

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

Бухоро муҳандислик-технология институти

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО МУХАНДИСЛИК ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Кўлёзма ҳуқуқида

УДК 665.5

РИЗОҚУЛОВ МИРЗОҲИД НАБИЖОН ўғли

**« НЕФТ ВА ТАБИЙ ГАЗЛАР ТАРКИБИДАГИ ОЛТИНГУГУРТЛИ
БИРИКМАЛАРНИ ОПТИК-СПЕКТРАЛ УСУЛДА ТАДҚИҚ ҚИЛИШ »**

Мутахассислик: 5А 321401- “Кимёвий ва нефтгазкимёвий технологиялар”

Магистр академик даражасини олиш учун

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар: т.ф.н. Б.Ж. Сафаров

Бухоро-2018

Аннотация

Ушбу магистрлик диссертация ишида Республикамизнинг маҳаллий конларидан олинган нефтлар таркибидаги олтингугуртли бирикмаларнинг микдорий улушини, кимёвий тузилишини физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганиб, нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни таҳлил қилишнинг замонавий усуллари сифатида оптик спектроскопик усулларни қўллаш ёрдамида таҳлил қилиш тавсия этилди.

Аннотация

Данная магистерской диссертации рекомендовано проанализировать **доля соединений серы** с использованием оптико-спектроскопических методов в качестве современных методов анализа серы а также с использованием физико-химических методов анализа, содержания серы нефтях из местных месторождений Республики.

Annotation

This master's thesis is recommended to analyze the share of sulfur compounds using optical spectroscopic methods as modern methods of sulfur analysis and also using physical-chemical methods of analysis, sulfur content of oils from local deposits of the Republic.

Мундарижа

| | |
|--|-----------|
| Кириш..... | 4 |
| I-Боб. Адабиётлар шарҳи. Нефт таркибидаги олтингугурли бирикмаларни аниқлашнинг оптик спектроскопик усуллари асослари | |
| 1.1. Нефт таркибидаги олтингугуртни аниқлаш усули..... | 9 |
| 1.2. Оптик тадқиқот усуллари..... | 15 |
| 1.3. Инфрақизил (ИК)-спектроскопия таҳлил усул..... | 27 |
| 1.4. Инфрақизил спектроскопия усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш..... | 31 |
| 1.5. Молекуланинг кимёвий тузилишини ўрганиш..... | 33 |
| II-Боб. Тадқиқот қисми. | |
| 2.1. Олтингугурли бирикмаларнинг спектрал таҳлили..... | 47 |
| 2.2. Нефт хомашёсини тадқиқот қилишда инфрақизил нурлар спектроскопиясини қўллаш..... | 48 |
| 2.3. Ультрабинафша флуоресцентциали спектроскопия усулида олтингугуртни миқдорини автоматик усулда аниқлаш..... | 50 |
| 2.3. Олтингугурт миқдорини ультрабинафша флуоресцентциали спектрлар ёрдамида аниқлаш..... | 60 |
| III-Боб. Олинган тадқиқотларни таҳлил қилиш. | |
| 3.1. Тадқиқот натижаларни умумлаштириш қисми. Рентгено-флуоресцент таҳлил усули ва унинг аналитик имкониятлар тавсилоти..... | 62 |
| 3.2. Нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртни Sifa 60 қурилмасида аниқлаш..... | 67 |
| Хулоса..... | 71 |
| Фойдаланилган адабиётлар рўйхати..... | 72 |

КИРИШ

Бугунги кунда Ўзбекистон нефть-газ саноати нафақат ер ости бойликларини қазиб олиш, балки хомашёни қайта ишлаш ва маҳсулот ишлаб чиқарувчи мажмуалар тизимига айланди. Бу тармоқ юксак ривожланган саноат ички ва ташқи бозорларда талаб юқори бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва сотиш бўйича қатор йирик корхоналарни бирлаштирди.

Ҳозирги босқичда тармоқнинг асосий иқтисодий йўналишларидан бири углеводород хомашёсини чуқур қайта ишлаш ва ундан қўшимча қийматга эга маҳсулотлар ишлаб чиқариш, хорижий инвестицияларни жалб этиш ҳамда экспорт географиясини кенгайтириш ҳисобланади. Бу борадаги лойиҳаларни амалга ошириш учун мамлакатимизга нефть ва газни қазиб чиқаришда етакчи қатор йирик чет эл компаниялари жалб этилмоқда.

Давлатимиз раҳбари Ҳаракатлар стратегиясига мувофиқ амалга оширилаётган ишлар саноатнинг етакчи йўналишларини изчил ривожлантиришга хизмат қилаётганини таъкидлади. Шунингдек, 2016 йил 28 сентябрдаги «2016 – 2020 йилларда углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизида экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори асосида бу борадаги ишлар изчил ривожлантирилади.

Ўзбекистон узоқ муддатли лойиҳаларни амалга ошириш имконини берадиган муҳим углеводородли салоҳиятга эга. Ҳисоб-китобларга кўра, Марказий Осиёдаги барча минерал захираларнинг учдан бир қисми Ўзбекистонда жойлашган. Мамлакатимиз газни қазиб чиқариш бўйича дунёнинг илғор йигирматалигига киради.

«Ўзбекнефтгаз» МХКнинг халқаро ҳамкорлиги

Мустақиллик йилларида Ўзбекистон энг устувор йўналишлар сифатида иқтисодиётни диверсификация қилиш ва модернизациялаш, импорт ўрнини босувчи товарлар ва юқори технологик, рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш ва кенгайтиришга асосий эътибор қаратмоқда.

Кейинги йилларда нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш жараёнида кўп миқдорда органик моддалар: этилен, пропелин, бутелин, аминелин ва шу кабилар ҳосил бўлади. Улардан сентетик материаллар – пластмаса, каучук, спирт, альдегид, кислота ва ювувчи моддалар олинади. Олинган мураккаб органик бирор моддаларнинг тузилишини аниқлашда кимёвий усуллар билан бир қаторда таҳлилнинг физик-кимёвий усулларида кенг фойдаланилмоқда. Физик-кимёвий усуллар кимёвий усулларга қараганда бир қанча афзалликларга эга:

- Биринчидан физик-кимёвий усуллар қўлланилганда таҳлилни жуда қисқа вақтда ва кам миқдор моддалар билан бажариш мумкин.

- Иккинчидан, физик-кимёвий усуллар ёрдамида кимёвий усул билан эришиб бўлмайдиган натижалар олиш мумкин.

Физик-кимёвий усулнинг бу афзаликлари кимёвий усулни бутунлай инкор этади, деб тушуниш нотўғри, албатта. Аксинча, физик-кимёвий усуллардан биргаликда фойдаланилганда самарали натижа олиш мумкин.

Таҳлилнинг физик-кимёвий усуллари моддаларнинг кимёвий реакциялари жараёнида физикавий хоссаларини ўрганишга асосланган. Физик-кимёвий таҳлил усулларида бир неча хили мавжуддир. Улардан ҳозирги вақтда саноат айниқса нефт ва газ саноатида нефт ва газ маҳсулотларининг хоссаларини ўрганишда улардан олинган органик моддаларни шунингдек илмий текшириш лабораториялари ишларида кенг фойдаланилади. Уларнинг орасида тажрибада катта аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилардир:

- 1) спектрал ва бошқа оптик усуллар;
- 2) электрокимёвий усуллар;
- 3) хроматографик-таҳлил усуллари;

Юқорида кўрсатилган учта гуруҳ орасида таҳлил усуллари сонининг кўплиги жиҳатидан ва тажрибада энг муҳим аҳамиятга эга бўлгани бу спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳидир. Спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳи қуйидаги таҳлил усуллари ўз ичига олади:

- атом-эмиссион спектрлар;
- атом-абсорбцион спектрлар;
- инфрақизил спектрлар;
- алангавий спектрометрия;
- люминесценция ва бошқа усуллар. Бу усуллар модданинг электромагнит

нурлар билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган ҳар хил эффектларини ўлчашга асосланган.

Электрокимёвий таҳлил усуллари гуруҳи электр ўтказувчанликни, потенциалларни ва бошқа хоссаларни ўлчашга асосланган бўлиб, потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия ва бошқа усуллардан иборат.

Нефть ва газ маҳсулотлари таркибидаги органик моддаларни таҳлил қилиш мақсадларда физик ва физик-кимёвий хоссаларидан фойдаланиш физик-кимёвий таҳлил усулларига асосланган. Физик-кимёвий таҳлил усуллари яқин юқори сезгирлиги, натижаларнинг тез олиниши, уларнинг универсаллиги, бу усулларни автоматлаштириш мумкинлиги ва кўпгина бошқа афзалликлари, уларни халқ хўжалигида, фан ва техниканинг турли соҳаларида қўллаш имконини беради. Маҳсулот сифатини ошириш ва меҳнат унумдорлигини ошириш каби муҳим масалаларни ҳал қилишда ҳам ғоят муҳим аҳамиятга эга. Шунингдек, бу физик-кимёвий усуллар кимё фанининг янги соҳаси-космик таҳлилий кимёнинг асосини ташкил этади.

Нефть ва газ маҳсулотларини таҳлил қилишда ҳозирги вақтда физик-кимёвий таҳлил усуллардан оптик усулларида Фотокolorиметрик, Ультрабинафша (УБ), Инфрақизил (ИК), спектроскопия, ядро магнит резонанси (ЯМР) электронпарамагнит резонанси (ЭПР), масс-спектрометрия, рентгеноструктура, шунингдек хроматография усуллари кенг қўлланилади.

Маъзунинг долзарблиги: Ривожланаётган саноатнинг асосий хусусиятлари ундаги нафақат замонавий технологияни балки, нефть хом ашёси ва унинг маҳсулотларини таркибий тузилиши физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш долзарб муаммоларидан бири бўлиб турибди. Маълумки, нефть таркибидаги

олтингугуртли бирикмалар нефт маҳсулотларнинг сифтига ёмон таъсир қилишини ҳаммамиз яхши биламиз. Шунга мувофиқ равишда нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни миқдорини тузилишини замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилиш ушбу магистирлик ишининг бош мақсади қилиб қўйилган. Бунда оптик спектроскопик усуллардан инфрақизил нурлар спектроскопияси (ИК), ультрабинафша нурлар спектроскопияси (УБ), рентген нурларининг таъсири, яъни рентгеноспектоскопик таҳлил, ҳамда ядро магнит резонанси (ЯМР), кўш магнит резонанси (ПМР)лардан кенг кўламда фойдаланиб нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни ҳам миқдорий ҳам сифатий таҳлил қилиш молзарб муаммосифатида қараб чиқилади.

Ишнинг мақсади: Республикамиз маҳаллий конларидан чиқадиган нефтлар таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни тузилишини оптик спектроскопик (ИҚС, УБС, РС, ЯМР, ПМР) усулларда таҳлил қилиш магистрлик диссертациясининг мақсади бўлиб ҳисобланади.

Илмий янгилиги: Маълумки, республикамиздаги геология қидирув бошқармаси томонидан ҳозирги кунда бир нечта янги нефт конлари топилди, бунга биргина мисол Хитой нефт қидирув компанияси томонидан Наманган вилоятидаги Мингбулоқ конидир. Бу конлардаги нефт хом ашёсини таркибини ўрганмай туриб уни қайта ишлаб бўлмайди. Чунки, унинг таркибидаги барча компонентларни миқдорий улушларини дастлаб мукамал ўрганишни тақозо этади. Аксарият, нефт таркибидаги кўшимча олтингугуртли бирикмаларни миқдорий улушини аниқлаш асосида ундан қандай сифатли маҳсулотлар олиш мумкинлиги тўғрисида фикр ва мулоҳазалар юритила бошланади. Ҳар қандай ҳолатда ҳам нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни йўқотиш бош масала бўлиб ҳисобланади. Айнан шу олтингугуртли бирикмаларни тузилишини ва миқдорини аниқлаш учун оптик спектроскопик таҳлил қилиш ушбу мавзунини илмий янгилиги ҳисобланади.

Амалий жиҳатдан баҳолаш: Нефт хом ашёси таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни аналитик кимёвий усуллар ёрдамида ҳам аниқласа бўлади, бироқ, бу усул билан аниқлашнинг хатолги физикавий усулларга нисбатан анчагина паст бўлгани учун бу магистрлик диссертациясида асосан аниқлиги юқори даражада бўлгани учун амалий жиҳатдан оптик спектроскопик усуллардан фойдаланиш анча юқорироқ самара беришини айтиш жоиз.

Чоп қилинган илмий ишлар рўйхати:

1. Сафаров Б.Ж., Саломов Б.Х., Хожиев А.Х., Ризокулов М.Н. Анализ тяжелых фракций нефти методом эмиссионной спектроскопии. “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнал. 2017 №2.С.79-84
2. Сафаров Б.Ж., Ризокулов М.Н. Нефт ва нефт фракцияларидаги n-парафинларни аниқлашнинг рентгенофазавий усули. “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнал. 2017 №1.С.86-90
3. Сафаров Б. Ж.1, Элов И. И.2, Рузикулов Ф. К. Физические свойства кислых компонентов природных газов месторождения Республики Узбекистан. Наука и образование сегодня журнал. № 2 (3), 2016.

Ишнинг ҳажми. Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, шу жумладан матн 81 саҳифадан, 29 та чизмадан ва 11 та жадвалдан ташкил топган.

I-Боб. Адабиётлар шарҳи. Нефт таркибидаги олтингугурли бирикмаларни аниқлашнинг оптик спектроскопик усуллари асослари

1.1. Нефт таркибидаги олтингугуртни аниқлаш усули

Умумий ҳолда тан олинганки, нефтда ва унинг маҳсулотларини қайта ишлашда эксплуатацион ва экологик ҳамда зарарлилик кўрсаткичлари асосан унинг таркибидаги олтингугурт миқдори билан аниқланади [1,2]. Олтингугурли бирикмалар бензинни оксидланиш стабиллигини ёмонлаштириб, смола ҳосил қилдирса, крекинг маҳсулотларида ҳам смола ҳосил қилиши билан бирга металллар коррозиясини келтириб чиқаради. Энг кўп даражада коррозияни келтириб чиқарувчи моддалардан бу асосан водород сулфиди, меркаптанлар ва элементар олтингугуртдир. Энг ачинарлиси шундаки, нефтдан олинган барча ёқилғилар ёнган вақтида ҳамма олтингугуртли бирикмалар SO_2 га айланишини эътироф этиш мумкин.

Нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмалар миқдори кенг диапазонда бўлиб, ўндан бир улушдан то 8-14% гача бўлиши мумкин. Умумий олтингугурт тушунчаси бир неча олтингугурли бирикмаларни ўз ичига олиб, олтингугурт элементи 0,1% гача, водород сулфиди 0,02 % гача бўлса дисульфидлар, тиоллар ва тиофенлар ҳам мавжуд бўлади. Қоидага мувофиқ ҳолда нефтнинг енгил фракцияларида асосан меркаптаннинг 70%и мужасаммлашган бўлади. Нефтнинг ўртача дистиллятли фракцияларида қарийиб тенг қисмидаги олтингугуртли бирикмалар тиоэфирлардан диалкилсульфидлар (бензинда керосинда) тиофен ҳосилалари (керосинлар, дизель ёқилғиси, мойлар) ташкил топган бўлади. Нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларнинг умумий миқдори: дизель ёқилғисиди 0,5%, авиацион безин таркибида эса 0,05% гача бўлиши мумкин.

Европада ишлаб чиқариладиган дизель ёқилғисини таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни миқдори 0,001% дан ошмаслиги, бензин учун эса до 0,005–0,001% гача бўлиши қаттиқ назорат остига олинган [3]. Кўп ҳолларда алоҳида кимёвий олтингугуртнинг формаси: бензиндаги ва дизель ёқилғисиди тиоллар 0,01%, гача ва реактив ёқилғиларда эса 0,005% бўлиши

нормаллаштирилган бўлса олтингугурт элементи эса 0,0015% гача, водород сульфидининг миқдори автомобиль ёқилғиларда 0,0003% гача бўлиши рухсат этилган миқдор бўлиб ҳисобланади. Олтингугурт миқдори бўйича жудям қаттиқ талаб каталитик усулда олинадиган юқори октанли бензинга кўйилган бўлиб, олтингугуртнинг миқдори 0,0001%дан юқори бўлмаслиги кераклигини таъкидлаб ўтиш мумкин [4].

Нефть ва унинг маҳсулотлари таркибида учрайдиган турли хил тузилишдаги ёки айтайлик формадаги олтингугуртли бирикмаларнинг зарурий нормаллаштирилган меърий ҳужжатлари жорий қилинганлиги бир канча адабиётларда айтиб ўтилган [5, 6]. Бутун дунёда нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларнинг миқдорига жудда қаттиқ талаб кўйилиши боис бу борада Россия Федерацияси ва бошқа МХДларида ҳам Европа стандартларига мос равишда ёқилғиларни ишлаб чиқариш жорий қилинган [7]. Нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни сифатий ва миқдорий аниқлашнинг систематик усуллари [8, 9] адабиётларда келтирилган. Ҳозирги вақтда эса нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни жумладан: тиоллар ва водород сульфидини миқдорини “Докторлик намунаси” асосида ($6 \cdot 10^{-4}$ %) гача аниқликда аниқлаш ва натрий плюмбит усули ҳам кенг меқиёсда жорий қилинмоқда [10, 11].

Водород сульфидини $1 \cdot 10^{-5}$ % да мис пластинкаси ёрдамида селектив аниқлаш усули ҳам ижобий натижалар бериши учун ундан унумли фойдаланилмоқда [12, 13]. Олтингугурт элементини ва унинг баъзи бир бошқа формада кўринишидаги ҳосилаларини оксидланишидан кейин ёки қайта тикланганидан сўнг миқдорий аниқлаш учун гравиметрик усулдан кенг фойдаланилса [14, 16] визуал титрометрик усулда эса [17, 19] потенциометрик усулда эса [22, 23, 24] кулонометрик усулда эса [25 26] усуллари ёрдамида аниқланиши адабиётларда қайд қилинган.

Ҳозирги вақтда умумий олтингугурт миқдорини аниқлаш учун рентген –флюорисцент таҳлил усули (РФА) [27, 28] ва атом спектрал таҳлил усуллари

кенг кўламда қўлланиладиган бўлди. Қайта тикланган пиролиз ва лентада калориметрлаш усули жудям истиқболли усуллардан бўлиб, бу усул ёрдамида $1-10^{-5}$ % гача (0,1 ppm) олтингугурт миқдорини аниқлаш мумкин. Бу усуллар Россия ва Украинада кенг тус олди.

Нефт маҳсулотлар таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни аниқлашнинг жудям сезгир усулларида бири $1-10^{-6}$ % гача аниқликда аниқлайдиган усул бу оксидланиш пиролизини ультрабинафша флюорценциясини детектирлаш усулидир [30, 32]. Бу усул ISO 20846 стандарти бўйича таклиф этилган бўлиб, (ASTMдан ташқари) аниқлаш учун қуйидаги қурилмаларда:

-TS3000 (Thermo Electron, Голландия), (ANTEK 9000S (Antek, АҚШ), Multi 3100S (Миллаб) туридаги анализаторлари орқали амалга оширилиши мумкин [33, 35].

Бундан ташқари нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт миқдорини аниқлашнинг яна бир самарали усулларида бири энергодисперсион рентгено-флюоресцент таҳлил қилиш (Energy-Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF) усулидир. Бу усул олтингугуртни паст вольтли рентген трубкаси ёрдамида характеристик рентген нурланиши ҳосил қилишга асослангандир. МДХ давлатларида Lab-X3500 (Oxford, Англия), SLFA-20 (Horiba, Япония), RX-360S (Tanaka Япония), Asoma-200T Spectro Xepos (Spectro, Германия), Mini Mate (Philips, Голландия), TX 2000 (Ital Structures, Италия) АСЭ-1 ("Экрос", "Буревестник", Россия), Спектроскан Макс F1E (Спектрон, Россия) русумли оптик қурилмалар кенг кўламда ишлатилиб келинмоқда. Юқорида қайд қилинган ҳамма қурилмаларда аниқланиши керак бўлган олтингугурт миқдори 0,002–5,0% масс., аниқликда ўлчаниб бунда нисбий хатолик 10%ни ташкил этиши мумкинлигини таъкидлаб ўтиш мумкин.

Юқори даражада универсал ва жуда сезгир ҳамда ишонарли бўлган тўлқин узунлиги бўйича дисперсияга эга рентгенофлюоресцент таҳлил (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF) ҳам қўлланилади. Бу

усулда олтингугуртли бирикмаларни аниқланиш чегараси $(2-3) \cdot 10^{-4}\%$ га етиб, ўлчашнинг нисбий хатоси 2-4 ppm, 2-4%ни ташкил этади. Бу ерда шу нарсани таъкидлаш керакки, тўлқинли дисперсион анализаторларни (РФА) тан нархи жуда қиммат бўлиб, уларни ўзини ҳам эксплуатация қилиш анча мураккаб ва жиддий масаладир.

Нефт ва нефт маҳсулотларидаги олтингугуртли бирикмаларни микромиқдорини замонавий ҳолати ва уни аниқлаш учун қўлланиладиган аппаратлар билан тўминлаш [37, 38] ишларда кенг ёритиб берилган.

Нефт ва унинг маҳсулотлари таркибидаги умумий олтингугуртнинг миқдорини аниқлашнинг истиқболли усулларида бири бири деб АЭС ИСП [39, 41] усулини эътироф этиш мумкин. Бу усул шартсиз равишда юқори даражадаги самара лигига қуйидагиларни санаб ўтиш мумкин.

