kishidir. Ion almashinish jarayoni stexiometrik ravishda sodir bo'ladi. Masalan, vodorod shaklidagi RH kationit tarkibida Na^+ ion bor eritmaga kiritilsa, sistemada muvozanat qaror toradi. Jarayonni massalar ta'siri qonuni yordamida ifodalasak:



Muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

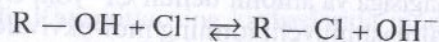
$$K_{\text{H}^+/\text{Na}^+} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{RNa}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{RH}]}$$

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 $R \cdot OH$ 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:

$$P_{Ca^{+2}} = \frac{[CaR_2]}{[Ca^{+2}]}, \quad P_{Cl^-} = \frac{[R - Cl]}{[Cl^-]}, \quad P_{Na^+} = \frac{[R \cdot Na]}{[Na^+]}.$$

Ushbu muvozanat ion almashinish konstantasi orqali aniqroq tavsiflanadi:

$$K^\circ = \frac{a_{H^+}^2 + a_{CaR_2}}{a_{Ca^{+2}} + a_{HR}^2},$$

bu yerda: a — zarrachalar aktivligi.

Almashinish konstantalari taqsimlanish koeffitsiyenti bilan quyidagicha bog'langan:

$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{P_{Ca^{+2}}}{P_{H^+}^2}.$$

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'lganda esa siqib chiqariluvchi ionning sorbsiyasi kuchli bo'ladi. Agar harakatchan faza ion almashinuvchi smolaga nisbatan siljisa, eritma bilan ion almashinuvchi orasidagi muvozanat holati quyidagicha bo'ladi:

$$K = V \cdot C^z / m^2 \cdot \alpha \cdot S, \quad (50)$$

bunda: V — siqib chiqaruvchi eritmaning hajmi, sm^3 ; C — eritmadagi siqib chiqaruvchi ionning konsentratsiyasi, mol/l ; m — ionitning

almashinish sig'imi, mol/g ; α — kolonkadagi smola qatlamining balandligi, sm ; S — kolonkaning ko'ndalang kesimi, sm^2 ; z — siqib chiqarilgan 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) koeffitsiyenti yordamida aniqlanadi. Bu koeffitsiyent ajratiluvchi ikkita ionning almashinish muvozanati konstantalarining nisbatidan iborat:

$$K = \frac{K_1}{K_2}. \quad (51)$$

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 konstantasi har xil bo'lgani uchun ion almashinish jarayonidan kationlar aralashmasini ajratishda foydalanish mumkin.

Ion almashinish xromatografiyasining usullari. Eluyent usulida ionlar adsorbilangan ion almashinish kolonkasini siqib chiqaruvchi suyuqlik-elektrolit eritmasi bilan yuvish nazarda tutiladi. Bunda eng kam adsorbiladigan ionlar kolonkadan birinchi bo'lib siqib chiqariladi, kuchliroq adsorbilangan ionlar keyinroq chiqadi. Kolonkadan chiquvchi eluyat fraksiyalarda alohida ionlar bo'ladi.

Eluyent usulida siqib chiqaruvchi elektrolit sifatida tarkibida smolaning ionogen guruhlarini 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. Uni qaytadan ishlatish mumkin. Siqib chiqarish usuli eluyent usulining bir turi hisoblanadi. Unda ishlatiladigan siqib chiqaruvchi eritma tarkibida smolaga ajratiluvchi aralashma ionlariga nisbatan yaxshiroq yutiladigan ionlar bo'ladi.

Ion almashinish xromatografiyasi kolonkalarida o'tkaziladi, ularga oldindan bo'ktirilgan ion almashinuvchi smolalar to'ldiriladi. Kolonkalariing bir me'yorda to'lishi uchun smolalarning osmalari ishlatiladi.

Kolonkadagi smola qatlami yuzasiga yuqoridan ozgina namuna eritmasi tushiriladi, so'ngra eluyent 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 chiqindilarning 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 har bir alohida komponentni o'ziga xos erituvchida eritib, ajratib olishdan iborat.

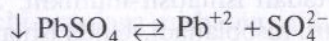
Ion almashinish usullaridan eritmadagi kation va anionlarning umumiy miqdorini aniqlashda, toza tuzlarni tahlil qilishda ham foydalaniladi. H^+ shaklidagi kationitdan kaliy tuzi eritmasi o'tkazilganda quyidagi ion almashinish jarayoni:



sodir bo'ladi va eritmada kaliy ionlariga ekvivalent miqdorda H^+ ionlari hosil bo'ladi. H^+ ionlarining konsentratsiyasini titrlash (masalan, potensimetrik) orqali aniqlash va shu orqali namunadagi K^+ ionlarining miqdorini ham aniqlash mumkin.

Ion almashinish jarayonlaridan qiyin eruvchan birikmalarni eritmaga o'tkazishda ham foydalaniladi. Ionitlar faqat elektrolitlar bilan emas, balki qiyin eriydigan moddalarning (masalan, kalsiy karbonat, qo'rg'oshin xlorid, bariy sulfat) cho'kmalari bilan ham ma'lum darajada reaksiyaga kirishadi. Agar H^+ yoki Ka^+ shakldagi kationit qo'rg'oshin sulfat suspenziyasi bilan birga chayqatilsa, qo'rg'oshin sulfat sekin eriydi va sulfat kislota yoki natriy sulfat hosil bo'ladi.

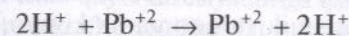
Nitrat ionlar HO_3^- bilan to'yintirilgan ionit ham shunga o'xshash ta'sir ko'rsatadi. Bunda qo'rg'oshin nitrat eritmasi ishlatiladi. Qo'rg'oshin sulfat $PbSO_4$ cho'kmasi Pb^{+2} va SO_4^{2-} ionlari bilan muvozanatda bo'ladi:



Eruvchanlik ko'paytmasi EK_{PbSO_4} ga asosan eritmada juda kichik konsentratsiyada bo'lsa ham qo'rg'oshin ionlari bo'ladi:

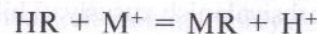
$$EK_{PbSO_4} = [Pb^{+2}] \cdot [SO_4^{2-}]; EK_{PbSO_4} = C_{Pb^{+2}} \cdot C_{SO_4^{2-}}$$

Bunday eritmaga ionit kiritilganda u eritmadagi qo'rg'oshin ionlarini yutadi va boshqa kationlarga (masalan, vodorod ionlariga) almashtiradi:



Natijada muvozanat buziladi va qattiq $RbSO_4$ dissotsilanadi. Cho'kmadan eritmaga qo'shimcha Pb^{+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 hisoblanadi. 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'rnida foydalaniladi.

Elektrkimyoviy maqsadlar uchun maxsus ion almashinuvchi membranalar ham tayyorlanmoqda. Ular ham ion almashinish, ham membrana — yarimo'tkazgich parda xossalariga egadir. Ammo bu ion almashinuvchi membranalarining ion o'tkazish xususiyati tanlovchan bo'ladi.

Umumiy xususiyatlari. Xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida ko'p ishlatiladi. U 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 sohalarida ham qo'llanilmoqda.

Xromatografik tahlil usulining ishlatilishi va afzalliklari

Xromatografik tahlil usuli oddiyligi, samaradorligi, har tomonlama universalligi sababli organik va noorganik kimyo, biologiya, tibbiyot, fizika, neft va gazni qayta ishlash hamda boshqa sohalarda turli xil masalalarni, jumladan:

1) murakkab organik va noorganik aralashmalarni alohida komponentlarga ajratishda;

2) o'simlik va hayvon organizmida juda kam miqdorda uchraydigan turli moddalar: vitaminlar, pigmentlar, glukozalar, alkaloidlarni ajratish; neft tarkibidan to'yingan va to'yinmagan uglevodlarni ajratishda, yer po'stlog'ida kam tarqalgan moddalar va izotoplarni boyitishda;

3) moddalarni qo'shimchalardan tozalashda;

4) juda suyultirilgan eritmalarini quyultirishda;

5) moddalarning sorbsiyalanish xususiyati bilan tuzilishi orasidagi bog'lanishga asoslanib, molekular tuzilishini aniqlashda;

6) moddalarni, ayniqsa, neft va gaz mahsulotlarini sifat hamda miqdor tarkibini identifikatsiyalashda;

7) spirt, konyak, vino tarkibidagi aldegidlar, karbon kislotalar, oksikislotalarni aniqlashda;

8) oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi aminokislotalar va ularning xossalarini aniqlashda;

9) neft va yog' tarkibidagi to'yingan, to'yinmagan uglevodlar hamda karbon kislotalarni aniqlashda ishlatiladi.

Xromatografiya tahlil usulining afzalliklari:

1) eng kam miqdordagi modda miqdorining (mikrolitr, mikronlitr) (10^{-3} , 10^{-6} ml) ulushigacha aniqlaydi, ya'ni sezgirliги yuqori;

2) universal, ya'ni turli xil funksional guruhli modda aralashmalarini tahlil qilish mumkin;

3) fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin, o'xshash modda aralashmasini tahlil qilish mumkin;

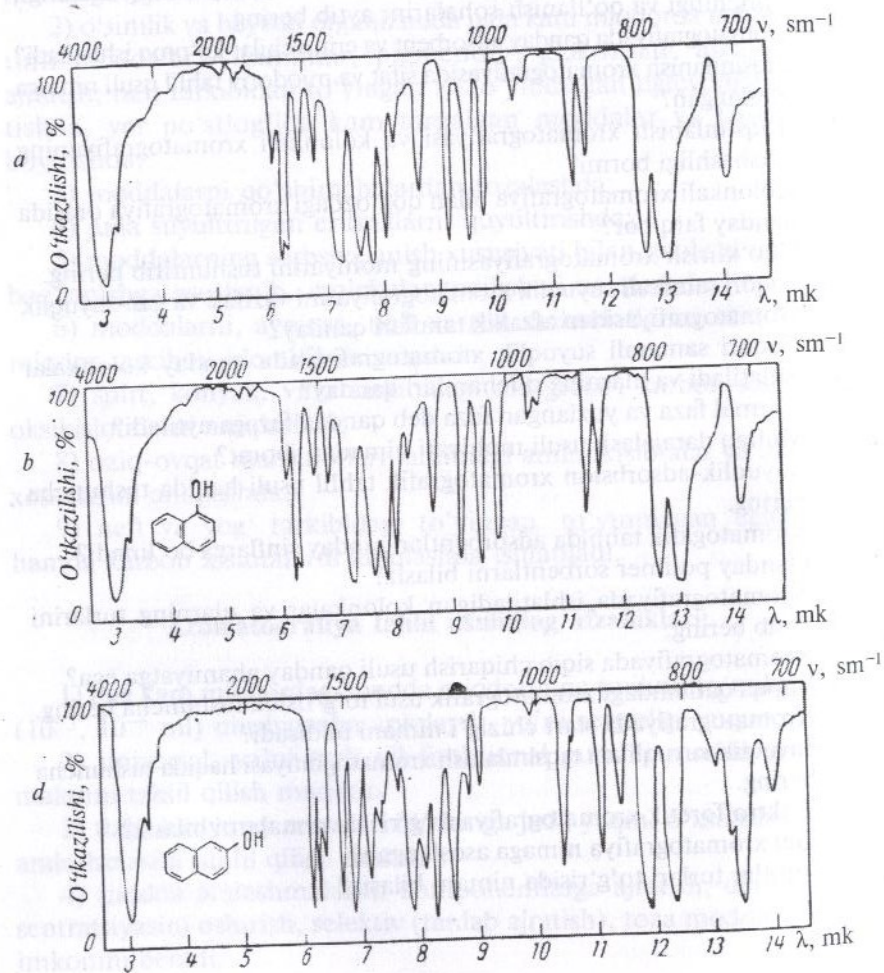
4) modda aralashmalarini komponentlarga ajratish, ularni konsentratsiyasini oshirish, selektiv (tanlab ajratish), toza moddalar olish imkonini beradi.

? Nazorat savollari

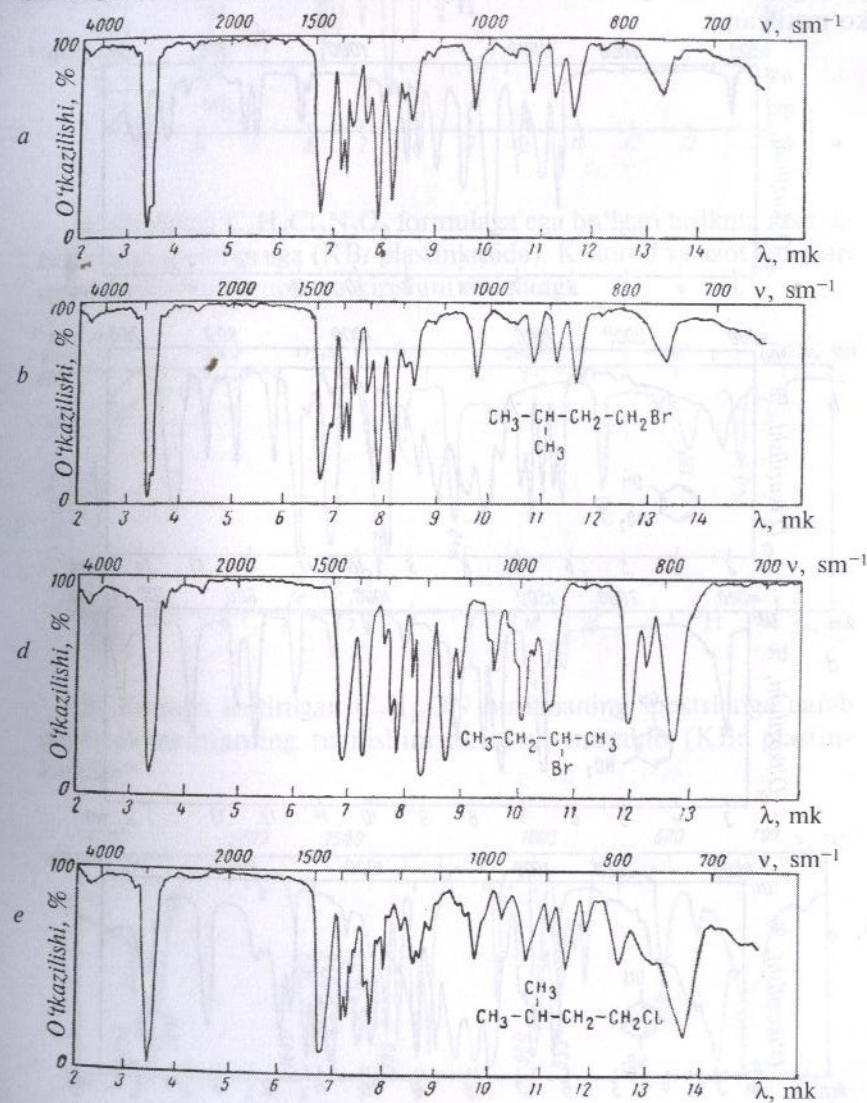
1. Xromatografiya usuli qaysi xususiyatlariga qarab sinflarga bo'linadi?
2. Adsorbsion xromatografiya usulida sifat va miqdoriy tahlillar o'tkazish uchun qanday parametrlarni aniqlash kerak?
3. Gaz va gaz-suyuqlik xromatografiyalarining mohiyati nimada? Gaz xromatografiyasining qanday turlarini bilasiz?
4. Adsorbsion, gaz va gaz- suyuqlik xromatografiyasining afzalligi, kamchiligi va qo'llanish sohalarini aytib bering.
5. Xromatografiyada qanday adsorbent va erituvchilar ko'proq ishlatiladi?
6. Taqsimlanish xromatografiyasida sifat va miqdoriy tahlil usuli nimaga asoslangan?
7. Taqsimlanish xromatografiyasi va kolonkali xromatografiyaning o'xshashligi bormi?
8. Kolonkali xromatografiya bilan qog'ozdagi xromatografiya orasida qanday farq bor?
9. Cho'ktirish xromatografiyasining mohiyatini tushuntirib bering.
10. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasini vazifasi va gaz-suyuqlik xromatografiyasidan afzallik taraflari qanday?
11. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasida qanday kolonkalar ishlatiladi va ularning o'lchamlari qanday?
12. Normal faza va yuzlangan faza deb qanday fazaga aytiladi?
13. Mutlaq darajalash usuli mohiyati nimadan iborat?
14. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli haqida tushuncha bering.
15. Xromatografik tahlilda adsorbentlar qanday sinflarga bo'linadi?
16. Qanday polimer sorbentlarni bilasiz?
17. Xromatografiyada ishlatiladigan kolonkalar va ularning turlarini aytib bering.
18. Xromatografiyada siqib chiqarish usuli qanday ahamiyatga ega?
19. Yupqa qatlamdagi xromatografik usul to'g'risida tushuncha bering.
20. Xromatografiyada start chizig'i nimani bildiradi?
21. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi haqida tushuncha bering.
22. Elektrofforetik xromatografiya to'g'risida nimalarni bilasiz?
23. Gel xromatografiya nimaga asoslangan?
24. Ionitlar turlari to'g'risida nimani bilasiz?

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarning fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar yechish

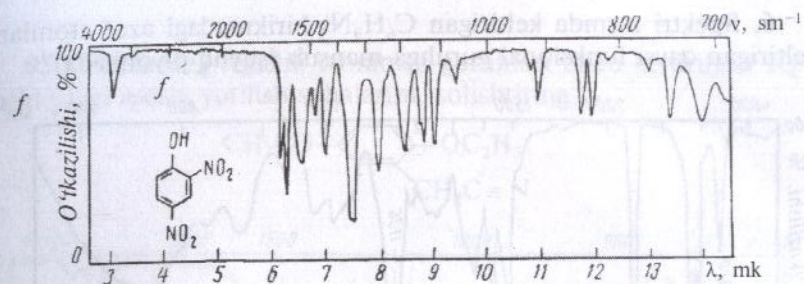
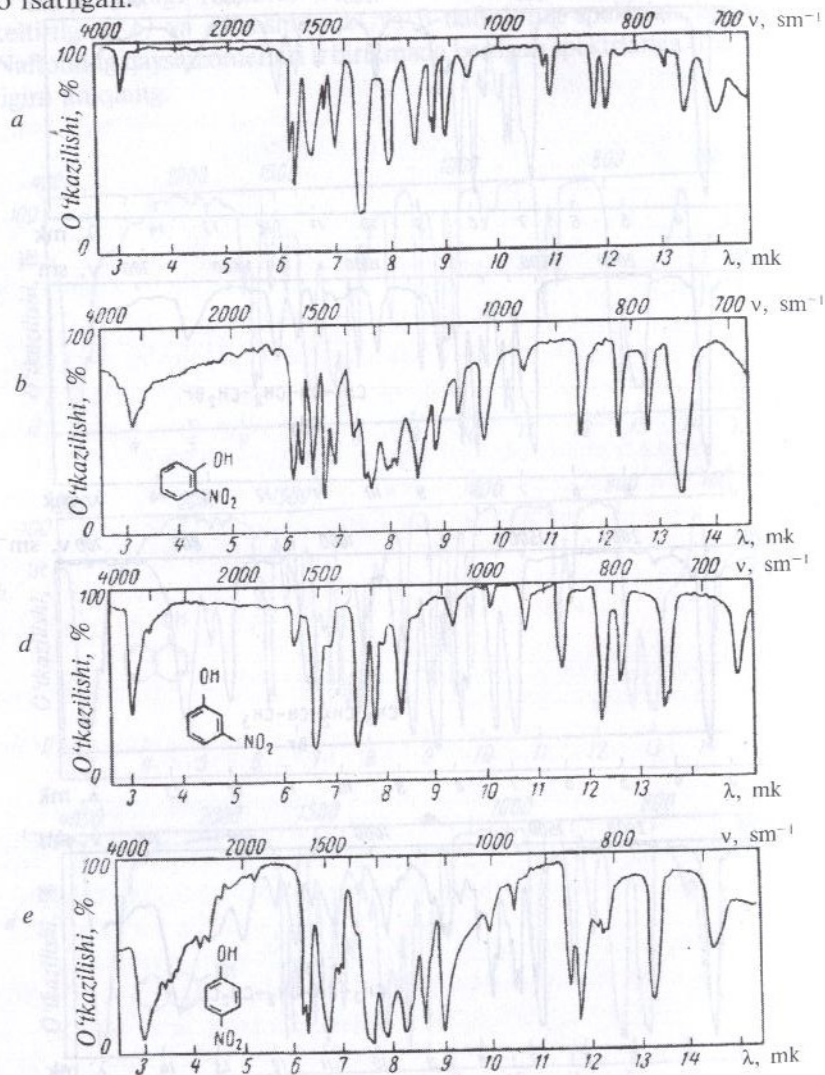
1. Quyidagi rasm *a)* da naftollarning izomerlari spektrlari keltirilgan, *b)* va *d)* rasmda α - va β -naftolning spektrlari berilgan. Naftolning qaysi izomerlari *a* birikmada berilgan spektrlariga o'xshashligini aniqlang.



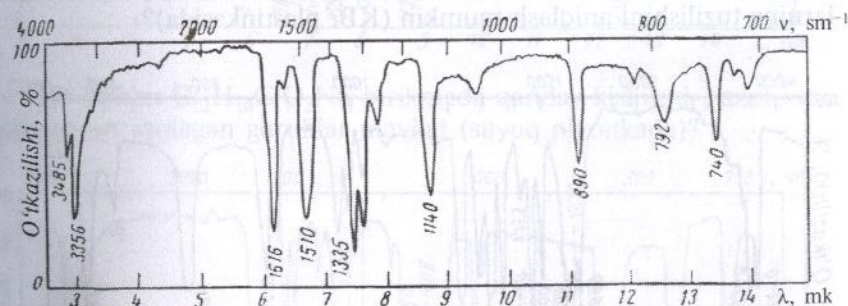
2. Galogenlangan uglevodorodlar aralashmasidan quyidagi rasm, *a)* da spektrga ega bo'lgan modda ajratib olingan. *b), d), e)* rasmlardagi spektrlardan qaysi biri *a)* spektrga o'xshaydi? Uning qanday modda ekanligini aniqlang.



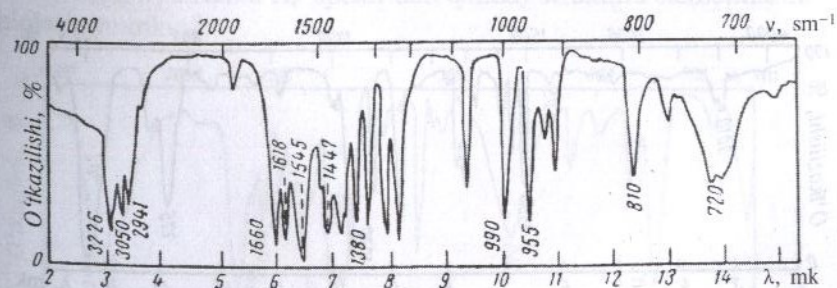
3. Reaksiya natijasida olingan nitrofenolning spektri rasm, a) da keltirilgan. *o*-, *m*- va *n*-nitrofenol spektrlari asosida qanday birikma olinganini aniqlang. Tegishli reaksiya tenglamalarini yozing. Hosil bo'lgan birikmaning aniq spektrlari rasm b), d), e), f) da ko'rsatilgan.



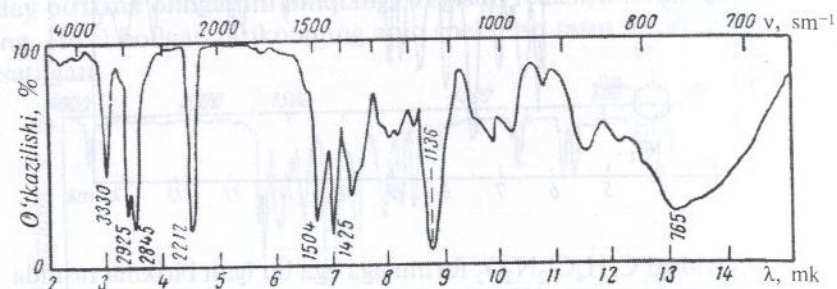
4. Quyidagi $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ formulaga ega bo'lgan birikma rasmda keltirilgan spektrga ega (KBr plastinkasida). Kislorod va azot atomlari qaysi funktsional gruppaga kirishini aniqlang.



