

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI  
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI



100 YIL

E.Turgunov, B.J.Kabulov  
**KIMYODA ANALIZNING  
XROMATOGRAFIK USULLARI**

076.2  
54  
T-81

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

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI  
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

*Mirzo Ulug'bek nomidagi  
O'zbekiston Milliy universiteti  
100 yilligiga bag'ishlanadi*

E.Turgunov  
B.J.Kabulov

**KIMYODA ANALIZNING  
XROMATOGRAFIK USULLARI  
(O'QUV QO'LLANMA)**

Ширин  
микдори ош

B23388

O'zMU  
MARKAZIY  
O'QUV ZALI  
ARM

Toshkent  
«Universitet»  
2017

Turgunov E., Kabulov B.J.  
Kimyoda analizning xromatografik usullari. O'quv qo'llanma.  
-T.: «Universitet» nashriyoti, 2017. –168 b.

UO'K: 551.14(575)  
KBK: 66.3(50)6  
R25

Mazkur o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi oliy o'quv yurtlarining bakalavr, magistrantlari va ilmiy izlanuvchilari uchun tayyorlangan.

**Taqrizchilar:** Turabov N.T., dotsent.  
Ikramov A.I., professor.  
**Mas'ul muharrir:** Maulyanov S., dotsent.

O'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta-maxsus ta'lim vazirligi 2017-yil 28-iyundagi 434-sonli buyrug'iga asosan nashrga tavsiya etilgan.

ISBN 978-9943-5041-0-3

© «Universitet» nashriyoti, Toshkent, 2017-y.

## KIRISH

Hozirgi vaqtga kelib xromatografik analiz usullari analitik kimyoning asosiy usullaridan hisoblanadi. Xromatografiya kimyo va neft kimyosi sanoatida, meditsinada, oziq-ovqat sanoatida, atrof muhit muhofazasini taftish qilishda va turli ilmiy masalalarni hal qilishda keng qo'llanmoqda.

Gaz xromatografiyasidagi kolonkalar ichida ikki faza: harakatchan – gaz va harakatsiz – qattiq tana (yoki suyuqlik) ta'sirida sodir bo'lgan ajra-tish jarayonining umumiy klassifikatsiyasi asosida suyuqlik xromato-grafiyasi usullaridagi ikki faza: harakatchan – suyuqlik va harakatsiz qattiq tana (yoki suyuqlik) orasidagi o'zaro ta'sirlashishi natijasida bir qator xromatografik analiz usullari amalga oshiriladi. Shuning uchun qo'llanmada suyuqlik xromatografiyasining asosiy usullari: suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi (SAX), suyuqlik eksklyuzion xromatogra-fiyasi (SEX), suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX), ion almashinish xromato-grafiyasi (IAX), cho'ktirish xromatografiyasi va xromatografiyaning boshqa turlari ko'rib o'tiladi. Suyuqlik xromatografiyasining hozirgi zamon usullari gaz xromatografiyasining ancha takomillashgan usullari bilan birgalikda fan va texnikadagi murakkab analitik masalalarni hal etishda va moddalarni fizik-kimyoviy konstantalarini aniqlashda katta ahamiyatga ega.

Mualliflar ushbu qo'llanma o'z ishlarida xromatografik usullarni qo'llaydigan barcha mutaxassislariga foydasi tegishi va bu usulni keng ishlatilishi, hamda kelajakda rivojlanishiga asos bo'ladi deb ishonadilar.

Ushbu qo'llanma ba'zi bir kamchiliklardan xoli emas, shu sababli kitob haqidagi mulohazalar minnatdorchilik bilan qabul qilinadi<sup>1</sup>.

Kimyo sanoatidagi ilmiy va texnik jarayon ko'pincha qo'llaniladigan tekshirish usullarining samaradorligi bilan belgilanadi. Gaz xromatografiyasi (GX) uchuvchan birikmalarning murakkab aralashmalarini tahlil qilishda keng qo'llaniladigan eng samarali usullardan biridir.