- аниқлашнинг юқори даражада тез амалга оширилиши яъни 1-минутдан кам вақт сарфланиши;
- жуда кам миқдорда бўлса ҳам аниқлаш мумкинлиги;
- таҳлилни жуда тез вақт ичида амалга ошириш мумкинлиги;
- жуда кам миқдорда ҳам бўлса аниқланиш мумкинлиги;
- аналитик берилаётган сигнални концентрацияга нисбатан кенг диапазонда тўғри чизиқли боғлиқлиги;
- микро ва макроконцентрациялардан олинган натижаларни яхши таҳлил қила олиши;
- бир вақтнинг ўзида 80 га яқин элементларни аниқлаш имконияти мавжудлиги билан устивор бўлиб ҳисобланади.

Жадвал-1.1

Нефт маҳсулотларидаги олтингугуртни аниқлаш усулларининг баъзи бир таққослаш характеристикалари

| Параметрлари | Таҳлил усули | | | |
|--------------|--------------|------------------------|--------------------|--|
| | | АЭС-ИСП ASTM D 5185 | РФА ASTM D 4294 | Лампада ёқиш усули ГОСТ 19121-73 |

| | | | | |
|---|--------------|-------------|--------------|-------------------|
| | | | | ГОСТ 19121-73 |
| Таҳлил қилинувчи нефт маҳсулотлари | Суюқ, газ | Қаттиқ суюқ | Суюқ (тиник) | Суюқ (хиралашган) |
| Концентрацияни аниқланиш интервали-% | 0,09 | 0,015 | >0,01 | >0,1 |
| Аниқлаш чэгарасининг эҳтимолий миқдори % | 0,000001 | 0,0001 | 0,001 | 0,1 |
| Лабораторияда эришилган аниқлаш чэгараси % | 0,0001 | 0,001 | 0,001 | 0,01 |
| Қурилмани ишга тайёрламасдан ниқлаш тезлиги | 2-10 минут | 2-5 минут | 1-4 соат | 1-соат |
| Аниқлаш усулларини таққослашдаги қийматлар | 0,0005-0,005 | 0,005-0,15 | 0,002 | 0.05-0,45 |

1-жадвалда нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугурли бирикмаларни аниқлашнинг лампали ва тезлаштирилган АЭС, ИСП, РФА усулларини метрологик тавсифлари келтирилган.

Нефт маҳсулотларини таҳлил қилиш чоғида органик эритувчилар ишлатилиб, уларнинг қўлланиш доираси керосин, толуол, ксилол, метилизобутилкетонлар ва пиридин билан чэгараланган бўлади [42, 43]. Бундан ташқари АЭС ва ИСПларни аналитик сигналлари нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртли бирикмаларнинг кимёвий тузилиш формасига боғлиқ бўлади. Аниқ ва тўғри натижаларни олиш учун бир катор эффектларни элеминирлашни тақазо қилишини ҳисобга олиш керак бўлади,

яъни олтингугур “хотира”си олтингугурт миқдорини аниқлашни боғлиқликлари, енгил учувчилар (олинган натижаларни аниқлигини пасайтирувчилари в.х.з.). АЭС ва ИСПлар ва кўпгина бошқа усуллар меъёрий хужжатлар сифатида қабул қилинган бўлиб, унинг ёрдамида умумий олтингугурт миқдорини аниқлаш мумкиндир. Шунинг учун олтингугуртни кимёвий тузилиш формасини аниқлаш қизиқиш туғдирмоқда.

Масс-спектрометриясида манфий ионларни резонанс электронлар орқали ушлаб қолиниши режимида S-тиофен оксидларини ва полисульфидларни қайд қилиш ва аниқлаш усули жорий қилинган. Спектрофотометрик усул ёрдамида олтингугурт миқдори (3мг/л) бўлганда ҳам аниқлаш мумкинлигини алоҳида айтиб ўтиш мумкин.

Нефтни комплекс ишлашнинг муҳим вазифаларидан бири унинг гетероатомларини малакали мутахассис сифатида ажратиб олиш ҳамда уни қайта ишлашдан иборат. Олтингугуртли бирикмалар (ОБ) деярли ҳамма нефтларда ва унинг маҳсулотларида учрайди. Нефт таркибида олтингугуртни учраши унинг қайта ишлаш босқичларини мураккаблаштириб тайёр маҳсулотларни сифатини ёмонлаштириб, қурилма ва жиҳоз металлларининг каррозиясини келтириб чиқарса, олтингугурт сақлаган ёқилғи ёнганида эса олтингугурт оксид газлари сифатида ажралиб, атмосферани заҳарлайди. Бу кўрсатилган сабабларларга асосан нефтни қайта ишлаш жараёнларида олтингугурга нисбатан қатъий талаб қўйилади. Нефтни қайта ишлаш бўйича мавжуд технологик методлар олтингугуртли бирикмаларни парчалаб уларни ёқилғилар таркибидан йўқотишга қаратилган.

Нефтни қайта ишлаш заводларида нефтни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш гидротозалаш қурилмаларида амалга оширилиб, унинг натижасида водород сулфиди ҳосил бўлади. Бу ўз навбатида табиий олтингугурт олтингугурни ишлатишни имкониятини чеклаб қўймоқда. Бундан ташқари олтингугурт элементида ташқари нефт таркибидаги олтингугуртли бирикмаларни концентрат ҳолида олиб уни қишлоқ

хўжалигининг турли соҳаларида ишлатиш жорий қилинмоқда. Шунга мувофиқ равишда олтингугурли ва кам олтингугурли нефтларидан олинадиган нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртнинг бирикмаларини мақсадга мувофиқ ҳолда қўллаш талаб этилади. Қайнаш ҳарорати 200-350 °С бўлган кам ва юқори олтингугурт сулфиди мос равишда 2.88% ва 1.46 % бўлган олтингугурли нефтлардан олтингугурт бирикмаларни хлоридли кобальт комплекси, никель, рух, темир ва алюминий комплекслари сифатида ажратиш олиш мумкин. Хроматографик усулда нефт хомашёси ва маҳсулотларидаги эрувчи ва эримовчи олтингугуртли бирикмаларнинг комплекс ҳосил бўлишининг кўрсатиш ўтилди [44, 45]. Шу билан бирга дастлабки хомашёнинг максимал тозалаш даражасига эришилиб (85%) гача тозаланиб, сульфид характериға эға бўлганлари безол фракциясига тўпланса, тиофен характериғи эға бўлганлари эса спирт хромоформ фракцияларига тўпланади. Маҳаллий нефтларни таркибидаги олтингугурли бирикмаларни ажратиш эса қалай тетрахлоридида хромотографик усулда ажратиш қараб чиқилди [46].

1.2. Оптик тадқиқот усуллари

Анализнинг оптик усуллари моддаларнинг оптик диапазондаги электр магнит тўлқинлари билан ўзаро таъсир эффектларини ўлчашга асосланган.

Оптик диапазон деганда одатда электромагнит тўлқинларининг тўлқин узунликлари λ 100дан 100000 н.м. гача бўлган соҳалари тушунилади. Кўпинча тўлқин узунлиғи λ ўрниға унинг частотаси ν дан фойдаланилади, у $\nu = c/\lambda$ Гц га тенг. Бу ерда c - ёруғлик тезлиғи. Тўлқин частотаси $\nu = 1/\lambda$ см⁻¹ бўлганида оптик диапазон-тўлқин частоталари 10³ дан 10²см⁻¹ гача бўлган тўлқинлар соҳасидир. Оптик диапазон ультрабинафша (УБ)-100-380 н.м. кўзга кўринувчи -380-760нм ва инфрақизил (ИК)760-100 нм соҳаларға бўлинади. Электромагнит тўлқинларнинг моддаға таъсири турлича бўлиши мумкин.

Нур квантлари ютилганда заррачанинг ички энергияси кўпаяди; бу энергия заррачанинг айланиш энергияси, атомларнинг тебраниш энергиялари ва электронлар харакатининг энергияларидан ташкил топади:

$$E = E_{\text{ай}} + E_{\text{тебр}} + E_{\text{эл}}$$

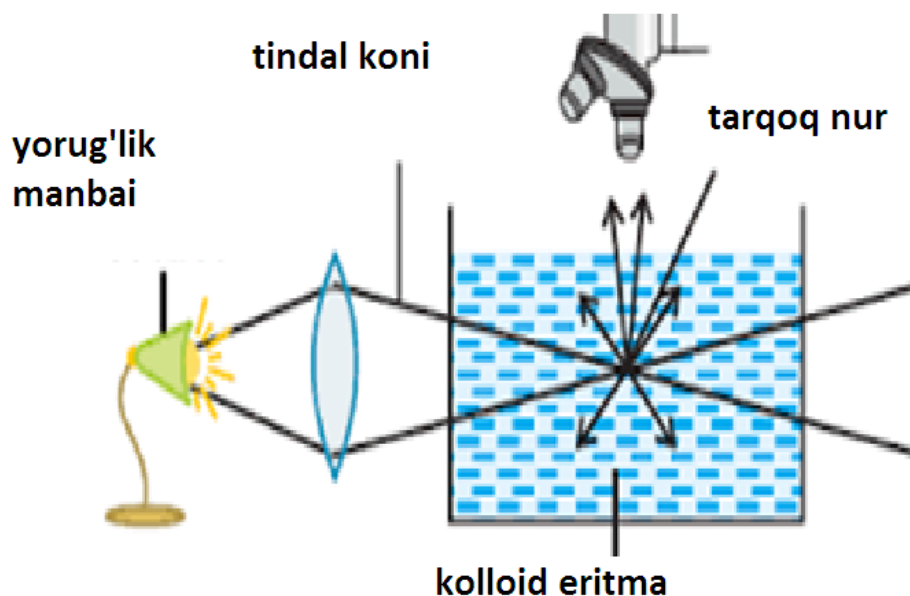
бунда айланиш энергияси; $E_{\text{тебр}}$ - тебраниш энергияси ; $E_{\text{эл}}$ - электрон энергияси.

Демак, текширилаётган модда томонидан электромагнит нурини ютилишига асосланган анализ усулларига оптик абсорбцион усуллар дейилади. Текширилаётган модда билан электромагнит нурини ўзаро таъсири натижаларидан фойдаланиши усулига қараб фотометрик анализ усулини қуйидаги турлари мавжуд:

- 1) спектрофотометрик анализ-180-1200 нм диапазондаги тўлқин узунликда нур ютилишини ўлчашга асосланган.
- 2) нефелометрик ва турбидиметрик анализлар-суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан ютилувчи ва ёйилувчи нур интенсивлигини ўлчашга асосланган.
- 3) люминесцент анализ-моддаларни бирламчи (дастлабки) электромагнит нурларни ютиши натижасида юзага келадиган иккиламчи (такрорий) электромагнит нурларни ўлчашга асосланган.
- 4) поляриметрик анализ-нур синдириш коэффициентини аниқлашга асосланган.
- 5) рефрактометрик анализ-нур синдириш коэффициентини аниқлашга асосланган.

Анализни бажаришда қўлланиладиган асбобларни турига қараб фотометрик анализни 3 хил мавжуд: колориметрик, фотоэлектр колориметрик ва спектрофотометрик усуллар. Колориметрик анализ усули текширилаётган рангли эритма билан стандарт эритма рангининг интенсивлигини визуал (кўз билан тахминий) таққослашга асосланган. Қўлланиладиган асбобнинг номини колориметр дейилади. Фотоколориметрик усул эса текширилайдиган рангли эритма билан стандарт

эритмадан ўтаётган нур оқимининг ютилишини фотоэлектр колориметр асбоби ёрдамида аниқлашга асосланган. Спектрофотометрик анализ усули рангли ёки рангсиз моддалар томонидан ютилаётган монохроматик нур оимини спектрофотометр асбоблари ёрдамида ўлчашга асосланган. Фотометрик анализ усулларида, аввал текширилаётган моддани кимёвий реакциялар ёрдамида электромагнит нурини ютадиган бирикмага айлантирилади, сўнгра унинг оптик зичлиги ўлчанади. Бу катталикнинг мохиятини билиш учун қуйидаги мисолни кўриб чиқамиз: бунинг учун текшириладиган рангли эритмани қалинлиги 1 бўлган кюветага соламиз ва эритмадан ўтаётган J_0 монохроматик нур кучини ўзгаришни кузатамиз. Унда ўтаётган нур оқимининг шиша ҳаво ва шиша-эритма чегарасидан қайтиши, эритмадаги муаллақ зарралар томонидан ёғилиши, эритмага ютилиши натижасида унинг интенсивлиги 1 қийматгача камаяди (1- расм).



Расм-1.1. Нур оқимининг эритмадан ўтиши

Шундай қилиб нур оқими эритмадан ўтганда ўз интенсивлигининг (кучининг) маълум бир қисмини йўқотади.

I_0 ва I нур оқимлари ўртасида боғланишини Бутер-Ламберт қонуни

орқали ифодалаш тенгламаси: $I = I_0 C \cdot e^{-al}$

бу ерда: e - натурал логарифм асоси; a -ютилиш коэффициентини;

L -ютилиш қаватининг қалинлиги.

Эритмадан ўтаётган нур оқимининг камайишини ўтказувчанлик дейилади, T билан ифодаланади унинг йиғини 0 дан 1 гача ўзгариши мумкин. Агарда ютилиш қатламининг қалинлиги 1 см бўлса T ни ўтказувчанлик коэффициентини дейилади.

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

T -нинг тесқари ишора билан олинган логарифминини оптик зичлик дейилади ва D билан белгиланади:

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

Нур ютиллаётган эритма ва унинг оптик зичлиги ўртасидаги боғланиши Бер қонуни ифодаланади, унга асосан бир хил қалинлик қатламидаги эритма-нинг оптик зичлиги эриган модда концентрасиясига тўғри пропорционалдир:

$$-lg \frac{I_0}{I} = K_1 C$$

бу ерда: K_1 -пропорционаллик коэффициентини; C -эриган модда концентрасияси;

Демак, рангли эритмадан ўтаётган монохроматик нур оқимининг интенсивлиги эритмага тушаётган нур оқимининг интенсивлигига (кучига), рангли модда концентрасиясига ва эритма қатламининг қалинлигига боғлиқ экан. Буни Бутер Ламберт Берларнинг умумий қонуни орқали қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин:

$$J = J_0 \cdot 10^{-K_{\text{СИ}}} \quad (5)$$

бу ерда: K - нур ютилиш коэффициенти, u эриган модда табиатига, температурага, эритувчига, нур тўлқин узунлигига боғлиқ. Бутер-Ламберт-Бер қонуни нур ютилишининг асосий қонунидир.

Агарда $C=1$ мол/л, $L=1$ см бўлса, унда K нур ютилиш моляр коэффициентидейлади ва ϵ билан белгиланади. Унда (5) тенгламанинг кўриниши

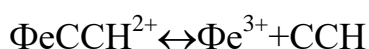
$$J = J_0 \cdot 10^{\epsilon L C} \quad (6)$$

Нур ютилишининг асосий қонунига риоя қилинганда эритманинг оптик зичлиги нур ютилиш моляр коэффициентига, нур ютаётган модда концентрасиясига ва нур ўтаётган эритма қаватининг қалинлигига тўғри пропорционал бўлади:

$$D = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (7), \text{ бу ерда } \epsilon = A/L \cdot C \quad (7)$$

Оптик зичликни эритмада эриган модда концентрасиясига боғлилигини график орқали ифодалаш мумкин $D = f(C)$. Унда абсцисса ўқига концентрация, ордината ўқига оптик зичлик қийматлари асосида график чизилади, у тўғри чизиқни ифодалайди.

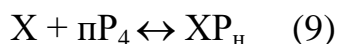
Фотометрик усул ёрдамида анализ қилиш учун аввал текширилаётган модда кимёвий реакция натижасида электромагнит нурни ютувчи рангли комплекс бирикмага айлантирилди. Масалан уч валентли темир миқдорини анилаш учун темир уч тузларига калий роданид ёки салисил кислота таъсир эттирилади. Унда қизил FeSCN^{2+} тиосионат комплекс ёки $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)^+$ салисил кислота комплекс ҳосил бўлади. Темир тиониот комплекси беқарордир, унинг $K=2 \cdot 10^2$ бўлиб, суюлтирилганда сезиларли даражада диссоцияланади [50].



Шунинг учун реакция муҳитга калий роданиддан ортиқча миқдорда кўшиш керак. Лекин темир S -нинг салисил кислота билан олинган

комплекси барқарор бўлиб, унинг барқарорлик константаси $K=2,5 \cdot 10^{16}$ тенг. Суюлтирилганда ҳам унинг диссоциаланиш даражаси жуда кам бўлади.

Текшириладиган модда ионларини реагент билан ўзаро реакцияга киришиб рангли комплекс ҳосил қилиниши умумий тенглама орқали ифодалаш мумкин:



бу ерда: X- текшириладиган модда ионлари; P-реагент, XP_n -рангли комплекс бирикма. Комплексни мустаҳкамлигини ифодаловчи барқарорлик коэффициентини аниқлаш мумкин:

$$\beta_n = \frac{[XP_n]}{[X][P]^n}$$

бу ерда: β_n = барқарорлик коэффициенти.

Комплекс бирикма қанча барқарор бўлса, XP_n нинг шунча кўп рангли заррачалари ҳосил бўлади ва комплекснинг барқарорлик коэффициенти қиймати ҳам катта бўлади. Агар суюлтириш натижасида эритма рангининг интенсивлиги камайса бу рангли комплекснинг барқарорлигини кўрсатади. Комплексининг барқарорлигини ошириш учун реагентдан ортиқча миқдорда қўшиш керак. (9) тенгламадан.

$$[XP_n] = \beta_n [X] [P]^n$$

Демак, P-реагентнинг концентрацияси анча катта бўлса ҳосил бўладиган XP_n рангли комплекс бирикмага аниқланадиган X иондан шунча кўп миқдорда бўлади.

Фотометрияда рангли бирикмалар олиш учун ўлланадиган кимёвий реакциялар қуйидаги талабларга жавоб бериш керак:

1. Реакция натижасида рангли бирикмалар ҳосил бўлиши керак. Бунда комплекс ҳосил қилиш реакциялардан фойдаланилади.
2. Ҳосил бўлган комплекс бирикманинг таркиби вақт давомида ўзгармас бўлиши керак.
3. Комплекс бирикманинг ранги жуда интенсив (тўқ) бўлиш керак, иш бораётганда унинг рангли ўзгармаслиги керак.
4. Фотометрик реакциялар керакли йўналишда тўлиқ бориш керак.
5. Эритма ранги температура ўзгариши билан ўзгармаслиги керак.

Ультрабинавша (УБ) соҳа кўринувчан нурлардан бошланиб, қисқа тўлқин узунлигидаги рентген нурлари (50 нм) соҳасигача давом этади. Органик моддалар УБ ва кўринувчан нурларни ўтиши натижасида электр ионлар (валент боғини ҳосил қилишда иштирок этувчи электр ионлар) бириктирувчи орбитадан бўшашган орбиталарга ўтади. Молекуланинг ушбу ҳолати кўзгалган ҳолат дейилади. Электр ионлар ядрога тортилиб турганлиги сабабли, уларни ғалаёнлаштириш учун кўпроқ миқдорда энергия талаб қилинади. УБ нурларни ҳосил қилувчи электромагнит нурларнинг тўлқин узунлиги 120-180 нм. ташкил этади. Органик бирикмалар УБ соҳада нурларни ютиш қобилиятидан кам бўлган соҳа (узоқ ёки вакуум УБ соҳа дейилади) ва яқин УБ соҳа 200 нм дан юқори бўлган соҳа. Узоқ УБ соҳадаги моддаларнинг ютилишини ўрганиш мураккаб ускуналарни талаб қилади. Аввало, бу соҳада ҳаво таркибидаги кислород ва азот УБ нурларни ютилиши адабиётларда таъкидлаб [51,53] ўтилган. Шунинг учун, ушбу соҳада ишлайдиган асбоблар вакуум қурилмага эга бўлиши керак. Бу хилдаги асбоблар мураккаблиги туфайли лаборатория машғулотларида кам ишлатилади. Яқин УБ соҳа ўлчаш учун анча қулайликларига эга бўлган, амалда кўп тарқалган усуллардан ҳисобланади. Бу соҳада кварс шаффофлик хусусиятига эга бўлганлиги учун ундан призмалар ва ўлчаш идишларини тайёрланади. Текшириш учун керак бўладиган модда мидори 0,1 мг ни ташкил этади. Шу афзалликлари туфайли УБ -спектроскопия кимёвий

моддаларнинг тузилишини ўрганишда ишлатиладиган физикавий тадқиқот усуллариининг энг кўп тарқалган турини ташкил этади.

Молекула таркибидаги УБ соҳадаги электромагнит нурларни танлаб ютадиган гуруҳларга хромофорлар дейилади. Хромофорларга таркибида ўш боғ ёки гетероатом тутган моддалар мисол бўлади. Хромофор гуруҳлар органик модда таркибида ҳар хил ҳолатда жойлашиш мумкин, лекин хромофорнинг УБ соҳада ютиши оддий молекулада ёки тузилиши жихатдан мураккаб бўлган молекулаларда ҳам амалда бир-бирига яқин бўлган тўлқин узунликларида электромагнит нурларини ютади. Хромофор гуруҳларининг ҳар хил кимёвий таъсирлашувига қараб УБ соҳада ҳосил қиладиган ютиш максимумлари ўзгариши мумкин. Ютиш максимумининг тўлқин узунлиги узун соҳага силжиши бетекрор силжиш дейлади, қисқа соҳага силжиши эса гипсохром силжиш деб аталади. Айрим хромофорларнинг УБ соҳада ютилиши 3-жадвалда келтирилган [53].