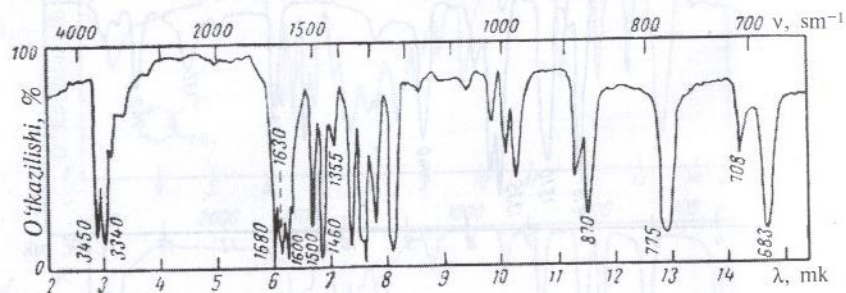
5. Rasmda keltirilgan $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ birikmaning spektrlariga qarab qaysi elementlarning tuzilishini aniqlash mumkin (KBr plastinkasida)?



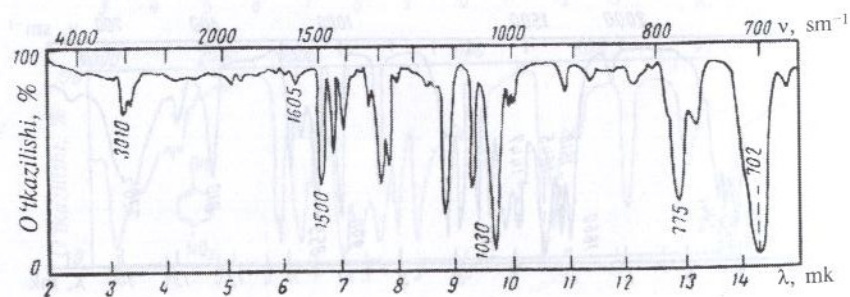
6. Spektri rasmda keltirgan $C_6H_9N_3$ birikmadagi azot atomlari keltirgan qaysi funksional guruhga mansub (suyuq plyonkada)?



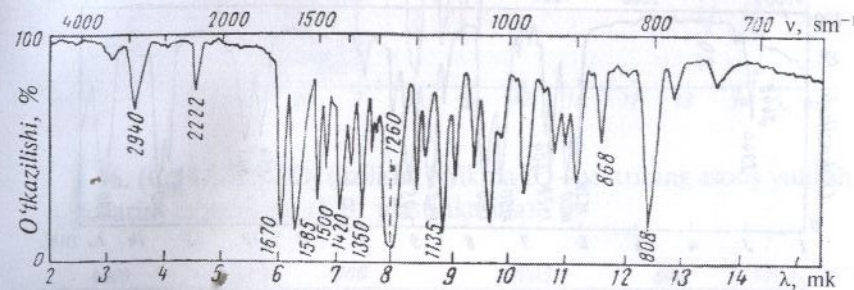
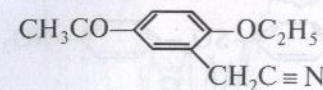
7. Spektri rasmda keltirilgan C_8H_9ON birikmadagi qaysi elementlarning tuzilishini aniqlash mumkin (KBr plastinkasida)?



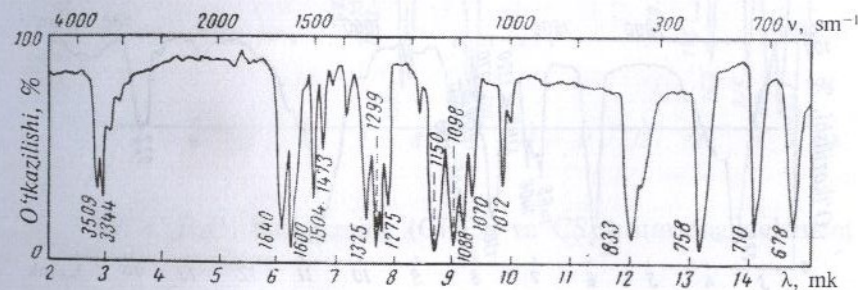
8. $(C_6H_5CH_2)_2SO$ tuzilishga ega bo'lgan birikmaning IQ- spektridagi yutilish sohalarini taqqoslang (KBr plastinkasida).



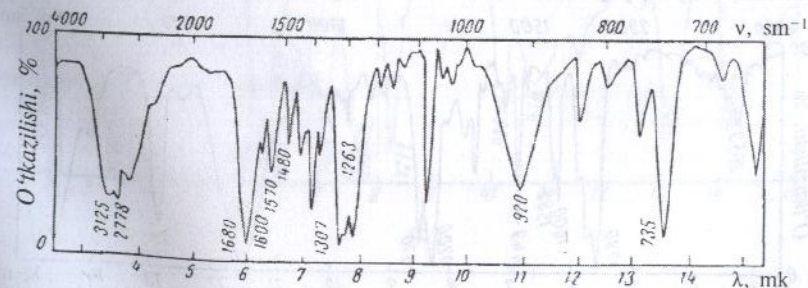
9. Birikmaning tegishli tebranish guruhlari bilan keltirilgan IQ- spektridagi asosiy yutilish sohalarini solishtiring.



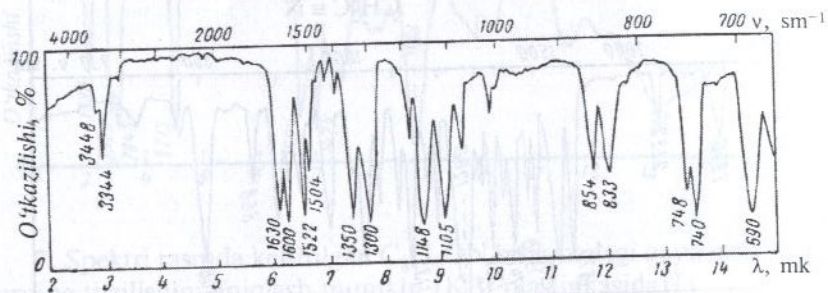
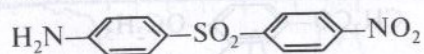
10. Ushbu $C_{12}H_{10}ClO_2NS$ birikmada qanday kislorod-, azot- va oltingugurt saqlagan guruhlar mavjud (suyuq plyonkada)?



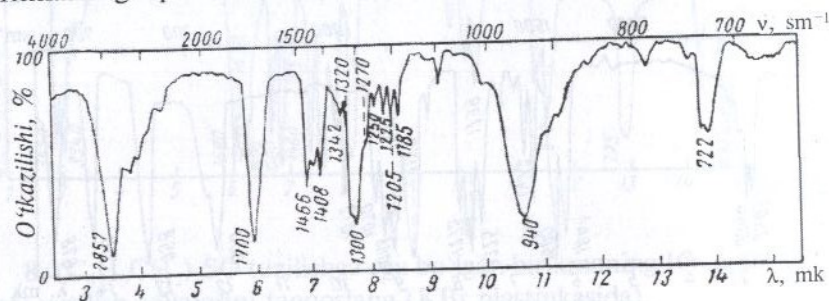
11. $C_8H_8O_2$ birikma IQ-spektridan qanday struktura elementlarini aniqlash mumkin?



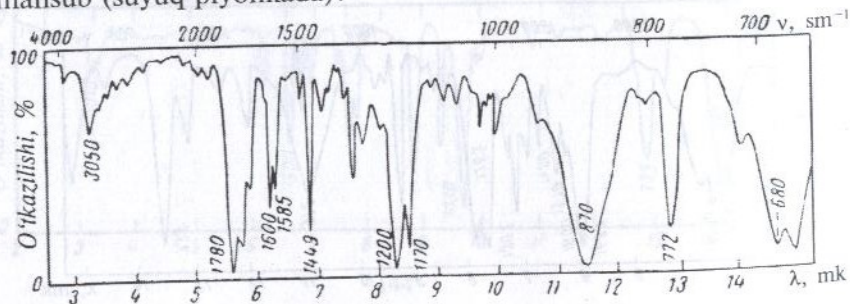
12. Quyidagi tuzilishdagi birikmaning yutilish chiziqlarini taq-qoslang (KBr plastinkasida).



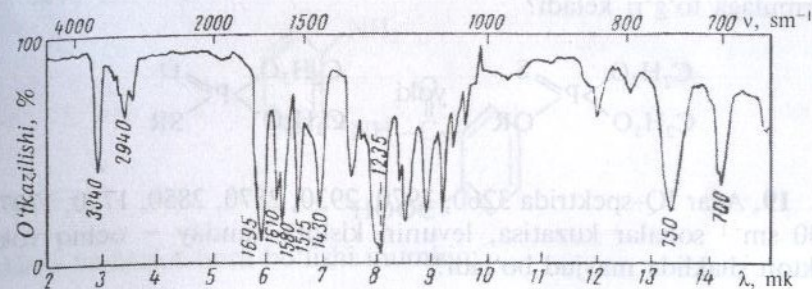
13. Qattiq birikma uchun olingan stearin kislota $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ spektrini tushuntiring. Ushbu kislota ning suyuq holatda yoki CCl_4 eritmasidagi spektrlarida qanday o'zgarishlar kuzatiladi?



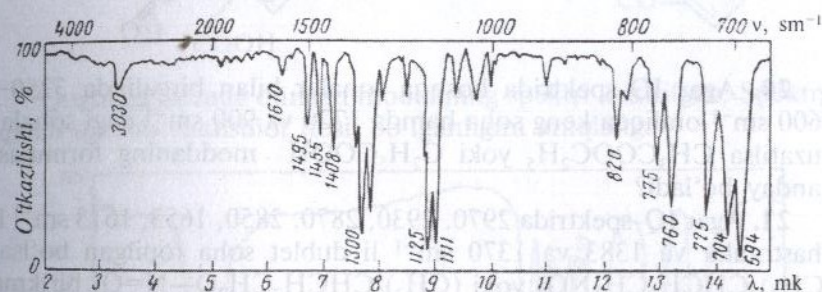
14. Spektri keltirilgan $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ modda qaysi birikmalar sinfiga mansub (suyuq plyonkada)?



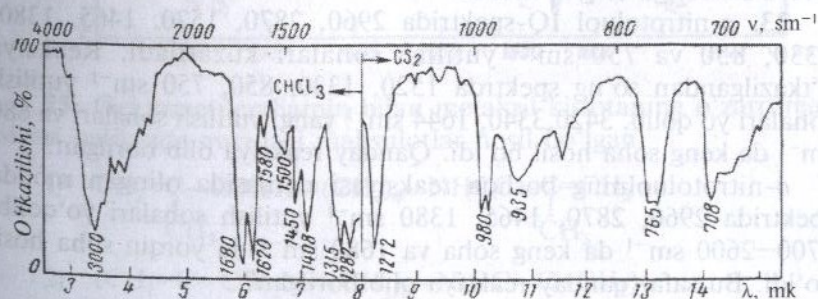
15. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ birikma IQ-spektridan qaysi elementlarning tuzi-lishini aniqlash mumkin (suyuq plyonkada)?



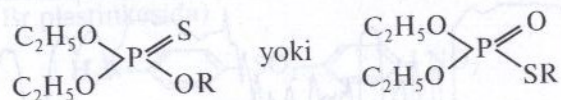
16. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ tuzilishli birikma IQ-spektrining asosiy yutilish sohalarini taqqoslang (KBr plastinkasida).



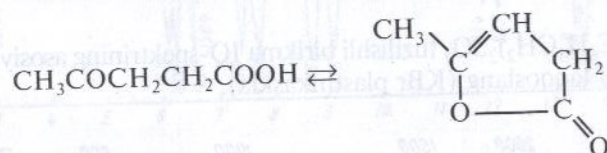
17. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ birikmaning (CHCl_3 va CS_2 eritmadagi) element tuzilishini aniqlang.



18. Agar IQ-spektrda 1280 cm^{-1} soha kuzatilsa va $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ yutilish sohasi kuzatilmasa bu birikmaning tuzilishi quyidagi qaysi formulaga to'g'ri keladi?



19. Agar IQ-spektrida 3260 , 2970 , 2930 , 2870 , 2850 , 1720 , 1707 , 900 cm^{-1} sohalar kuzatilsa, levunin kislota qanday — ochiq yoki lakton shaklida mavjud bo'ladi?



20. Agar IQ-spektrida boshqa sohalar bilan birgalikda $3250\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ oraliqda keng soha hamda 1720 va 900 cm^{-1} dagi sohalar kuzatilsa $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ yoki $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ moddaning formulasi qanday bo'ladi?

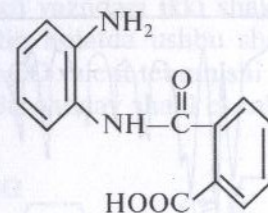
21. Agar IQ-spektrida 2970 , 2930 , 2870 , 2850 , 1653 , 1613 cm^{-1} li chastotalar va 1383 va 1370 cm^{-1} li dublet soha topilgan bo'lsa, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ yoki $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{O}$ birikma formulasi qanday bo'ladi?

22. Modda eritmasining IQ-spektrida 3450 , 3370 , 1630 cm^{-1} sohalar topildi. Spekr qaysi birikma: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ yoki CH_3CONH_2 ga to'g'ri keladi?

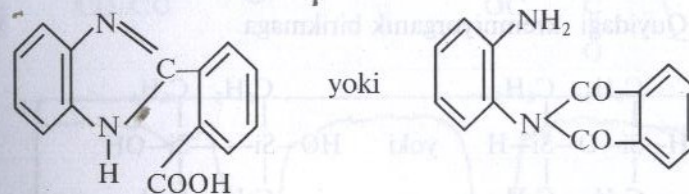
23. *o*-nitrotoluol IQ-spektrida 2960 , 2870 , 1520 , 1465 , 1380 , 1330 , 850 va 750 cm^{-1} yutilish sohalar kuzatiladi. Reaksiya o'tkazilgandan so'ng spektrda 1520 , 1330 , 850 , 750 cm^{-1} yutilish sohalar yo'qolib, 3420 , 3340 , 1644 cm^{-1} yangi yutilish sohalar va 680 cm^{-1} da keng soha hosil bo'ldi. Qanday reaksiya olib borilgan?

o-nitrotoluolning boshqa reaksiyasi natijasida olingan modda spektrida 2960 , 2870 , 1465 , 1380 cm^{-1} yutilish sohalar yo'qolib, $2700\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ da keng soha va 1680 cm^{-1} da yorqin soha hosil bo'ldi. Bu safar qanday reaksiya olib borilgan?

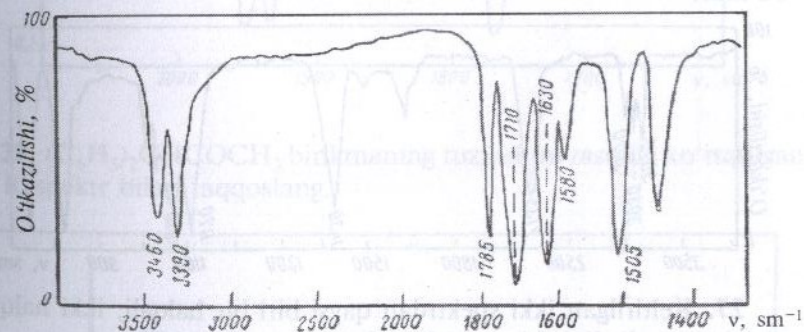
24. Quyidagi amidning halqalanishidan



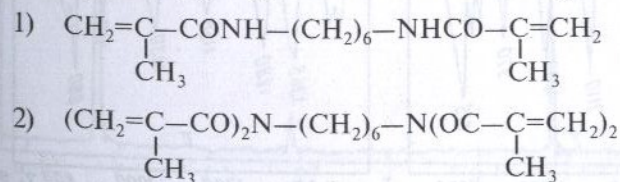
ikkita mahsulot hosil bo'lishi mumkin:



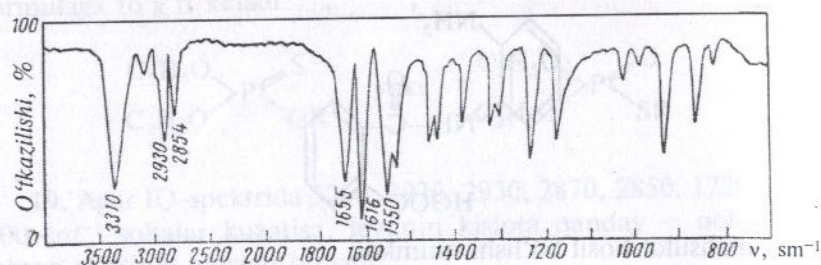
Quyidagi rasmda olingan moddaning spektri keltirilgan. Spektrga qarab qanday mahsulot hosil bo'lganligini aniqlang.



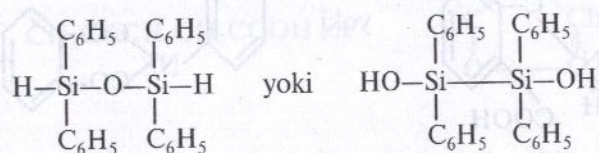
25. Geksametilendiamin bilan metakril kislotaning o'zaro reaksiya natijasida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lgan:



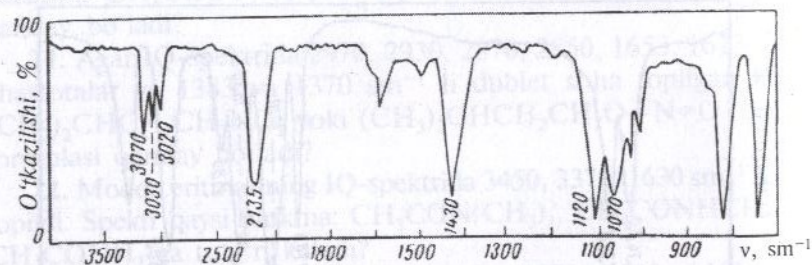
Hosil bo'lgan qaysi mahsulot keltirilgan IQ-spektriga to'g'ri keladi?



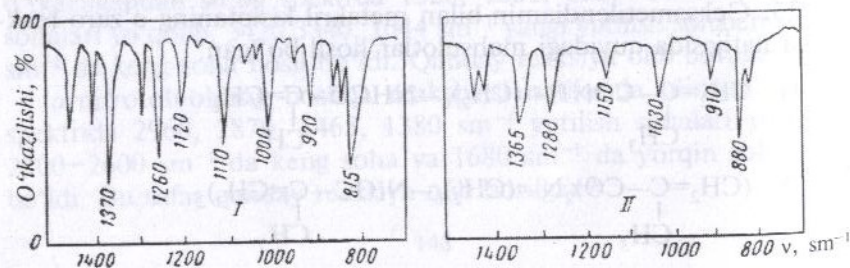
26. Quyidagi kremniyorganik birikmaga



rasmda ko'rsatilgan IQ-spektr to'g'ri kelsa, u qanday tuzilishga ega bo'ladi?

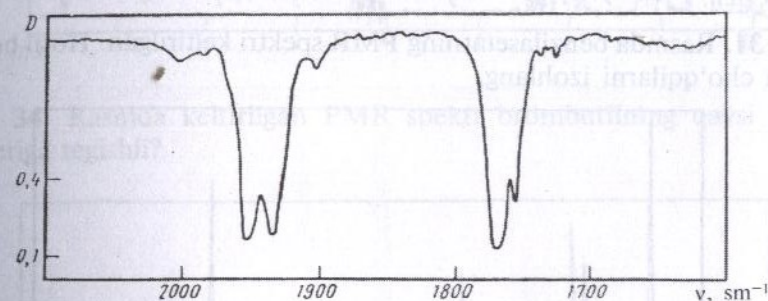
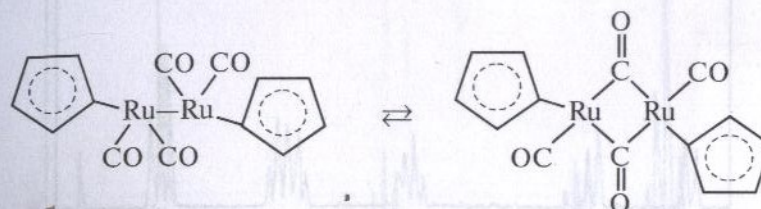


27. Keltirilgan ikki spektrdan qaysi biri bir halqli, ikki halqli o'rinbosarlarli di-uchlamchi-butylferrotsenga tegishli?

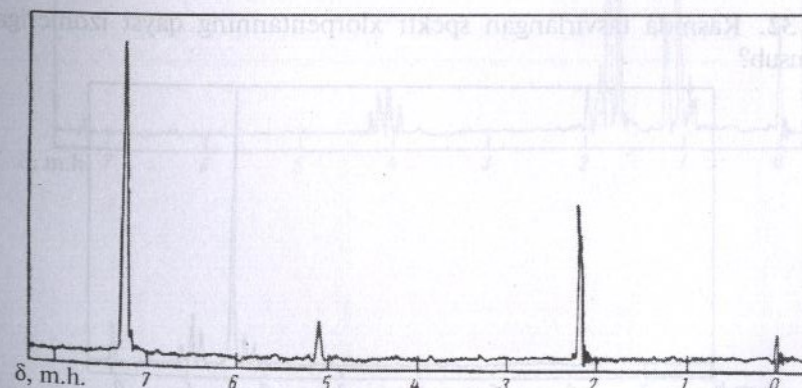


150

28. Siklopentadienilruteniydikarbonil $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ dimeri eritma holatida bir xil vazndagi ikki shakl aralashmasi ko'rinishida bo'ladi. Modda qattiq holatda ushbu shakllardan faqat biri ko'rinishida bo'lib, uning CO valent tebranishi sohasidagi spektri quyidagi rasmda keltirilgan. Bu qanday shakl ekanligini aniqlang.

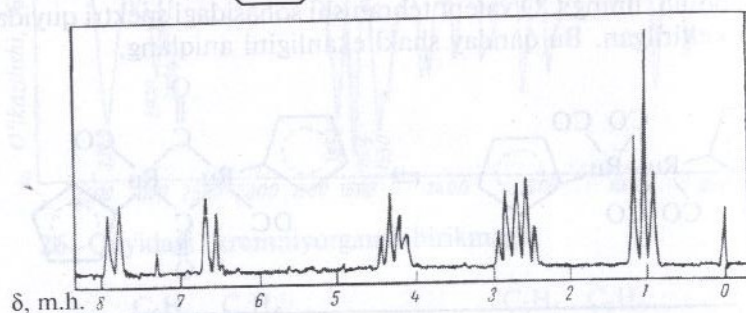
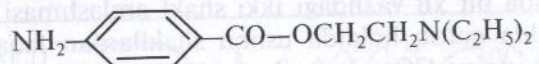


29. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_3$ birikmaning tuzilishini rasmda ko'rsatilgan PMR-spektr bilan taqqoslang.

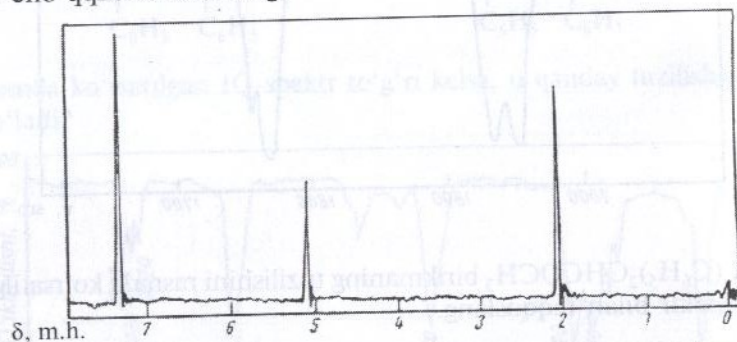


151

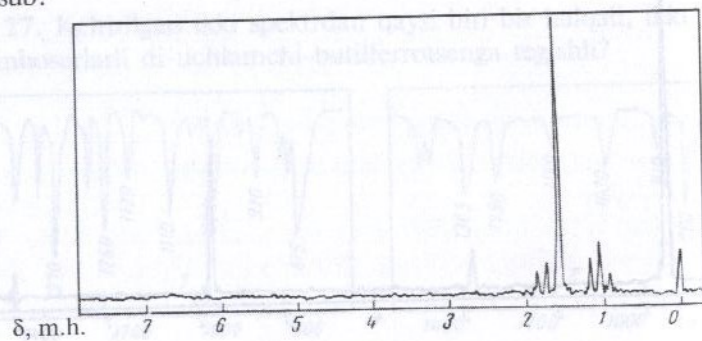
30. Quyidagi birikmaning PMR spektrini izohlang.