A.Martin va A.Djeyms tomonidan 1952 yilda gaz-suyuqlik xromatografiyasiga doir olib borilgan eksperimental tadqiqotlar yangi usulning ustunligini namoyish qildi va M.S.Svet tomonidan kashf qilingan xromatografiyaning barcha sohalari rivojlanishiga olib keldi.

O'zining yoshligiga qaramay, gaz xromatografik usuli hozirgi vaqtda organik birikmalar analitik kimyosidagi eng samarali va keng qo'llaniladigan usullardan biri hisoblanadi. Gaz xromatografik usullarning rivojlanishi va keng qo'llanilishi sanoat va fandagi ko'p komponentli (tarkibli) aralashmalarni tahlil qilish sohasida revolyutsion o'zgarishlarga olib keldi.

<sup>1</sup> Березкин В.Г., Зокиров Н.З., Кобулов Б.Ж. Анализининг хроматографик методлари. –Самарканд, 1980.

### I bob. Gaz xromatografiyasi asoslari

Gaz xromatografiyasi yordamida avval bajarilishi amaliy jihatdan mumkin emas deb hisoblangan yoki o'zining bajarilishi uchun bir necha kunlik ish talab qiladigan ko'p miqdoriy aniqlashlar hozirgi vaqtda bir necha daqiqada yoki hatto soniyalarda bajarilishi mumkin bo'lib qoldi. Gaz xromatografiyasining fan va sanoatda, asosan, neft kimyosi va neftni qayta ishlashda keng qo'llanilishi turli sabablar bilan izohlanadi. Birinchidan, gaz xromatografiyasi ko'pincha hal qilinadigan analitik masalalarning optimal usuli hisoblanadi. Masalan, ko'p tarkibli aralashmalar tahlili faqat gazxromatografik usul yordamida yoki uning boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan kombinatsiyasi yordamida bajariladi. Gaz xromatografik usulning yuqori samaradorligi tajribaning oddiyligi, ekspressligi, yuqori sezgirligi, standart asbobining qulayligi va boshqa ijobiy xususiyatlari uning analitik nazoratda va fizik-kimyoviy kattaliklarni o'lchash maqsadida keng ishlatilishini ta'minlaydi. Ikkinchidan, gaz xromatografiyasining neft kimyosida keng qo'llanilishi yuqori iqtisodiy samaradorligi bilan belgilanadi, u kerakli mahsulot miqdorining oshishiga, sifatining yaxshilanishiga, energiya va xom ashyo sarfining kamayishiga, shu bilan birga, sanoatda va laboratoriyada xromatograflarning ishlatilishi natijasida analitik nazoratga bo'lgan sarf-xarajatlarni kamaytirishiga bog'liq. Chex olimlari Ya.Yanak va A.Vanko-larning hisoblashlariga ko'ra, g'arb firmalarining sanoat xromatograf-larining ishlatilishidan kelgan bir yillik daromadlari 1 mlrd. dollar bo'lib, bunda ularning qo'llanilishiga ketgan sarf-xarajat 60 mln. dollarni tashkil etgan.

Shuni ko'rsatish zarurki, sanoat xromatograflarining tannarxi tez qoplanadi: olimlarning hisoblariga ko'ra sanoat xromatograflarining o'z tannarxlarini qoplash muddati 30-80 kunni tashkil qiladi. Gaz xromatografiyasining oxirgi yillarda keng rivojlanishi organik birikmalarning analitik kimyosi ravnaqining xarakterli belgisidir.

#### 1.1-jadval

**Gazlar va organik birikmalar analitik kimyosining ayrim sohalariga doir maqolalar chop qilish dinamikasi**

| Usullar                     | Yillardagi soni |      |      |      |      |
|-----------------------------|-----------------|------|------|------|------|
|                             | 1965            | 1970 | 1975 | 1995 | 2010 |
| Xromatografik               | 39              | 48   | 44   | 120  | 800  |
| Gaz xromatografik           | 14              | 17   | 15   | 454  | 645  |
| Spektral                    | 29              | 29   | 31   | 370  | 800  |
| Elektrokimyoviy             | 17              | 16   | 18   | 77   | 430  |
| Tortma, hajmiy va boshqalar | 15              | 8    | 7    | 22   | 56   |