Жадвал-1.2

Алоҳида жойлашган айрим хромофорларнинг УБ соҳада ютилиши

| Хромофор гуруҳ | Макс нм | Макс. | Ўтишлар | моддалар |
|------------------------------------|------------|-------|---------|---------------------------------------|
| Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | 165 | 15000 | П- П | Газ |
| Газ | 173 | 6000 | н - п* | Карбоксил CH_3COOH |
| Н-гексан | 190 | 1900 | н - п* | АзOMETин Н/ацетоксим/ |
| Гептан | 290 | 16 | н- п* | Азо -= /азометин/ |
| сув | 190 | 8000 | н- п* | Нитрат - CO_2 |

| | | | | |
|------------------|-------|--------|-------|--|
| | | | | /этилнитрат/ |
| Диоксан | 347 | 45 | н- π* | Нитрит - С О /амилнитрат/ |
| Диоксан | 270 | 12 | н- π* | Сульфоксид (циклогексил метилсульфок сид) |
| Спирт | 271 | 19 | н-π* | Сульфон (диметилсул ьфон) |
| Петролей эфир | 218x5 | 1120 | н- π* | Ацетилен НС = СН |
| Эфир | 346x5 | /кенг/ | н- π* | Карбонил (СН ₂) ₂ С = С |
| Спирт | 210 | 1800 | | |
| | 180 | - | - | СН ₃ СН = О |

УБ соҳада (200-800 нм) текширилаётган модда тузилиши ютилиш максимумига эга бўлмаса, модда таркибида диен, полиен системаларининг, ароматик ва карбонил гуруҳ йўқлигидан далолат беради.

Диен системалари. Туташган диенлар учун π-π* ўтишга хос бўлган ютиш 215-270 нм содир бўлади. Спектр чизигининг ҳолати ва интенсивлиги диеннинг тузилишигагина боғлиқ бўлади. Диеннинг УБ соҳада ютиши конформациясига боғлиқ бўлади. Транс конформацияли диеннинг ютиши конформациясига боғлиқ бўлади. Транс конформацияли диеннинг ютиш максимуми сис-диендан пастроқ соҳада мавжуд бўлади (3-жадвал).

Молекулада кўшбоғларнинг жойлашишига қараб изомер бирикмаларни бир-биридан фарқ қилиш мумкин.

Диен бирикмаларнинг УБ соҳада ютишга молекуладаги алкил радикалининг миқдори, кўшни циклик гурухларнинг сони таъсир қилади.

Ушбу таъсирларнинг қиймати Вудворд формулалари билан аниқланади:

$$J_{\text{макс}} = 217 \div 5 \times A \div 30 B \div 5 C$$

Формуладаги 217- бутадиенинг ютилиш максимуми;

A - алкил гурухларнинг сони;

B - туташган кўшбоғлари миқдори;

C-экзоциклик боғларнинг сони.

Вудворд формуласи Вудворд қоидаси асосида ишлатилади: кўш боғдан алоҳида жойлашган алкил гурухи модданинг УБ соҳадаги ютишига таъсир қилмайди; диен системасига бир ёки тўрт ҳолатда жойлашган алкил гурух батаҳром силжиш ҳосил қилади /7-10 нм гача/, икки ёки уч ҳолатдагиси эса 3-4 нм гача. Вудворд формуласи асосида диенлар учун ҳисоблаб топилган ютилиш максимуми амалда топилганидан -5 нм га фарқ қилади.

Жадвал-1.3

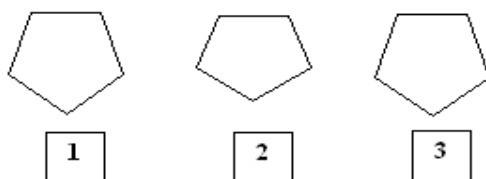
Органик моддаларнинг УБ спектри /200-800 нм/ маълумотлари

| Максимумлар сони | Максимумларнинг тавсифи | Молекула тузилиши тўғрисида хулоса |
|------------------|-------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 0 | | Молекула таркибида хромофор гурухлар йўқ /кўш боғлар, ароматик халқа тутган бирикмалар ва карбонил, нитро гурухлари, - |
| 1 | 200-225 нм | а,в-Тўйинмаган карбон |

| | | |
|---|---|--|
| | ($\epsilon = 10000-15000$) | кислоталари ва уларнинг ҳосилалари |
| | 215-235 нм | Циклик ва ациклик диен ва олтингугуруртли бирикмалар (қўш боғ мустаҳкамланган транс конфигурацияга эга) |
| | 240-270 нм ($\epsilon = 3000-8000$) | Цис конфегурацияли циклик диен |
| | 275-290 нм ($\epsilon = 15-25$) | Тўйинган альдегид ёки кетон |
| | 270-370 нм ($\epsilon = 50000-150000$) | Таркибида 3-6 туташган қўш боғ тутган полиен |
| | 400-470 нм ($\epsilon = 50000-180000$) | Таркибида 7-12 туташган қўш боғтутган полиен |
| 2 | 200-230 нм ($\epsilon = 7000-9000$) | Бензол ҳосилалари |
| | 200 нм ($\epsilon = 500$) | |
| | 276-280 ($\epsilon = 20$) | α , β -Тўйинмаган альдегид ёки кетон |
| | 320-340 нм ($\epsilon = 20-40$) | Нитробирикмалар |
| 3 | Уч максимумга эга бўлган системалар | Хромофорлар билан туташган ароматик ҳақла, Кўп халқали ароматик бирикмалар. |

Диен ва полиенларнинг УБ соҳада ютилиш максимумини ҳисоблаш
усули билан аниқлаш

| /транс/, L ₀ -217 нм /сис/, L ₀ -253 нм | | | | | |
|---|---------------|----------------|--|---------------|------------------|
| Ўрин алмашган гурухи | нм | | Ўрин алмашган гурух | нм | |
| | Гуруҳ охирида | | | Гуруҳ охирида | |
| | Жой- лашса | Жой- лашмас | | Жой- лашса | Жойлаш - маса |
| Br,SI | 10 | 5 | C – C боғи | | |
| C-CO-CH ₃ | 0 | 0 | Занжирни узайтиса | 30 | - |
| C-S | 25 | 5 | | | |
| C-S | 30 | - | Алкил радикали | 5 | - |
| H (H) ₂ | 60 | - | Охирги қўш боғда сис- алмашса экзоциклик боғ | 5 | 5 |



Масалан:

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 217 нм | 267 нм | 307 нм |
| $L_{\text{макс}}$ | $L_{\text{макс}}$ | $L_{\text{макс}}$ |
| /21000/ | /34600/ | /58000/ |

Ароматик бирикмалар. Юқорида кўрсатилган моддаларнинг УБ соҳадаги спектрларда ароматик бирикмаларнинг УБ спектри мураккаблиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Бензол УБ соҳада қуйидаги максимумларни ҳосил қилади ($I_{\text{макс}}$ 200нм, 8000 нм, 255 нм, 200нм):

Бир анча тўйинмаган халқа тутган ароматик системаларнинг УБ соҳадаги ютиш интенсивлиги юқори ва бензолга нисбатан уларда батаҳром силжиш намоён бўлади. Масалан, нафталин $I_{\text{макс}}$ 221 нм / ϵ 117000/, 275 нм / ϵ 1000/, 297 нм / ϵ 650/, антрацен $I_{\text{макс}}$ /этанол/ 251 нм / ϵ 200000/, 365 нм / ϵ 750/.

Тўйинмаган гетерохалали бирикмалар. Беш аъзоли ароматик гетерохалали бирикмалар УБ соҳада иккита максимумга эга. $\pi \div \pi^*$ ўтишга хос ютилиш беш аъзоли гетерохалали бирикмаларнинг спектрларида намоён бўлмайди, чунки гетероатомдаги жуфтлашмаган турларида намоён бўлмайди, чунки гетероатомдаги жуфтлашмаган электронлар тўйинмаган боғлар билан ўзаро таъсирда бўлади. Айрим гетерохалқали бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумлари қуйидаги қийматларда бўлади:

| | |
|---------|------------------------------------|
| | $I_{\text{макс}}$ /гексан/ |
| Тиофен | 235 / ϵ 4500/ |
| Пиррол | 210 / ϵ 5000/, 350/ 300/ |
| Пиридин | 195 / ϵ 7500/, 250/ 2000/ |

Келтирилган маълумотлар. Тўйинмаган гетерохалали бирикмаларнинг УБ соҳада ютиши бензол молекуласининг ютишига яқинлигидан далолат беради.

1.3. Инфрақизил (ИК)-спектроскопия таҳлил усули

Бу усул моддаларнинг кимёвий тузилишини ва таркибий қисмининг қандай функционал гуруҳлардан ташкил топганлигини аниқлашга ёрдам беради, бу усулда таҳлил учун жуда оз миқдорда модда сарфланиши ва таҳлилнинг тез бажарилиши, яққоллиги билан бошқа усуллардан афзал туради.

Ҳар қандай бирикманинг ўзига хос инфрақизил спектри бўлгани учун бу спектр шу бирикманинг паспорти ҳам дейилади.

Ҳар бир молекулада атомлар ўзаро кимёвий боғланган ва доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Масалан, модда x ва y атомлардан тузилган бўлса, уларнинг тебраниши пружинасимон қисқариш ёки чўзилиш йўналишида бўлади. Бу атомларнинг тебраниши математик жиҳатдан Гук қонунига асосан қуйидаги формула бўйича топилади:

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

v – тўлқин сон (яъни 1 см узунликка тўғри келадиган тўлқинлар сони);

C – ёруғлик тезлиги;

f – боғланишларнинг константаси (доимийси);

μ – келтирилган масса.

Келтирилган масса қуйидаги формула билан аниқланади:

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

m_x ва m_y - x ва y атомларнинг массаси.

Бунда $f = 4\pi^2 c^2 \mu v^2$; агар барча константаларнинг сон қийматларини қўйсак, $f = 0,06\mu v^2$ тенгламага эга бўламиз. Мисол тариқасида JCl бирикмаси учун f ни ҳисоблаб чиқайлик. Текшириш кўрсатишича JCl учун $v = 318 \text{ см}^{-1}$

μ ни $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ асосида топамиз:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \cong 30 \quad (15)$$

Сўнгра $f = 0,06\mu v^2$ асосида f ни ҳисоблаймиз:

$$f = 0,06 \cdot 30 \cdot 384^2 = 2,4 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

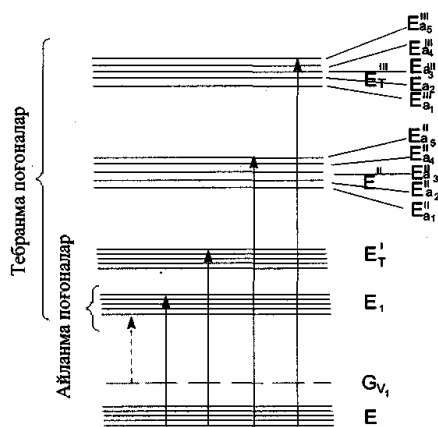
Энди СО учун f ни топайлик. СО учун $\nu = 2170,2 \text{ см}^{-1}$

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

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

Бинобарин, JCI боғланиши СО боғланишига қараганда тахминан ўттиз марта бўшдир.

Моддага электромагнит нур таъсир эттирилганда модда «уйғонган» ҳолатга ўтиши маълум (чунки, молекуланинг энергияси ортади) Одатда модда оптик спектр соҳасига мувофиқ, келадиган энергия ютса, унинг айланма, тебранма ва валент электронлари энергияси ортади. Айланма энергия молекуланинг айланма ҳаракатидан вужудга келади. Тебранма энергия молекуладаги атомларининг бир-бирига нисбатан тебранишидан ҳосил бўлади. Шунинг унутмаслик керакки, молекула ва ундаги атомларнинг айланма-тебранма ҳаракатлари одатдаги шароитда ҳам мавжуд бўлиб, бу айланма-тебранма ҳаракат одатий ҳолатдаги ҳаракат, унга мос келадиган энергия нормал айланма ва тебранма ҳаракат дейилади. Молекулага нур энергияси берилса, унинг айланма ва тебранма ҳаракати кўпаяди, мувофиқ, равишда энергияси ҳам ортади. Берилган энергияга ҳамда модда табиатига қараб айланма ва тебранма ҳаракат кучайиш камроқ ёки кўпроқ бўлиши мумкин. Бунда молекула одатдаги тебранма (ёки айланма) энергияси ҳолатдан «уйғонган» тебранма (ёки айланма) энергияси ҳолатга (ёки поғонага) ўтади. Молекулада айланма ва тебранма энергия поғоналари бир нечта деб қаралади. Бошқача айтганда, нур энергияси таъсирида молекула ўтиши мумкин бўлган айланма ва тебранма ҳолатлар анчагина (2-расм).



Расм-1.2. Молекуладаги энергиянинг айланма, тебранма ва электрон поғоналари.

Молекуланинг айланма энергиясини ошириш учун анча кичик энергия етарли (бу расмдан кўриниб турибди). Бу энергия оптик спектрнинг узок инфрақизил (яъни тўлқин узунлиги катта бўлган) нурлар соҳасига мувофик келади. Молекуланинг айланма спектрлари унча аҳамиятли эмас. Молекуланинг тебранма энергиясини ошириш мақсадида (уни энергияси кўпроқ бўлган тебранма поғонага ўтказиш учун) унга яқин инфрақизил соҳада ётувчи (яъни тўлқин узунлиги қисқа бўлган) нур туширилади. Шунини эслатиб ўтамизки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь momenti даврий ўзгариб турсагина молекула спектрнинг ИҚ-соҳасида нур ютади. Валент электронларини ҳаяжонланган, ҳолатга ўтказиш учун оптик спектрнинг тўлқин узунлиги яна кам кичик бўлган кўзга кўринадиган ва ультрабинафша соҳасида ётувчи нурлардан фойдаланилади.

Молекуланинг тебраниши иккита катта гуруҳга ажратилади:

1. Валент тебранишлар.
2. Деформацион тебранишлар.

Агар молекула n -таси атомдан ташқил топган бўлса, у $3n-6$ та асосий тебранишга эга бўлади. Шундан $n-1$ таси валент, яъни боғлар ўқлари бўйлаб (боғлар чўзилиб ва қисқариб) бўладиган тебранишлардир. Баъзан обертонлар ҳисобига молекула тебранишлари $3n - 6$ дан кўп ҳам бўлиши мумкин. Нефт маҳсулотларидан олинган органик моддалар молекуласи спектрининг бу қисми жуда мураккаб бўлиб, бу соҳадаги ютилиш (ёки

ютилмаган қисм) максимумларини у ёки бу атомлар ва атом гуруҳларига хос деб хулоса чиқариб бўлмайди. Лекин бу соҳа яхлит молекулага хос бўлгани учун ундан фойдаланиб, янги модда илгаридан маълум бўлган бирор модда билан бир хил ёки ҳар хиллигини аниқлаш мумкин. Бунинг учун янги модда ва маълум модданинг спектрлари $800-1500\text{ см}^{-1}$ соҳада бир-бирига таққосланади. Спектрлар айнан бир хил бўлса, ҳар иккала модда эканлиги исботланган бўлади.

Юқоридагиларга асосан ИҚ-спектрдаги $800-1500\text{ см}^{-1}$ оралик, «бармоқлар излари соҳаси» ёки дактилоскопчўққи соҳа деб аталади.

Гуруҳлар тебранишлари ИҚ-спектрда 1500 см^{-1} ва ундан юқори (жуда кам ҳолларда 1500 см^{-1} дан кичик) соҳаларда кузатилади. Гуруҳлар тебранишлари алоҳида гуруҳлар (ОН, NH, C-O, S-H, C-H ва ҳоказо) учун хосдир. Муайян гуруҳ қайси бирикмада бўлишидан катъий назар, (масалан, C=O гуруҳ альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталарда бўлиши мумкин) шу гуруҳ ютадиган нур частотаси деярли ўзгармайди. Бошқача айтганда, турли моддалар спектрларида айни гуруҳ учун бир хил тўлқин сони мувофик, келади. Масалан, C=O гуруҳнинг валент тебранишлари -1700 см^{-1} , ОН ники $3550-3650\text{ см}^{-1}$, C=N ники -2250 см^{-1} да кузатилади. Шунга кўра гуруҳлар тебранишлари кўпинча тавсифий частоталар ҳам дейилади. Тавсифий частоталар номаълум модда молекуласида у ёки бу гуруҳларнинг мавжудлигини, шунингдек, номаълум модда молекуласининг тузилишини аниқлашга имкон беради.

1.4. Инфрақизил спектроскопия усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш

Инфрақизил спектроскопиядан фойдаланиб, нефт ва газ маҳсулотлари таркибидаги моддалар тузилишини аниқлаш учун қуйидагиларни амалга ошириш мумкин.

Биринчидан: Нефтдан ёки газдан ажратиб олинган номаълум модданинг ИҚ-спектрини маълум модда спектри билан таққослаб, уларнинг бир хиллигини исботлаш, агар спектрлар бир хил бўлмаса-ю, ҳар иккала модданинг кўпгина хусусиятлари бир-бирига яқин бўлса, бу янги модда

етарли даражада тозаланмаганлигини кўрсатади. Шундай қилиб, ИҚ-спектроскопия моддаларининг тозалик даражасини аниқлашга ҳам имкон беради.

Иккинчидан: Турли тип боғлари бўлган изомерлари ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб осонгина аниқлаш мумкин, Масалан C_2H_6O формулага икки модда: этил спирт ва диметил эфир мувофиқ, келади. Этил спиртда O–H боғ, диметил-эфирда эса C–O бор мавжуд. Шунингдек спирт спектрида O–H, диметил эфирда эса C–O боғнинг ютилиш максимуми кузатилади. Изомерларни билиб олишга доир яна бир мисол келтирамиз.

Нефтдан олинган ароматик моддаларни ароматик ҳалқалардаги C–H боғларнинг ясси бўлмаган тебранишлари $700-800\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Орто-диалмашинган бензол ҳосилаларида эса бу соҳа $735-770\text{ см}^{-1}$ га мувофиқ келади. Мета- ва пара-диалмашинган ҳосилалар мувофиқ. равишда $750 - 810\text{ см}^{-1}$, $800-860\text{ см}^{-1}$ соҳаларда максимумларга эга. Кўриниб турибдики, диалмашилган бензол ҳосиласининг ИҚ-спектрини олиш билан унинг қайси изомер эканлиги тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Изомерларнинг спектрини эталон намуна билан таққослаб кўриб, аралашмадаги ҳар хил изомернинг нисбий миқдорини, ҳам аниқласа бўлади.

Учинчидан. Номаълум модда молекуласида қандай гуруҳлар борлиги ёки бирор молекулада реакция натижасида қандай боғлар ҳосил бўлгани (ёки йўқолгани) ИҚ-спектрда шу боғларнинг ютилиши максимумини кузатиш билан аниқланади. Масалан, N–H гуруҳ метилланса ёки ацетилланса реакция маҳсулоти спектрида N–H нинг ютилиш максимуми йўқолиб, ўрнига N-метил ва N-ацетил гуруҳларининг тавсифий частоталари пайдо бўлади. Бундан ташқари, ИҚ-спектрлардан фойдаланиб, фақат муайян гуруҳ тўғрисида эмас, балки унинг ён гуруҳлари тўғрисида ҳам маълумот олиш мумкин. Айни гуруҳнинг максимуми уни қандай атом ва гуруҳлар ўраб турганлигига қараб бир оз ўзгаради. Масалан, тўйинган альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳ $1705-1725\text{ см}^{-1}$ да максимумга

эга бўлса, карбонил электроноакцептор (F, Cl, C=N, > C=O) гуруҳлар билан бевосита туташ бўлган ҳоллар (α -галоид ёғ кетонлар ҳамда α -декотонлар)да ютилиш нисбатан юқори частотали соҳа (мувофик, равишда $1725-1745\text{ см}^{-1}$, $1710-1730\text{ см}^{-1}$) да кузатилади. Аксинча, карбонил электронодонор гуруҳлар (ароматик ҳалқа ёки қўшбоғ) билан боғланган ҳолларда эса, ютилиш $20-40\text{ см}^{-1}$ кам частотали томон силжийди.

Тўртинчидан: Қайтар органик реакцияларни сифат ва миқдорий жиҳатдан ўрганишда ИҚ-спектроскопиядан фойдаланилади. Бунинг учун спектрдаги ютилиш жадалликлиги алоҳида компонентларнинг ютилиш жадалликлиги билан таққосланади.

Бешинчидан: ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб, молекуланинг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Масалан, тебранганда C=C боғнинг узайиши симметрик этилен углеводородларда молекула-нинг диполь моментини ўзгартирмайди. Шу туфайли транс-изомернинг спекрида C-C боғнинг ютиш максимуми бўлмайди, цис-изомерда эса мавжуд.

Циклогексаннинг конформациясини ИҚ-спектрлардан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Экваториал C-X боғ аксиал боғга нисбатан $10-50\text{ см}^{-1}$ га катта.

Олтинчидан: ИҚ-спектроскопия тадқиқига яна бир мисол келтирамиз. Гидроксил гуруҳнинг ютилиш максимуми $3500-3650\text{ см}^{-1}$ да кузатилади. Гидроксил гуруҳ водород боғланиш ҳосил қилган ҳолларда ютилиш қисқа частотали соҳа томон силжийди ва ютилиш майдони кенгаяди. Водород боғланиши қанча мустакам бўлса, силжиш шунча кучли бўлади.

1.5. Молекуланинг кимёвий тузилишини ўрганиш.

Юқорида молекуланинг тузилишини унинг симметриясига қараб ўрганиш ҳақида гапирган эдик. Лекин бу метод оддий молекулалар учун қулай, молекула мураккаб бўлса бу методни ишлатиш жуда қийин. Бундай молекулаларнинг тузилишини ўрганишнинг бошқа қонуниятлари бор. Кўп

бирикмаларда, агар улар бир – бирига ўхшаш аломатларга эга бўлса, КС спектрларида бирхил частоталар борлиги топилди. Бундай частоталар характеристик частоталар деган ном олдилар – улар молекула структурасидаги баъзибир конкрет элементларнинг тебранишлари билан боғлиқ бўлиб чиқди, агар КС спектрида шу частоталар чиқса, демак бу текширилаётган молекулада ана шу элементларнинг ҳам борлиги ҳақида сигнал бўлади.