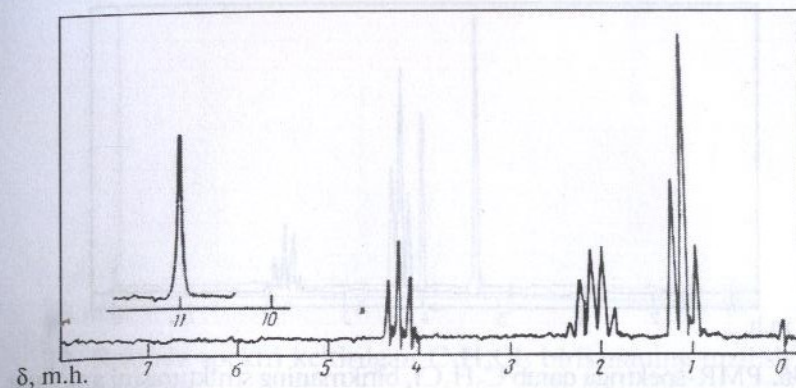
31. Rasmda benzilasetatning PMR spektri keltirilgan. Hosil bo'lgan cho'qqilarni izohlang.



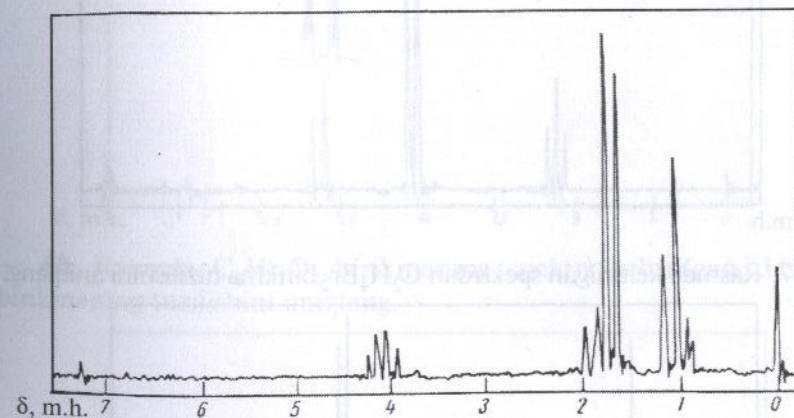
32. Rasmda tasvirlangan spektr xlorpentanning qaysi izomeriga mansub?



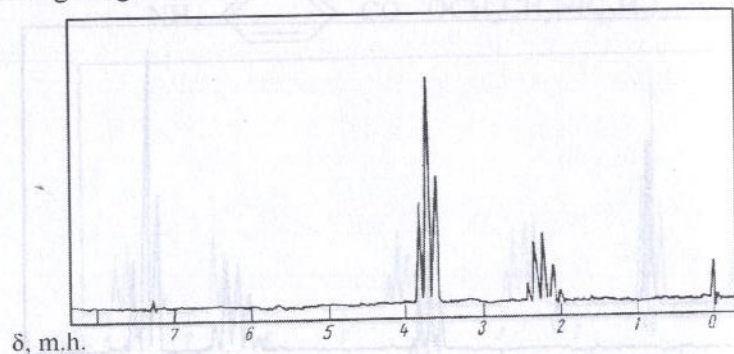
33. Rasmda keltirilgan spektr $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCOOH}$ kislotaning qaysi izomeriga tegishli?



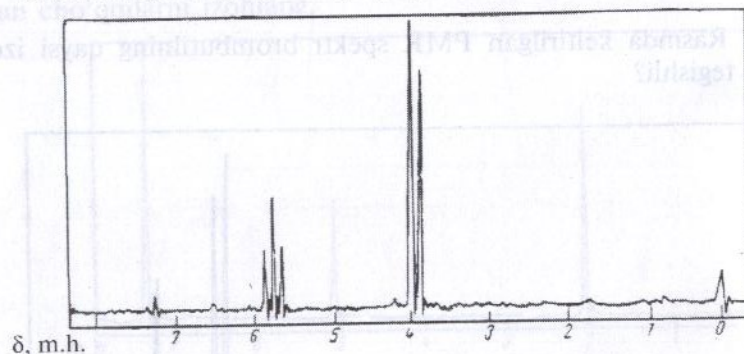
34. Rasmda keltirilgan PMR spektr brombutilning qaysi izomeriga tegishli?



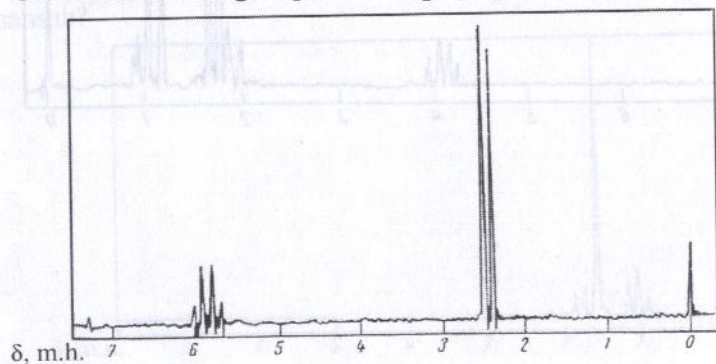
35. Dikloropropaning qaysi izomeri rasmda keltirilgan PMR-spektriga tegishli?



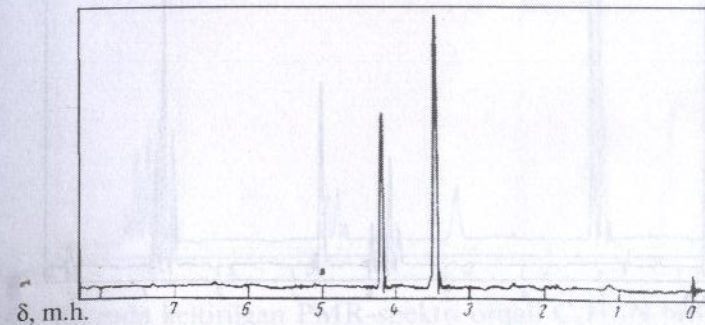
36. PMR-spektriga qarab $C_2H_3Cl_3$ birikmaning strukturasi aniqlang.



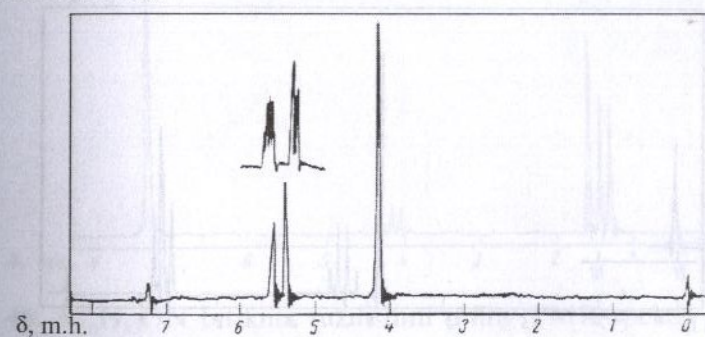
37. Rasmda keltirilgan spektrdan $C_2H_4Br_2$ birikma tuzilishini aniqlang.



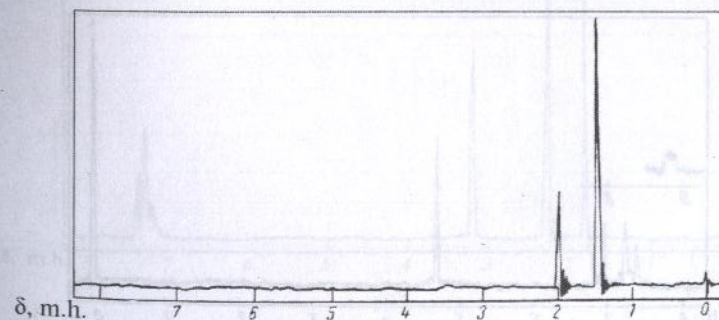
38. Rasmda keltirilgan PMR-spektrdan C_3H_5ON birikmaning strukturasi aniqlang.



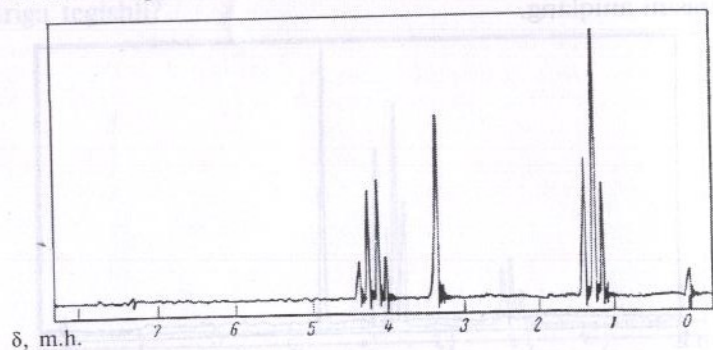
39. Rasmda spektri keltirilgan $C_3H_4Cl_2$ birikmaning tuzilish formulasini yozing.



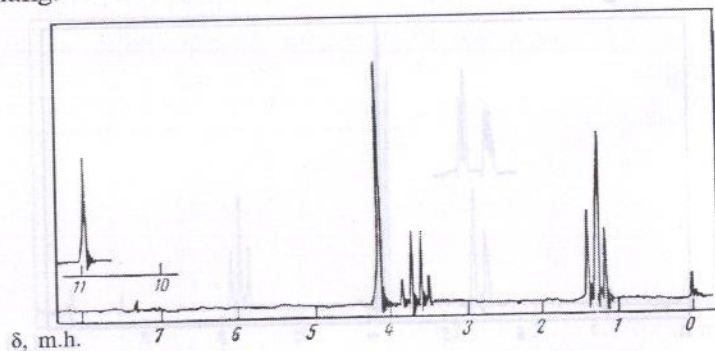
40. Rasmda $C_6H_{12}O_2$ birikmaning spektri keltirilgan. Ushbu birikmaning tuzilishini aniqlang.



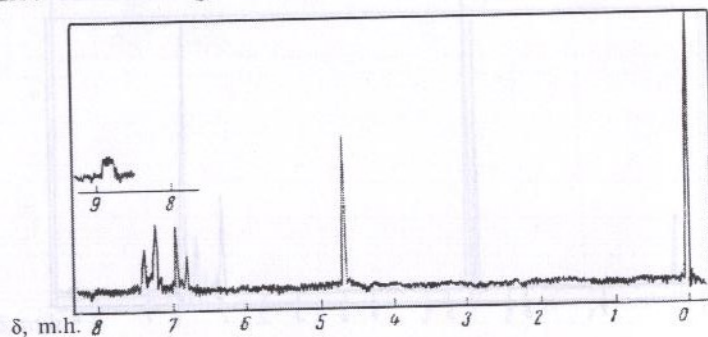
41. Rasmda spektri keltirilgan $C_7H_{12}O_2$ birikma qanday tuzilishga ega?



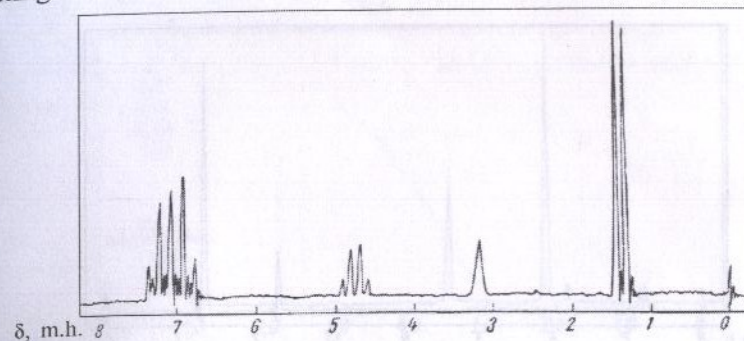
42. Rasmda spektri tasvirlangan $C_4H_8O_3$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



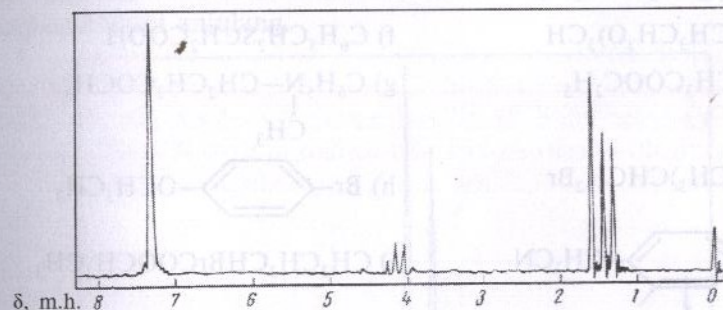
43. Rasmda $C_8H_7ClO_3$ birikmaning PMR spektri keltirilgan. Ushbu birikmaning tuzilishini aniqlang.



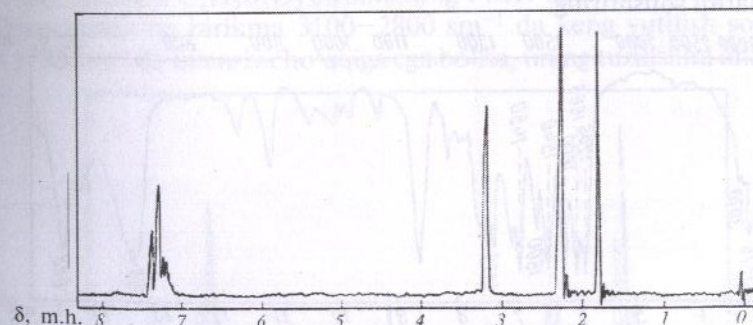
44. C_8H_9FO birikma tuzilishini uning spektri bo'yicha taxmin qiling va tushuntiring.



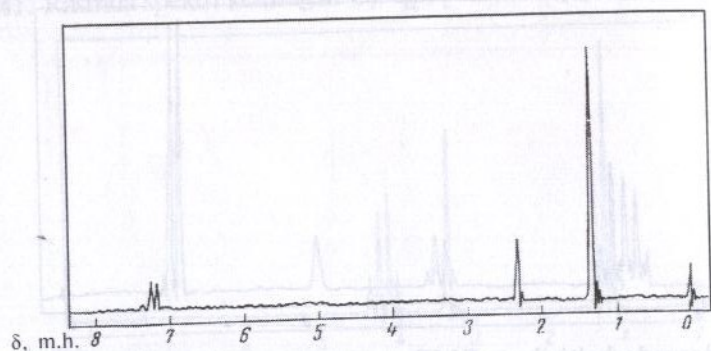
45. Rasmda keltirilgan PMR-spektri orqali $C_8H_{11}N$ birikmaning strukturasi aniqlang.



46. $C_{10}H_{13}ON$ birikma tuzilishini uning PMR-spektri bo'yicha taxmin qiling va tushuntiring.



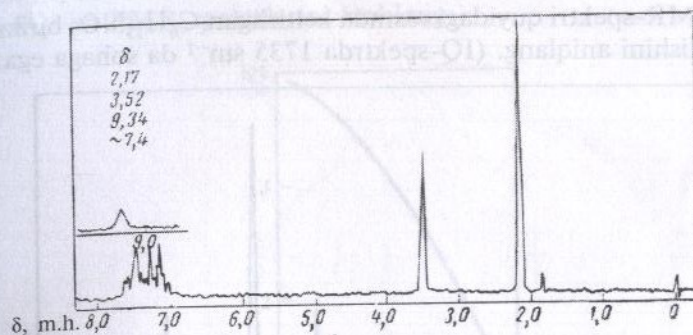
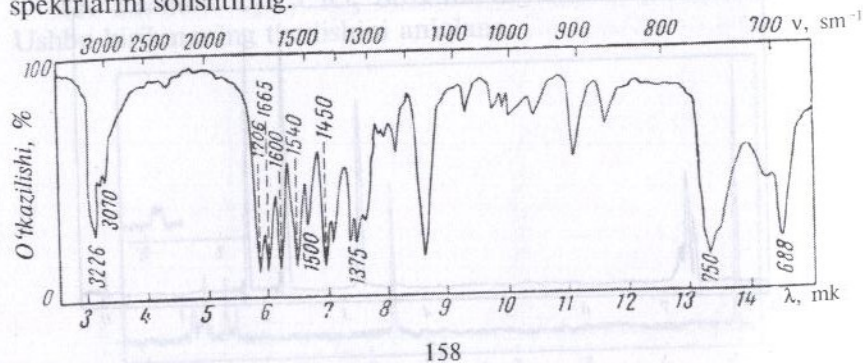
47. Rasmda keltirilgan PMR spektri orqali $C_{11}H_{16}$ birikmaning tuzilishini aniqlang.



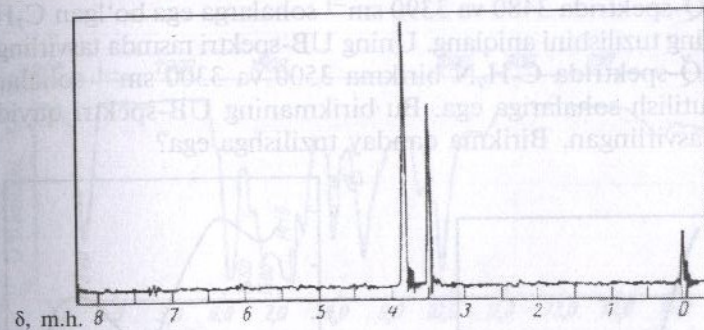
48. Ushbu birikmalar uchun PMRning qanday spektrini kutsa bo'ladi?

- a) $(CH_3CH_2O)_3CH$ f) $C_6H_5CH_2SCH_2COOH$
 b) $CH_3COOC_2H_5$ g) $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH_2COCH_3$
 d) $(CH_3)CHCH_2Br$ h) $Br-C_6H_4-OCH_2CH_3$
 e) $C_6H_5CH_2CN$ i) $CH_3CH_2CHBrCOOCH_2CH_3$
 $NHCOCH_2Cl$

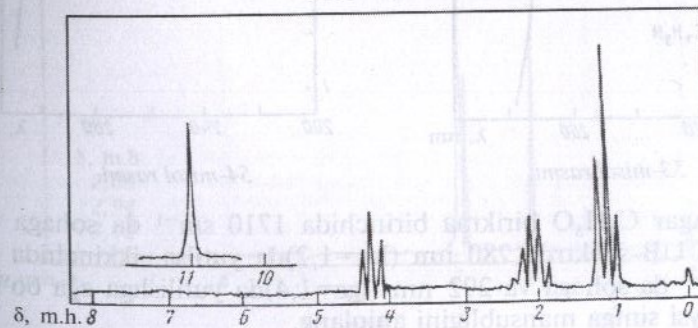
49. $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$ tuzilishli birikmaning IQ- va PMR-spektrlarini solishtiring.



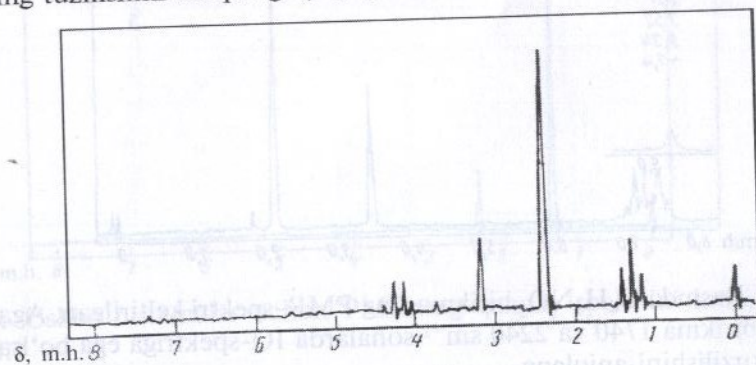
50. Rasmda $C_4H_5NO_2$ birikmaning PMR-spektri keltirilgan. Agar ushbu birikma 1740 va 2240 cm^{-1} sohalarda IQ-spektriga ega bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.



51. Rasmda $C_4H_7BrO_2$ birikmaning PMR-spektri keltirilgan. Agar IQ-spektrida bu birikma 3100–2800 cm^{-1} da keng yutilish sohasiga va 1720 cm^{-1} da intensiv cho'qqiga ega bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.

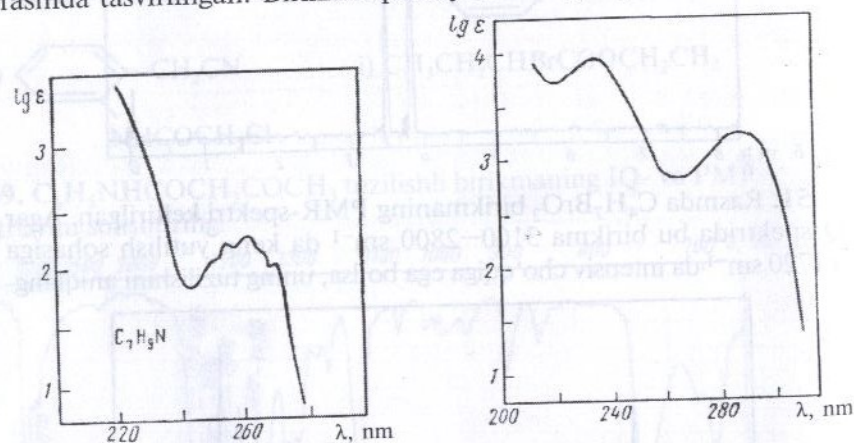


52. PMR-spektri quyidagi rasmda keltirilgan $C_6H_{13}NO_2$ birikmaning tuzilishini aniqlang. (IQ-spektrda 1735 cm^{-1} da sohaga ega.)



53. IQ-spektrida 3480 va 3390 cm^{-1} sohalariga ega bo'lgan C_7H_9N birikmaning tuzilishini aniqlang. Uning UB-spektri rasmda tasvirlangan.

54. IQ-spektrida C_7H_9N birikma 3500 va 3300 cm^{-1} sohalarida keskin yutilish sohalariga ega. Bu birikmaning UB-spektri quyidagi rasmda tasvirlangan. Birikma qanday tuzilishga ega?

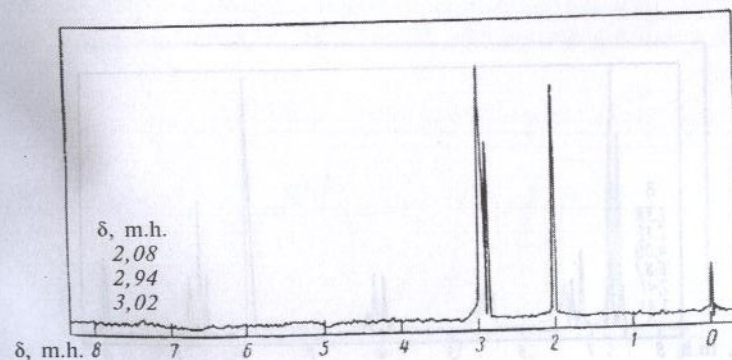
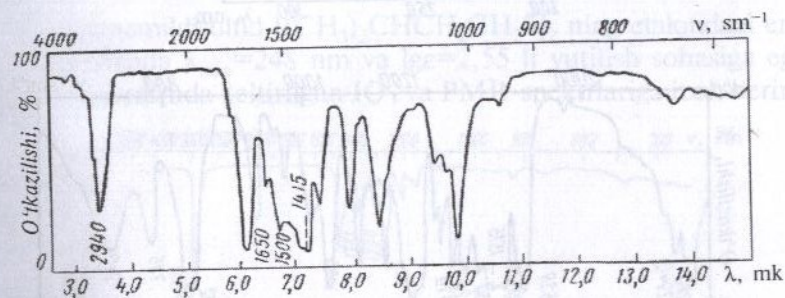
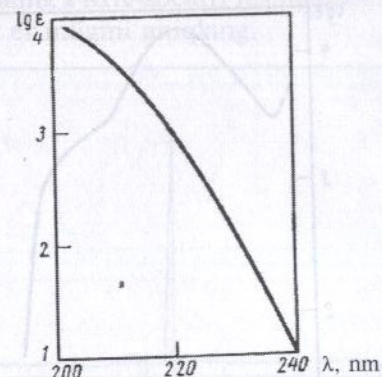


53-misol rasmi.