Характеристик частоталарни билиш молекуланинг тузилиши ҳақида муҳим хулосалар қилишга имкон беради. Масалан, $C-H$, $C=C$, $N-H$ боғлар кўп бирикмаларда ўзларининг валент тебранишларини яхши сақлайдилар. Эслатиб ўтамиз, валент тебранишида асосан атомлар ўртасидаги боғнинг узунлиги ўзгаради. Агар тебраниш пайтида боғлар ўртасидаги бурчак ўзгариб турса, у ҳола бундай тебранишлар деформацион тебранишлар деб аталади. Спектрда ана шу тебранишларнинг частоталари топилса текширилаётган моддада шу группаларнинг борлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин. 2 ва 3 – жадвалларда кўп учрайдиган бир нечта кимёвий группаларнинг характеристик частоталари келтирилган.

Юқорида айтилганлардан, албатта, КС методи жуда ҳам универсал метод экан, деган хулоса чиқариш керак эмас. Бу методнинг ўзига ҳос қийинчиликлари ва чегаралари бор. Баъзан структураси маълум моддаларнинг КС спектрида баъзибир кимёвий группаларнинг

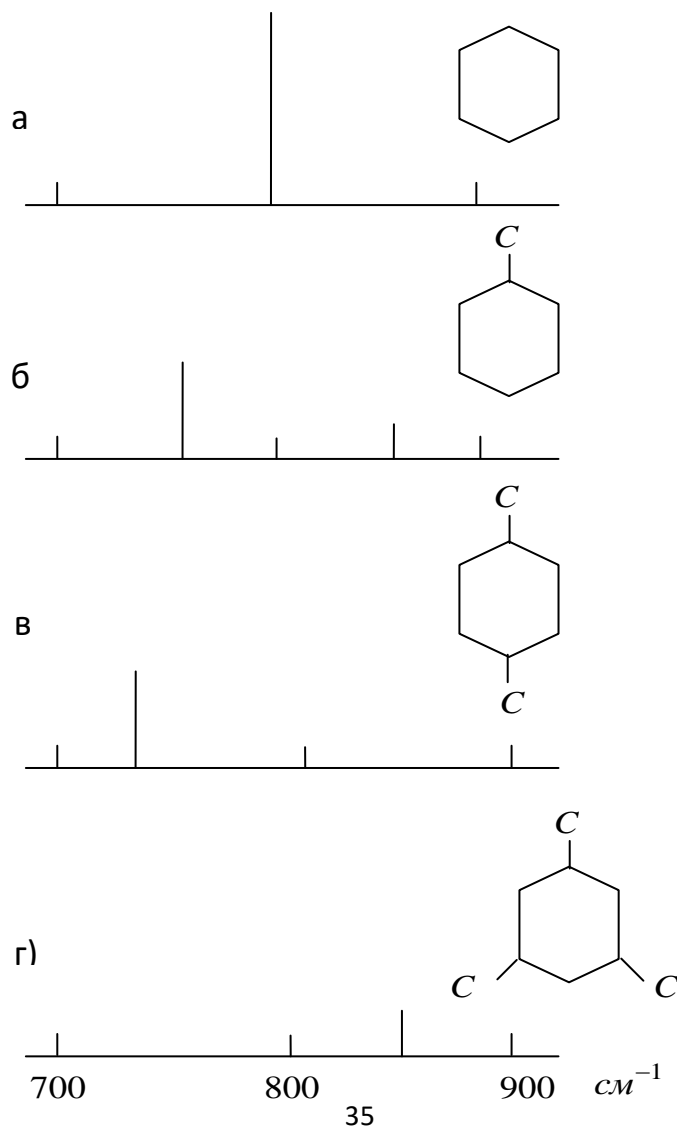
Жадвал -1.5

Углеводород боғларининг частоталар соҳаси (*ютилиш спектри бўйича*)

| Боғ | Частоталар соҳаси, см^{-1} | Кимёвий бирикмалар |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------|
| $-C-H$ | 2850 – 2980 | Парафинлар, нафтенлар |
| $=C-H$ | 3000 – 3080 | Тўйинмаган углеводлар |
| $\equiv C-H$ | 3270 – 3305 | Ацетилен ҳосилалари |

| | | |
|---------|---------------|---|
| $O-H$ | 3400 (полоса) | Ассоциацияланган молекулалар |
| $O-H$ | 3600 – 3680 | Ассоциацияланган молекулалар |
| $Si-H$ | 2100 – 2200 | Кремнийорганик бирикмалар |
| $P-H$ | 2400 – 2440 | Беш валентли фосфор атоми билан қилинган бирикмалар |
| $=N-H$ | 3330 – 3340 | |
| $-NH_2$ | 3350 – 3370 | |

частоталарини кутасиз, лекин негадир баъзи сабабларга биноан улар кўринмайди. Натижада спектрни таҳлил қилишда катта қийинчилик пайдо бўлади.



Расм-1.3. Ҳалқали углеводородларни тебраниш соҳаси

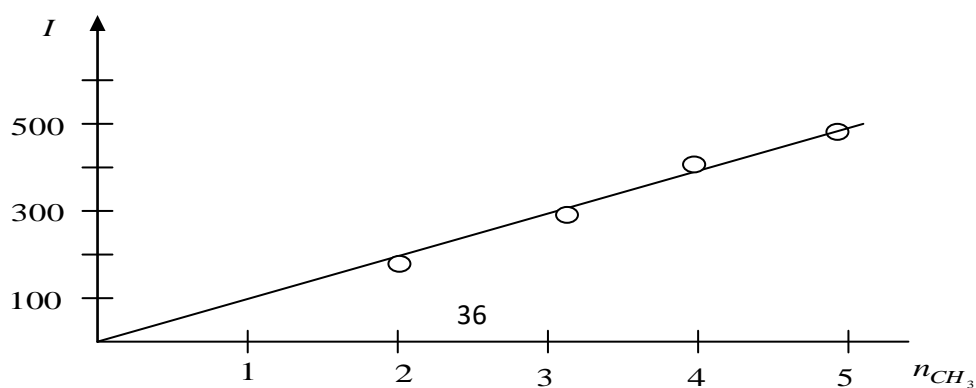
а - циклогексан б - метилциклогексан в - транс-1,4-диметилциклогексан

г - цис-1,3,5-триметилциклогексан

Бу группанинг бошида турувчи модда – циклогексан, унинг КС спектрида энг интенсив чизик (линия) 802 см^{-1} да кузатилади, бу чизик кучли қутблангандир. Назарий ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, бу линия халқанинг тўласимметрик тебраниши билан боғлиқ. Бу тебранишда халқа бутунлигича чўзилади ва сиқилади.

Циклогександа (C_6H_{12}) битта водорднинг ўрнига CH_3 қўйилса метилциклогексан ҳосил бўлади. Албатта, метилциклогексаннинг КС спектрида олтиаъзоли халқанинг тўласимметрик тебраниш линиясини (802 см^{-1} ни) қидириш табиий. Лекин унинг ўрнига 845 см^{-1} линия ҳосил бўлади. Бу линия ҳамма моноалмаштирилган олтиаъзоли нафтенларда учрайди.

Яна бир мисол сифатида парафинлардаги CH_3 группаларининг тебранишларини кўриб чиқамиз. CH_3 , CH_2 ва CH ларнинг валент тебранишлари умуман бошқа тебранишлар билан жуда кучсиз таъсирлашади. Шунинг учун CH группанинг валент тебраниши частоталари соҳасида ($2850 - 2970\text{ см}^{-1}$) КС спектри CH_3 , CH_2 ва CH группалар спектрларининг аддитив қўшилишидан ҳосил бўлади. Албатта, бунда ҳарбир CH_3 , CH_2 ва CH группанинг частоталари бироз ўзгариши мумкин, шунинг учун бу соҳадаги спектр анча мураккаб ва бир бирикмадан иккинчисига ўтганда ўзгаради. Расм-4 да парафин молекуласидаги CH_3 нинг сонига қараб 2950 см^{-1} линия интенсивлигининг ўзгариши кўрсатилган.



Расм-1.4. КС спектридаги 2950 см^{-1} линия интенсивлигининг парафиндаги CH_3 группанинг сонига боғлиқлиги.

Келтирилган мисоллар шуни кўрсатадики, КС спектрининг қонуниятларини билиш молекуланинг тузилиши ҳақида анчагина муҳим хулосалар чиқаришга имкон беради.

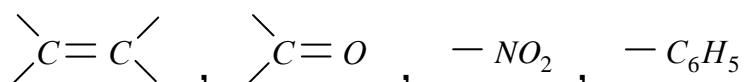
Юқорида айтиб ўтилдики, нурнинг (ёки фотоннинг) ютилиши моддадаги (атом ёки молекуладаги) электроннинг пастки энергетик ҳолатдан юқори энергетик ҳолатга ўтиши билан боғлиқдир. Люминесценция эса электроннинг юқори ҳолатдан пастки ҳолатга ўтганда юз беради. Ана шу ўтишларнинг частотага, температурага ва бошқа параметрларга боғлиқ бўлиши модданинг тузилиши ва ҳоссалари ҳақида жуда кўп информация беради.

Кимё ва бошқа табиий фанларда электрон ўтишлар жуда кенг спектрал диапазонда кузатилади: ультрафиолет, оптик диапазон (кўзга кўринадиган тўлқинлар диапазони) ва инфрақизил диапазон. Молекуляр орбиталлар назарияси рамкасида электронларни σ, π ёки n (боғламайдиган) электронларга бўлиб чиқиш мумкин (уларнинг қандай орбиталларни банд қилиб туришига қараб туриб). Квант механикасида, симметрия нуқтаи назарини ҳам ҳисобга олиб, қуйидаги ўтишларга руҳсат берилади (уларнинг эҳтимоллиги катта бўлади): $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$. σ ва σ^* орбиталлари энергиялари айирмасининг қиймати катта бўлади, шунинг учун бундай ўтишлар ўрта ва узоқ УФ диапазонда юз беради. $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ ўтишлар эса кўпинча яқин УФ ва оптик диапазонда юз беради.

Биламизки, молекуланинг ички энергиясини электрон энергияси, атомларнинг ўзаро тебраниш ва молекуланинг айланиш энергиялари ташкил

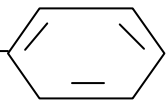
этади. Бу уч хил энергиялар (ёки ҳаракатлар) ўзаро боғланган. Масалан, молекулага фотон таъсир кўрсатиб ютилса (электрон ўтиш юз берса) параллел равишда молекуланинг тебраниш ва айланиш энергиялари ҳам ўзгаради.

Баъзибир функционал группалар ИҚ – спектрда ўзларининг ўзига хос частоталари билан намоён бўладилар. Шунга ўхшаш электрон спектрларда ҳам баъзибир группалар ўзларининг частоталари билан ажралиб турадилар. Бу группаларга мисол қилиб қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

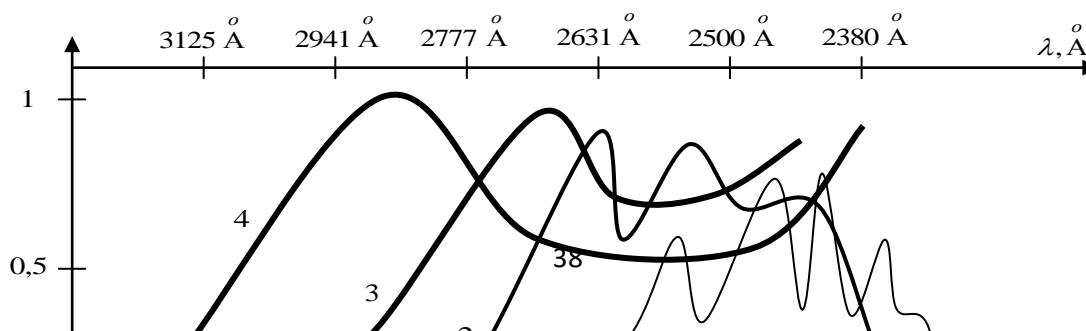


Бундай группалар хромофорлар деб аталади. Жадвалда баъзибир хромофор ва уларнинг ютиш частоталари (тўлқин узунликлари) мисол қилиб келтирилган. Бу ерда шуни айтиш керакки, хромофорларнинг ютиш тўлқин узунликлари нафақат уларнинг тузилишига, улар яна температурага ва атрофдаги муҳитга ҳам боғлиқ.

Жадвал-1.6

| Хромофор | $\lambda_{\text{макс.}}^{\circ} \text{ \AA}$ | Хромофор | $\lambda_{\text{макс.}}^{\circ} \text{ \AA}$ |
|---|--|---------------|--|
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ | 1900 | $-C \equiv N$ | 1600 |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = C - C = C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ | 2100 | $-COOH$ | 2000 |
|  | 1900 2600 | $-N = N -$ | 3500 |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = O$ | 1900 2800 | $-NO_2$ | 2700 |

Оптик (кўзга кўринадиган) диапазон 4000 дан то 8000 \AA гача бўлган жойни эгаллайди. Нега жисмлар рангли бўлади? Сабаби шундаки, улар спектрнинг



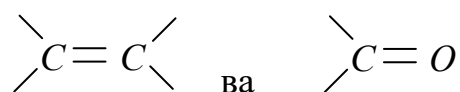
Расм -1.5.

1– бензол, 2 – толуол, 3 – фтал кислотаси, 4 – фталимиднинг этил спиртидаги ютиш спектрлари, $t = 20^{\circ}C$.

Баъзи бир диапазондаги тўлқинларни ютса, бошқа диапазондаги ёруғликларни ўзидан ўтказиб юборади (ёки қайтаради). Масалан, мис купороси эритмаси сариқ соҳада ютади, лекин ранги кўкимтир бўлади.

Конденсирланган мухитларда, хусусан суюқликда, ютилиш электрон – тебранма ўтишлар билан боғланган. Расм-5 да мисол тариқасида 4 та бирикманинг этил спиртидаги эритмасининг структурага эга ва сидирға (структурасиз) спектрлари келтирилган. Бензолдан фталимидга ўтилар экан ютилиш спектри узун тўлқин узунлиги тарафига қараб сурилади ва виброн тебраниш структураси йўқолиб боради:

Алканга ўхшаш тўйинган органик молекулаларда ўтишлар $\sigma \rightarrow \sigma^*$ типига ўхшашдир. Ароматик молекулаларда ёки хромофор группалари



лар бўлган бирикмаларда $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ ўтишлар кузатилади. Бошқа мисол қилиб парафин молекулаларини кўрсатиш мумкин. Агар молекула ўртасида Mg^{2+} бўлса (хлорофил), у яшил рангда бўлади, агар Fe^{2+} бўлса (гемоглобин) – қизил рангда бўлади.

Гемоглобин кислородни ташийди, хлорофилл – фотосинтез жараёнида асосий ролни ўйнайди. Бу ҳолларда ранг асосан икки нарса билан

аниқланади: электронларнинг делокализация даражаси ва ўртадаги метал ионининг табиати билан.

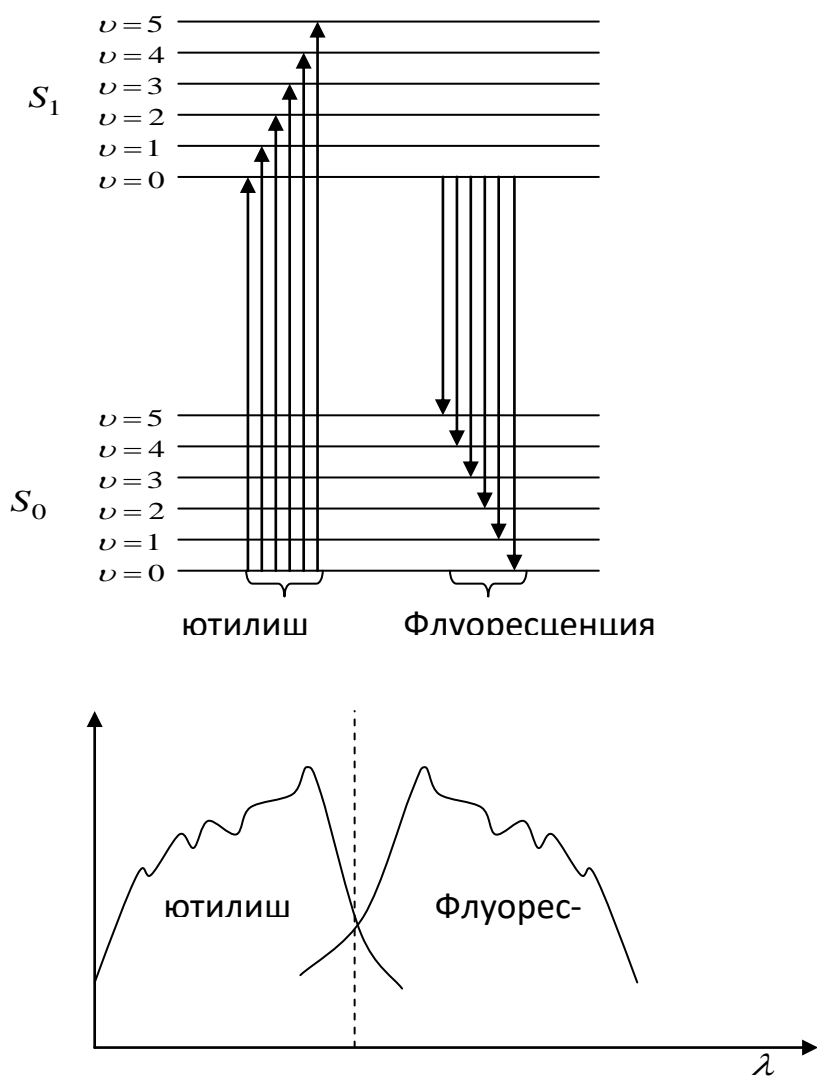
Аминокислоталарнинг кўпчилигида $\sigma \rightarrow \sigma^+$ ўтишлар кузатилади, бу ўтишлар узок УФ соҳада бўлади, 2300 \AA дан пастроқда. Фақат фенилаланин, триптофан ва тирозин бундай эмас. Уларда ютилиш максимуми 2800 \AA га яқин. Бу пик эритмада оксил моддасининг концентрациясини аниқлашда ишлатилади.

Биз шу пайтгача фақат энергиянинг ютилиши ҳақида назарий қарашлар ларга қаратилди. Ана энди энергия ютиб юқори кўзғалган ҳолатга ўтган молекула ҳақида фикр юритамиз. Бу молекула кўзғалган ҳолатда узок қолаолмайди. Агар у кимёвий реякцияларда қатнашмаса ёки атрофдаги молекулалар билан тўқнашиб ютган энергиясини уларга бериб юбормаса, бу молекула асосий ҳолатга фақат битта йўл билан – энергияси $h\nu$ га тенг бўлган фотонни нурлатиб қайтиб келиши мумкин. Бу нурланиш люминесценция деб аталади. Люминесценция икки турли бўлади: флуоресценция ва фосфоресценция.

Флуоресценция молекуланинг юқори ҳолатдан пастки ҳолатга қисқа вақт ичида ($10^{-7} \div 10^{-9}$ сек) ўзидан ёруғлик чиқариб спин мультиплетлиги ўзгармасдан тушишига айтилади. Молекуладаги электронлар жуфтланган бўлгани учун энергиянинг ютилиши электронни асосий S_0 синглет ҳолатдан S_1 синглет кўзғалган юқори ҳолатга ўтказади (расм-б).

S_0 , S_1 , S_2 ҳолатларда молекуладаги электронлар спинлари йиғиндиси нолга тенг бўлади, шунинг учун мультиплетлик $M = 2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ бўлади. Умуман олганда, мультиплетлик берилган S спин учун энергетик ҳолат нечта максимал ҳолатдан иборат эканлигини билдиради (нечта максимал энергетик ҳолатларга ажралиб кетишини

билдиради). $S_0 \rightarrow S_1$ ўтиш юз берганда S_1 ҳолатда ҳам спин $S=0$ бўлади, демак бу ҳолат битта энергетик ҳолатдан иборат бўлади. Агар юқори ҳолатда қўзғолган электроннинг спини айланиб қолса у ҳолда икки электроннинг спинлари йиғиндиси 1 га тенг бўлади ва мультиплетлик $M = 2S + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ га тенг бўлади, демак юқори ҳолат 3 та ҳолатдан иборат бўлади ва у триплет ҳолат деб аталади. Танлаш қоидалари бўйича синглет ҳолатдан триплет ҳолатга ўтиш тақиқланган бўлади.

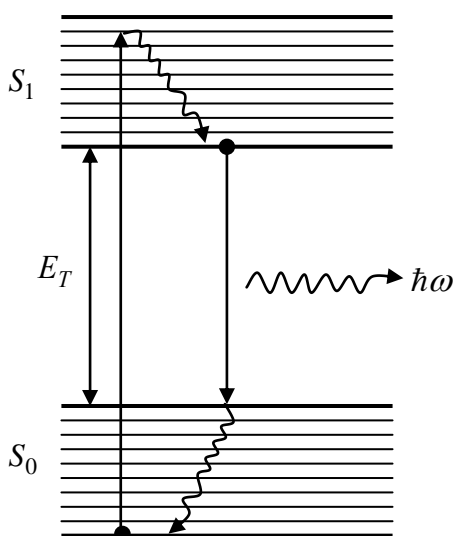


Расм -1.6. Молекуланинг ютилиш ва флуоресценция спектрлари.

Молекулаларда ҳарбир электрон ҳолат кенгайган полоса кўринишида бўлади. Бу кенгайиш молекулалардаги тебранма ҳаракат туфайли юз беради (айланма ҳаракат ҳақида ҳозирчалик гапирмаймиз). Тебранаётган молекулани осциллятор деб қараш мумкин. Квант осциляторининг энергияси тенг:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Ω - тебраниш частотаси. Тебраниш энергияси электрон энергиясига қўшилиб кенг полосани ҳосил қилади. Фотоннинг ютилиши сабабли S_1 синглет ҳолатга ўтган электрон ўзининг атрофидаги атом молекулаларнинг таъсирида ўзининг ортикча энергиясини атрофига узатиб S_1 нинг пастки ҳолатларига ўтабошлайди ва жуда қисқа вақт ичида энг пастки ҳолатларга тушиб олади (расм-7). Бу процесс расмда тўлқинсимон стрелка билан кўрсатилган.



Расм-1.7. Спонтан нурланиш

Лекин электрон S_1 ҳолатда узоқ яшайолмайди, тахминан 10^{-8} сек ичида S_0 ҳолатга ўтади. Электрон S_0 нинг юқори тебранма ҳолатига ўтиб қолган бўлса, у яна ўзининг ортикча энергиясини атрофдаги заррачалар билан тўқнашиш натижасида уларга беради ва S_0 нинг энг пастки ҳолатига келиб

колади, бу процесс ҳам расм-7 да тўлқинсимон стрелка билан кўрсатилган. Электрон S_1 дан S_0 га ўтаётганда битта фотон нурланилади. Бу электрон S_0 нинг ҳархил тебранма ҳолатига тушиш мумкин бўлганлиги учун умуман бу молекулалар ҳархил частотали ёруғлик нурланилади. Натижада кенг спектрли ёруғлик ҳосил бўлади. Бунда, расм-6 дан кўриниб турибдики, флуоресценция спектри ютилиш спектрига нисбатан узун тўлқин узунлиги томон сурилиб қолади.

Савол туғилади: жисм ютган энергиясининг қанча қисмини флуоресценцияга айлантиради. Флуоресценция процессининг эффективлигини миқдорий характеристикалаш учун икки тушунча киритилади – энергетик ва квантавий чиқиш.

Энергетик чиқиш Φ_ε деб нурланилаётган энергия E_Φ нинг ютилган энергия $E_{Ю}$ га бўлган нисбатига айтилади:

$$\Phi_\varepsilon = \frac{E_\Phi}{E_{Ю}}$$

Квантавий чиқиш Φ_K деб флуоресценция қилинган квантлар сони N_Φ нинг ютилган квантлар сони $N_{Ю}$ га бўлган нисбатга айтилади:

$$\Phi_K = \frac{N_\Phi}{N_{Ю}}$$

(Бу икки тушунча ўртасида боғланиш бор:

$$\Phi_\varepsilon = \frac{N_\Phi h \bar{\nu}_\Phi}{N_{Ю} h \nu_{Ю}} = \Phi_K \frac{\bar{\nu}_\Phi}{\nu_{Ю}} = \Phi_K \frac{\lambda_{Ю}}{\lambda_\Phi}$$

Бу ерда $\nu_{Ю}$ - ютилаётган нур частотаси (монохроматик нур ютилади деб фараз қиламиз); $\lambda_{Ю}$ - унинг тўлқин узунлиги. $\bar{\nu}_\Phi$ - флуоресценциянинг ўртача частотаси ва $\bar{\lambda}_\Phi$ унинг ўртача тўлқин узунлиги.

Люминесценциянинг ҳархил механизмлари.

Люминесценция ҳар доим атом (ёки молекула) кўзғалган ҳолатдан кўзғалмаган (асосий) ҳолатга ўтганда юз беради. Лекин энергия жисмнинг

бир жойида ютилиб люминесценция бўладиган жойга етиб келгунча ҳархил воқеалар юз беради, шунинг учун люминесценция механизми ҳам ҳархил бўлиши мумкин.

Жисмнинг ҳарқандай ютаётган қисмида ҳардоим мусбат ва манфий зарядлар бўлади: электронлар, протонлар, ионлар. Уларни қўзғатишнинг уч услуби бор. Биринчи услубда ёруғликни ютадиган марказда қарама – қарши ишорали зарядлар бир – бирига нисбатан ҳаракатланадилар, лекин бунда бир – бирдан узилиб кетмайдилар. Зарядларнинг янгича жойлашиши марказ энергиясининг ошганлигини англатади. Бу марказ кейинроқ нурлатувчи марказга айланади. Бошқача айтганда нурни қайси жой ютган бўлса ўша жой нурлатади. Иккинчи услубда ҳам марказнинг манфий ва мусбат зарядлари бир – бирдан ажратилмайдилар, лекин ютилган энергияни улар нурлатмайдилар, бу энергияни у ёки бу йўл билан бошқа марказга – нурлатиш марказига бериб юборадилар. Учинчи услубда энергиянинг ютилиши натижасида ютиш марказида ионизация юз беради, электрон марказдан чиқиб кетади.

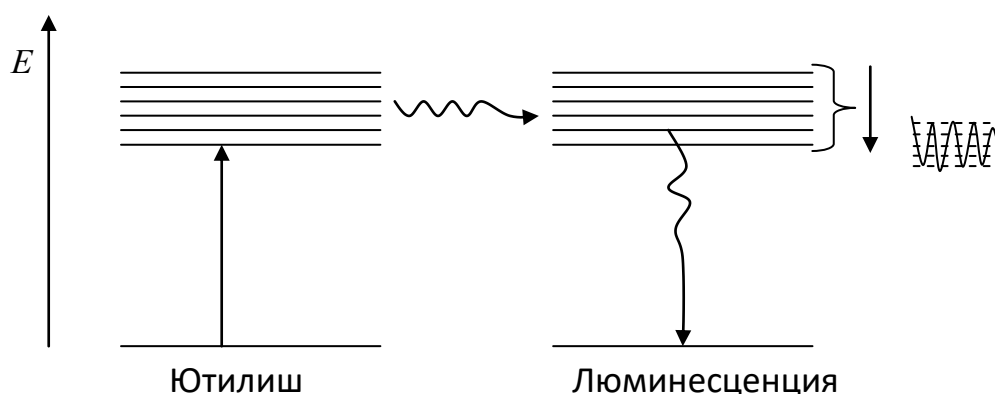
Иккинчи ва учинчи услубда процесснинг икки этапи бир – бирдан қаттиқ фарқ қилади. Биринчи этап – бу энергиянинг жисм томонидан ютилиши ва унинг люминесценция марказига ўтиши (ҳозирчалик бу марказ энергия нурлатгани йўқ). Иккинчи этап – келган энергия люминесценция марказини қўзғатади ва шундан сўнг люминесценция юз беради. Ана шу жараёнларни батафсилроқ ўрганиб чиқамиз.

Люминесценция кинетикасининг энг оддийси биринчи услубда кузатилади. Бунда энергияни ютган заррача люминесценцияни ҳам ўзи бажаради, ютилган энергия люминесценция юз бергунча унинг ўзида сақланади. Лекин бу жараёнда ҳам бир нечта вариант бўлиши мумкин. Энг оддий вариант – молекуланинг қайси қисми энергияни ютган бўлса, ўша қисми люминесценция беради. Албатта, люминесценция қилинган квант энергияси ютилган квант энергиясига тенг бўлиши ҳам, ундан кичик бўлиши ҳам мумкин. Бу молекуланинг хусусиятларига боғлиқ.

Бошқа вариантда ютилган энергия молекуланинг бир қисмидан бошқа қисмига ўтиши мумкин, масалан «хелат» номини олган бирикмаларда шундай бўлади.. Хелатлар учта группадан иборат бўлиб, улар бир – бири билан металл иони билан боғланган бўлади, бу ион молекуланинг марказида бўлади. Молекуланинг четида «қисқич» лар бўлади, уларнинг электрон булутлари оптик ва УФ диапазонда нур ютади. Сўнгра энергиянинг асосий қисми молекуланинг марказига, металл ионига ўтади, шу ион люминесценцияни бажаради, шунда люминесценция қилинаётган квантлар энергияси ютилганлигидан анча кам бўлиши мумкин.

Бундан мураккаброқ иккинчи услубдир. Ютиш маркази ионизация бўлмайди, лекин ютилган энергия молекуладан ташқарига чиқиб кетади ва алоҳида мустақил нурлатувчи марказга ўтади.

Энергиянинг ютилган жойидан бошқа жойга силжиши резонанс – индукцион ёки алмашинув йўли билан юз бериши мумкин. Резонанс – индукцион йўли билан ўтиш бўлиши учун энергияни ютган жойнинг энергия ҳолати унга қўшни бўлган жойнинг энергия ҳолатига яқин бўлиши керак (расм 40 га қаранг).

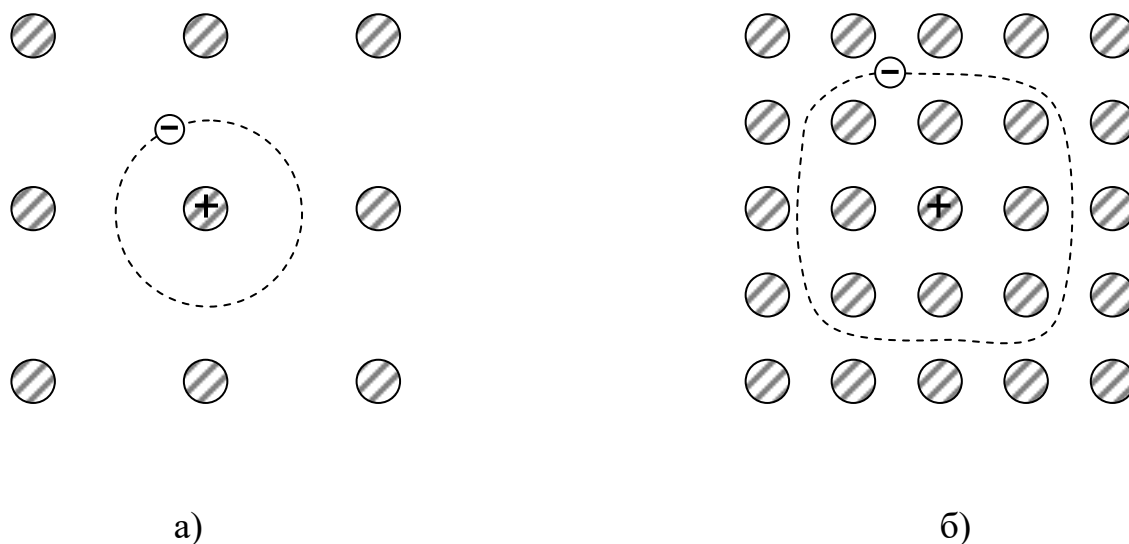


Расм-1.8. Ютилиш ва люминесцент нурланиш спектрлари

Бунда энергия катта масофага узатилиши мумкин (бирнеча ўн ёки бирнеча юз ангстрем масофалар, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). Агар энергияни берувчи марказнинг (донорнинг) энергетик ҳолати энергияни қабул қилувчи марказнинг (акцепторнинг) энергетик ҳолатидан бироз юқорида бўлса энергия ўзгариши жуда эффектив бўлиши мумкин.

Алмашинув йўли билан энергия узатилиши учун ёнмаён турган икки марказнинг тулкин функциялари бир – бири билан қўшилиб кетиши (ёки маълум даражада устма – уст тушуши керак), шунда икала марказ ҳам ютилган энергияга биргаликда эга бўладилар. Агар иккинчи марказ ютилган энергияни ташқарига ёруғлик квант сифатида нурлатса, у ҳолда биринчи марказда ютилган энергия тезликда камайиб кетади (нурлатиш сабабли).

Моддани қўзғалган ҳолатга келтиришнинг ёки ютилган энергияни масофага узатишнинг ўзига ҳос бошқа услуби бор, бу услуб «экситон» деб аталган заррачалар билан амалга оширилади. Физикада «экситон» деганда кристалнинг қўзғалган ҳолати тушунилади (расм-9). У (экситон) мусбат зарядли тешик ва унинг атрофида айланувчи электрондан иборат.



Расм-1.9

а) кичик экситон (Френель экситони). Электрон тешик майдони таъсирида ҳаракатланади. б) катта экситон (Ванье - Мотт экситони). Электрон ўз тешигидан узокда айланади, айланиш ўртача майдон таъсирида юз беради.

Иккала ҳолда ҳам экситон бир бутун заррачага ўхшаб (электрон ва тешик биргаликда, бир – биридан ажралмасдан) силжиши мумкин. Экситонда электрон ва тешик бир – бири билан боғланган бўлади ва биргаликда нейтрал энергия ташувчи заррачани ҳосил қилади. Электрон тешик атрофида айланиб туради (худи водород атомига ўхшаб). Тешик бир

иондан иккинчи ионга сакраб юради ва электронни ўзининг орқасидан эргаштириб бораверади.

Экситон кристалда ҳаракат қилар экан, унинг бирорта дефектига ёки қандайдир унсур атомга ёки зичлиги ошиб ёки камайиб қолган жойга келиб қолса у ўзининг энергиясини уларга бериб юбориши мумкин. Шунда унсур атом ёки ион қабул қилиб олган энергияни ташқарига нурлатиб юбориши мумкин.

II-Боб. Тадқиқот қисми.

2.1. Олтингугуртли бирикмаларнинг спектрал таҳлили.

Дастлабки текширилувчи намуна модда сифатида кам олтингугуртли (массавий улуши $S_{\text{евев}} < 50\%$) ҳамда ($S_{\text{евев}} > 50\%$) юқори юра нефти 7-жадвал олинди. Тоза гексан бензол, хлороформ, этил спирти реактивлари яхшилаб қуритилди, қалай тетрохлоридини қуритмасдан тўпадан тўғри тозаламасдан ишлатса ҳам бўлаверади. Олтингугурт миқдорини аниқлаш иккинчи адабиётда кўрсатилгандек аниқланди. Олтигугурт сульфидини аниқлаш эса потенциометрик титрлаш йўли билан аниқланди. Олтингугуртли бирикмаларни структуравий-гуруҳли таркибини Масс-спектроскопик усулда таҳлил қилинди. Лаборатория усулида олтингугуртли бирикмалар ажратилилди. 7-жадвалда маҳаллий конлардан чиқадиган нефтлардаги олтингугуртли бирикмаларнинг миқдорий улушлари келтирилган.

Тадқиқот қилинган нефтлар Газли, Сурхандарё, Қашқадарё ва Фарғона воҳасидан олинган ўрта даврлардаги нефтлар бўлиб ҳисобланади. Бу нефтлар тахминан 2808 метр чуқурликдан олинган бўлиб, пристанни фитанга нисбати 7-жадвалда кўрсатилган. Кам олтингугуртли нефтларда умумий нефтнинг миқдори 0.22 дан 0.42% гача ўзгарганини кўриш мумкин.

Жадвал-2.1

**Маҳаллий конлардан чиқадиган нефтлардаги олтингугуртли
бирикмаларнинг миқдорий улушлари**

| Маҳаллий конлар | Перфорация интервали | Pr/Ph | S_{кон} | S_{умум} |
|------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| Газли | 2703-2710 | 2.8 | 0,22/19 | 0.04 |
| Жанубий кемачи | 2503-2516 | 1.6 | 0.28/36 | 0.02 |
| Умид | 2603-2612 | 2.0 | 0.35/37 | 0.13 |
| Кўкдумалоқ | 2803-2810 | 1.9 | 0.42/33 | 0.14 |
| Жарқўрғон | 2773-2766 | 2.1 | 1.14/35 | 0.40 |

Олтингугуртли бирикмалар ўртасида кўп олтингугуртли нефтларнинг таркибидаги тиофан туркумига тегишли бўлган олтингугурт 66%ни ташкил этади.

2.2. Нефт хомашёсини тадқиқот қилишда инфрақизил нурлар спектоскопиясини қўллаш.

Инфрақизил нурлар спектоскопияси нефтларни таркибини таҳлил қилишнинг энг асосий маълумот олиш усулларида бири бўлиб, унинг ёрдамида органик бирикмаларнинг структуравий тузилишини аниқлаш мумкин. Нефт таркибининг кўп компонентли эканлигини ҳисобга олиб, нефтларни таркибини ИҚ нурлар ёрдамида таҳлил қилишда унинг таркибини кўп гуруҳли боғланишларини ва ўзаро мунособатлигини аниқлаш мумкин.

Нефтлар таркибини гуруҳли таҳлил қилиш нефтни қайта ишлашнинг рационал усулини танлашда ҳамда уни қазиб чиқаришда, транспортировка қилишда, сақлашда келиб чиқадиган муаммоларни ҳал қилишда қўл келади. Охирги вақтларда замонавий инструментал усуллар: ИҚ, ГСХ, масс-спектрометрия ва бошқа усуллар нефтни ва уларни фракцияларини тадқиқот қилишни молекуляр даражада олиб боришга имкон бериб, унинг натижасида нефт компонентлари ҳақида маълумот олиб шу асосида таркиб ва хоссалар тўғрисида аниқ бир фикр юритила бошланади.

Инфрақизил-спектрометрия усули инфрақизил нурлар моддадан ўтганда унинг ютилиши ва сочилишига асосланган. Инфрақизил нурларнинг ютилиш йўл-йўл характеристик спектрлари орқали (CH , CH_2 , CH_3 , OH , NH_2 , SH ва бошқ.) ҳамда бошқа каррали боғланишли гуруҳлардан: (C=O ; SO_2 ; NO_2 ; N=N ва бошқ.) борлигини аниқлаш мумкин. Эмперик материални умумлаштириш натижасида характеристик йўл-йўл спектрал чизикларнинг частотавий жадваллар диапазони тузиб чиқилган. Бундан ташқари ИҚ – спектрлар ёрдамида етарли даражада функционал гуруҳларни тузилиши билан биргаликда уларни миқдорий ва сифатий таҳлил қилиш мумкин.

Ўзининг имкониятлари бўйича ИҚС усули деярли унверсалдир. Тадқиқот қилиниши керак бўлган намуналар газсимон суюқ ёки қаттиқ ҳолатда бўлиши мумкин. Ўз навбатида улар органик ёки анорганик моддалардан тузилган бўлиши мумкин. Бироқ, анорганик моддалар баъзи бир ҳолларда аниқ кўринишдаги спектрлар тасвирини бермайди. Нефт ва унинг фракциялари ҳамда нефт маҳсулотлари ўзининг таркибида юзлаб индивидуал углеводородларни ва гетероатом бирикмаларни сақлайди. Таркибни кўп компонентлиги, нефт системасининг ички ва молекулалараро структуравий тузилиши мураккаб картинани келтириб чиқаргани учун уларнинг спектри ҳам чалмақ чалкашган бўлади. Бу ҳолат тадқиқот қилишни бир мунча чигаллаштириб углеводород гуруҳларидан сифатий ва миқдорий таҳлил қилишни қийинлаштириб қўяди.



Расм-2.1. ИҚ-спектрофотометри ФСМ-1 Расм-2.2. ИҚ-спектрофотометри ФСМ-1

Бу магистрлик диссертациясини тадқиқот қисми сифатида, Ўзбекистоннинг турли маҳаллий конларидан олинган нефтлар олинди.

Жадвал-2.2

Республикаимизнинг худудларидан чиқадиган нефтларнинг баъзи бир физик-кимёвий хоссалари

| Хоссалари | Нефтлар | | | |
|----------------------------------|---------|-------|-----------|----------|
| | Кемачи | Газли | Мингбулоқ | Олтиарик |
| Зичлик г/см^3 | 0,807 | 0,822 | 0,83 | 0,789 |
| Қовушқоқлик сСт: | | | | |
| 20 °С ; | 34,3 | 54 | 59,8 | 23,9 |
| 50 °С | 3,6 | 4,49 | 5,5 | 3,1 |
| Қотиш температураси °С | 22 | 31 | -3 | 3,7 |
| Компонентлар %: | | | | |
| Парафин | 4,1 | 23,8 | 6,3 | 8,4 |
| Смола | 4,5 | 6,8 | 3,3 | 4 |
| Асфалтенлар | 0,9 | 2,1 | 3,1 | 2,8 |
| Фракцион состави ҳажмий %: | | | | |
| 100 °С | 4,8 | 4,1 | 2,0 | 5,8 |
| 200 °С | 21 | 15,7 | 17,7 | 5,1 |
| 300 °С | 38,8 | 3,2 | 43 | 3,7 |

Жадвалдаги ҳар бир нефт бўйича ИҚ спектрлар 400-4000 см^{-1} диапазонда олинди.

2.3.Ультрабинафша флуоресценциали спектроскопия усулида олтингугуртни миқдорини автоматик усулда аниқлаш.

Бу қурилма ёрдамида (нафта, дизель ёқилғиси, бензин, керосин, сиқилган нефт газлари ва бошқ.) нефт маҳсулотлари таркибидаги жуда кам миқдорда ҳам бўлганда олтингугуртни миқдорини автоматик ҳолда ишловчи ультрабинафша флуоресценция детектори ёрдамида аниқлаш мумкин.

TS-100 ва TS-100V анализаторини “Mitsubishi Chemical Corporation” (Япония), компанияси ишлаб чиққан бўлиб, асосан жудаям кам миқдордаги олтингугурт ёқилғилар таркибидаги улушини топишга мўлжалланган. Бу қурилма бутун дунёда кенг кўламда ишлатилиб, нефт ва унинг маҳсулотларини сифатий назорат қилиш учун ишлатилади.

Олтингугуртни (изини) миқдорий улуши жуда кам бўлган ҳолларда TS-100 ва TS-100V қурилмаси автоматик ҳолда ишлаб асосан олтингугуртни оксидлаб ёқиш эвазига ультрабинафша нурлар флуоресценцияси ёрдамида аниқлашга асосланган.

Олтингугурт детектори стабилликка эга бўлиши билан бирга юқори даражадаги сезгирликка ҳам эга бўлиб, олтингугурт миқдорини- ppb бирликда яъни миллиарддан бир улуш аниқликда топишга имкон беради.

Қурилмадаги мавжуд бўлган қўшимча детектор, олтингугуртни оксидлаб ёқишнинг энг ишончли усулларидадан бўлиб, бир вақтнинг ўзида хемилюмениценция ҳисобига нафақат олтингугурт балки азот миқдорини ҳам аниқлаб беради.