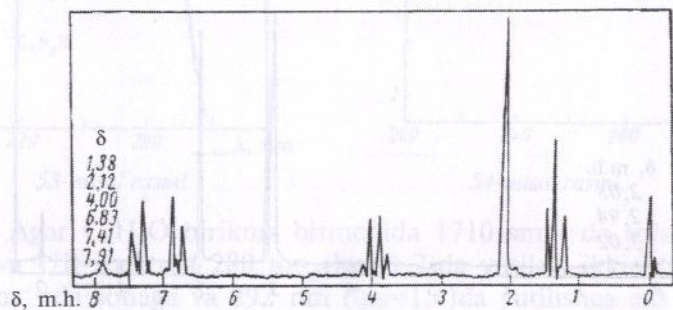
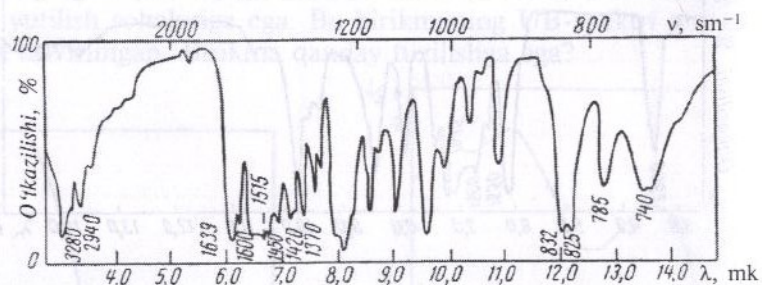
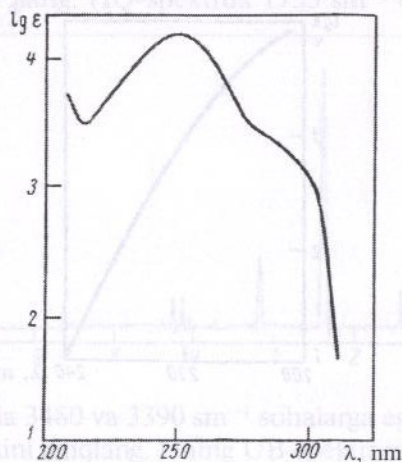
54-misol rasmi.

55. Agar C_4H_8O birikma birinchida 1710 cm^{-1} da sohaga ega bo'lsa va UB-spektrda 280 nm ($lg\epsilon=1,2$)da yutilsa, ikkinchida esa 1732 cm^{-1} da sohaga va 292 nm ($lg\epsilon=1,4$)da yutilishga ega bo'lsa, uning qaysi sinfga mansubligini aniqlang.

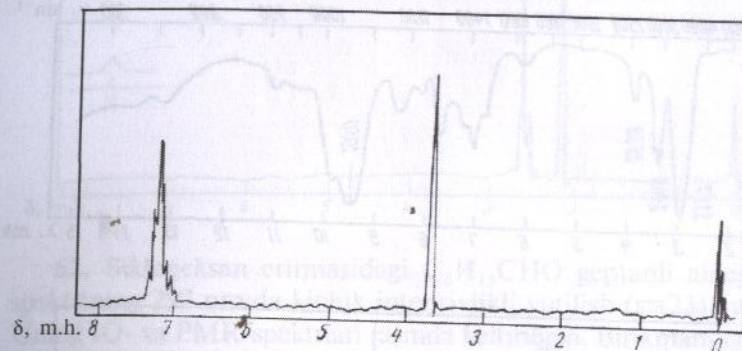
56. N, N-dimetilasetamidning rasmda, mos ravishda, keltirilgan UB-, IQ- va PMR-spektrlarini izohlang.



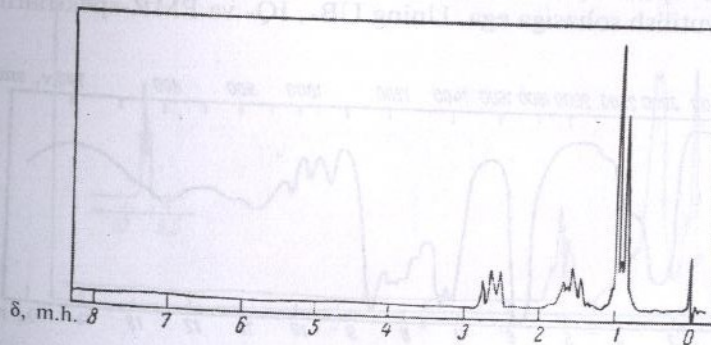
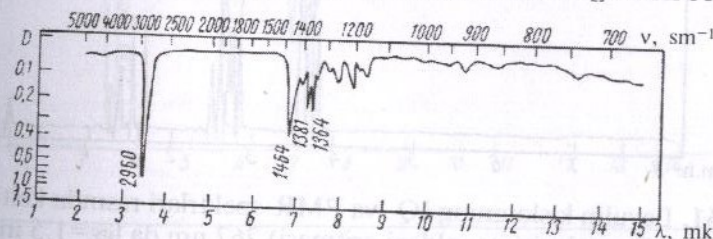
57. $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ fenatsetinning rasmda, mos ravishda, keltirilgan UB-, IQ- va PMR-spektrlariga izoh bering.



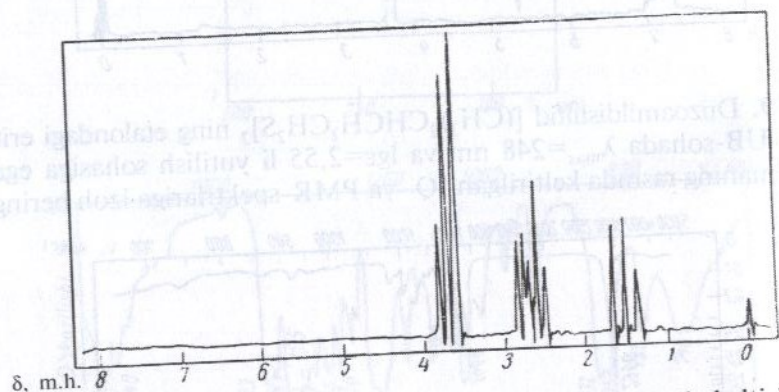
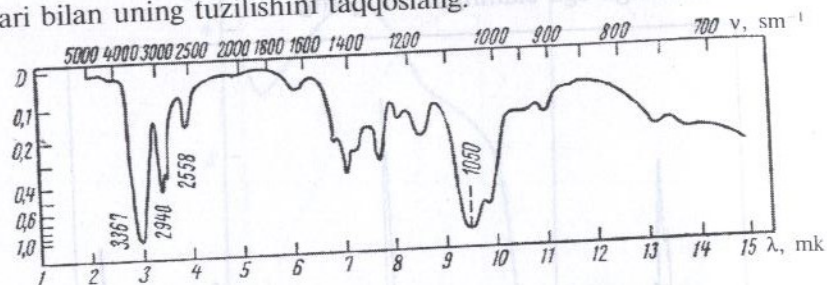
58. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ formulaga ega birikmaning IQ-spektrida 1710 cm^{-1} da intensiv soha kuzatiladi, UB-spektridagi yutilish esa benzol halqali xarakterga ega. Agar uning PMR-spektri rasmdagidek bo'lsa, birikma qanday tuzilishga ega ekanligini aniqlang.



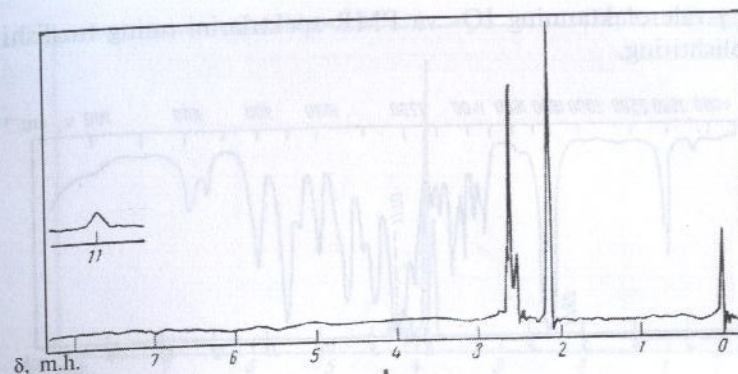
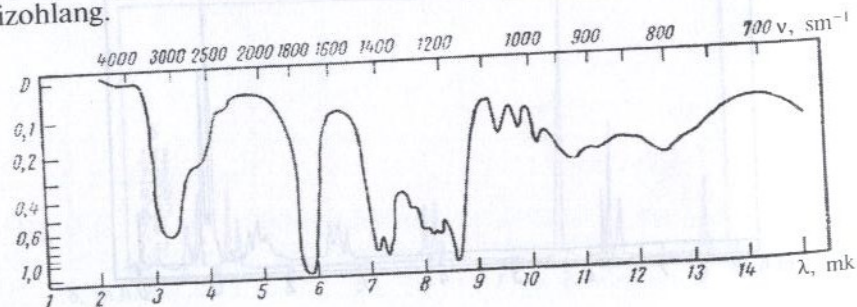
59. Diizoamildisulfid $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$ ning etalondagi eritmasi UB-sohada $\lambda_{\text{max}}=248\text{ nm}$ va $\lg \epsilon=2,55$ li yutilish sohasiga ega. Birikmaning rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlariga izoh bering.



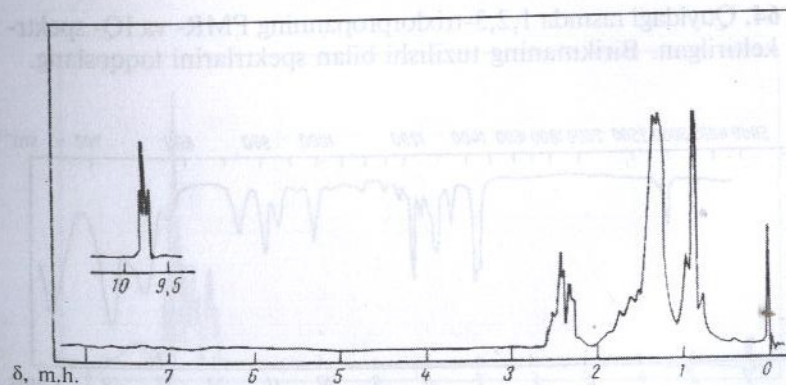
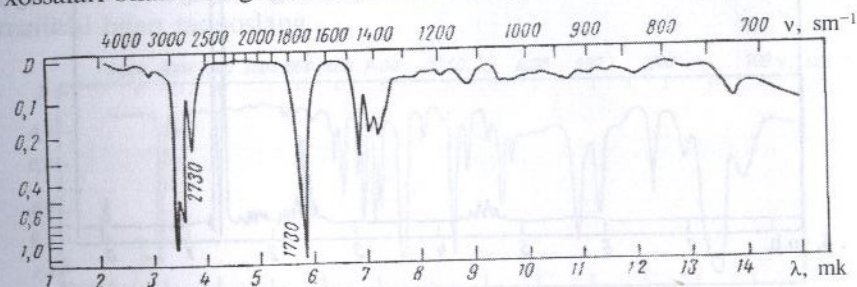
60. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ birikmaning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Uning etanoldagi eritmasining UB-spektrida 232 nm da $\epsilon=136$ da juda tez egilishi kuzatiladi. Shu birikmaning spektral xossalari bilan uning tuzilishini taqqoslang.



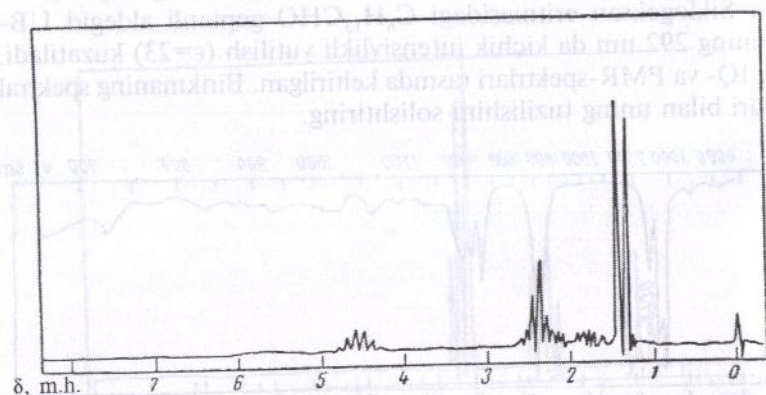
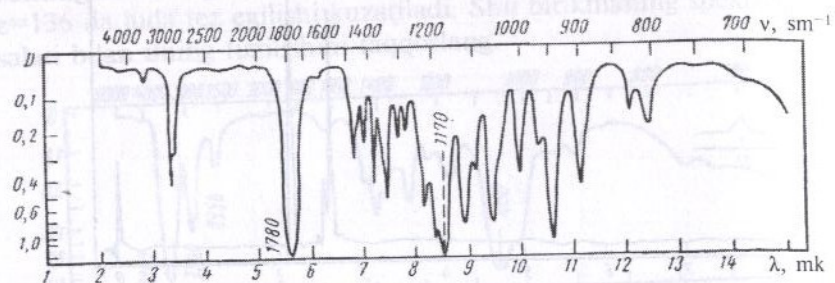
61. Levulin kislotaning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Uning UB- spektri (etanoldagi eritmasi) 262 nm da $\lg\epsilon=1,5$ intensivlikli past yutilish sohasiga ega. Uning UB-, IQ- va PMR-spektrlarini izohlang.



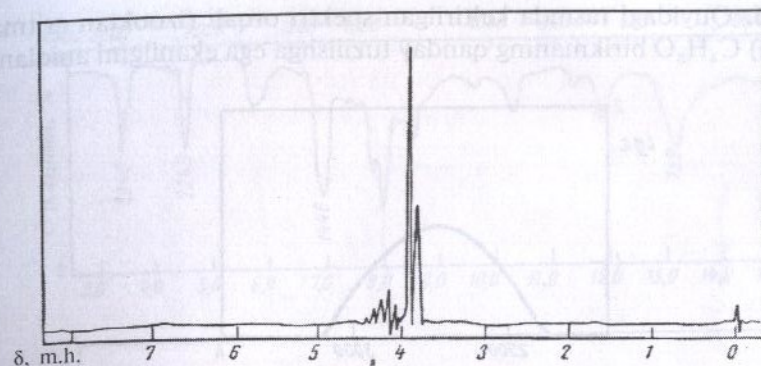
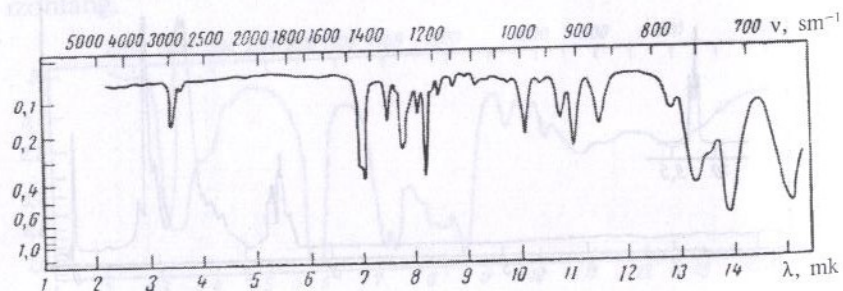
62. Siklogeksan eritmasidagi $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ geptanli aldegid UB-spektrining 292 nm da kichik intensivlikli yutilish ($\epsilon=23$) kuzatiladi. Uning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Birikmaning spektral xossalari bilan uning tuzilishini solishtiring.



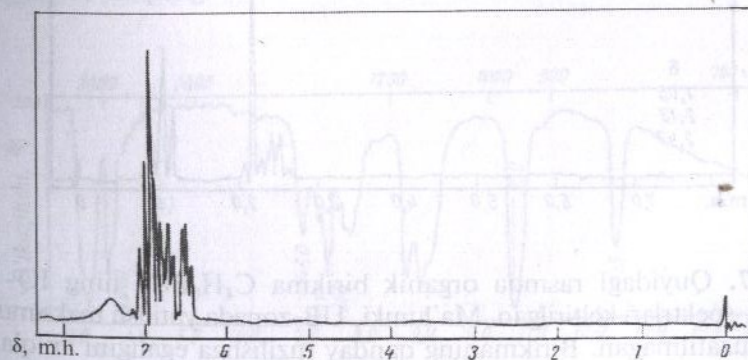
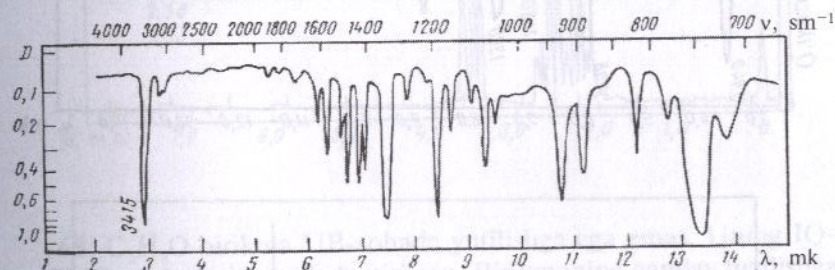
63. γ -valerolaktanning IQ- va PMR-spektrlarini uning tuzilishi bilan solishtiring.



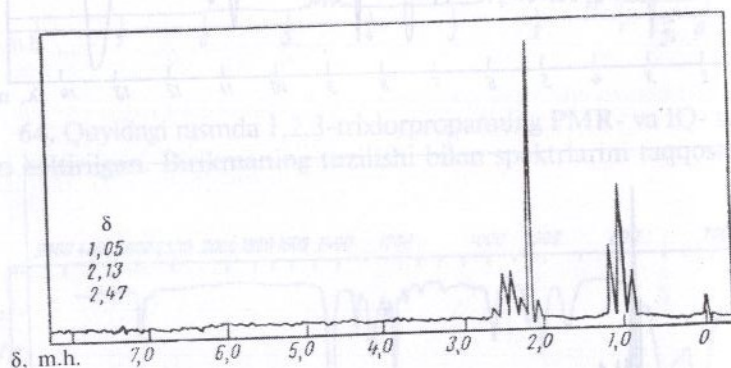
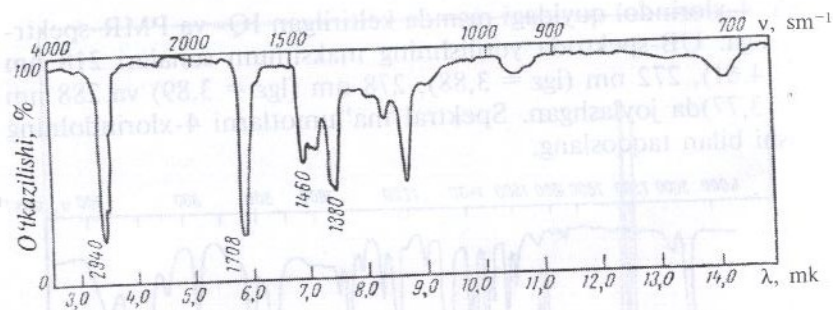
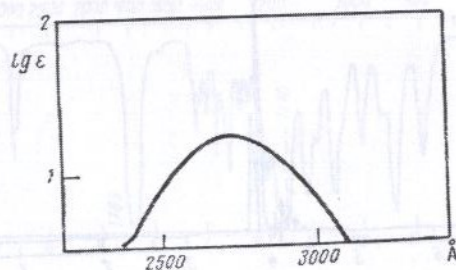
64. Quyidagi rasmda 1,2,3-trixlorpropaning PMR- va IQ- spektrlari keltirilgan. Birikmaning tuzilishi bilan spektrlarini taqqoslang.



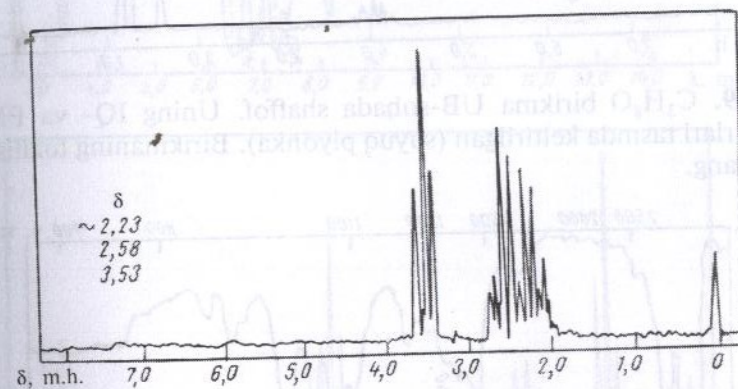
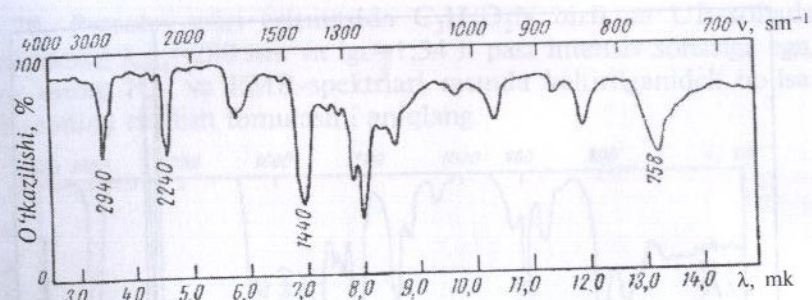
65. 4-xlorindol quyidagi rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlariga ega. UB-spektrida yutilishning maksimum sohalari 218 nm ($\lg \epsilon = 4,61$), 272 nm ($\lg \epsilon = 3,88$), 278 nm ($\lg \epsilon = 3,89$) va 288 nm ($\lg \epsilon = 3,77$)da joylashgan. Spektral ma'lumotlarni 4-xlorindolning tuzilishi bilan taqqoslang.



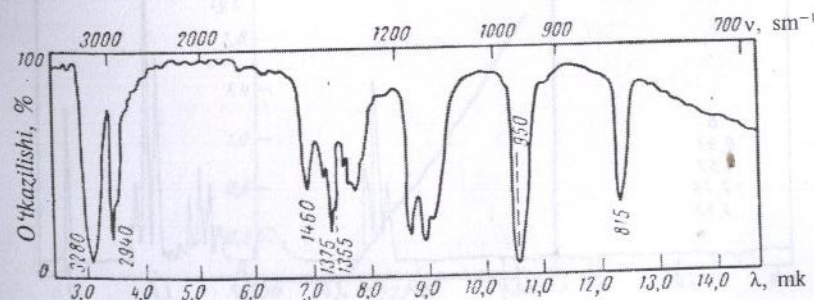
66. Quyidagi rasmda keltirilgan spektri orqali (izooktan eritmasidagi) C_4H_8O birikmaning qanday tuzilishga ega ekanligini aniqlang.

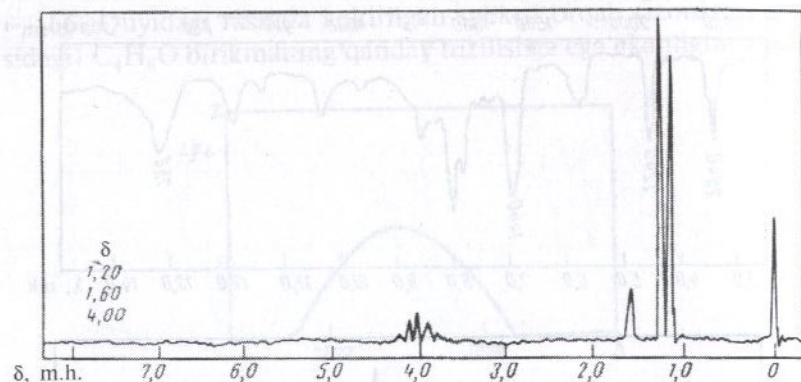


67. Quyidagi rasmda organik birikma C_4H_6BrN ning IQ- va PMR-spektrlari keltirilgan. Ma'lumki, UB-zonada yutilish maksimumlari kuzatilmagan. Birikmaning qanday tuzilishga egaligini aniqlang.

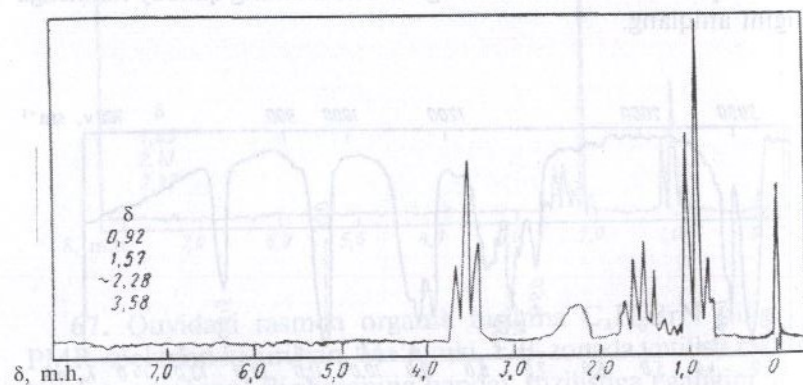
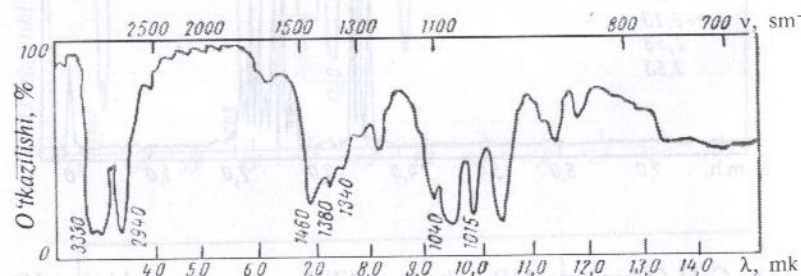


68. C_3H_8O birikma UB-sohada yutilishga ega emas. Uning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan. Birikmaning qanday tuzilishga egaligini aniqlang.