Расм-2.3. Нефт ва органик бирикмаларнинг тузилиши ва миқдорини комбинациялашган экспресс усулда аниқлаш қурилмаси

Бундан ташқари автоматик равишда қаттиқ, суёқ ва газ ҳолидаги намуналарни ҳам юклаш имкониялари мавжуд.

Фойдаланувчининг талабига қараб турли хилдаги намуналар билан бир вақтнинг ўзида текшириш ишларини олиб бориш мумкин. Ўлчаш диапазони - 0,02 – 8000* ppm (*таҳлил қилиши керак бўлган намунага боғлиқ, таҳлил вақти 2-4 минутни ташкил этади.

Ўлчаш принципи

Барча кимёвий бирикмалар олтингугурт сақлайди, уларни ёкиб, (SO_2) олтингугурт тўрт оксидини оламыз. Ёниш маҳсулотлари реакция камерасига кириб, у ерда пулзацияланувчи ултрабинафша нурланишни ҳосил қилади.

SO_2 – уйғонган ҳолатдан дастлабки пастки энергетик ҳолатга ўтганда нурланиш содир этиб, унинг интенсивлигини фотокучайтиргич орқали ўлчанади ва у олтингугуртнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Муҳокама қилинган қонуннинг қуйидаги физикавий маъноларига

диққатингизни тортамыз:

1. Оптик зичлик фақат ёруғликни ютувчи заррачаларнинг сонига ва уларнинг хоссаларига боғлиқ. Ҳақиқатан ҳам $c \cdot b$ кўпайтма ўзгармас бўлса, у ҳолда оптик зичлик ҳам ўзгармас бўлади. Масалан c қанчадир ошса ва b шунча камайса, у ҳолда $A = \text{const}$ бўлиб қолаверади. Агар бошқа моддага ўтилса, у ҳолда ҳар бир молекуланинг хоссаси ўзгаради, бу эса бошқа ε га ўтилганини билдиради.

2. Моддадан ўтаётган ёруғликнинг интенсивлиги уни ютадиган заррачаларнинг сонига қаттиқ боғлиқ. Фараз қилайлик, $A = 1g \frac{I_0}{I} = 1,0$ бўлсин. Демак, моддадан чиққан ёруғлик интенсивлиги 10 марта кам, бошқача айтганда ўтказувчанлик (шаффофлик) 10%га тенг. Агар энди ютувчи заррачаларнинг сонини 2 марта оширсак (ёки мода қалинлиги b ни 2

марта оширсак) оптик зичлик A ҳам икки марта ошади ва $A=2,0$ бўлиб қолади, ёки $I_0/I=100$ бўлади (ўтказувчанлик 1% бўлади). Бошқача қилиб буни қуйидагича тушунтириш мумкин: концентрацияси оширилган (ёки қалинлиги b оширилган) моддани тенг иккига бўламиз. Шунда ҳар бир бўлак бошланғич бўлакка ўхшаш бўлади. Нур кетма – кет ҳар бир бўлакдан ўтади, шунда биринчи бўлак тушаётган нурнинг 10% ни ўтказди, иккинчи бўлак эса ана шу 10% нинг 10% ўтказди, бошқача айтганда I_0 нинг 1% ни ўтказди.

Мисол: Фараз қилайлик, бирор бир модданинг ютилиш моляр коэффициентини ε ни аниқлаш керак. Бунинг учун шу модданинг концентрацияси $c=0,5M$ бўлган эритма тайёрлаймиз. Шу эритма солинган кюветанинг қалинлиги 0,1 мм бўлсин. Спектрофотометрга кювета қўйилганда I_0 учун приемник 100 ни, I учун эса 12 ни кўрсатди дейлик. Шунда оптик зичлик A тенг бўлади:

$$A = \lg \frac{100}{12} = 0,92$$

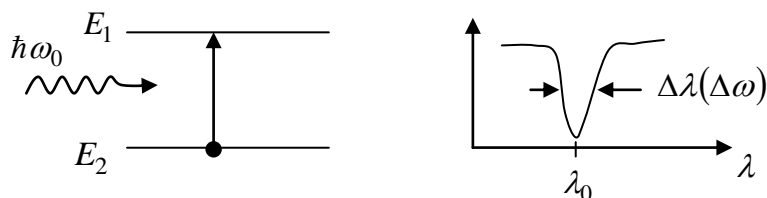
ва

$$\varepsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0,92}{0,5 \frac{\text{мол}}{\text{литр}} \cdot 0,01 \text{см}} = 184 \frac{\text{л}}{\text{мол} \cdot \text{см}}$$

Одатда оптик зичлик ва ютиш коэффициентини абсорбцион полосанинг максимуми учун аниқланади. Биламиз-ки, ютиш коэффициенти тўлқин узунлиги λ га боғлиқ: спектрнинг модда нурни ютмайдиган соҳасида бу коэффициент, албатта, нолга тенг бўлади. Бошқа соҳаларда эса ютилиш қанча кўп бўлса, ε шунчалик катта бўлади. кучли тебраниш поласалари учун ε 1000 ÷ 2000 ларга тенг бўлиши мумкин. Ультрафиолет ва кўзга кўринадиган соҳа учун эса электрон поласаларнинг ютиш коэффициенти $\varepsilon > 100000$ бўлиши мумкин.

Спектрал чизиқнинг кенглиги ва ажратила олиш қобилияти.

Атомларда ютилиш ва нурланиш маълум тўлқин узунликларида бўлади, улар электроннинг икки энергетик ҳолатлар ўртасида ўтишидан ҳосил бўлади (расм -13).



Расм-2.4. Энергетик ҳолатлар ўртасида ўтишлар

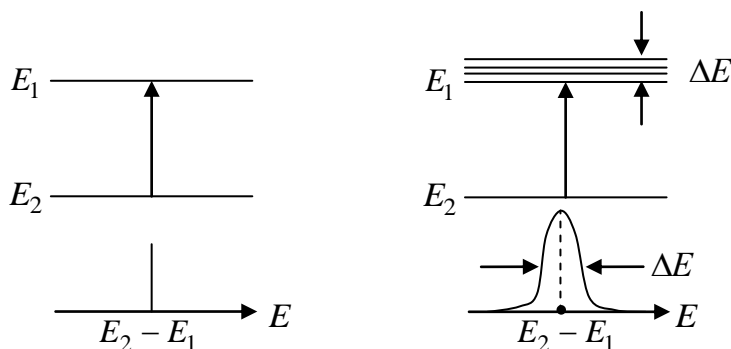
$$h\omega_0 = E_2 - E_1 \quad h\omega_0 = h2\pi \frac{1}{T} = \frac{2\pi h\nu}{\lambda_0} = E_2 - E_1 \quad \lambda_0 = \frac{h\nu}{E_2 - E_1}$$

Лекин тажриба шуни кўрсатадики, ҳар қандай спектрал чизиқ маълум кенгликка эга бўлади, бу кенглик спектрал интенсивлигининг ярмида ўлчанади. Агар электрон ўтадиган икки ҳолатнинг энергиялари аниқ қийматга эга бўлса, у ҳолда энергияларнинг айирмаси $E_2 - E_1$ ҳам аниқ қийматга эг бўлади, демак спектрал чизиқ (ютилиш ёки нурланиш) кенлиги нолга тенг бўлиши керак. Лекин атом ва молекулалар кўзгалган ҳолатда узок яшайолмайдилар (асосий ҳолат билан солиштирилганда). Биз Гейзенберг муносабатини муҳокама қилганимизда электрон энергиясининг ноаниқлик ΔE ва унинг нурлатиш вақти Δt ўртасидаги ноаниқликни қуйидагича ёзган

эдик:

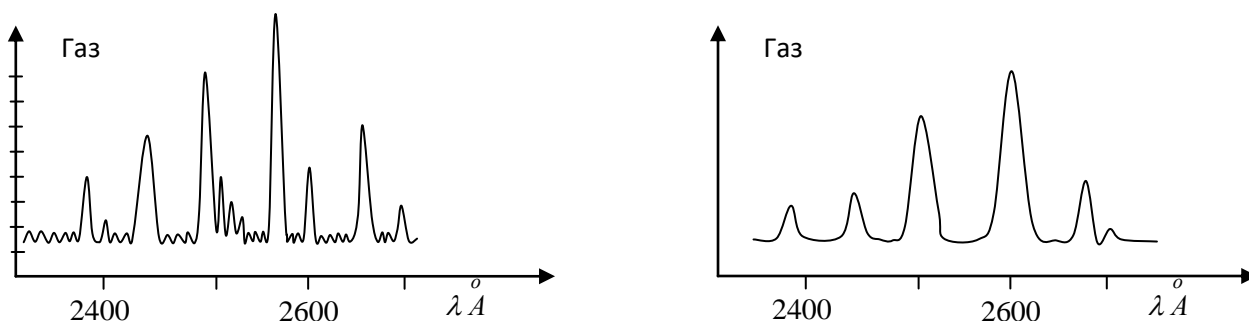
$$\Delta E \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \Delta E \approx \frac{h}{2\pi \Delta t}$$

Агар юқори ҳолатдаги яшаш вақти Δt (ёки нурлатиш вақти) кичик бўлса, ΔE катта бўлади. Ютиш чизиғининг кенлиги ΔE билан аниқланади. Асосий ҳолатда электрон узок яшаш мумкин бўлгани учун бу ҳолат чизиғининг қиймати аниқ маълум дейиш мумкин (расм -9 га қаранг).



**Расм-2.5. а) Молекулада энергетик сатҳлардаги ўтишлар
б) ΔE бўлган реал ютиш чизиғи (спектри)**

Расм-14а – кенглиги нолга тенг ютиш чизиғи (амалда бўлмайди), расм-14 б -кенглиги ΔE бўлган реал ютиш чизиғи (спектри). Албатта, қўзғалган ҳолатдаги яшаш вақтининг чегараланганлиги спектрал чизиқ кенгайишининг яғона сабаби

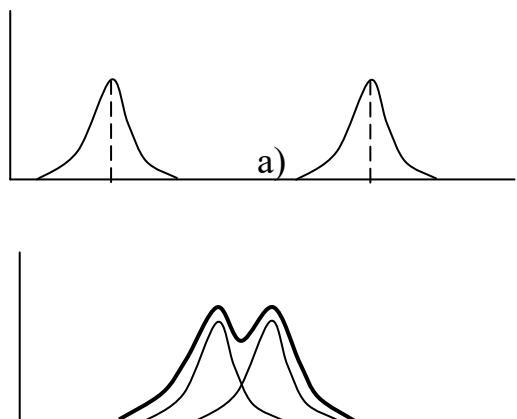


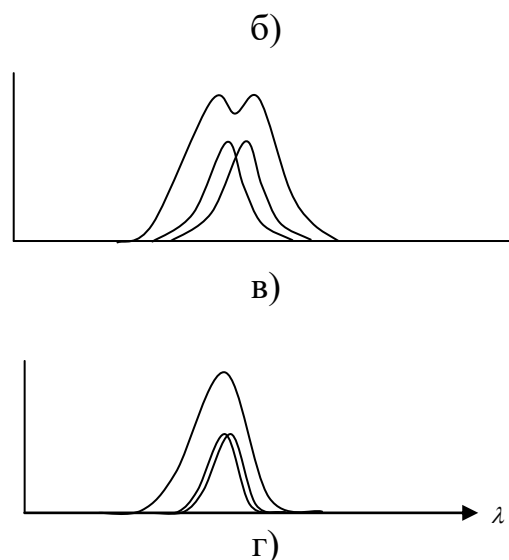
Расм-2.6. Битта модданинг газ ва суюқ ҳолатдаги ютиш спектри келтирилган.

эмас. Атомлар ўртасидаги ўзаро тўқнашишлар, ташқи майдон таъсири, кимёвий реакциялар ва ҳ.к.лар бу вақтнинг янада камайишига ва спектрал чизиқнинг кенгайишига олиб келиши мумкин. Расм-15 да битта модданинг газ ва суюқ ҳолатдаги ютиш спектри келтирилган.

Суюқ ҳолатда иссиқлик ҳаракати туфайли атом ва молекулалар газга қараганда анча тез ўзаро тўқнашиб турадилар, шунинг учун қўзғалган ҳолатдаги электроннинг яшаш вақти камаяди ва ютиш чизиқлари кенгайиб кетади.

Спектрал чизиқнинг чегараланган кенглиги билан оптик приборнинг ажрата олиш қобилияти деган муҳим бир параметри ўзаро боғланган.





Расм-2.7. Битта модданинг газ ва суюқ ҳолатдаги ютиш спектри келтирилган.

Бу параметр икки кўшни спектрал чизиқнинг бир – биридан ажратилган ҳолда алоҳида – алоҳида кўриш даражасини билдиради (расмга қаранг).

а) бу икки спектрал чизиқ яхши ажратилган.

б) бу икки спектрал чизиқ бир – бирининг устига қисман тушган, лекин улар ҳали анча аниқ ажратилган.

в) бу икки спектрал чизиқ бир – бирининг устига кўп тушган ва улар деярли ажратилмаган.

г) бу икки спектрал чизиқ деярли битта кенг спектрал чизиқ бўлиб қолган.

Умуман олганда бирор бир спектрал аппаратнинг ажратаолиш қобилияти деб λ ва $\lambda + \Delta\lambda$ тўлқин узунликларидаги икки ёруғликни бир – биридан айрим – айрим кўрабилишига айтилади ва у баробар:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

Ўлчов бирликлари, тўлқин узунлиги: Тўлқин узунлиги λ м, см, мкм (микрометр), нанометр (нм) ва ангстрем (Å) ларда ўлчанади. Улар бир – бири билан қуйидагича боғланган:

$$1\text{м} = 100\text{ см}$$

$$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см} = 10^4 \overset{\circ}{\text{А}}$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мкм} = 10^0 \overset{\circ}{\text{А}}$$

$$1 \overset{\circ}{\text{А}} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$$

Частота: Частота ν тескари секундларда ёки герцларда берилади. $1 \text{ сек}^{-1} = 1 \text{ Гц}$.

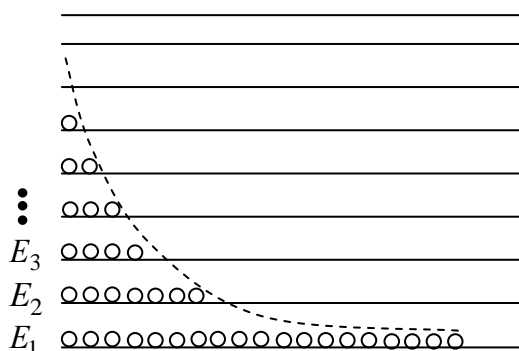
Тўлқин сони: Тўлқин сони $\bar{\nu}$ ва ℓ см (ёки ℓ м) да нечта тўлқин узунлиги жойлашишини билдиради. $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$. Ўлчов бирлиги см^{-1} (м^{-1}).

Молекулаларнинг тебраниш частотаси см^{-1} ларда берилади.

Спектрал чизиқ интенсивлиги. Биламизки, атом ва молекулалар газ, суюқлик ва қаттиқ жисмларда Больцман тақсимотига бўйсинадилар. Бошқача айтганда, атом ички энергияси дискрет $E_1 < E_2 < E_3 < \dots E_\infty$ лардан иборат бўлса у ҳолда атомларнинг бу энергетик ҳолатларидаги сони Больцман тақсимотига бўйсинади:

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}}$$

Бу ерда: $n_i - E_i$ энергетик ҳолатдаги атомлар сони, n_j эса $-E_j$ энергетик ҳолатдаги атомлар сони, k - Больцман доимийси. Шу нуқтаи назардан моддадаги атомларнинг энергия бўйича тақсимланишини шартли равишда қуйидагича чизиш мумкин.



Расм-2.8. Моддадаги атомларнинг энергия бўйича тақсимланишини

Демак, атомларнинг (молекулаларнинг) асосий қисми асосий энергетик ҳолати (E_1) да бўлади, ҳолат энергияси ортган сари ундаги атомлар сони камайиб бораверади. Ана энди айтиш мумкинки, ютилишнинг катта ёки кичик бўлиши (ёки унинг интенсивлиги) шу ютилишда қатнашаётган энергетик ҳолатлардаги атомлари сонига боғлиқ.

Бу ерда шуни айтиш керакки, ютишда (ёки ёруғлик нурланаётганда) жуда кўп сонли молекулалар қатнашади. Экспериментда битта молекуланинг ютадиган энергиясини аниқлашнинг иложи йўқ.

Танлаш қондаси. Биз Бор постулатларини ўрганганимизда айтган эдик, агар фотон энергияси $h\omega$ икки ҳолатнинг энергиялари айирмасига тенг бўлса бундай фотонни атом ютади: $h\omega = E_2 - E_1$. Лекин кейинчалик маълум бўлдики, бу тенглик (резонанс шарти) баъзан фотоннинг ютилиши учун етарли эмас экан. Энергетик ҳолатлар ўртасидаги ўтишлар (ютилиш ёки нурлатиш) маълум ўтиш қоидаларига бўйсундилар. Шу қоидаларга бўйсинадиган ўтишлар руҳсат этилган ўтишлар деб аталади, бўйсинмайдиган ўтишлар тақиқланган ўтишлар деб аталади. Танлаш қоидалари квант механикасида назарий ҳисоблашлар ёрдамида топилади. Назарияда икки турли тақиқланган ўтишлар топилган: спин бўйича ва симметрия бўйича.

Спин бўйича тақиқланган ўтишларда спин мультиплетлиги ўзгаради. Спин мультиплетности деб $M = 2S + 1$ ифодага айтилади, бу ерда S - атомнинг электрон спини (ёки валент электронлар спинининг вектор йиғиндиси). $(2S + 1)$ нинг қиймати атомнинг спини ташқи магнит майдонда неча хил йўл билан ориентация олиш мумкинлигини билдиради.

Танлаш қондаси шундайки, энергетик ҳолатлар ўртасида ўтиш юз берганда мультиплетлик ўзгариши мумкин эмас, бошқача айтганда $\Delta S = 0$ бўлиши керак. Масалан, кўпинча синглет ва триплет ҳолатлар ўртасидаги ҳолатлар тақиқланган бўлади.

Симметрия бўйича тақиқланган ўтишлар i ва j билан боғланган. Икки i ва j ҳолатлар ўртасида ўтишнинг интенсивлиги (кўп - камлиги) ўтишнинг дипол моменти деб аталувчи ифода билан боғлиқ:

$$\mu_{ij} = \int \psi_i \mu \psi_j d\tau$$

бу ерда $\mu - i$ ва j ҳолатларни бир – бирига боғловчи дипол моменти вектори. Интеграл ҳамма координаталар бўйича олинади; $d\tau = dx dy dz$. Агар $\psi_i \mu \psi_j$ баъзибир симметрия талабларга жавоб бераолмаса интеграл нолга тенг бўлиши мумкин. Ўтишнинг дипол моменти векторининг физикавий маъноси шундаки, бу момент бошланғич ва охириги энергетик ҳолатлар дипол моментларининг айирмаси билан боғланган.

Мисол сифатида молекулада электрон ўтишини кўриб чиқамиз.

Дипол моментларининг ўртасидаги фарқ икки ҳолатдаги электроннинг (электрон зарядининг) ҳар хил тақсимланиши билан боғлиқ, чунки ютилиш жараёнида заряд миграция қилади. Агар шунда интеграл нолга айланса, бундай ўтиш бутунлай тақиқланган бўлади.

Албатта, тақиқланган ўтишлар ҳеч қачон юз бермайди, деб бўлмайди. Тақиқлар маълум шароитларда бироз юмшаши ва ўтишлар, жуда кучсиз бўлсада, юз бериши мумкин.

Спектроскопия соҳалари. Модда ҳоссаларини таҳлил қилишда электромагнит тўлқиннинг ҳар хил диапазонидан фойдаланилади: гамма ва ренген нурлари, ультрафиолет ва оптик (кўзга кўринувчи) нурлар, яқин ва узоқ инфрақизил нурлар. Шунга ва баъзибир бошқа сабабларга кўра модда ҳоссаларини таҳлил қилувчи услублар ҳам ҳар хил бўлади. Биз бу услублар билан танишишни спектроскопия соҳаларини кўздан кечиришдан бошлаймиз. Бу соҳалар жадвалда келтирилган.



Расм-2.9. Рентгенофлуоресцент анализатори РФА-12

- Ишлатилиб бўлинган ёқилғилардан чиқадиган газлар таркибидаги таркибидаги токсик моддалар Европа директивасида қабул қилинган R15 ЕЭК ва 70/220 ЕЭС га асосан яъни евро-3, ва евро-4 стандартида кўрсатилганидек бензинда ҳам дизель ёқилғисида ҳам олтингугуртнинг миқдори 10мг/кг дан ошмаслиги керак.

Жадвал-2.3

Европа иттифоқи давлатларида бензин ва дизель ёқилғисига қўйилган талаб бўйича олтингугуртнинг меъёри улуши

| Меъёр | Евро 2 (2000-2001) | Евро 3 (2002-2005) | Евро 4 (2005-2011) |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Бензин | 150 | 50 | 10 |
| Дизел ёқилғиси | 350 | 50 | 10 |

Жадвал-2.4

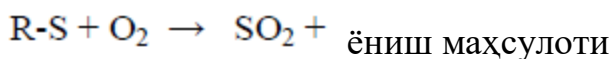
АҚШда бензин ва дизель ёқилғисида олтингугуртнинг миқдори мг/кг

| Йил | 2000 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006-2007 | 2008-2010 |
|----------|-----------|-----------|------|------|-----------|-----------|
| Бензин | 250 (30) | <150 (15) | 120 | 90 | 30 | <5 (<5) |
| Диз.ёқил | 450 (500) | 250 (50) | 150 | 30 | 15 | <10 (<5) |

2.4. Олтингургурт миқдорини ультрабинафша флюоресценцияси спектрлари ёрдамида аниқлаш.