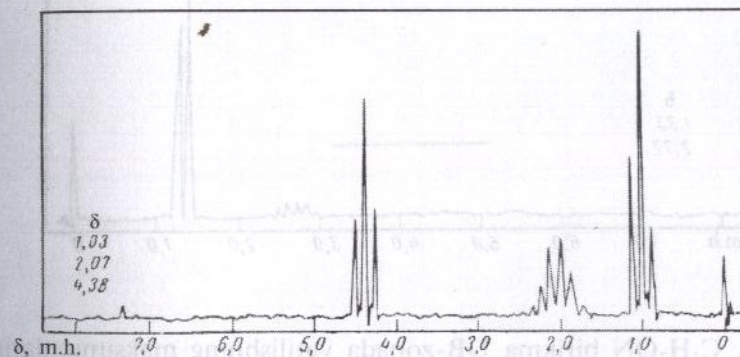
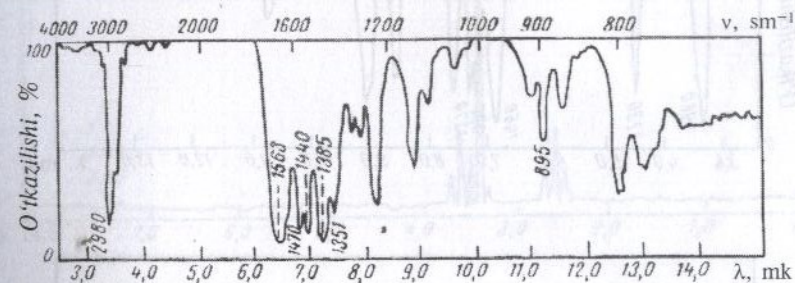


69. C_3H_8O birikma UB-sohada shaffof. Uning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilgan (suyuq plyonka). Birikmaning tuzilishini aniqlang.

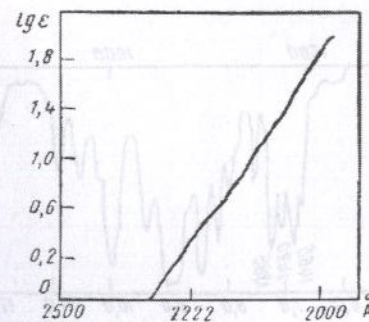


170

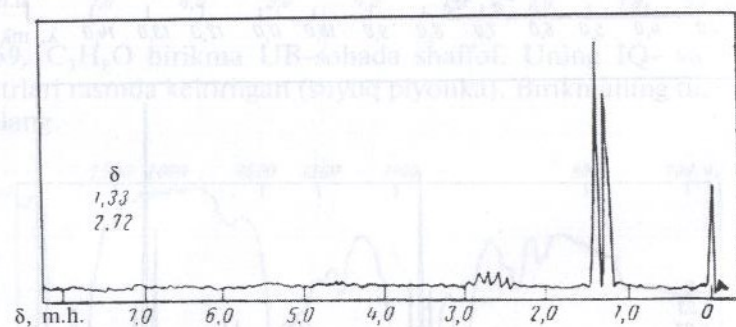
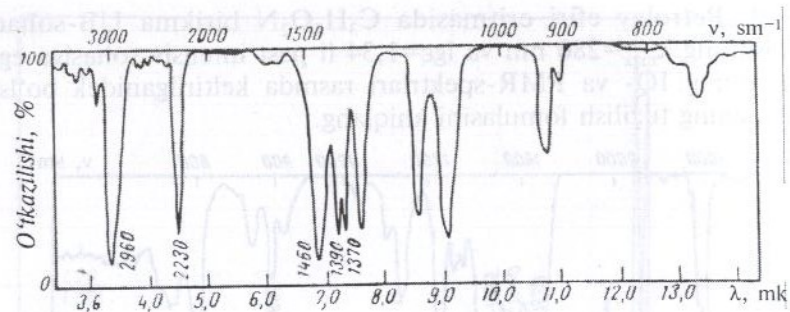
70. Petroley efiri eritmasida $C_3H_7O_2N$ birikma UB-sohada yutilishning $\lambda_{max}=280$ nm va $lg\epsilon=1,34$ li past intensiv sohasiga ega. Agar uning IQ- va PMR-spektrlari rasmda keltirilganidek bo'lsa, birikmaning tuzilish fomulasini aniqlang.



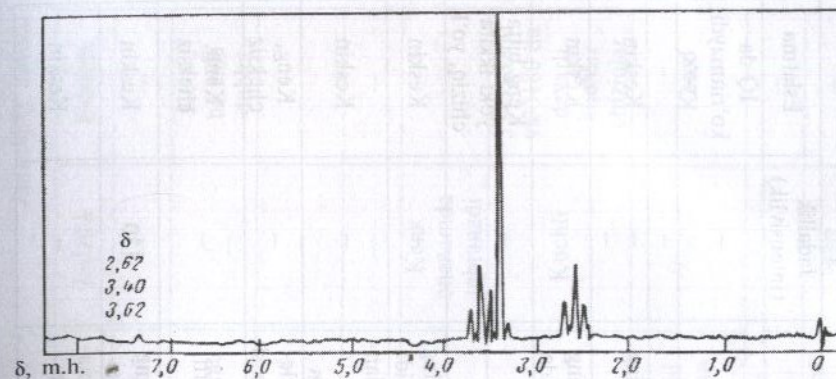
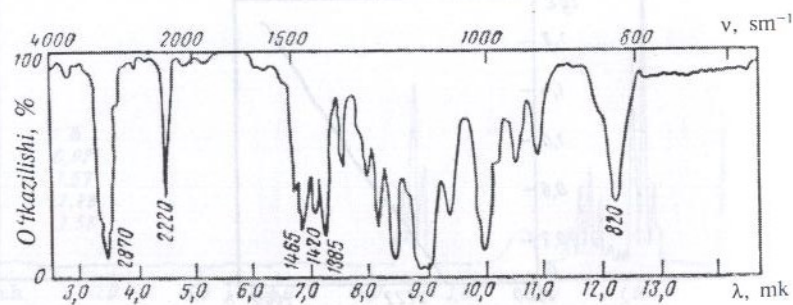
71. Agar rasmda C_4H_7 birikmaning UB-, IQ- va PMR-spektrlari keltirilgan bo'lsa, birikmaning tuzilishini aniqlang.



171



72. $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}$ birikma UB-zonada yutilishning maksimumlariga ega emasligi ma'lum bo'lsa, rasmda keltirilgan IQ- va PMR-spektrlaridan foydalanib, uning tuzilishini aniqlang.



Gruppa chastotalarining tavsifi jamlangan jadval

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik (intensivlik)	Eslatma
1	4400	KT	Valentli H—H	H ₂ (gaz)	—	IQ da ko'rinnaydi, yo'q
2	3950	IQ	Valentli H—F	HF (gaz)	—	—
3	3867	IQ	Erkin Valentli —O—H	Bir atomli spirtlarning bug'i	—	Keskin
4	3636—3610	IQ	Erkin Valentli —O—H	Bir atomli spirtlarning suyultirilgan eritmasida	—	Keskin
5	3636—3150	KT	Valentli —O—N	Gidratlangan tuzlar	—	Keng bitta yoki ikkita chiziqli, yo'l
6	3634—3619	IQ	Erkin Valentli —O—H	Ikki atomli spirtlarning suyultirilgan eritmasida	—	Keskin
7	3623	IQ	Erkin Valentli —O—H	Bitta bog' bilan bog'lan- gan spirtlarning dimerlari	—	Keskin
8	3602—3544	IQ	Valentli bog'langan —O—N	Dipollarda ichki mole- kular vodorod bog'lanish	—	Keng, cheksiz
9	3544—3502	IQ	Valent bog'lanishli —O—N	Spirtlarning ko'p tarmoqlangan zanjirli dimerlari	—	Keng, cheksiz
10	3530	IQ	Asimm. erkin Valentli —NH ₂	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi	130	Keskin
11	3520	IQ	Erkin Valentli —O—H	CCl ₄ da karbon kislot- larning suyultirilgan eritmasi	—	Keskin

Jadvalning davomi

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
12	3500	IQ	Valent bog'lanishli —O—H	Ketospirtlar, oksiefirlar	—	—
13	3500—3495	IQ	Valent bog'lanishli —O—H	Bitta bog' bilan bog'langan spirtlarning dimerlari	—	Keng, ba'zida dublet
14	3500	IQ	Asimm. erkin valentli —NH ₂	Birlamchi aminlarning suyultirilgan eritmasi	—	—
15	3500	IQ	Erkin valentli NH	N-aril ikkilamchi amidlar	—	—
16	3500—3400	IQ	Erkin valentli NH	Ikkilamchi aminlar	Keng chegarada tebranadi	—
17	3498	IQ	Valent bog'lanishli NH ₂	Birlamchi amidlar	Kuchli	3345, 3300 va 3180 da devarli 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 valentli NH	Birlamchi amidlarni suyultirilgan eritmasi	—	—
20	3415	IQ	Simm. erkin valentli —NH ₂	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi	120	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
21	3400	IQ	Simm. erkin valentli —NH ₂	—	—	—
22	3400	IQ	Oberton. valentli —C=O	—	Kuchsiz	—
23	3374	KT	Simm. valentli ≡C—N	Asetilen (gaz)	—	—
24	3360—3320	IQ	Oberton valentli —O—N=O	Nitrobirikma	—	—
25	3356	IQ	Valent bog'lanishli —O—H	Ko'p bog'lar bilan bog'langan spirtlar	Kuchli	3498, 3300 va 3180 da boshqa sohalari
26	3345	IQ	Valent bog'lanishli —NH ₂	Birlamchi amidlar	—	3498, 3345 va 3180 da boshqa sohalari
27	3300	IQ	Valent bog'lanishli — NH ₂	Birlamchi amidlar	—	—
28	3312	IQ	Valentli ≡C—H	HCN	100	—
29	3305—3270	IQ KT	Valentli ≡C—H	Monoalmashin asetilenlar	—	Polipeptidlar va protein- larga ham shunday
30	3300—3280	IQ	Valent bog'lanishli —NH	N — monoalmashin amidlar	—	—
31	3287	IQ	Asimm. valentli ≡C—H	Asetilen (gaz)	—	KT da yo'q

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
32	3200—2500	IQ	Valent bog'lanishli —O—H	Ichki kompleksli birikmalarda karbo kislotalarning dimerlari	—	Juda keng
33	3182	IQ	Valent bog'lanishli —NH ₂	Birlamchi amidlar	Kuchli	3498, 3345 va 3300 da boshqa sohalari
34	3108	KT	Valentli ≡C—H	Etilen (gaz)	—	IQ da yo'q
35	3106	IQ	Valentli ≡C—N	Etilen (gaz)	—	KT da yo'q
36	>3100	IQ	Valentli =C—H	—O—C=CH ₂	—	—
37	3100	IQ	Valent bog'lanishli —O—H	Gidratlangan tuzlar	—	Keng
38	3100—3070	IQ	NH ₃	Aminokislotalar gidroksidlar	—	Keng
39	3100—3060	IQ	Valent bog'lanishli —N—H	N—monobog'lanishli amidlar	—	Polipeptidlar va protein- larda ham shunday
40	3100—3000	IQ	Valentli =C—H	Aromatik birikmalar	20—60	—
41	3099	IQ	Valentli =C—H	Benzol bog'lar	—	—
42	3090—3080	IQ	Valentli =C—H	RHC=CH ₂	25—35	—
43	3085—3075	IQ	Valentli =C—H	RR'C=CH ₂	25—30	—
44	3070—3045	KT	Valentli =C—H	Mono-, di- va uchlamchi bog'langan benzollar	Kuchli	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
45	3065—3012	IQ	Asimm. valentli CH ₂	CH ₂ X ₂	—	—
46	3062—3047	KT	Valentli C—H	Benzol	Kuchli	—
47	3060—2982	IQ	Asimm. valentli CH ₃	CH ₃ X*	—	—
48	3040	IQ	Asimm. valentli CH ₂	Siklopropanli halqa	—	—
49	3040—3030	IQ	Valentli —C—H	CHX ₃ *	—	—
50	3030—3010	IQ	Valentli =C—H	RHC=CHR' (sis)	30—40	—
51	3027—3020	IQ	Valentli =C—H	RHC=CHR' (trans)	30—40	—
52	3020	IQ	Valentli —C—H	Metan, gaz	—	—
53	3019	KT	Valentli =C—H	Etilen, gaz	—	IQ da vo'q
54	2988—2949	IQ	Simm. valentli CH ₂	CH ₂ X ₂	—	—
55	2942—2964	IQ	Simm. valentli CH ₂	CH ₃ X*	—	—
56	2962	IQ	Asimm. valentli CH ₃	To'vin'gan uglevodorodlar	Har bir CH ₃ gruppasi uchun 150 ta	—
57	2930—2920	IQ	Asimm. valentli CH ₃	Benzol halqasi bog'langan metilen gruppasi	Har bir CH ₃ gruppasi uchun 20 ta	—
58	2926	IQ	Asimm. valentli CH ₂	To'vin'gan uglevodorodlar	Har bir CH ₂ gruppasi uchun 75 ta	—
59	2890	IQ	Valentli —C—H	To'vin'gan uglevodorodlar	Juda kuchsiz	—
60	2880—2860	IQ	Simm. valentli CH ₃	Benzol halqasi bog'langan metil gruppasi	—	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
61	2872	IQ	Simm. valentli CH ₃	To'vin'gan uglevodorodlar	Har bir CH ₃ gruppasi uchun 90 ta	—O—CH ₃ da kuchsiz
62	2853	IQ	Simm. valentli CH ₂	To'vin'gan uglevodorodlar	Har bir CH ₂ gruppasi uchun 45	—
63	2820	IQ	Valentli —CH ₃ (?)	—O—CH ₃ alifatik birikmalarda	kuchsiz	—
64	2800—2000	IQ	Valentli NH ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺	Tuzli nordon aminlar	—	—
65	2700—2560	IQ	Valentli bog'langan —O—H	Fosforli oksikislotalar	—	Kuchsiz
66	2650—2400	IQ	Valentli bog'langan —O—D	Devterilangan spirtlar	—	—
67	2600—2550	IQ	Valentli bog'langan —S—H	Alkilmer kapitanlar	—	IQda kuchsiz, KT da kuchli
68	2440—2350	IQ	Valentli bog'langan —P—H	Fosforli oksikislotalar	—	—
69	2329	KT	Valentli —C≡N	Distan	—	IQ da namoyon bo'lmaydi
70	2304	KT	Valentli —C≡C—	Dialkilasetilenlar	—	Ikkinchi chiziqli 2227 da

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
71	2270	IQ	Asimm. valentli —N=C=O	Alkilizosianitlar	1300—2000	—
72	2260—2190	IQ	Valentli —C≡C—	Ikki lamchi bog'langan asetilenlar	I	Ba'zida ikkita chizma
73	2258	IQ	Valentli —C—D	Tetradeterometan (gaz)	—	—
74	2250	IQ, KT	Valentli —C≡N	Qarshiksiz nitrillar	—	—
75	2240—2230	IQ	Valentli —C≡N	Benzonitril	—	—
76	2238	IQ	Valentli —C≡N	Co(CN) ₂	—	—
77	2227	KT	Valentli —C≡C—	Dialkilasetilenlar	—	Ikkinchi chi- zia 2304 da
78	2225	IQ, KT	Valentli —C≡N—	Qarshilik nitrillar	—	—
79	2207—2202	IQ	Valentli —C≡C—	Sikloasetilenlar	—	—
80	2200	IQ	Valentli —Si—H	Alkilsilanlar	Juda kuchli	—
81	2200—2160	KT	Valentli —ND ₃ + Simm. valentli —Si—H	—	—	—
82	2187	KT	—	Silan, gaz	Kuchli	—
83	2183—2150	IQ	Valentli —N≡C	Alkilizosianidlar	—	—
84	2183	IQ	Asimm. valentli —Si—H	Silan, gaz	—	—
85	2169—2080	KT	Asimm. valentli —N = N ⁺ = N ⁻	Alkilazidlar	Kuchli	—
86	2168	IQ	Valentli —C=O	Uglerod oksidi, gaz	—	—
87	2150	IQ	Asimm. valentli —C=C=O	Keten	Kuchli	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
88	2149	IQ	Asimm. valentli —C≡N	Disian	—	KT da vo'q
89	2141	IQ	Asimm. valentli —N = N ⁺ = N ⁻	Metilazid	Kuchli	—
90	2140—2100	IQ	Asimm. valentli —C≡C—	Monoalkilasetilenlar	5	—
91	2125—2118	KT	Valentli —C≡C—	Monoalkilasetilenlar	Juda kuchli	—
92	2123	IQ	Asimm. valentli —N ⁺ ≡C ⁻	Fenilizosianid	—	—
93	2089	IQ, KT	Valentli —C≡N—	Sinil kislotasi	—	—
94	2080	IQ	Valentli C≡N	Fe ₂ (CO) ₉	—	—
95	2049	KT	Valentli C=C=O	Keten	Kuchli	—
96	2043	IQ	Valentli C=O	Fe(CO) ₅	—	—
97	2034	IQ	Valentli C=O	Fe(CO) ₄ , Ni(CO) ₄	—	—
98	2030	IQ	Valentli C=O	Fe(CO) ₄	—	—
99	2000—1650	IQ	Obertonlar va kombinatitsionalan	Benzol hosilalari	1—10	Kuchsiz, lekin tavsifli
100	1980	IQ, KT	Asimm. valentli —C=C=C—	Allen va uning hosilalari	IQ va KT da kuchli	—
101	1974	KT	Valentli —C≡C—	Asetilen (gaz)	Juda kuchli	—
102	1942	IQ	Valentli —C=O	F ₂ SO	—	—
103	1835—1820	IQ	Oberton def. =C—H	RHC = CH ₂	—	—
104	1833	IQ	Valentli —C=O	Fe(CO) ₄	—	—
105	1828	IQ	Valentli —C=O	Fe ₂ (CO) ₉	—	—

№	Chastota, cm^{-1}	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
106	1820—1650	IQ, KT	Valentli $\text{C}=\text{O}$	Karbonilli birikma	250—1250	—
107	1790—1785	IQ	Oberton def. $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	—	—
108	1736	IQ	Oberton. Valentli $-\text{C}-\text{H}=\text{O}$	Nitrat kislotaning alkilefirlari	—	—
109	1680—1650	IQ	Valentli $-\text{N}=\text{O}$	Nitrat kislotada murakkab efrirlarning trans-konfiguratsivalari	—	KT da kuchli, IQ da kuchsiz
110	1680—1640	KT, IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}-$	—	—	—
111	1680—1630	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	—	Mo'tadil kuchli	—
112	1678—1668	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}$	$\text{RHC}=\text{CHR}(\text{trans})$	—	—
113	1675—1665	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$	—	—
114	1675—1665	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}-$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$	—	—
115	1673	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	$\text{R}-\text{CH}=\text{NR}'$	—	—
116	1670	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	Alifatik birikmalar	—	—
117	1662—1652	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}-$	$\text{RHC}=\text{CNR}'$ (sis)	5—10	Siklogeksen 1646 Siklopenten 1611 Siklobuten 1571
118	1658—1648	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}-$	$\text{RR}'\text{S}=\text{CH}_2$	30	—
119	1654	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	$\text{Ar}-\text{CH}=\text{NR}$	—	—
120	1648—1638	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{C}-$	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	25—45	—

№	Chastota, cm^{-1}	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
121	1640	KT	Valentli $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Alkilnitritlar	—	Metilnitritning spektri hamda 1603
122	1640	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	Oksimlar	—	Qattiq holatda
123	1640—1628	IQ	Asimm. valentli $-\text{ON}=\text{O}=\text{O}$	Alkilnitratlar	—	—
124	1640—1560	IQ	Qavchisimon $-\text{NH}_2$	Birlamchi aminlar	—	—
125	1640—1535	IQ	Asimm. def. $-\text{NH}_3$	Aminokislotalar gidrokloridlari va svitterionlari	—	—
126	1640—1530	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{O}$	β -diketonlar, β -ketoefirlarning ichki kompleksli birikmasi	Juda kuchli	Keng
127	1637	IQ	Valentli $-\text{C}=\text{N}-$	$\text{Ar}-\text{CH}=\text{NAr}$	—	—
128	1630—1615	IQ	Def. $\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Gidratlangan tuzlarda kristallangan suv	—	—
129	1625—1610	IQ	Valentli $\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Nitrat kislotaning alkilefirlari	—	—
130	1610—1590	IQ, KT	Halqa tebranishi	Aromatik uglevodorodlar	20—100	KT da kuchli
131	1590—1588	IQ	Def. $-\text{N}-\text{H}$ (?)	Birlamchi alkilamidlarining CHCl_3 dagi suyultirilgan eritmasi	180—210	Kristallarning spektrida 1650—1620 gacha («Amid II») sohada

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
132	1580—1490	IQ	Def. —N—H	Ikkilamchi alkilaminlar	—	KT da Vo'q («Amid II» soha)
133	1577	IQ	Valentli —N=N—	Aromatik azobirikmalar	—	—
134	1576	IQ, KT	Valentli —N=N—	—	IQ da kuchsiz	—
135	1571	KT	Valentli —C=C—	Cl ₂ C=CCl ₂	IQ da juda kuchsiz	—
136	1570—1520	IQ, KT	Asimm. valentli —N=N=O=O	Alkilnitro aminlar	—	—
137	1562—1470	IQ	Asimm. valentli —C—H=O	Alkilnitrobirikmalar	—	—
138	1560	IQ	Def. —N—N (?)	N-monobirikkan amidlar (qattiq holatda)	—	—
139	1560	IQ	Valentli —C—H=O=O	Alkilnitrobirikma	—	—
140	1540—1520	IQ	Def. —N—H (?)	N-monobirikkan amid- lar (dioksandagi eritma)	—	«Amid II» soha
141	1520—1490	IQ	Asimm. def. —NH ₃ +	Aminokislotalar gidroksidlar va svitterionlar	—	—
142	1518	IQ	Ar —N=O=O	Aromatik nitrobirikma	—	—
143	1517	IQ	Valentli Ar—N=O	Nitrobenzol hosilalari	—	—
144	1470—1420	IQ	Asimm. def. —CH ₃	Alkilbenzol hosilalari	20—50 CH ₂ da 8 ta gruppa	—
145	1467	IQ	Qavchisimon CH ₂	Chiziqli alifatik zanjir	—	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
146	1460	IQ, KT	Asimm. def. —CH ₃	Alifatik uglevodorodlar	—	—
147	1455	IQ, KT	Qavchisimon CH ₂	Sikloheksan hosilalari	—	—
148	1452	IQ, KT	Qavchisimon CH ₂	Sikloheksan hosilalari	—	—
149	1450	IQ	Valentli —F—H—F	Ion HF ₂	—	—
150	1450—1200	IQ, KT	Yassi def. C—H—C=C—H	Etilenlar o'rinosarlari	IQ kuchsiz	—
151	1438—1436	IQ	Simm. def. —CH ₃	Karbometoksiefirlar	100—150	—
152	1435—1405	IQ	Qavchisimon CH ₂	—CH ₂ —SO—	—	—
153	1435—1420	IQ	Valentli —C—OH	Karbonli dimerlar	—	—
154	1434—1409	KT	Simm. valentli —N=C=O	Alkilizosianatlar	Kuchli	—
155	1427—1420	IQ	Qavchisimon CH ₂	—CH ₂ —COOR	Kuchsiz	—
156	1420—1416	IQ	Yassi def. CH ₃ —C=C—H da	RHC=CH ₂	10—20	—
157	1411	KT	Asimm. valentli —S=O=O	Cl ₂ SO ₂	—	—
158	1410 — 1400	IQ	Yassi def. C—H —C=C—H da	RCH = CHR' (sis)	10—20	—
159	1408—1351	IQ	Asimm. valentli —N—N=O	Alkilnitroaminlar	Kuchli chiziqli	1315, 1160
160	1406 — 1393	IQ	Simm. def. —CH ₃	Uchlamchi butil gruppasi	—	KT da Vo'q
161	1400	IQ	Asimm. valentli —S=O=O	ROSO ₂ Cl	—	—