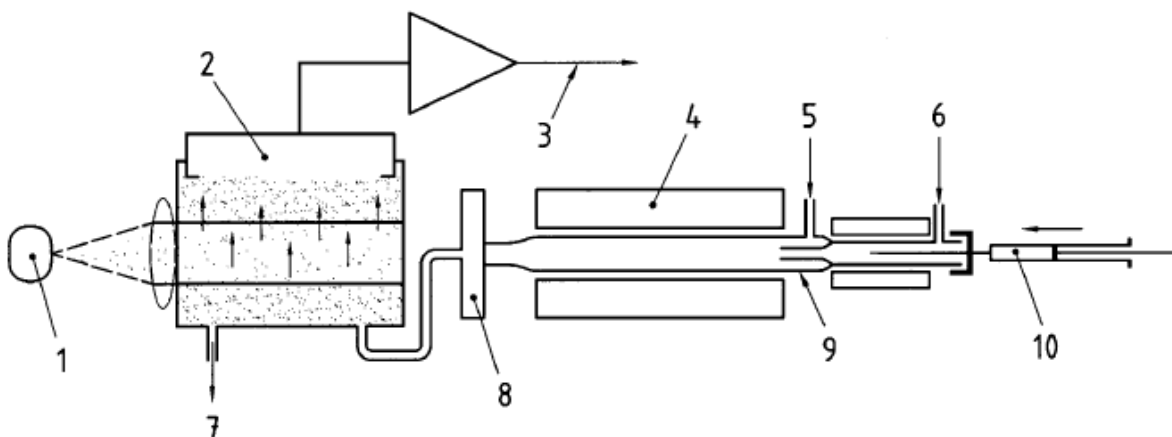
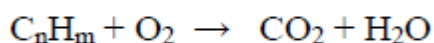
Бу усул стандарт сифатида 2004 йилда Европа давлатларида қабул қилинган. бу усул ёрдамида бензин, дизель ёқилғиси, мой дистилляти ҳамда кўпгина нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингургуртли бирикмаларни аниқлашга қаратилган.

Бу усулда намуна кислородда тўлиқ ёқилиб, оксиди $1075 \pm 25^{\circ} \text{C}$ ҳосил қилинади. Намунани шприц орқали киритилиб турилади.



Суюқ намунани киритиш тезлиги 1мкл/с

Бир вақтнинг ўзида углеводородларни ёққанимзда углерод икки оксиди ва сув ҳосил бўлади.



Расм-2.10. Ультрабинафша флюоресценция усули схемаси.

1. Ультрабинафша нурланиш манбаи.
2. Фотоқўпайтиргич.
3. Чиқиш сигналли.
4. Пиролиз печи.
5. Кислородни киритиш.
6. Инерт газни киритиш.
7. Газларни чиқариш
8. Қуритгич.
9. Кварцли пиролиз трубкаси.
10. Намунани киритиш шприци.

Ҳосил бўлган сувда олтингугурт икки оксиди эригани учун бу газ оқими сифатида намоён бўлиб, уни қуритиш учун мембранали қуритиш воситасидан ўтказамиз.

Олинган намунани талаб даражасида тайёрлаганимиздан сўнг намуна кюветасига солиб калибровка қилганимиздан сўнг ютилиш спектрини оламиз. Олинган спектр олтингугуртли бирикмаларнинг ютилиш спектри бўйича тақиқот қилиш яхши натижа беради.

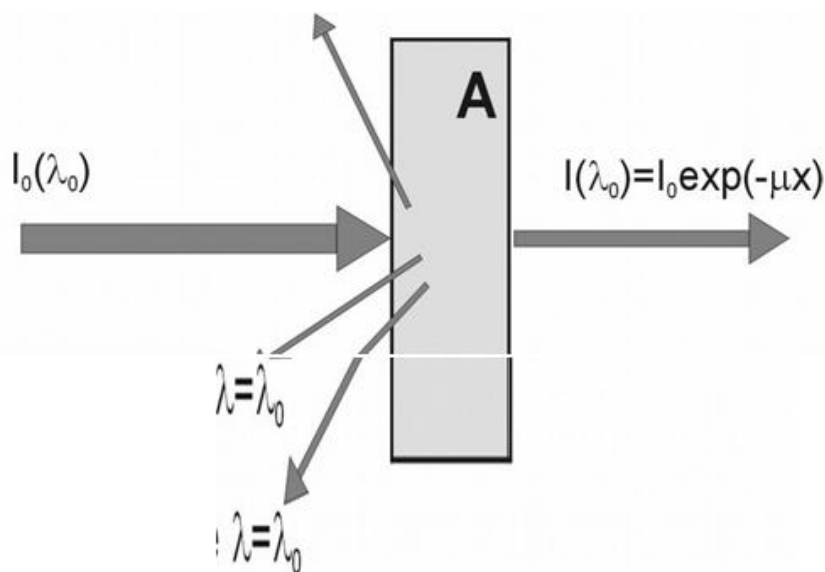
III-Боб. Олинадиган тадқиқотларни таҳлил қилиш.

Тадқиқот натижаларни умумлаштириш қисми

3.1.Рентгенофлуоресцент таҳлил усули ва унинг аналитик имкониятлар тавсилоти.

Рентгенофлуоресцент таҳлил усули (РТУ) қаттиқ ва суюқ қўп элементли мураккаб тузилишли намуналарни миқдорий ва сифтий таҳлил қилишга асосланган. Бу усул рентген нурларини модда билан таъсир қилиш қонунига асосланган бўлиб, электромагнит тўлқинларни ёруғлик билан таъсир қилиш умумий қонунига бўйсунди.

Рентген нурларини модда билан таъсири қуйида иллюстрацион расмда келтирилган:



Расм-2.11. Рентген нурларини модда билан таъсири

А-намуна тўлқин узунлиги λ_0 ва интенсивлиги $I_0(\lambda_0)$ бўлган рентген нури билан нурлантирилади. Бу нурланиш намунадан ўтганда унинг интенсивлиги рентген нурланишга хос бўлган ҳолатда яъни фотоэлектронларни ютилиши ҳисобига камаяди. Қаттиқ модданинг электронлари билан фотоэлектронлар ноэластик урилиши натижасида содир бўлади десак ҳам бўлади. Намунадан ўтган нурланишнинг интенсивлиги $I_0(\lambda_0)$ намуна қатлами қалинлигига қараб экспоненциал қонуният бўйича камаяди.

Шу нарсани таъкидлаб ўтиш керакки, рентген флюоресцент таҳлил (РФТ) баъзи бир умумий муаммолари билан биргаликда уни стандарт ҳолатдаги намуналар билан бирга текширилувчи намуналарнинг таркиблари мос ҳолатда бир бирига яқин бўлган ҳолатларда қўллаш мумкин бўлади. Шунга мувофиқ равишда нефт таркибидаги ҳамда хира нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртни аниқлаш учун шаффоф нефт мойидаги органик олтингугурт сақлаган модда эритмасини қўллаш ҳисобига амалга оширилади.

Таҳлилни ўтқозиш учун тайёргарлик

- 1.1. Градуировка қилиш учун эритмани тайёрлаш.
- 1.2. Олтингугурт сақлаган органик моддада массавий улуши 0,1 % бўлган олтингугуртни вазелин мойидаги эритмасини тайёрлаш. (А-эритма). Сигими 100 см³ бўлган колбада ўлчами 5 см³ пипетка билан етарлича бўлган миқдорда дибутильсулфид намунасида солинади. Бу реактив ҳисобланиб олтингугуртнинг массавий улуши ўқитувчи томонидан аниқлаштирилади. Сўнгра, кимёвий стакан ва шишали таёқча орқали шунча миқдорда вазелин мойидан солинади. Намуна тайёрлашда шунга эътибор бериш керакки, ўлчов колбасида тайёрланган умумий намуна массаси 10 граммга тенг бўлсин.
- 1.3. Вазелин мойида олтингугурт сақлаган органик модданинг олтингугуртни массавий улуши 0,01 % бўлган эритмасини тайёрлаш. (Б-эритма).). Сигими 100 см³ бўлган колбада ўлчами 5 см³ бўлган пипетка билан А-эритмадан 1 грамм солиб вазелин мойидан шунча миқдорда олинадиги бунда умумий тайёрланган текширилувчи намунанинг миқдори 10 граммга тенг бўлиши керак.
- 1.4. «Спектроскан МАКС-GV» спектрометрининг икки кюветасида ўлчами 5 см³ пипетка ёрдамида вазелин мойида тайёрланган «А», «Б» намуналардан солинади.
- 1.5. Вазелин мойи солинган кюветани спектрометрининг кювета майдончасига қўйиб, сўнгра рентгенофлуоресцент нурланиши S-K α бўлган ва тўлқин узунлиги 0,5373 нм га тенг бўлган импульс Is тезлигини ҳисобланади.
1. Импульсларнинг аналитик тезликлари ҳар бир калибрланган эритмалар учун қайтарилади:

$$R_0 = I_s + I_g$$

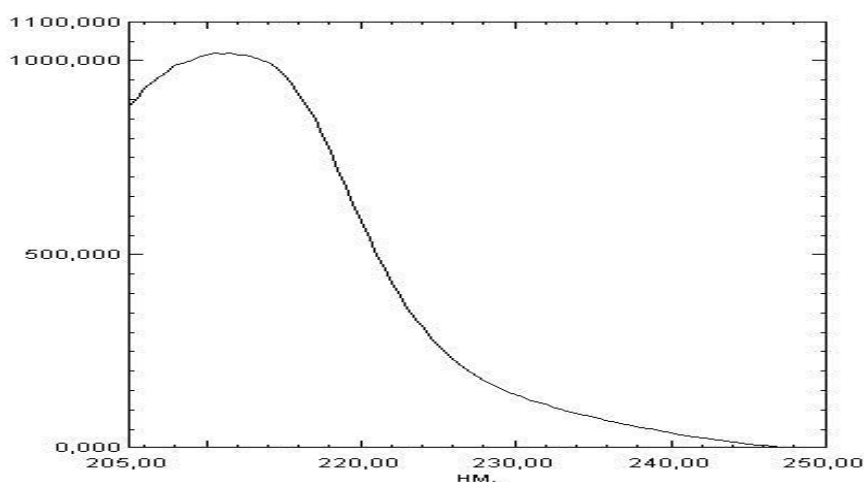
- 1.7. Импульсларнинг аналитик тезликлари (R_0) олтингугуртнинг градуировка эритмаларидан боғлиқлик графиги тузилади ва олтингугурт миқдори аниқлаб олинади.

Бу ўтказилган тажриба намуна нефт учун ҳам худди юқорида ўтказилганидек амалга оширилади.

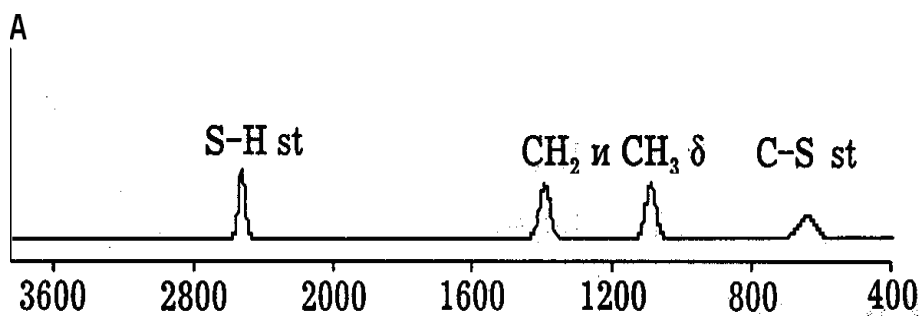
Олинган натижалар асосида умумий олтингугурт миқдорини ҳисоблаш қуйидаги формула билан амалга оширилади:

$$r = \frac{(X_{\max} - X_{\min})}{X_{\min}} \cdot 100\%$$

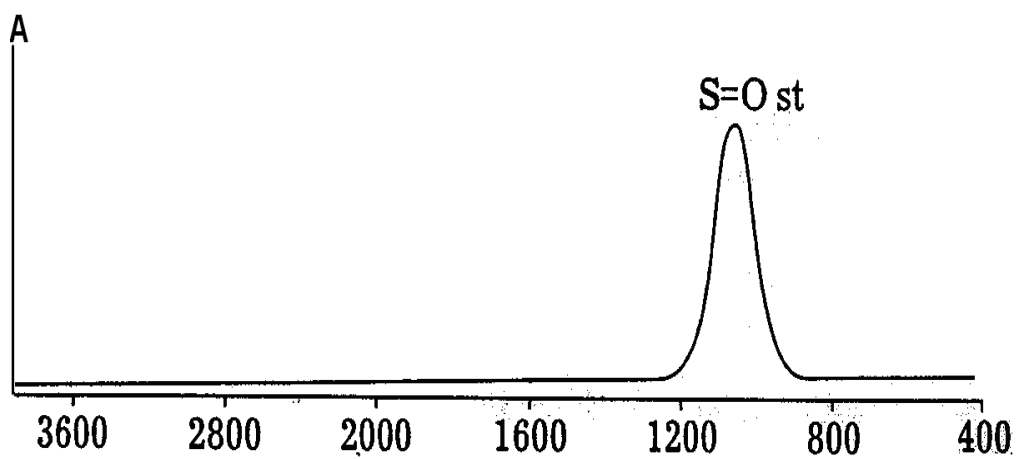
Бу ерда X_{\max} –ҳисоблашларда топилган олтингугуртни энг кўп миқдори % ларда;



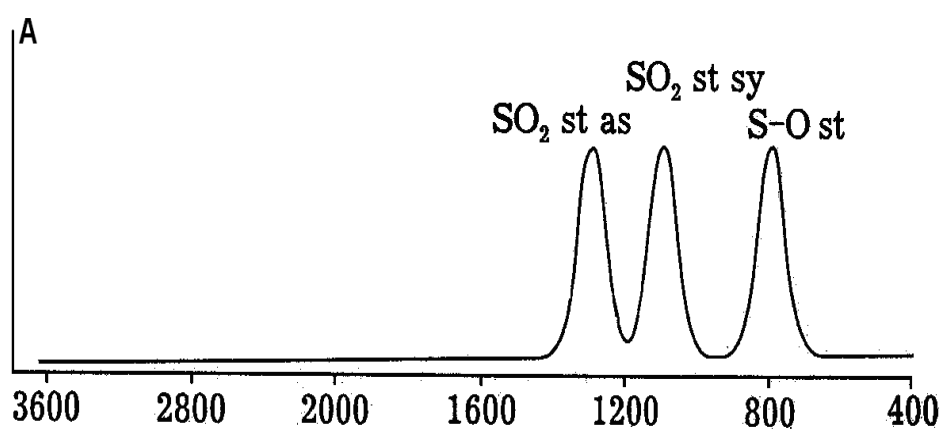
Расм-2.12. Тиоллар ва сулфидлар рентген флюоресцент спектри таҳлилни



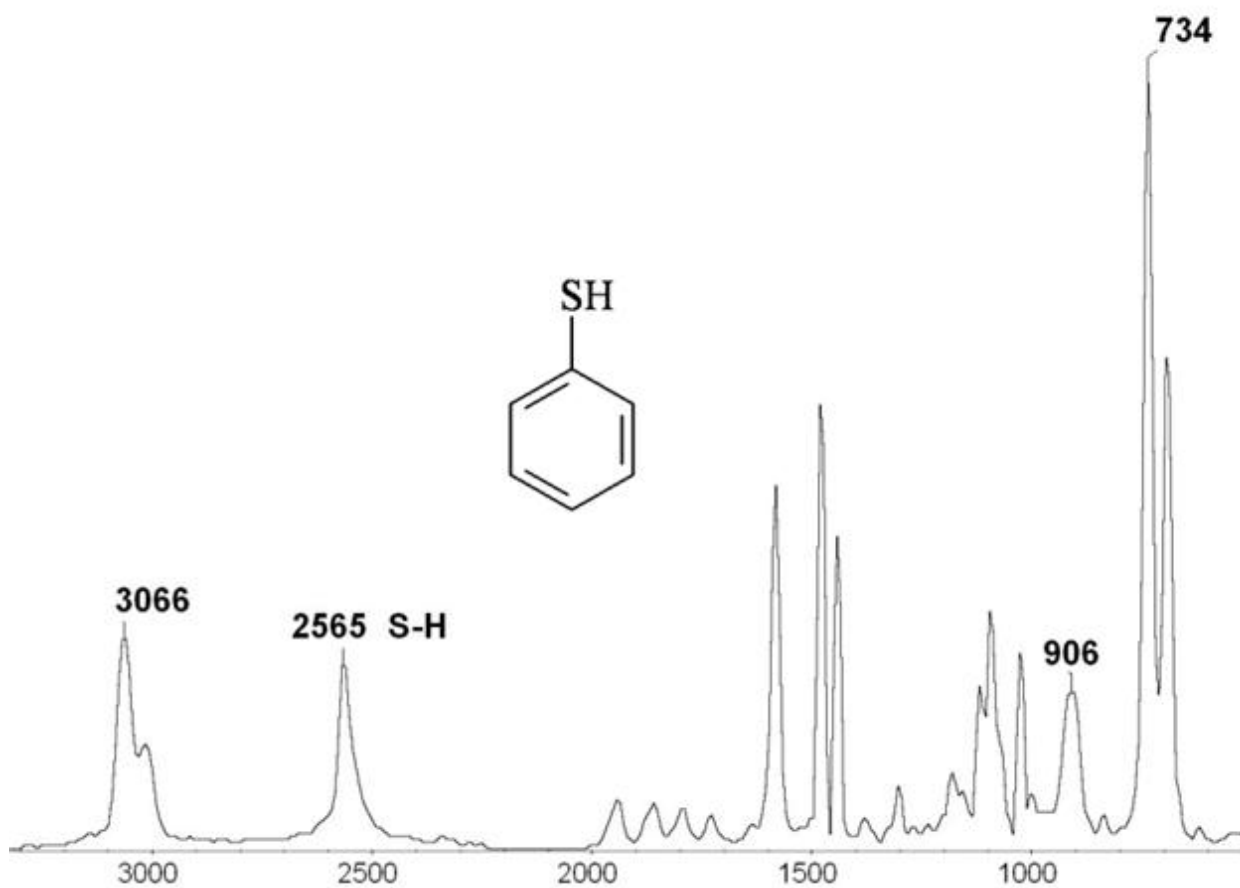
Расм-2.13. Дисульфидлар рентген флюоресцент спектри таҳлилни



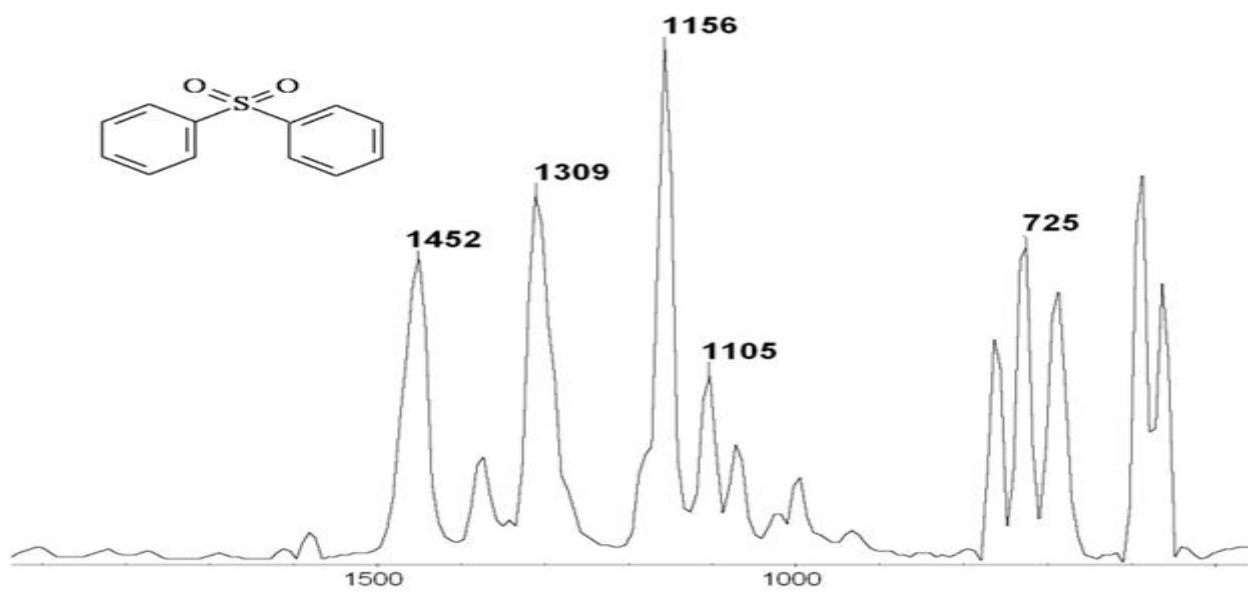
Расм-2.14. Сульфоксидлар рентген флюоресцент спектри таҳлилни



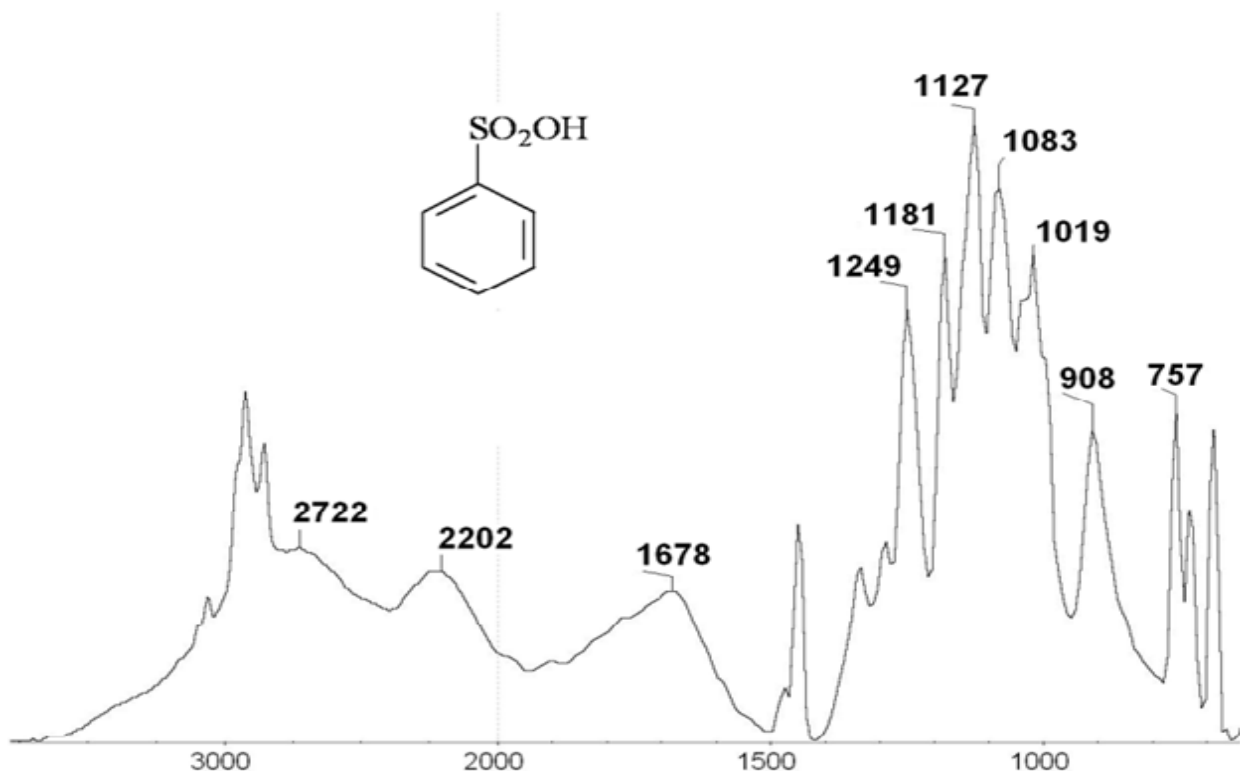
Расм-2.15. Сулфонлар рентген флюоресцент спектри таҳлилни



Расм-2.16. Тиофенолнинг инфрақизил спектри.



Расм-2.17. Дисулфанола ИК спектри



Расм-2.18. Безолсулфокислота ИҚ спектри

X_{\min} - ҳисоблашларда топилган олтингурутни энг кичик миқдори % ларда;

Олинган натижаларга асосланиб айтиш мумкинки олтингурутли бирикмалар ютилиш спектрлари асосан валент тебраниш соҳаси 1000-1500 ν тўғри келишини алоҳида таъкидлаб ўтиш мумкин.

3.2. Нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингурутни SLFA 60 қурилмасида аниқлаш

SLFA 60- нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингурутни аниқлашни стандарт компакт ҳолатда спектрал қурилмаси ҳисобланади.

Янгиланган программа билан таъминланган бу қурилмага нисбатан жумладан нефтни қазиб чиқариш ва нефтни қайта ишлаш саноатларида талаб ошиб бормоқда.

Жуда кўп калибрланган эгриликлар ва олинган натижаларни USBга чиқаришга қаратилган.

Қабул қилинган ASTM D4294(USA)·ISO 8754·JIS K2541/B7995 стандартга асосан ўлчаш диапазони юқори олтингугуртли сланцли нефтлар учун то 0,.....9999 масс% улушигача аниқлай олади.



Расм-2.19.SLFA 60 (HORIBA) - Нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртни аниқлашни стандарт спектрал қурилмаси

Калибровка

Янгиланган программа асосида 15 та бир-бирига боғлиқ бўлмаган калибровка қилинган чизиқларнига эгадир. Уларни учта наборга бириктириб, ҳар бирига бешта эгрилиги бўлади. Бундан ташқари чизиқли ва квадратик боғланишларни ҳам қурилмадан олиш мумкин.

Калибрланган эгриликларни ҳар доим ўлчов олиб бормай туриб фақат калибирланган коэффицент ва катталикларни қўллаган ҳолда тиклаш мумкин.

Оригинал ўлчов ячейкаси.

HORIBAда олинган натижаларни аниқ ва ишонарли бўлиши учун оригинал ўлчов ячейкаси ишлаб чиқилди.



Расм-2.20.SLFA 60 (HORIBA) Спектрал қурилмаси жихозлари.

Бу ишлаб чиқилган ячейкаларда сарф бўладиган материалларни тезда йиғиб уни герметик ячейкаларда беркитилган ҳолда йўқотмасдан сақлаш мумкин.

Жадвал-2.5

SLFA 60 (HORIBA) Спектрал қурилмаси техник характеристикаси

| | |
|---------------------------------|---|
| Ўлчаш принципи | Рентген нурланишни энергиясини дисперсияланашувига асосланган усул (EDXRF) |
| Намуна тури | Олтингугурт сақловчи нефт маҳсулотлари: оғир мой, лигроин, нефт хомашёси, тиниқ масло |
| Ўлчаш диапазони | 0...9.9999 % |
| Ўлчаш аниқлиги | 15 мг/кг ёки (олтингугурт миқдори 1 %) кам бўлганда |
| Тузатма С/Н | ±50 мг/кг ёки С/Н (олтингугурт миқдори 1 %) |
| Ўлчашнинг қуйи чегараси | 20 мг/кг |
| Калибрланган эгри чизиқлар сони | 5чизиқ × 3 набора (ҳаммаси-15) |

| | |
|--------------------|---|
| Калибровка тартиби | Чизиқли ёки квадратик (танлаш оддий ёки автоматик бўлиши мумкин) |
| Калибровка | Калибровка нуқталари 5та ёки 20та бўлиши мумкин. |
| Намуна ҳажми | 4...10 мл |
| Ўлчаш вақти | 10...600 с |
| Построение спектра | Энергия ўқи: 0...10 кэВ, спектр қўлланилади қурилманинг ишчи характеристикасини текшириш учун |
| Ташқи интерфейслар | USB –уланиш ва ПК, USB флеш-диск |

Климатик шароитлар

| | |
|-------------|--|
| Температура | +5...+40 °С |
| Намлик | Нисбатан то 80% бўлиб ҳарорат т +5...+30 °С. Чизиқли камайиш то нисбий намлик то 50% ҳароратни ошиши то +40 °С |

Ўлчами, қуввати, оғирлиги

| | |
|------------------|------------------------------|
| Кучланиши | ~100...240 В ±10 %, 50/60 Гц |
| Қуввати | 80 ВА |
| Габариты [У×Б×Э] | 230×400×140 мм |
| Оғирлиги | 9 кг |

Айтиш жоизки, ҳозирги вақтда экспресс аниқлаш усулининг энг муқобил усулларида бири бўлиб ҳисобшланган бу қурилма ёрдамида нефт

ва унинг маҳсулотлари тўғрисида батавсил маълумот олиш учун жуда қулай ва ўзининг ихчамлиги билан яққол ажралиб туради.

Хулоса

1. Нефт ва газ маҳсулотлари таркибидаги органик моддаларни таҳлил қилиш мақсадларда физик ва физик-кимёвий хоссаларидан фойдаланиш физик-кимёвий таҳлил усулларига асосланган.
2. Инфрақизил нурлар спектроскопияси нефтларни таркибини таҳлил қилишнинг энг асосий маълумот олиш усулларида бири бўлиб, унинг ёрдамида органик бирикмаларнинг структуравий тузилишини аниқлаш мумкин. Нефт таркибининг кўп компонентли эканлигини ҳисобга олиб, нефтларни таркибини ИҚ нурлар ёрдамида таҳлил қилинганда мавзуга мувофиқ ҳолда асосан олтингугуртли бирикмаларнинг улушлари аниқлаб топилди.
3. Нефт таркибидаги ҳамда хира нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртни аниқлаш учун шаффоф нефт мойидаги органик олтингугурт сақлаган модда эритмасини қўллаш ҳисобига амалга оширилади.
4. Импульсларнинг аналитик тезликлари (R_0) олтингугуртнинг градуировка эритмаларидан боғлиқлик графиги тузилади ва олтингугурт миқдори аниқлаб олинади.
5. «Спектроскан МАКС-GV» спектрометрининг икки кюветасида намуналар тайёрланиб, нефт ва унинг маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт миқдори аниқланди.

6. Хира нефт маҳсулотлари таркибидаги олтингугуртни аниқлаш учун тиник нефт мойидаги олтингугурт сақлаган модда эритмасини эталон сифатида қўллаш ҳисобига амалга оширилди.

7. Олинган натижаларни таҳлил қилиш умумий олтингугурт миқдорини ҳисоблаш формуласи орқали билан амалга оширилди.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Галиев Р. Г. Требования к бензинам и дизельному топливу: сравнительный анализ топлива в России и за рубежом [Электронный ресурс] / Р. Г. Галиев, А. М. Данилов // Режим доступа: <http://www.personalazs.ru/special/5>.
2. Новиков Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов / Е. А. Новиков // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 4. – С. 21 – 28.
3. Бродский А. Л. Приборное обеспечение современных методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах / А. Л. Бродский // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 3. – С. 26 – 27.
4. Nadkarni K. Determining Trace Amounts of Sulfur in Petroleum Products / K. Nadkarni // World Refining. – June. – 2000. – P. 18 – 23.
5. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции. – [Действующий с 2008-01-01]. – М.: Госстандарт, 2004. – 10 с.
6. Фомин Г. С. Энциклопедия международных стандартов / Г. С. Фомин, О. Н. Фомина. – М.: Протектор, 2006. – 326 с

7. Бродский А.Л. Приборное обеспечение современных методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах // Мир нефтепродуктов. -2005.- №3.-с. 26-27.
8. Спиркин В.Г. Перспективы производства и применения моторных топлив в период до 2005-2010 г.г. //
9. Нефтепереработка и нефтехимия.-2000.-№ 3.-с.12-16.
- 10.Донченко В.В. Проблема обеспечения международных перевозчиков дизельным топливом европейского уровня на территории России //
11. Мир неф-тепродуктов.-2006.-№ 1.-С.3-5.
- 12.Рассадин В.Г., Дуров О.В., Васильев Г.Г. и др. Российские экологически чистые дизельные топлива европейского уровня качества // Химия и технология топлив и масел. 2007. - №1. - с.3-9.
- 13.Капустин В.М. Состояние и перспективы нефтепереработки в преддверии вступления России в ВТО // Мир нефтепродуктов.-2007.- № 4.-С.2-4. ГОСТ Р 51858-2002
- 14.ГОСТ Р 50802-2004 «Нефть. Общие технические условия» ГОСТ Р 50802-2004
- 15.Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов» ГОСТ Р 52247-2004
- 16.. «Petroleum. Methods for determination of organic chlorides»
- 17.11. «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» ГОСТ Р 51947-2002
18. «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии» ASTM D 4294-2003
19. «Определение содержания серы в нефтепродуктах методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии на основе энергии дисперсионного взаимодействия»
- 20.Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002.- 672 с.

21. Крылов Н.А., Старосельский В.И. Сырьевая база нефтяной и газовой промышленности России: состояние и перспективы // Наука и технология углеводородов. 2000. - № 6. — с. 42-45
22. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник / Под ред. докт.хим.наук, проф. М.Ю.Доломатова, докт. техн.наук, проф. Э.Г.Теляшева. М.:Химия, 2002.- 608 с.: ил.
23. Кузнецов В.А., Ялунина Г.В. Общая метрология.- М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.- 272 с.
24. Занозин И.Ю. Интегрированные информационно-измерительные системы ускоренной оценки качества нефти и нефтепродуктов. Дисс. работа. Самара. - 2004. - 165 с.
25. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. - 263 с.
26. Ланге П.К., Аппроксимационные алгоритмы предварительной обработки аналитической информации // Труды науч.-техн. Конф. «Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды». Самара." 2001.- с.334-336.
27. Гумерский Х.Х., Мамедов Ю.Г., Шахвердиев А.Х. Российская нефтяная промышленность на пороге нового века: оценки прошлого, настоящего и будущего // Нефтяное хозяйство. 2000. № 7. - с. 22-26.
28. Запивалов Н.П, Нефтегазовый комплекс России: состояние и перспективы на XXI век //Наука и технология углеводородов.-2000.- № 6.-С.46-51
29. Сераорганические соединения нефтей различного типа / Сираева И.Н., Улендеева А.Д., Парфенова М.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. №9. - с.33-39.
30. Степанова Т.В., Чернышева Е.А., Кожевникова Ю.В. Рациональное использование высокосернистых нефтей при транспортировании и переработке // Наука и технология углеводородов. 2003. - №4. — с.30-33.

31. Сираева И.Н., Гимаев Р.Н. Сера и ее производные в нефтях Башкортостана // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. - №5. - с.26-29. Боранбаева Л.Е., Садыкова Г.Д., Кожобеков С.С. Сераорганические соединения нефти месторождений Казахстана // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. - №6. - с.23-27.
32. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П. и др. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из Верхнеюрских отложений Западной Сибири // Нефтехимия. -2005. — т.45. -№4. с.251.
33. Азарова С. Скважины лечим НПЗ калечим. Проблема хлора в переработке остается актуальной // Нефтегазовая вертикаль-2002 - №8 - с.50-51.
34. Гордеев О.Б., Иванова Н.С., Козобкова Н.А. Компаундирование высокосернистой нефти в системе магистрального транспорта АК «Транснефть» //
35. ЗО. Митусова Т.Н., Полина Е.В. Дизельное топливо, соответствующее европейским требованиям // Мир нефтепродуктов. 2002. — №3. - с.28-29.
36. Дружинин О.А., Санников А.Л., Хавкин В.А. и др. Производство глубоко-очищенного дизельного топлива гидрированием прямогонных дистиллятов при умеренном давлении водорода // Мир нефтепродуктов. 2004. — №2. — с.12-13.
37. Соколов В.В., Туровский Ф.В. Технические требования к качеству моторных топлив для современной и перспективной автомобильной техники // Мир нефтепродуктов. 2004. - №2. - с.22-25.
38. З. Миту сова Т.Н., Калинина М.В. Производство автомобильных бензинов в России // Мир нефтепродуктов. 2005. - №5. - с. 18-23.
39. Донченко В.В., Кунин Ю.И., Казьмин Д.М. Проблема обеспечения международных перевозчиков дизельным топливом европейского

- уровня на территории России // Мир нефтепродуктов. 2006. — №1. - с.3-5.
40. Дунюшкина Р.Е. Стимулирование производства экологичных моторных топлив евростандарта на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. 2006. - №1. - с.6-11.
41. Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Алексеева С.И., Александрова Е.В. Производство автомобильных бензинов для автомобилей класса Евро-3 и Евро-4 на российских НПЗ // Мир нефтепродуктов. 2006. - №1. - с.28-30.
42. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ефремов А.В. и др. Гидрокаталитические превращения гетероорганических соединений среднестил-лятных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. №6. - с.13-18.
43. ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное евро. Технические условия»
44. Сейлес С., Омес Р. Экологически чистые топлива: в чем проблема? // Нефтегазовые технологии. 2005. - №6. - с.52.
45. Капустин В.М. О роли государственного регулирования при инвестициях в нефтепереработку России // Мир нефтепродуктов — 2005. №4. - с.3-5.
46. Левинбук М.И. О некоторых концептуальных проблемах нефтепереработки в плане развития нефтегазового комплекса России на современном этапе // Мир нефтепродуктов. 2005. - №5. - с.4-8.
47. Лупанов Н.В., Рудяк К.Б., Харрис Д., Яскин В.П. Проблемы производства и применения малосернистых дизельных топлив с присадками на заводах ТНК-ВР // Мир нефтепродуктов. 2005. - №4. - с.6-7.
48. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е., Никитина Е.А. и др. Малосернистые дизельные топлива: плюсы и минусы // Химия и технология топлив и масел. — 2005. -№6. с.3-6.

49. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Дружинин О.А., и др. Деструктивные процессы гидрогенизационногооблагораживания дизельных дистиллятов // Наука и технология углеводородов. 2003. - №1. — с.71-74.
50. Галлиев Р.Ф., Кадников В.Л., Рахимов Х.Х.Глубокая гидроочистка бензиновых фракций на установке ГО-4 ОАО«Салаватнефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. — №5. - с.8-12.
- 51.Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.И. и др. Гидроочистка мер-каптансодержащего газоконденсатного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2002. - №3. - с.8-10.
- 52.Джентри Д., Ханмамедов Т., Уитчерли Р.Р. Обессеривание моторных топлив технология GT - DeSulfm // Химия и технология топлив и масел. -2002. -№3. - с. 11-13.
- 53.Турова А.В., Микишев В.А., Кузора И.Е. и др. Гидрогенолиз хлор-, азот- исераорганических соединений в бензиновых фракциях // Нефтепереработка и нефтехимия. -2005. -№6. с. 18-21.
- 54.Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Удаление серы из гидроочищенного дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел.-2005.-№3- с.42-44.
- 55.Степанова Т.В., Чернышева Е.А., Кожевникова Ю.В. Рациональное использование высокосернистых нефтей при транспортировании и переработке // Наука и технология углеводородов. 2003. - №4. — с. 30-33.
- 56.Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сергун В.П. и др. Распределение гете-роатомных компонентов в нефтях с различным содержанием серы // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. - №12. - с. 3-7.
- 57.Ляпина Н.К. Сераорганические соединения нефтей, газоконденсатов и перспектива их использования // В кн.: Нефть и газ на старте XXI века. Сб. докладов. М.: Химия, 2001. - с. 232-233.

58. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И. и др. Промышленное производство высококачественных дизельных топлив с содержанием серы 0,035 и 0,05% // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. — №11. — с. 57-61.
59. Занозина И.И., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю. и др. Опыт комплексного мониторинга дизельных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007.-№11.-с. 12-17.
60. Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. Влияние состава сырья на глубину гидрооблагораживания среднестиллятных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. - №12. - с. 10-15.
61. Скотт Голден Снижение содержания серы в продуктах гидрокрекинга // Oil and Gas journal. 2006. - июнь. - с. 74-79.
62. Жижин И.П., Калинин Б.Д., Литинский А.В. и др. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «Спектроскан МАКС» // Аналитика и контроль. 2002. - т.6. - №4.-с. 463-469.
63. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. 2007. - №1. - с.28-33.
64. Волынский Н.П. Применение метода двойного сжжения для определения малого содержания серы в органических соединениях и нефтепродуктах // Нефтехимия. 2003. - т.43. - №5. с.380-385.
65. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Меджибовский А.С. Получение концентратов сераорганических соединений из нефтяного сырья.-М.: 2002.- 106 с.
66. Асланов Л.А., Анисимов А.В. Избирательное удаление серосодержащих соединений из нефтепродуктов с помощью ионных жидкостей (обзор) // Нефтехимия. 2004. - т.44. - №2. с.83-88.
67. Рейнгеверц М.Д., Варшавский О.М., Гринштейн И.Л., Утсаль В.А. Хрома-то-масс-спектрометрическое определение содержания ароматических соединений в парафинах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. - №7. — с. 24-29.

- 68.Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М.: 2000. - 432 с.
- 69.Занозина И.И., Бабинцева М.В., Аристова А.А. и др. Ускоренное определение сероводорода и меркаптановой серы в нефтях и нефтяных фракциях методом потенциометрического титрования // Заводская лаборатория. — 2005.-№11.-с. 18-21.
- 70.А. Ван Стрин Определение органических хлоридов// Нефтегазовые технологии. 2005. - №12. - с. 89-90.
- 71.. Хуторянский Ф.М. Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего // Мир нефтепродуктов.-2002.-№3-с.6-8.
- 72.Колотов В.Ю., Томии В.П., Кузора И.Е. Исследование природы хлорсо-держащих примесей нефти и их влияние на работу технологических установок ОАО «АНХК» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. - №4. -с.15-19.
- 73.Олтырев А.Г.,Кривцов И.А., Плаксина Р.В. и др. Контроль за содержанием микроколичеств хлорорганических соединений при переработке нефти на установках ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» // Мир нефтепродуктов. 2004. -№5. -с. 12-15.
- 74.Хуторянский Ф.М. ХОС- распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке // Мир нефтепродуктов. 2002. - №4. - с. 9-13.
- 75.Нехамкина Л.Г., Лобзин Е.В. Определение хлорорганических соединений в нефти // Мир нефтепродуктов. 2003. - №4. - с. 15-18.
- 76.Левченко Л.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985, -166с.
- 77.Ш.Воротникова В.А. Методы определения содержания хлора в нефти и нефтепродуктах // Мир нефтепродуктов. 2002. - №4. - с.

- 78.Алексеев О.В., Хуторянский Ф.М. Распределение соединений хлора в технологических потоках при получении кокса // химия и технология топлив и масел.-2000.-№1,-с. 19-20.
- 79.Занозина И.И., Бабинцева М.В., Шабалина Т.Н. и др. Концепция комплексного определения содержания хлорорганических соединений в нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. - №7. - с. 7-10.
- 80.Капустин В.М. Проблемы развития нефтепереработки в России // Технологии ТЭК. 2006. №4. с. 60-64.
- 81.Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторождения Ван-Еганское // Химия и технология топлив и масел. 2001. №4. с. 33-34.
- 82.Сагаченко Т.А., Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю. и др. Гетероорганические соединения в нефтях средней и нижней Юры Западной Сибири // Нефтехимия. Т. 46. - №3. - 2006. - с. 163-170.
- 83.Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. Для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш.шк., 2002. -351 с.
- 84.www.ziyonet.uz
- 85.www.uzng.uz
- 86.uztransgaz.uz
- 87.sgcc.uz
- 88.<https://unm.uz/>
- 89.<https://oz.sputniknews-uz.com/.../lukoi-uzbekiston.html>
- 90.gubkin.uz/
- 91.www.uzngi.uz/
- 92.farneftkol.uz/about/axborot-resurs-markazi/
- 93.https://www.bbc.com/uzbek/.../111026_latin_gas_shortage
- 94.www.socar.az/