№	Chastota, sm^{-1}	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
186	1300	IQ	—	Karbon kislotalar dimerlari	—	—
187	1300—1250	IQ	Valentli $\text{R}=\text{O}$	Fosforli oksikislotalar va ularning efilari	—	—
188	1285—1260	IQ, KT	Simm. valentli $-\text{O}-\text{N}=\text{O}=\text{O}$	Alkilnitratlar	—	—
189	1280—1270	IQ	Simm. valentli $-\text{N}-\text{N}=\text{O}=\text{O}$	Alkilnitroaminlar	Kuchli	—
190	1280—1230	IQ	Valentli $-\text{C}-\text{H}-$	ArNHR	—	—
191	1280—1150	IQ	Asimm. valentli $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Murakkab efilar, laktonlar	500—1200	KT da kuchsiz
192	1277	IQ	Valentli $-\text{S}-\text{F}$	SF_4	—	—
193	1275—1200	KT, IQ	Asimm. valentli $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$	$-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruppasi efilarda	Kuchli	—
194	1270	KT	Asimm. valentli $-\text{S}=\text{O}=\text{O}$	$\text{RSO}_2\text{R}'$	—	—
195	1268	IQ, KT	Simm. tebranish halqasi	Etilen oksidi	KT da kuchli	—
196	1265—1258	IQ	$-\text{Si}-\text{CH}_3$	Silanlar	Kuchli	—
197	1260	IQ	Oberton def. $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	—	—	—
198	1250	IQ, KT	CH_3 gruppalarining mavatnikli tebranishi	Uchlamchi butil gruppasi	KT da kuchli	Soha 1210—1200 namo'von bo'ladi

№	Chastota, sm^{-1}	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
199	1250—1180	IQ	Valentli $-\text{C}-\text{H}$	ArNR_1R_2	—	—
200	1250—1175	IQ	$-\text{P}=\text{O}$	Fosforli oksikislotalarining aromatik efilari	Kuchli	—
201	1240	KT	NO_2^-	Nitrat ioni	—	—
202	1240—1190	IQ	Valentli $-\text{P}-\text{O}-\text{C}-$	Fosforli oksikislotalarining aromatik efilari	—	—
203	1230	KT	Valentli $-\text{S}=\text{O}$	ClSOCl	—	—
204	1230—1130	IQ	Valentli $-\text{C}-\text{H}$	$(\text{RCH}_2)_3\text{N}$	—	—
205	1220	IQ	NO_2^-	Nitrit ioni	—	—
206	1216	KT	Valentli $-\text{S}=\text{O}$	ClSOOR	—	—
207	1210—1200	IQ, KT	Metil gruppasining mavatnikli tebranishi	Uchlamchi butil gruppasi	—	—
208	1205—1125	IQ, KT	Valentli $-\text{C}-\text{ON}$	To'yingan uchlamchi alifatik spirtlar, yuqori simmetrik ikkilamchi spirtlar	Kuchli	—
209	1200	KT	Valentli $-\text{S}=\text{O}$	ROSOOR	—	—
210	1200	IQ	—	Alkilketonlar	—	—
211	1200—1160	IQ	—	Sulfonatlar va sulfatlar	—	—
212	1060—1045	IQ	Valentli $\text{S}=\text{O}$	Alkilsulfokisidlar	300	—
213	1056—1038	IQ	Skelet. valentli	Ketal va asetallar	—	—
214	1050	IQ, KT	Valentli $-\text{C}-\text{OH}$	Ikkilamchi to'yingan spirtlar voki to'yingan uchlamchi spirtlar	Kuchli	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
215	1050—1035	IQ	—	Epoksidlar	—	—
216	1050—1030	IQ	Valentli —P—O—C—	Fosforli azot saqlagan birikmalarning alkil efirlari	Juda kuchli	—
217	1046	IQ	—N=N—	Aromatik azobirikmalar	IQ da kuchsiz	—
218	1030	KT	Valentli —S=O	RSOR	—	—
219	1028	IQ, KT	Halqaning simm. tebranishi	Trimetilen oksidi	KT da kuchli	—
220	1025—1017	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklopropanlar	—	—
221	1000—950	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklobutanlar	—	—
222	996	IQ	Def. —C—D C=C—H da	Tetradeterometan	—	—
223	990	IQ	S—N da vassi bo'lmagan def.	RCH=CH ₂	30—50	910 da ham
224	980—971	IQ, KT	Halqaning asim. tebranishi	Trimetilen oksidi	IQ da kuchli	—
225	980—965	IQ	C—H ning vassi bo'lmagan def. —C=C—H	RCH=CHR'	100	—
226	980—930	IQ	ClO ₃ ⁻	Xlorat ioni	Kuchli	—
227	970	KT	Halqa tebranishi	Siklobutan	—	—
228	958	IQ, KT	Simm. halqa tebranishi	1,3,5—trioksan	KT da kuchli	—
229	940	IQ	Simm. valentli C—O—C	Dimetil efir (bug')	—	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
230	935	IQ	Yassi bo'lmagan —O—H	Karbon kislot dimerlari	Kuchsiz	—
231	930	IQ, KT	Valentli C—C (?)	Uchlamchi butil gruppasi	KT da kuchli, IQ da kuchsiz	—
232	930—910	IQ, KT	ClO ₃ ⁻	Xlorat ioni	Kuchsiz	—
233	918	KT	Simm. valentli C—O—C	Dimetil efir (bug')	—	—
234	917	IQ	—	Zanir oxiridagi vog' kislotasining epoksi- gruppasi holati	—	840 da ham shunday
235	913	IQ, KT	Simm. halqa tebranishi	Tetragidrofuran	Kuchli KT	—
236	910	IQ	Halqa tebranishi	Alkilsiklobutanlar	—	—
237	910	IQ	Yassi bo'lmagan —C—H —C=C—H da	RHC=CH ₂	100—150	990 da ham shunday
238	893	IQ	—	Epoksi (trans)	—	—
239	890	KT	Halqa tebranishi	Siklopentan	—	—
240	885—870	IQ	Def. C—H	R'RC=CH ₂	100—150	—
241	880	IQ, KT	Valentli —C—N —	Alifatik nitrobirikmalar	—	—
242	877	IQ, KT	Valentli —O—O —	H ₂ O ₂ or'ganik peroksidlari	KT da kuch- li, IQ da kuchsiz	Perokidlarni hammasida emas
243	870	IQ	Def. C—H	Beshta birikkan benzol hosilasi	—	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
244	870—855	IQ	Def. C—H	1,2,4,5—to'rtta birik- kan benzol hosilasi	—	—
245	860—715	IQ	Valentli — Si—S —	Silanlar	—	—
246	856—840	IQ	Halqaning asimm. tebranishi	Etilen oksidi	IQ da kuchli	—
247	850—840	IQ	Def. C—H	1,2,3,5—to'rtta birikkan benzol hosilasi	—	—
248	850—830	IQ	Def. C—H	1,3,5-uchta birikkan benzol hosilasi	—	—
249	849	IQ	Valentli —C—H —	Aromatik nitrobirikma	—	—
250	844	IQ	Valentli —N—O	Metilnitrit (sis), bug'	—	—
251	840	IQ	—	Zanir oksidagi vog' kislotalarini epoksi gruppasi holati	—	917 da ham shunday
252	840—815	IQ	NO ₃ ⁻	Nitrit ioni	Kuchli	—
253	840—810	IQ	Yassi bo'lmagan C—H —C=C—H da	R'RC=CHR"	—	—
254	840—800	IQ	Def. C—H	Olti a'zoli halqada uchlamchi birikkan ikkilamchi bog'	—	Ikki soha
255	838	IQ	Yassi def. —S—H	Tiouksus kislota	—	—
256	835—795	IQ	Valentli C—C	Izopropil va uchlamchi butil gruppasi	KT da kuch- li, IQ da kuchsiz	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
257	833	IQ	—	Epoksi (sis)	—	—
258	833—810	IQ	Def. C—H	1,4-dibirikkan benzolning hosilasi	—	—
259	832	IQ	Yassi def. —S—H	Etilmerkaptan	—	—
260	825—805	IQ	Def. C—H	1,2,4-uchlamchi birikkan benzolning hosilasi	100	—
261	822	IQ	Halqa tebranishi	Sikloheksan	—	—
262	814	IQ	Valentli —N—O	Metilnitrit (trans), bug'	—	—
263	813	KT	NO ₂ ⁻	Nitrit ioni	—	—
264	813	IQ, KT	Halqaning simm. tebranishi	Tetrahidropiran	KT da kuchli	—
265	810—800	IQ, KT	Def. C—H	1,2,3,4-tetrabirikkan benzol hosilasi	—	—
266	810—790	IQ	BrO ₃ ⁻	Bromat ioni	—	—
267	802	KT	Halqa tebranishi	Sikloheksan	—	—
268	802—790	IQ	Valentli —O—N=O	RR'HC—O—N=O (trans)	—	—
269	800—770	IQ	Def. C—H	1,3-dibirikkan benzol hosilasi	—	710—690 da ham. KT da vo'q
270	800—650	IQ	Def. C—H	Olti a'zoli halqada uchlamchi birikkan ikkilamchi bog'	50—150	—
271	785—730	IQ	IO ₃ ⁻	Iodat ioni	—	—
272	783—775	IQ	Valentli —O—N=O	RR'RC"—O—N=O (trans)	—	Bug'

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
273	780—760	IQ	Def. C—H	1,2,3-uchlamchi birikkan benzol hosilasi	—	745—705 da ham, KT da namo'von bo'lmaydi
274	780—710	IQ	=CCl ₂ —CCl ₃	To'vingan birikma	—	—
275	773	IQ	Valentli C—Cl	CCl ₄	—	—
276	764—751	IQ	Valentli —O—N=O	RR'R''C—O—N=O	—	Bug'
277	760—740	IQ	Def. C—H	1,2— Dibirikkan benzol hosilasi	100—500	KT da namo'von bo'lmaydi
278	751	IQ	Valentli —P=S	Tiofosforil xlorid	—	—
279	750	IQ	NO ₂ ⁻	Nitrit ioni	—	—
280	750—650	IQ	Valentli —P—S —	—	—	—
281	750—600	IQ	Valentli —C—S—C—	Dialkil sulfidlar	—	—
282	747—737	IQ	Def. C—H	Monobirikkan benzol hosilasi	100—300	701—694 da ham, KT da vo'q
283	745—705	IQ	Def. C—H	1,2,3-uchlamchi birikkan benzol hosilasi	—	780—760 da ham, KT da vo'q
284	742—716	KT	Def. C—H	1,2,4-uchlamchi birikkan benzol hosilasi	—	IQ da vo'q

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
285	736—711	KT	Def. C—H	1,2-dibirikkan benzol hosilasi	—	IQ da vo'q
286	733	KT	Halqa tebranishi	Sikloheptan	—	—
287	725—675	IQ	Yassimas def. C—H C=C—H da	RNS=CHR' (sis)	—	—
288	721—711	KT	Def. C—H	1,3-dibirikkan benzol hosilasi	—	—
289	720	IQ	Myatnikli CH ₂	— (CH ₂) _n (n>4)	Har bir CH ₂ gruppasi uchun 3 ta	Qattiq holat- da spektrda n<5 da soha o'sadi
290	712	IQ	Valentli C—Cl	CHCl ₃	—	—
291	710—690	IQ	Valentli C—H	1,3-dibirikkan benzol hosilasi	100	800—770 da ham, KT da vo'q
292	705—685	IQ, KT	Def. —C—S —	CH ₃ —S—	—	—
293	703	KT	Halqa tebranishi	Siklooktan	—	—
294	701—694	IQ	Def. C—H	Monobirikkan benzol hosilasi	100—200	747—737 da ham, KT da vo'q
295	700—680	IQ	Def. C—H	1,3,5-uchlamchi birikkan benzol hosilasi	100	850—830 da ham, KT da vo'q
296	700—650	IQ	Valentli P=S	Organik tiofosfatlar	—	—
297	700—600	IQ, KT	Valentli C—S—H	Merkaptanlar	KT da kuch- li, IQ da kuchsiz	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
298	700—600	IQ	—	Asetilasetonli metall komplekslari	—	—
299	689—680	IQ	Def. O—N=O	RCH ₂ —O—N=O (sis)	—	Bug'
300	682—678	IQ	Def. O—N=O	RR'CH—O—N=O	—	Bug'
301	680	IQ	Def. O—N=O	RR'R'C—O—N=O	—	Bug'
302	680—600	IQ	CBr ₂ —CBr ₃	To'v'ingani biikmalar	—	—
303	675	IQ	Yassi def. O—D	R—COOD dimer	—	KT da vo'q
304	671	IQ	Def. C—H	Benzol	—	—
305	669	IQ	Valentli C—Br	CBr ₄	500	KT da vo'q
306	660—630	IQ, KT	Valentli —C—S—	RCH ₂ —S—	—	—
307	656	IQ	Valentli C—Cl	CH ₃ CH ₂ Cl	—	—
308	652—651	KT	Def. C—H	1,2,3-dibirikkan benzol hosilasi	—	IQ da vo'q
309	650—600	IQ, KT	Def. —C≡C—H	Monobirikkan asetilen hosilasi	Kuchli	1260 da oberton
310	650—250	IQ	—	Benzol hosilasi	—	Birikkan gruppalarğa xos
311	630—600	IQ, KT	Valentli —C—S—	RR'HC—S—	—	—
312	628—620	IQ	ClO ₄ ⁻	CH ₃ CH ₂ Cl	—	—
313	625—581	IQ	Def. —O—N=O	RH ₃ C—O—N=O (trans)	—	Bug'
314	621—613	IQ	Def. —O—N=O	RR'R'C—O—N=O	—	Bug'
315	620	KT	Def. C—H	Monobirikkan asetilen hosilasi	—	IQ da vo'q
316	617	IQ	Def. —O—N=O	CH ₃ —O—N=O (sis)	—	Bug'
317	615	IQ	Valentli C—Cl	(CH ₃) ₂ HC—Cl	—	—

№	Chastota, sm ⁻¹	Spektr turi	Tebranish nisbati	Birikma turi	Jadallik	Eslatma
318	610	IQ, KT	Def. —C—NO ₂	Alifatik nitrobirikmalar	Kuchli	—
319	610—560	KT	Def. —O—NO ₂	Nitrat kislotasi efilari	—	Bug'
320	605—594	IQ	Def. —O—N=O	RR'HC—O—N=O	—	—
321	600—570	IQ, KT	Valentli —C—S	RR'R'C—S—	—	—
322	594	IQ	Valentli C—Br	CH ₃ —Br	—	—
323	580	IQ, KT	—	RHC=CHR' (sis)	—	KT va 413, 297 da
324	570	IK	Valentli C—Cl	(CH ₃) ₃ C—Cl	—	—
325	570—554	KT	Def. C—H	1, 3, 5-uchlamchi birikkan benzol hosilasi	—	IQ da vo'q
326	565	IQ	— O—N=O	CH ₃ —O—N=O (trans)	—	Bug'
327	550	IQ	—	RCH=CH ₂	—	—
328	550—450	IQ, KT	Valentli—S—S—	Alkildisulfidlar	—	—
329	536	IQ	Valentli C—Br	(CH ₃) ₂ CH—Br	—	—
330	522	IQ	Valentli C—I	CH ₃ —I	—	—
331	514	IQ	Valentli C—Br	(CH ₃) ₃ C—Br	—	—
332	500	IQ	Valentli C—I	CH ₃ CH ₂ —I	—	—
333	495	IQ	Valentli C—I	(CH ₃) ₂ CH—I	—	—
334	490	IQ	Valentli C—I	(CH ₃) ₃ C—I	—	—
335	490	IQ	—	RHC=CHR' (trans)	—	—
336	490	KT	—	RHC=CHR' (trans)	—	210 da ham

Assim. — antisimmetrik

Simm. — simmetrik

Def. — deformatsion

Teb. — tebranish

To'y. — to'yingan

To'yin. — to'yinmagan

KT — kombinatsiyalangan tarqalish

IQ — infraqizil spektroskopiya

O'zg. — o'zgaruvchan

Turli grupp atomlarining yutilish chastotalarining tavsifi

Alkanlar

1-jadval

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
$-\text{CH}_3$	2975—2950	3,36—3,39	kuchli (70)	ν_{asCH_3}
	2885—2860	3,47—3,50	kuchli (30)	ν_{asCH_3} ; OCH_3 da 2830—2815 ($\epsilon^a = 35-75$); $\text{N}-\text{CH}_3$ da 2820—2730 ($\epsilon^a = 15-21$)
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1470—1435 1385—1370 1385—1370 1370—1365	6,80—6,97 7,22—7,30 7,22—7,30 7,30—7,33	o'r. (< 15) kuchli (15) kuchli kuchli	δ_{asCH_3} δ_{asCH_3} δ_{asCH_3} . Taxminan bir xil jadallikka ega bo'lgan nusxa Skeletli tebranishlar Xuddi shunday
	1175—1165 1170—1140 840—790	8,51—8,58 8,55—8,77 11,90—12,66	kuchli (15) kuchli o'rtacha	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1395—1385 1365 1255—1245 1250—1200	7,17—7,22 7,33 7,97—8,03 8,00—8,33	o'rtacha kuchli kuchli kuchli	Nusxa; jadallik nisbati 1:2 Skeletli tebranishlar Skeletli tebranishlar
$-\text{CH}_2-$	2940—2915 2870—2845 1480—1440 3080—3040 1020—1000	3,40—3,45 3,49—3,52 6,76—6,94 3,25—3,29 9,80—10,00	kuchli (75) kuchli (45) o'rtacha (8) o'rtacha o'r. (20—80)	ν_{asCH_2} ν_{asCH_2} CH_2 qaychili ν_{asCH_2} Skeletli
$-\text{CH}_2-\text{siklopropanda}$ $-(\text{CH}_2)_n-$	750—720 1350—1180	13,33—13,89 7,40—8,48	kuchli kuchsiz	$(\text{CH}_2)_n$ mayatnikli. Qattiq holatda ba'zida dublet. $n \geq 4$ da mavjud. Oxirida uzun va qutbli guruhga ega bo'lgan birikmalar (amidlar, kislotalar, efirlar) qattiq holat- da xarakterli sohani namoyon qiladi.
$-\text{CH}$	2900—2880 1340	3,45—3,47 7,46	kuchsiz kuchsiz	ν_{CH} δ_{CH} } amalda deyarli ishlatilmaydi

Alkenlar — CH_2

2-jadval

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) CH tebranishlar				
$\text{CNR}=\text{CH}_2$	3095—3010 2975 3040—3010 1850—1800 1420—1410 1300—1290 995—985 915—905	3,29—3,32 3,37 3,29—3,32 5,41—5,56 7,04—7,09 7,69—7,75 10,05—10,15 10,93—11,05	o'r. (30) o'r. o'r. o'r. (30) o'r. (10—20) o'zg. k. (50) k. (110)	ν_{asCH_2} ν_{asCH_2} ν_{CH} Oberton δ_{CH_2} yassi δ_{CH} yassi δ_{CH} notekis δ_{CH} notekis
$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	3095—3075 1800—1780 1420—1410 895—885	3,23—3,25 5,56—5,62 7,04—7,09 11,17—11,30	o'r. o'r. (30) o'r. (10—20) kuchli (100—150)	ν_{CH_2} Oberton δ_{CH_2} yassi δ_{CH_2} notekis
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ (sis)	3040—3010 1420—1400 730—665	3,29—3,32 7,04—7,14 13,70—15,04	o'r. o'r. (10—20) o'r. (40)	ν_{CH} ν_{CH} yassi ν_{CH} notekis
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ (trans)	3040—3010 1310—1290 980—960	3,29—3,32 7,63—7,75 10,20—10,42	o'r. kuchsiz kuchli (100)	ν_{CH} δ_{CH} yassi δ_{CH} notekis
$\text{CRR}'=\text{CHR}'$	3040—3010 850—790	3,29—3,32 11,76—12,66	o'r. kuchli (40)	ν_{CH} δ_{CH} notekis
b) C=C tebranish				
$\text{C}=\text{C}$ bog'lanmagan	1680—1620	5,97—6,15	o'zg.	
$\text{CHR}=\text{CH}_2$	1645—1640	6,80—6,10	o'r. (40)	
$\text{CRR}'=\text{CH}_2$	1660—1640	6,02—6,10	o'r. (35)	
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ sis-	1665—1635	6,01—6,12	o'r. (10)	
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ trans-	1675—1665	5,97—6,00	o'r. (2)	
$\text{CRR}'=\text{CHR}''$	1675—1665	5,97—6,00	o'zg.	
$\text{CRR}'=\text{CR}''\text{R}'''$	1690—1670	5,92—5,99	kuchsiz	
Diyenlar	1650 1600	6,06 6,25		
Poliyenlar	1650—1580	6,06—6,33		Keng polosa
$\text{C}=\text{C}$ fenil bilan bog'langan	—1625	—6,16	kuchli	Yuqori jadallik
$\text{C}=\text{C}$ va $\text{C}=\text{O}$ bilan bog'langan	1660—1580	6,02—6,33	kuchli	Yuqori jadallik

Alkinlar va allenlar

Guruh	ν , 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)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
	700—600	14,9—16,37		δ_{CH}
RC=CR'	2260—2190	4,3—4,7	kuchsiz (1)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$; yuqori simmetriyada namoyon bo'lmaydi. Asetilenli birikmalar shu bilan birga 1750 va 1300—1200 sm^{-1} da sohalarga ega
C=C=C	1970—1950	5,08—5,13	o'rtacha	Oxirgi holatda va elektron-akseptor grupalarga birik-kanda parcha-lanadi
	1060	9,43	o'rtacha	ν_{CH} ; faqat
	850	11,76	o'rtacha	oxirgi holatda hosil bo'ladi

Aromatik birikmalar

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) Aromatik halqaning tebranishi				
	1625—1575	6,16—6,35	o'zg.	Odatda 1600 ga yaqin
	1525—1475	6,56—6,78	o'zg.	Odatda 1600 ga yaqin
	1590—1575	6,29—6,38	o'zg.	Bog'langan sistemalar uchun sohalari jadal
	1465—1440	6,38—6,94	o'zg.	

4-jadvalning davomi

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
b) CH ning valentli tebranishlari				
	3080—3030	3,25—3,30	o'rtacha (<60)	Odatda bir nechta soha
d) CH ning yassi deformatsion tebranishlari				
Monoalmashigan	1175—1125	8,51—8,89	kuchsiz	1,3,5-almashiganlarda 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) CH ning notekis deformatsion tebranishlari				
Monoalmashigan	770—730	12,99—13,70	kuchli	
	710—690	14,08—14,49	kuchli	
1,2-almashigan	770—735	12,99—13,61	kuchli	
1,3-almashigan	900—860	11,11—11,63	o'rtacha	
	810—750	12,35—13,33	kuchli	
	725—680	13,74—14,71	o'rtacha	
1,4- va 1,2,3,4-almashigan	860—800	11,63—12,50	kuchli	
1,2,3- alma-shingan	800—700	12,50—12,99	kuchli	
	720—685	13,89—14,60	o'rtacha	
1,2,4- alma-shingan	860—800	11,63—12,50	kuchli	
	900—860	11,11—11,63	o'rtacha	
1,3,5- alma-shingan	900—860	11,11—11,63	o'rtacha	
	865—810	11,56—12,35	kuchli	
	730—675	13,70—14,81	kuchli	
1,2,3,5-, 1,2,4,5- va 1,2,3,4,5-almashigan	900—860	11,11—11,63	o'rtacha	

Eslatma. 2000—1600 sm^{-1} sohada barcha aromatik birikmalar kuchsiz sohalari guruhiga (oberton va murakkab chastotalarniki) ega bo'lib, polosalar soni va holati ularni benzol halqada almashigan xarakteri bilan aniqlanadi.

Spirtlar va fenollar

5-jadval

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) OH ning valentli tebranishlari				
Molekulararo erkin OH guruhi	3670—3850	2,73—2,79	σ^{zg} . (30—100)	Ensiz soha
Molekulararo dorod bog'lanish: dimerlar	3550—3450	2,82—2,90	σ^{zg} .	Ensiz soha. Eritmalar suyultirilishi bilan jadallik kamayadi
Poliassotsiatlar	3400—3200	2,94—3,13	kuchli	Keng soha. Jadallik eritmalar suyultirilishi bilan kamayadi
Chiqchi molekulali dorod bog'lanish	3590—3420	2,79—2,92	σ^{zg} . (50—100)	Ensiz soha. Jadallik eritmalar suyultirilganda ham σ^{zg} armaydi
Xelatlar	3200—2500	3,13—4,00	kuchsiz	Juda keng soha. Jadallik eritmalar suyultirilganda ham σ^{zg} armaydi
b) C—O—H gruppasi bilan bog'langan tebranish				
Qirilmamchi spirtlar	1075—1000	9,30—10,0	kuchli (60—200)	Keng
	1350—1260	7,40—9,71	kuchli	
Qirilmamchi spirtlar	1125—1030	8,93—9,71	kuchli	Keng
	1350—1260	7,41—7,94	kuchli	
Qirilmamchi spirtlar	1170—1100	8,55—9,09	kuchli	Keng
	1410—1310	7,09—7,63	kuchli	
Fenollar	1230—1140	8,13—8,77	kuchli	
	1410—1310	7,09—7,63	kuchli	

Oddiy efirlar

6-jadval

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
Alifatik:				
a) —C—O—C—	1150—1060	8,70—9,43	kuchli (>200)	
b) $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C—C—O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	920—800	10,87—12,50	kuchli (>200)	
Aromatik vinilli				
=C—O—C	1270—1230 1075—1020	7,87—8,13 9,30—9,80	kuchli (>200) kuchli	
Siklik efirlar:				
a) epoksibirikma	1260—1240 950—860 865—750	7,94—8,07 10,53—11,63 11,56—13,32	kuchli (>200) σ^{zg} . kuchli	Trans-birikmalar uchun Sis-birikmalar uchun
b) katta halqali efirlar	1140—1070	8,77—9,35	kuchli (>200)	
Ketallar, asetallar C—O—C—O—C	1200—1040	8,34—9,62		4 yoki 5 sohali guruh
Peroksidlar:				
a) alifatik	890—830	11,24—12,05	juda kuchsiz	
b) aromatik	~1000	~10	kuchsiz	

7-jadval

Ketonlar

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) Karbonil gruppasi tebranishlari				
Alifatik $\text{—H}_2\text{C—CO—CH}_2\text{—}$	1725—1700	5,80—5,88	kuchli (300—600)	
α -, β -to'ynmagan C=C—CO	1695—1660	5,90—6,02	kuchli	C=C sohasi jadalligi 1650—1600 sm^{-1} sohada yuqori
α -, β -, α' -, β' -to'ynmagan C=C—CO—C=C	1670—1660	5,99—6,02	kuchli	

10-jadvalning davomi

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
β -ketoefirlar: ketonli shakli	~ 1735	$\sim 5,76$	kuchli	$\sim 1750 \text{ sm}^{-1}$ da β -ketonli
yenolli shakli	1655—1635	6,04—6,12	kuchli	$\nu_{\text{C=O}}$ 1630 sm^{-1} da keng, juda kuchli C=C soha
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	Xelat OH (yoki NH_2) sohasi mav- jud
γ -laktonlar	~ 1825	$\sim 5,48$	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 yoyil- gan bo'lishi mumkin
γ -laktonlar, β , γ -to'yingan	1805—1785	5,54—5,60	kuchli	
δ -laktonlar, to'yingan	1750—1735	5,71—5,76	kuchli	
δ -laktonlar, α , β -to'yingan	~ 1720	$\sim 5,81$	kuchli	
δ -laktonlar, γ , δ -to'yingan	~ 1760	$\sim 5,68$	kuchli	
δ -galogen				Barcha tip efirlarda kar- bonil guruh- lar chastota- sining 10 — 40 sm^{-1} ga ko'tarilishi ro'y beradi
b) C—O bog'i ishtirokidagi tebranishlar				
HCOOR formiatlar	1200—1180	8,33—8,48	kuchli	
CH ₃ COOR asetatlar	1250—1230	8,00—8,13	kuchli	

10-jadvalning davomi

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
Fenollar va vinil spirtlar asetatlari	1220—1200	8,20—8,33	kuchli	
Propionatlar va yuqori efirlar	1200—1170	8,33—8,55	kuchli	
Efirlar: α , β -to'yingan alifatik kislotalar	1310—1250	7,63—8,00	kuchli	
	1180—1130	8,48—8,85	kuchli	
aromatik kislotalar	1300—1250	7,69—8,00	kuchli	
	1150—1100	8,70—9,09	kuchli	

11-jadval

Kislotalar angidridlari, galogenangidridlari va peroksidlar

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) Karbonil gruppada tebranishlari				
To'yingan asiklik angidridlar	1840—1800	5,44—5,76	kuchli	
	1780—1740	5,62—5,75	kuchli	
Bog'langan asiklik angidridlar	1820—1780	5,50—5,62	kuchli	
	1760—1720	5,68—5,81	kuchli	
Besh a'zoli halqali to'yingan angid- ridlar	1870—1830	5,35—5,46	kuchli	
	1800—1760	5,56—5,68	kuchli	
Besh a'zoli halqali bog'langan angidridlar	1850—1810	5,41—5,53	kuchli	
	1795—1740	5,57—5,75	kuchli	
Olti a'zoli halqali to'yingan angidridlar	~ 1800	$\sim 5,56$	kuchli	$\Delta\nu=50$ — 70 sm^{-1}
	~ 1750	$\sim 5,71$	kuchli	
Olti a'zoli halqali α , β -to'yingan angidridlar	~ 1780	$\sim 5,62$	kuchli	Endoikkili
	~ 1735	$\sim 5,77$	kuchli	bog'da $\Delta\nu=45$ va ekzoikkili bog'da $\Delta\nu=75 \text{ sm}^{-1}$
To'yingan kislotalarning galogenangidridlari	1815—1785	5,51—5,60	kuchli	
To'yingan kislotalarning galogenangidridlari	1800—1770	5,56—5,65	kuchli	
R—CO—O—O— CO—R yog' qatori peroksidlari	1820—1810	5,50—5,53	kuchli	
	1800—1780	5,56—5,62	kuchli	

11-jadvalning davomi

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
ArCOOCOAr aromatik qator peroksidlari	1805—1780 1785—1755	5,54—5,62 5,60—5,70	kuchli kuchli	
b) Boshqa tebranishlar				
Asiklik angidridlar	1175—1045	8,51—9,57	kuchli	
Halqali angidridlar	1130—1210	7,63—8,26	kuchli	
Peroksidlar	890—830	11,24—12,05	kuchsiz	

12-jadval

Kislota amidlari

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) NH valentli tebranishlari				
Birlamchi amidlar: NH ₂ erkin guruhi	3540—3480 3420—3380	2,83—2,88 2,92—2,96	kuchli kuchli	
NH ₂ bog'langan guruhi	3360—3320 3220—3180	2,97—3,01 3,11—3,15	o'rtacha o'rtacha	
Ikkilamchi amidlar: erkin NH (sis-)	3440—3420	2,91—2,93	kuchli	
erkin NH (trans-)	3460—3440	2,89—2,91	kuchli	
bog'langan NH (sis-)	3180—3140	3,15—3,19	o'rtacha	
bog'langan NH (trans-)	3330—3270	3,00—3,06	o'rtacha	
bog'langan NH (sis- va trans-)	3100—3070	3,23—3,26	kuchsiz	
b) «Amid I» soha (C=O yutilish sohasi)				
Birlamchi amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	~1650 ~1690	-6,06 -5,92	kuchli kuchli	
Ikkilamchi amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	1680—1630 1700—1665	5,95—6,14 5,88—6,01	kuchli kuchli	
Uchlamchi amidlar (qattiq va suyulti- rilgan eritmalar)	1670—1630	5,99—6,14	kuchli	
Monohalqali β -laktanlar	1760—1730	5,68—5,78	kuchli	Suyultirilgan eritmalar uchun

12-jadvalning davomi

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
Kondensirlangan halqali β -laktanlar	1780—1770	5,62—5,65	kuchli	Suyultirilgan eritmalar uchun
Monohalqali γ -laktanlar	~1700	~5,88	kuchli	
Kondensirlangan halqali γ -laktanlar	1750—1700	5,71—5,88	kuchli	
Katta halqali laktanlar	~1680	~5,95	kuchli	Suyultirilgan eritmalar uchun
Mochevina hosilalari: —NH—CO—NH— —CO—NH—CO	1660 1790—1720 1710—1670	6,02 5,59—5,81 5,85—5,99	kuchli kuchli kuchli	
uretanlar	1735—1700	5,76—5,88	kuchli	
karbomatlar	1710—1690	5,85—5,92	kuchli	
d) «Amid II» soha (NH ning deformatsion tebranishlari va C—N ning tebranishlari tarkibli chastotalari)				
Birlamchi amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	1650—1620 1620—1590	6,06—6,17 6,17—6,31	kuchli kuchli	
Ikkilamchi halqasiz amidlar: qattiq suyultirilgan eritmalar	1570—1515 1550—1510	6,37—6,60 6,45—6,02	kuchli kuchli	
e) Boshqa sohalar				
Birlamchi amidlar	1420—1400	7,04—7,14	o'rtacha	
Ikkilamchi amidlar	1305—1200 770—620 630—530	7,67—8,33 13,60—16,13 15,87—18,87	o'rtacha o'rtacha kuchli	«Amid III» sohasi

Aminlar, iminlar va ularning tuzlari

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
a) NH valentli tebranishlari				
Birlamchi aminlar	3500—3300	2,86—3,03	RNH ₂ da kuchsiz, ArNH ₂ da $\epsilon^a=30$	ν_{as} va ν_{snH_2} ikkita soha
Ikkilamchi aminlar	3500—3300	2,86—3,03	RNHR da kuchsiz, ArNHR da $\epsilon^a=30-40$	Bitta soha
C=NH iminlari	3400—3200	2,94—3,13	o'zg.	Bitta soha. 1690—1640 sm^{-1} da $\nu_{\text{C=N}}$ mavjud
Assotsiyalangan NH guruhi	3400—3100	2,94—3,23	o'rt.	
b) NH ning deformatsion tebranishlari				
Birlamchi aminlar	1650—1550	6,06—6,33	ort. kuchli	Yassi deformatsion tebranishlar
Ikkilamchi aminlar	900—650	11,2—15,4	o'rt.	Keng soha. Yassimas deformatsion tebranishlar
Assotsilangan NH	1650—1550	6,06—6,45	kuchsiz	Deformatsion tebranishlar sohalari yuqori chastotalar tomonga siljiydi
d) Boshqa tebranishlar				
Alifatik aminlar	1220—1020	8,20—9,80	kuchsiz, o'rt.	
Aromatik aminlar:				
birlamchi	1340—1250	7,46—8,00	kuchli	
ikkilamchi	1350—1280	7,41—7,81	kuchli	
uchlamchi	1360—1310	7,35—7,63	kuchli	
CH ₃ N	2820—2760	3,55—3,62	o'zg.	ν_{CH}

Guruh	ν , sm^{-1}	λ , mk	Jadallik (ϵ^a)	Eslatma
e) Aminlarning tuzlari				
$+$ —NH ₃ : qattiq	3350—3150	2,99—3,18	o'rt.	Valentli NH ₃ ⁺ keng soha
critmalar	~3380	~2,96	o'rt.	Valentli NH ₃ ⁺
	~3280	~3,05	o'rt.	
	~1600	~6,25	o'rt.	
	~1300	~7,69	o'rt.	Asimm. def. NH ₃ ⁺
	~800	~12,50	kuchsiz	Simm. def. NH ₃ ⁺ Mayatnikli NH ₃ ⁺
—NH ₂ ⁺	2700—2250	3,70—4,44	kuchli	Valentli NH ₂ ⁺ keng soha yoki ensiz sohalari guruhi
	1620—1560 ~800	6,17—6,41 ~12,50	o'rt. kuchsiz	Def. NH ₂ ⁺ Mayatnikli NH ₂ ⁺
$+$ —NH ₂	2700—2250	3,70—4,44	o'rt.	Keng soha yoki ensiz sohalari guruhi
$+$ C=NH	2500—2325	4,00—4,30	kuchli	Keng soha yoki ensiz sohalari guruhi
	2200—1800	4,45—5,56	o'rt.	Bitta yoki bir nechta sohalari $\nu_{\text{C=N}^+}$
$\begin{array}{c} \text{C} & + & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$	~1680	~5,95	o'rt.	Tavsifiy sohalarga ega emas

Neft va gaz mahsulotlari fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar javoblari

1. α -naftollar (birikmalarni spektrlari to'liq bir-biriga mos keladi).
2. 1-brom-3-metilbutan.
3. 2,4-dinitrofenol.

4. Spektrda ikkita keskin sohalar 3485 va 3356 sm^{-1} kuzatilgan. Bunday yutilish birlamchi aminlarga xosdir. NH_2 gruppaning deformatsion tebranishiga 1616 s 1 dagi yutilish sohasi mos keladi. NH_2 gruppaning yassimas deformatsion tebranishi 900–650 sm^{-1} sohada o'rtacha jadallikdagi keng cho'qqini beradi. Bu tebranishga tegishli 792 sm^{-1} dagi yutilish spektri ham kiradi.

Ikkinchi azot atomi yoki har qanday kislorod saqlagan grupp (NO₂, NO) kiradi yoki azot va kislorod atomlari turli gruppalar tarkibiga kiradi.

Uglerod va vodorod atomlari miqdorlari nisbatidan ko'rinadiki, o'rganilayotgan birikma to'yinmagan hisoblanadi. To'yinmagan va aromatik nitrobirikmalar antisimmetrik va simmetrik nitrogruppani 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 nitrogrupp bor.

IQ-spektrda o'rinbosarlarning holati isbotlanmaydi, biroq 860–800 sm^{-1} sohada yutilishning kuzatilmasligi birikma 1,2,3,4-tetraalmashingan holatda emas ekanligidan dalolat beradi. 890 sm^{-1} dagi yutilish bir xil darajada 1,2,3,5- va 1,1,4,5-tetraalmashingan holatlardagi C–H aromatik halqaning yassimas deformatsion tebranishlariga tegishli bo'lishi mumkin.

Birikmaning strukturasi 4-nitro-2,6-dixloranilindir.

5. $\text{CH}_2 = \text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_3$
 - 3226 sm^{-1} – ν_{NH}
 - 1660 sm^{-1} – amid I sohasi
 - 1545 sm^{-1} – amid II sohasi
 - 720 sm^{-1} – ikkilamchi amidlar 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} – ν_{CH_2}
- 990 sm^{-1} – δ_{CH_3}
- 3330 sm^{-1} – ν_{NH}
- 2212 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

6. $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

- 1504 sm^{-1} – δ_{NH}
- 1236 sm^{-1} da C–N bog'i qatnashadigan tebranish
- 3450, 3340 sm^{-1} – ν_{NH_2}

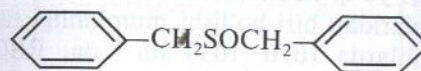
- 1680 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
- 1630 sm^{-1} – ν_{NH_2}

Boshqa tebranishlar:

- 1600, 1500 sm^{-1} da C–H aromatik halqa tebranishlari
- 1460 va 1355 sm^{-1} – δ_{CH_3}

Benzol halqasidagi almashinish turini aniqlab bo'lmaydi, chunki bu sohaga aminogruppa yassimas deformatsion tebranishlari ham to'g'ri keladi.

8.

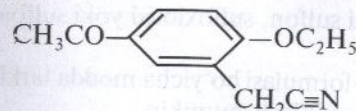


- 1030 sm^{-1} – $\nu_{\text{S}=\text{O}}$

Boshqa tebranishlar:

- 3010 sm^{-1} – ν_{CHarom}
- 1605, 1500 sm^{-1} – aromatik halqa tebranishlari
- 775, 702 sm^{-1} – monoalmashingan benzol uchun xarakterli aromatik halqaning yassi bo'lmagan deformatsion tebranishlari

9.



- 2222 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
- 1670 sm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
- 1260 sm^{-1} – C–O bog'i qatnashgan tebranishlar

Boshqa tebranishlar:

- 2940 sm^{-1} – ν_{CH}
- 1585, 1500 sm^{-1} – aromatik halqa tebranishlari
- 1420, 1350 sm^{-1} – δ_{CHalif}
- 868, 808 sm^{-1} – 1,2,4-almashinuv uchun xarakterli bo'lgan aromatik halqaning CH bog'i yassimas deformatsion tebranishlari

10. Spektrda ikkita keskin yutilish sohalar 3509 va 3344 sm^{-1} da kuzatilgan. Bu holati va shakli bo'yicha birlamchi aminogruppaga tegishlidir. Aminogruppaning deformatsion tebranishiga xos 1640 sm^{-1} soha ham

ishtirok etadi. Undan tashqari, aminogruppa $900-650\text{ sm}^{-1}$ dagi soha bilan bog'langan. Bulardan, bu birikma o'z tarkibida aminogruppani saqlashi kelib chiqadi.

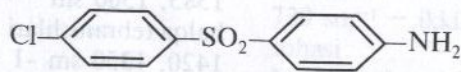
Brutto-formuladan ko'rinadiki, bu birikma kuchli to'yinmagan hisoblanadi. Shuning uchun birikma o'zida aromatik halqani saqlashini taxmin qilish mumkin. Benzol halqa uchun $1600, 1500\text{ sm}^{-1}$ da yutilish sohalari xosdir va $900-700\text{ sm}^{-1}$ da CH bog'ining yassimas deformatsion tebranish sohalari kuzatilib, ularning soni va holati almashinish turiga bog'liq. O'rganilayotgan spektrda $1600, 1504\text{ sm}^{-1}$ yutilish sohalari va quyi chastotali sohada bir necha chiziqlar kuzatiladi, ulardan bir qismi CH halqaning deformatsion tebranishlariga tegishli bo'lishi mumkin. Shunday qilib, modda benzol halqasiga egaligini ko'rish mumkin.

Kislorod na OH guruhi va na C=O guruhi tarkibiga kirmaydi, chunki spektrda tegishli yutilish sohalari yo'q. Brutto-formuladan kelib chiqib, birikmada SO yoki SO_2 gruppalaridan biri bo'lishi mumkinligi taxmin qilinadi. SO gruppasi sulfoksidlarda $1070-1030\text{ sm}^{-1}$ da, RSOOR' sulfokislotalarning efrilarida esa $1140-1125\text{ sm}^{-1}$ da yuqori yutilish bilan karakterlanadi.

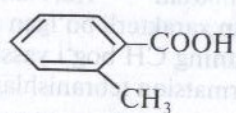
Sulfonlarning SO_2 gruppasi uchun $1350-1300$ va $1160-1120\text{ sm}^{-1}$ dagi ikki yuqori yutilish sohalari xos, sulfoxloridlar va sulfoamidlarda tegishli sohalar $1375-1300$ va $1190-1120\text{ sm}^{-1}$ da joylashgan. Ko'rilayotgan spektrda yutilish sohalari SO gruppasiga tegishli soha yo'q, demak, bu gruppasi mavjud emas. Spektrda mavjud bo'lgan 1299 va 1150 sm^{-1} dagi kuchli sohalarni SO_2 gruppasiga qo'shish mumkin, biroq IQ-spektrga asosanib tadqiq qilinayotgan birikmani sulfon, sulfoxlorid yoki sulfoamid deb bo'lmaydi.

Shunday qilib, IQ-spektri va brutto-formulasi bo'yicha modda tarkibida NH_2 , SO_2 va benzol halqasi borligini aniqlash mumkin.

Birikma strukturasi:



11.



$3125-2600\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{OH}_2}$

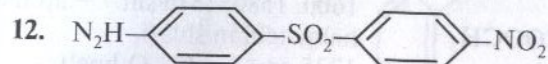
$1680\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$

$1600, 1500\text{ sm}^{-1} -$ aromatik halqa tebranishlari

$1307, 1263\text{ sm}^{-1} - \text{C-O bog'ining mavjudligi bilan bog'liq tebranishlar}$

$920\text{ sm}^{-1} - \text{OH ning deformatsion tebranishlari}$

$735\text{ sm}^{-1} -$ ortoalmashinish uchun xos bo'lgan aromatik halqaning CH yassimas deformatsion tebranishlari



$3448, 3344\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{NH}_2}$

$1630\text{ sm}^{-1} - \delta_{\text{NH}_2}$

$1600, 1500\text{ sm}^{-1} -$ benzol halqaning tebranishlari

$1522\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{asNO}_2}$

$1350\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{sNO}_2}$

$1300\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{asSO}_2}$

$1148\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{sSO}_2}$

Past chastotali chegaralaridagi sohalar halqaning CH bog'i deformatsion tebranishlariga, nitro- va amino-gruppalar tebranishlariga taalluqlidir.

13. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

$3000-2500\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$

$1700\text{ sm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$

$1466\text{ sm}^{-1} - \delta_{\text{CH}}$

$1300\text{ sm}^{-1} - \text{COON gruppasi}$

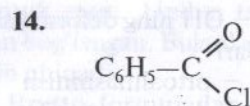
ishtirokidagi murakkab tebranish

$940\text{ sm}^{-1} - \text{OH gruppasi}$

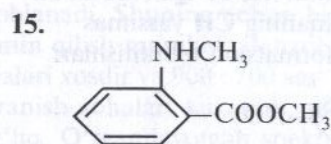
deformatsion tebranishlari

$722\text{ sm}^{-1} - -(\text{CH}_2)_{14}-$ tebranishi

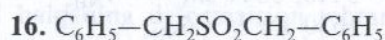
Uzun alkil zanjirli qattiq moddalarning spektrlari uchun kam intensivli chiziqlar $1350-1180\text{ sm}^{-1}$ sohada xosdir. Chiziqlar soni zanjir uzunligi bilan quyidagicha bog'langan: CH_2 gruppasi soni chiziqlar (CH_2 gruppasi juft sonining 2 ga ko'paytirilganiga) soniga teng. CH_2 gruppasi toq soni miqdori chiziqlar sonini 2 ga ko'paytirib, 1 ni ayirilganiga teng. Tekshirilayotgan birikma spektrida bu sohada 7 ta chiziq kuzatiladi. Ulardan ikkitasi yelka ko'rinishida 1300 sm^{-1} dagi COOH gruppaning jadal yutilish chizig'ida namoyon bo'ladi. Bu berkilishdan qochish uchun kislotalarning bariyli tuzlari spektrlarini olish maqsadga muvofiq. Eritmalarda spektrning bunday ko'rinishi saqlanmaydi. Bu soha *trans*-konformatsiyali metilen gruppasi tebranishini ifodalaydi, u faqat kristall holatda barqarordir.



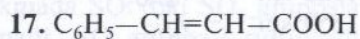
3050 cm^{-1} — ν_{CHarom}
 1780 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$ xlorangidridniki
 1600, 1585, 1449 cm^{-1} — aromatik
 halqa tebranishi



3340 cm^{-1} — ν_{CH}
 2940 cm^{-1} — ν_{CH_3}
 1600, 1580, 1515 cm^{-1} — aromatik
 halqa tebranishlari
 1235 cm^{-1} — C—O bog'i
 ishtirokidagi tebranish

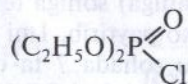


3030 cm^{-1} — ν_{CH}
 1610, 1495 cm^{-1} — aromatik halqa
 tebranishlari
 1300, 1125, 1111 cm^{-1} — ν_{SO_2}



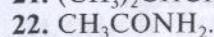
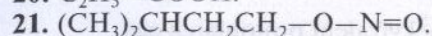
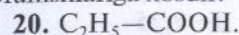
3000–2500 cm^{-1} — ν_{OH}
 1680 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1620 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=C}}$
 1580, 1500, 1450 cm^{-1} — aromatik
 halqa tebranishlari
 980 cm^{-1} — trans HC=CH
 deformatsion tebranishi
 935 cm^{-1} — OH deformatsion
 tebranishi
 765, 708 cm^{-1} — benzol halqaning
 CH yassimas deformatsion
 tebranishi

18. Spekrtning tavsifiy sohalari qara birikma elementar strukturasini aniqlashga ikki strukturadan biri tanlanadi. Ko'rilayotgan birikma P=S (800–650 cm^{-1}) va P=O (1300–1250 cm^{-1}) gruppalarini tavsifiy yutilish sohalari namoyon bo'ldi. Spekrtdagi 1280 cm^{-1} soha va 800–600 cm^{-1} yutilish sohasining yo'qligi quyidagi strukturani tasdiqlaydi:

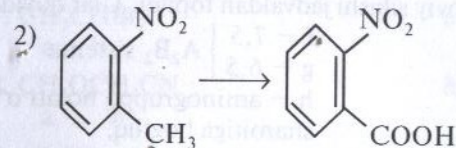
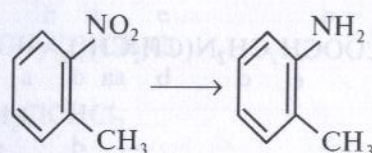


19. C=O va COOH, siklik C=C va C=O gruppalar saqlagan laktonlar xarakterli yutilishga ega. Spekrtda 3260 cm^{-1} (ν_{OH}), 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ keton) va 900 cm^{-1} (δ_{OH} kislotasi) sohalarning borligi levulin kislotasi — $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COON}$ ning ochiq shaklini tasdiqlaydi, 2970, 2930, 2870

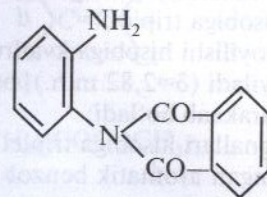
va 2850 cm^{-1} dagi yutilish sohalari metil va metilen gruppalarining valent tebranishlariga xosdir.



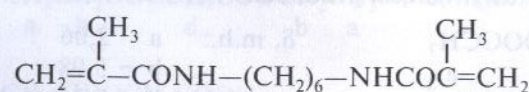
23. 1)



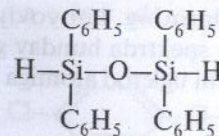
24.



25.

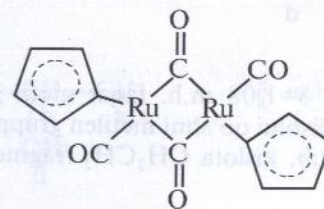


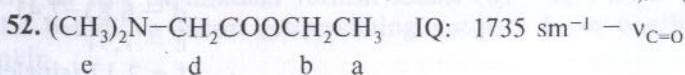
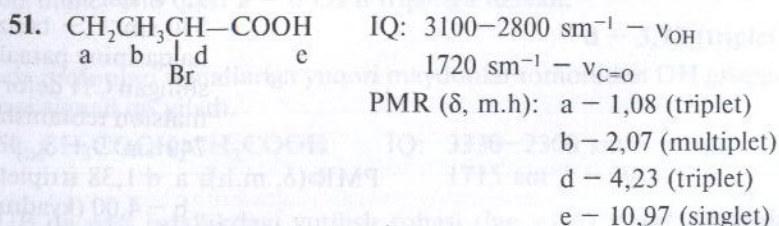
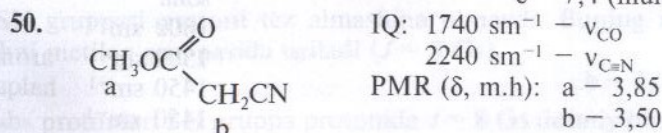
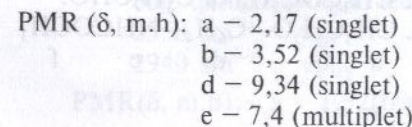
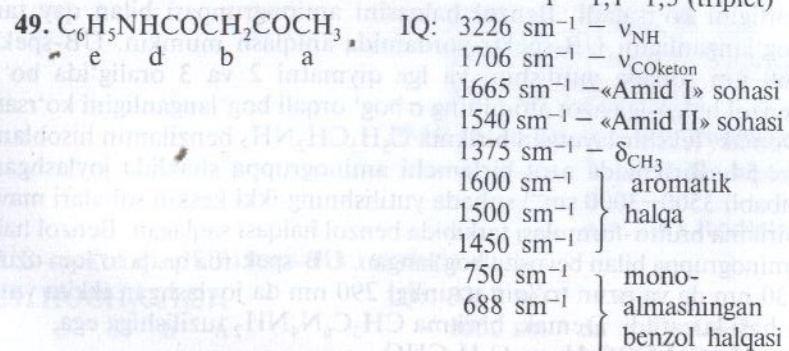
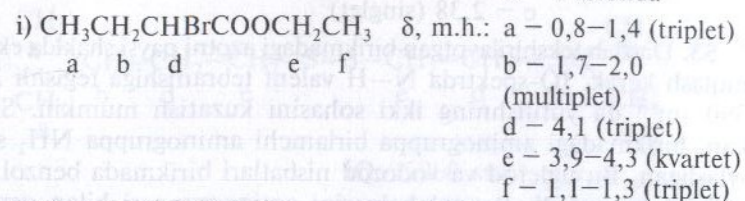
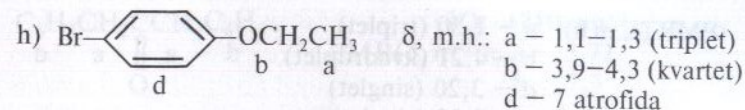
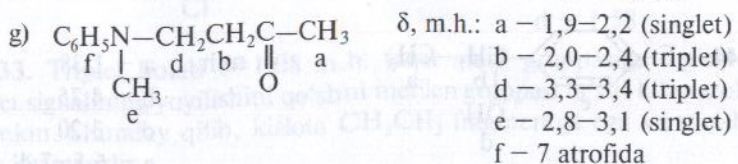
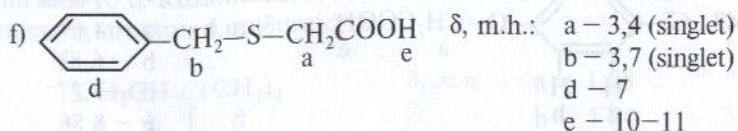
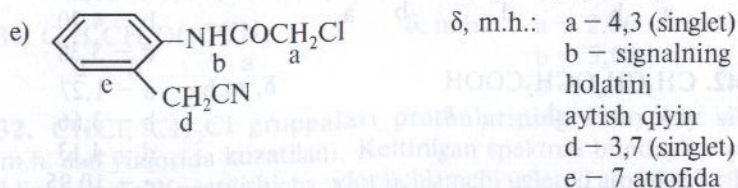
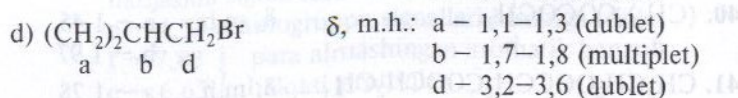
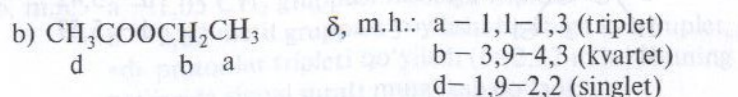
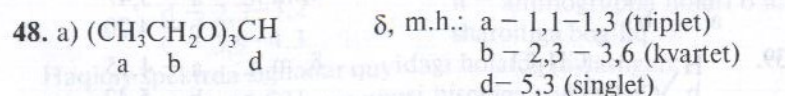
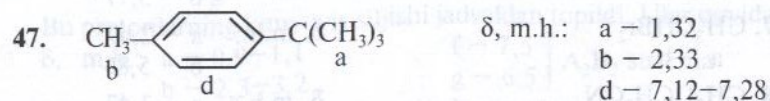
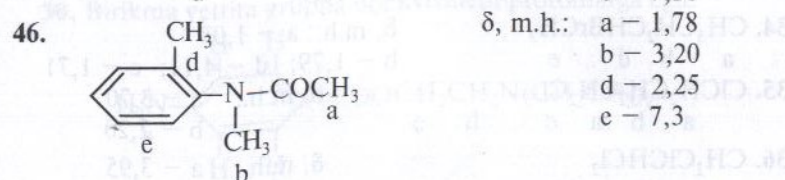
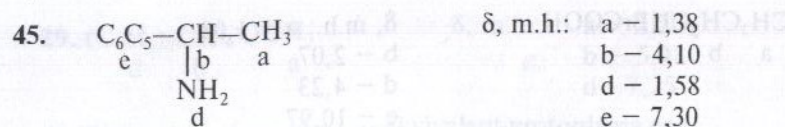
26.



27. I — bir halqadagi o'rinbosarlar; II — turli halqalardagi o'rinbosarlar

28.





PMR (δ , m.h): a — 1,30 (triplet)
 b — 4,21 (kvadruplet)
 d — 3,20 (singlet)
 e — 2,38 (singlet)

53. Dastlab tekshirilayotgan birikmadagi azotni qaysi shaklda ekanligini aniqlash kerak. IQ-spektrda N—H valent tebranishiga tegishli 3480 va 3390 sm^{-1} da yutilishning ikki sohasini kuzatish mumkin. Shunday ekan, birikmadagi aminogruppa birlamchi aminogruppa NH_2 shaklida joylashgan. Bu uglerod va vodorod nisbatlari birikmada benzol halqasi borligini ko'rsatadi. Benzol halqasini aminogruppasi bilan qay tarzda bog'langanligini UB-spektr yordamida aniqlash mumkin. UB-spektrda 260 nm sohada yutilishini va lge qiymatni 2 va 3 oralig'ida bo'lishi benzol halqasiga azot atomining σ bog' orqali bog'langanligini ko'rsatadi. Demak, tekshirilayotgan birikma $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ benzilamin hisoblanadi.

54. Birikmada azot birlamchi aminogruppa shaklida joylashganligi sababli 3500—3000 sm^{-1} sohada yutilishning ikki keskin sohalari mavjud. Birikma brutto-formulasi tarkibida benzol halqasi saqlagan. Benzol halqasi aminogruppa bilan bevosita bog'langan. UB-spektrda qisqa to'lqin uzunligi 230 nm da va uzun to'lqin uzunligi 290 nm da joylashgan ikkita yutilish sohasi kuzatildi. Demak, birikma $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ tuzilishiga ega.

55. $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ va $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.

56. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$

IQ: 3280 sm^{-1} — ν_{NH}
 2940 sm^{-1} — ν_{CH}
 1639 sm^{-1} — Amid I soha
 1600 sm^{-1}
 1500 sm^{-1} — aromatik
 1450 sm^{-1} — halqa
 1450 sm^{-1}
 1370 sm^{-1}
 830 sm^{-1} — benzol halqasining paraalma-shingan CH deformatsion tebranishlari
 740 sm^{-1} — δ_{NH}

PMR (δ , m.h): a — 1,38 (triplet)
 b — 4,00 (kvadruplet)
 d — 6,83—7,41
 e — 7,91
 f — 2,12 (singlet)

57. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 IQ: 1710 sm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 PMR (δ , m.h): a — 3,72
 b — 7,3

58. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

IQ: 2960 sm^{-1} — ν_{CH} alif
 2240 sm^{-1} — δ_{CH_2} va δ_{CH_3}
 1381 sm^{-1} } ν_{CH_3} — bo'g'ning
 1364 sm^{-1} } yoyilishi
 PMR (δ , m.h): a — 0,9 (dublet)
 b } 1,55 (multiplet)
 d }
 e — 2,65 (triplet)

UB-spektri disulfidli tuzilishini tasdiqlaydi.

59. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

IQ: 3367 sm^{-1} — ν_{OH}
 1050 sm^{-1} da — C—O—H
 bog' qatnashayotgan tebranish
 2558 sm^{-1} — ν_{SH}
 2940 sm^{-1} — ν_{CH_2}

PMR (δ , m.h): a — 1,52 (triplet)

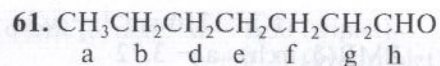
SH gruppasi protoni tez almashina olmaydi. Buning natijasida, u qo'shni metilen gruppasida uziladi ($J = 8$ Gs).

«b» protonlari SH gruppasi protonida $J = 8$ Gs doimiy bilan uziladi va har bir dublet cho'qqisi $J = 6$ Gs li tripletga uziladi.

«d» protonlari signallariga yuqori maydonlar tomonidan OH gruppasi protoni signali qo'yiladi.

60. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 IQ: 3330—2300 sm^{-1} — ν_{OH}
 1715 sm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$

UB da past jadallikdagi yutilish sohasi ($l_{\text{ge}} = 1,5$) $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishidan dalolat beradi va keton gruppasining yutilishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.



IQ: $1730\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O ald}}$
 $2730\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CH ald}}$
 $2960\text{ cm}^{-1} \left. \begin{array}{l} \nu_{\text{CH}_3} \text{ va} \\ \nu_{\text{CH}_2} \end{array} \right\}$

UB da past jadallikdagi yutilish sohasi ($\lg \epsilon = 23,2$) $n \rightarrow \pi^*$ o'tishidan dalolat beradi va aldegid gruppasining yutilishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

PMR (δ , m.h): a – 0,89 (triplet)
 b – 1,1–2,0
 d – 1,1–2,0
 e – 1,1–2,0
 f – 1,1–2,0

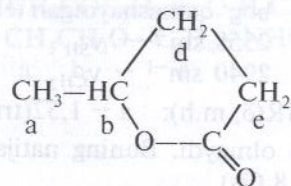
«b», «d», «e», «f» protonlarning spin-spin o'zaro ta'sirlashuvining bir xil konstantalari spektrning murakkab tuzilishini hosil qiladi.

g – 2,42 (multiplet)

CH_2 grupp protonlari qo'shni metilen gruppasi va aldegid protonda parchalanadi.

h – 9,75 (triplet)

62.



IQ: $1780\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$
 $1170\text{ cm}^{-1} - \text{C-O-C}$
 gruppasi ishtirokidagi
 tebranishlar

UB bog'langan sistemaning mavjud emasligini ko'rsatadi.

PMR (δ , m.h): a – 1,35 (dublet)

b – 4,58 (multiplet)

d – 1,7 – 2,4 (multiplet)

e – 1,7 – 2,4 (multiplet)

63. IQ-spektri yutilish sohasi $750\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ da C-Cl ning tebranishiga tegishli bo'lishi mumkin. Spektrlarning qolgan qismi CH alifatik bog'ning valent hamda deformatsion tebranishiga to'g'ri keladi.

UB da alifatik birikmalarning poligalogenidlari 250 nm gacha bo'lgan kichik jadalli yutilish sohasiga ega.

PMR da dublet va kvintetning sezilarli buzilishi ($\delta_2 - \delta_1$)/J nisbatning kichik qiymati bilan tushuntiriladi.

64. Aromatik sistemalarning mavjudligi IQ-spektrda C—H valent tebranishlari sohasidagi yutilishi, 1667 va 1429 cm^{-1} dagi aromatik halqaning sekletli tebranishi uchun javob beruvchi yutilish va 1000 va 715 cm^{-1} dagi jadal yutilish sohalari bilan aniqlanadi. 750 cm^{-1} dagi yutilish C—Cl bog' ishtirok etadigan tebranishlar bilan ta'minlanadi. 3413 cm^{-1} dagi yutilishi $\nu_{\text{N-N}}$ bilan bog'liq.

UB da yuqori jadalli yutilish sohalari kondensirlangan aromatik birikmalardan darak beradi.

PMR da iminogruppa protonlari $\delta = 7,4$ m. h da namoyon bo'ladi. $6,4\text{--}7,1$ dagi murakkab multiplet benzol va pirrol halqasi protonlariga to'g'ri keladi. Keltirilgan spektrlarga asosanib Cl holatini aniqlab bo'lmaydi.

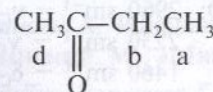
65. IQ-spektrda 1669 cm^{-1} da jadal yutilish sohasi va 3448 va 3077 cm^{-1} da kuchli yutilish sohasining mavjudligi amid gruppalanishdan dalolat beradi. «Amid II» sohasining yo'qligi ikkilamchi amiddan (yoki laktamdan) dalolat beradi.

$800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ dagi uzun to'lqinli keng soha N—N gruppasining borligidan dalolat beradi. (NH ning yassi bo'lmagan deformatsion tebranishlari).

N—H gruppasining mavjudligi PMR-spektrda ham tasdiqlanadi — $\delta = 8,2$ m.h. dagi tiniq bo'lmagan signal.

PMR-spektrda $\delta = 3,2$ m.h. dagi signal azor atomidagi CH_2 gruppasi protonlariga tegishli, $\delta = 2,3$ m.h. da esa C=O dagi CH_2 gruppasiga, $\delta = 1,7$ m.h. dagi signal qolgan metilen gruppalariga tegishli.

66.



IQ: $2940\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$
 $1708\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$
 $1460\text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{CH}}$
 $1380\text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{CH}}$

PMR (δ , m.h): a – 1,05 (triplet)

b – 2,47 (kvadruplet)

d – 2,13 (singlet)

67. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

a b d

IQ: $2941\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$
 $2240\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CN}}$
 $1440\text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{CH}_2}$

PMR (δ , m.h): a – 3,53 (triplet)

b – 2,23

d – 2,58

68. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

a b d

IQ: $3280\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$
 $2940\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$

69. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

a b d e

IQ: 3330 cm^{-1} — ν_{OH}

2940 cm^{-1} — ν_{CH}

1460 cm^{-1} — δ_{CH}

1380 cm^{-1} — δ_{CH}

PMR (δ , m.h): a — 0,92 (triplet)

b — 1,57 (multiplet)

d — 3,58 (triplet)

e — 2,28

70. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$

a b d

IQ: 2980 cm^{-1} — ν_{CH}

1563 cm^{-1} — ν_{NO_2}

1385 cm^{-1} — ν_{NO_2}

1470 cm^{-1} — δ_{CH}

1440 cm^{-1} — δ_{CH_3}

PMR (δ , m.h): a — 1,03 (triplet)

b — 2,07 (multiplet)

d — 4,38 (triplet)

UF nitrogruppasi $n \rightarrow \pi^*$ o'tish sohasi

71. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$

a b

IQ: 2960 cm^{-1} — ν_{CH}

2230 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

1460 cm^{-1} — δ_{CH}

1390 cm^{-1} — $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$

1370 cm^{-1} — $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$

PMR (δ , m.h): a — 1,33 (doublet)

b — 2,72 (multiplet)

72. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

a b d

IQ: 2870 cm^{-1} — ν_{CH}

2220 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

1465 cm^{-1} — δ_{CH}

1420 cm^{-1} — δ_{CH}

1380 cm^{-1} — δ_{CH_3}

PMR (δ , m.h): a — 3,40 (singlet)

b — 3,62 (triplet)

d — 2,62 (triplet)

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Т. 2. М., «Высшая школа», 1989.
2. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. 5-е изд. М., «Химия», 1974.
3. S.I. Iskandarov, A.A. Abdusamatov, R.A. Shoymardonov. Organik ximiya. T., «O'qituvchi», 1979.
4. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМК-спектрокопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971.
5. М. Mirkomilova. Analitik kimyo. T., «O'zbekiston», 1996.
6. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М., «Химия», 1977.
7. Sh.N. Nazarov, Z.A. Aminov. Analitik ximiya. T., «O'qituvchi», 1984.
8. Терентьев Л.И. Масс-спектрокопия в органической химии. М., «Наука», 1984.
9. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М., «Высшая школа», 1983.
10. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2. Пер. с англ. /Под ред. О.А. Реутова. М., «Мир», 1981.
11. Бабушкин А.А. и др. Методы спектрального анализа. М., Изд-во МГУ, 1962.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. М., «Высшая школа», 1990.
13. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965.
14. Бранд Дж., Эггинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., «Мир», 1967.
15. Ионин Б.И., Еришов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., «Химия», 1967.
16. О. Fayzullayev. Analitik kimyo. T., «Yangi asr avlodi», 2006.
17. Кустанович И.М. Спектральный анализ. М., «Мир», 1984.

MUNDARIJA

So'zboshi	3
-----------------	---

I BOB. NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINING FIZIK-KIMYOVIIY TAHLILI

1.1-§. Neft va gaz mahsulotlarining tuzilishini tadqiq qilishda fizik-kimyoviy tahlil usullaridan foydalanish	6
1.2-§. Yorug'likning yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini ifodalash usullari	9

II BOB. OPTIK TAHLIL USULLARI

2.1-§. Optik va fotokalorimetrik tahlil usullari. Beger-Lambert-Ber qonuni	14
--	----

III BOB. SPEKTROSKOPIK TAHLIL USULLARI

3.1-§. Ultrabinafsha spektroskopiya (UB). Neft mahsulotlaridan olingan ko'p atomli molekulalar spektrlari	22
3.2-§. Infraqizil (IQ)-spektroskopiya tahlil usuli	30
3.3-§. Infraqizil spektroskopiya usulida neft va gazdan olinadigan organik moddalarning tuzilishini o'rganish	36
3.4-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) usulining nazariy asoslari ...	39
3.5-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida signallarning o'rni va kimyoviy siljish	45
3.6-§. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyasida (YMR) signallar soni	52
3.7-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektroskopiyasida signallar intensivligi	54
3.8-§. Yadro magnit rezonansi (YMR) spektroskopiyasida signallarning ajralib ketishi	56

IV BOB. SPEKTROMETRIK TAHLIL USULI

4.1-§. Mass-spektrometriya tahlil usuli	64
4.2-§. Mass-spektrometriyada ion va fotonlarning paydo bo'lish jarayoni. Parchalanish turlari va ularga ta'sir qiluvchi omillar	73
4.3-§. Mass-spektrometriyaning amalda qo'llanilishi	76

V BOB. XROMATOGRAFIK TAHLIL USULLARI

5.1-§. Xromatografik tahlil usulining nazariy asoslari	88
5.2-§. Xromatografiyada adsorbentlar va ularni qo'llash usullari	94
5.3-§. Xromatografiyada ishlatiladigan kolonka va detektorlar	98
5.4-§. Xromatografiyada sifat tahlili	103
5.5-§. Xromatografiyada miqdor jihatdan tahlil qilish	105
5.6-§. Suyuqlik-adsorbsion xromatografik tahlil usuli	109
5.7-§. Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli (YQX)	113
5.8-§. Suyuqlik-suyuqlikda taqsimlanish xromatografiya usuli	119
5.9-§. Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi	121
5.10-§. Gaz xromatografiyasi tahlil usuli. Amalda ishlatilishi va afzalliklari	125
5.11-§. Gel xromatografiyasi	129
5.12-§. Ion almashish xromatografiyasi	131

Neft va gaz mahsulotlaridan olingan organik birikmalarning fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar yechish	140
--	-----

Gruppa chastotalarining tavsifi jamlangan jadval	174
--	-----

Turli gruppa atomlarining yutilish chastotalarining tavsifi	198
---	-----

Neft va gaz mahsulotlari fizik-kimyoviy tahliliga doir masalalar javoblari	214
--	-----

Foydalanilgan adabiyotlar	229
---------------------------------	-----

35.514
N-50

Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili: darslik /
S.F. Fozilov va boshq.; O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta
maxsus ta'lim vazirligi. — T.: «ILM ZIYO», 2010. — 232 b.

I. Fozilov, S.F.

BBK35.514ya7

Sadriiddin Fayzullayevich FOZILOV,
Boboxon Araluovich MAVLONOV,
Bosid Nabiyeovich HAMIDOV,
Saidjon Abdusalimovich G'AYBULLAYEV,
Qayum Karimovich JUMAYEV

NEFT VA GAZ MAHSULOTLARINING FIZIK-KIMYOVIIY TAHLILI

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim
vazirligi darslik sifatida tavsiya etgan*

Toshkent — «ILM ZIYO» — 2010

Muharrir *B. Akbarov*

Rassom *Sh. Odilov*

Tex. muharrir *T. Greshnikova*

Musahhih *M. Ibrohimova*

2010-yil 2-avgustda chop etishga ruxsat berildi. Bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$.
«Tayms» harfida terilib, ofset usulida chop etildi. Bosma tabog'i 14,5.
Nashr tabog'i 13,5. 500 nusxa. Buyurtma № 8–10.

«ILM ZIYO» nashriyot uyi, 100129, Toshkent,
Navoiy ko'chasi, 30-uy. Shartnoma № 9–10.

«PAPER MAX» bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent, Chilonzor tum., Oltinko'l 1-tor ko'chasi, 2.