Xromatografiya umumiy ajratish usuli sifatida birinchi marta 1903 yilda rus botanigi M.S.Svet tomonidan ochilgan bo'lib, u suyuq fazada adsorbsion xromatografik ajratish usulini kashf etdi va uni o'simliklarning yashil xlorofilini analiz qilishga tatbiq qildi. Svet shunday deb yozgan edi: "Hamma oldingilar asosida ma'lum bo'ldiki, organik suyuqliklarda turli xil moddalarning yangi fizikaviy ajratish usulini ishlab chiqish mumkin. Bu usul asosida eritilgan moddalarning turli xil mineral va qattiq organik moddalar bilan fizikaviy va adsorbsion birikmalar hosil qilish xususiyati yotadi. Spektrdagi yorug'lik nurlariga o'xshash murakkab pigmentning har xil jismlari qonun asosida birin-ketin adsorbent ustunchasiga taqsimlanib, sifat va miqdoriy jihatdan aniqlashga moyil bo'ladi. Bunday rangli preparatni men xromatogramma, tahlil usulini esa xromatografik usul deb nomladim".

"Xromatografiya" so'zi yunon tilidan olingan bo'lib, "rangni yozish" degan ma'noni anglatadi. M.S.Svet o'zi kashf etgan usulning umumiyli-gini tushunar edi. U o'z ishlaridan birida shunday yozgan edi: "Avvalo pigmentlar uchun qo'llaniladigan adsorbsion tahlil rangsiz moddalarga ham tarqaladi, ya'ni moddalarning rangliligiga bog'liq emas". Hozirgi vaqtda M.S.Svetning xromatografiya usulining asoschisi ekanligini butun dunyo tan olgan.

Xromatografiya fan sohasi bo'lib, moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishidagi qonuniyatlarni o'rganadi, bunda bir fazadagi moddalar oqimi ikkinchi faza bo'ylab harakat qiladi. Bu ta'rif eng umumiy hisoblanadi. Xromatografiyaning ma'nosini kengroq ochib beradigan ta'rifni A.Keylemans bergan edi. Bu ta'rifga ko'ra xromatografiya deb, fizikaviy ajratish usuliga aytiladi, bunda ajratiladigan jismlar ikki faza orasida taqsimlangan bo'lib, ulardan katta yuza qavatga ega bo'lgan harakatsiz qavat, boshqasi esa harakatchan qavatdir (1.1-rasm).

Xromatografik jarayonning asosiy xarakteristikalaridan biri harakat- chan va harakatsiz fazalarning agregat holatlari bo'lganligi sababli, xromatografiyaning turlarini aniqlashda fazalarning agregat holatlari asos qilib olinadi<sup>2</sup>. Xromatografiya turlarining klassifikatsiyasi 2-jadvalda keltirilgan.

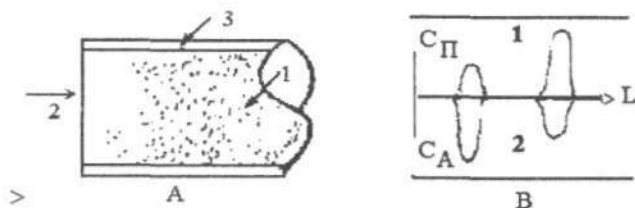
Shunday qilib, gaz xromatografiyasi deb, xromatografiyaning shunday turiga aytiladiki, tajriba sharoitida uning harakatchan fazasi gazsimon (yoki bug'simon) holatda bo'ladi. Xromatografiyaning ikkita asosiy turi

<sup>2</sup> Jach Cases, Raymond P.W.Scott. Chromatography Theory. Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida, Georgetown University, Washington D.C., and Birkbeck College, University of London, MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK-BASEL. 15.09.2016.



ma'lum bo'lib, ular odatda, quyidagicha nomlanadi: 1. Gaz-qattiq yuza xromatografiyasi. 2. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi.

Gaz xromatografik usullarni amalga oshirish uchun ishlatiladigan asboblarni to'laroq ko'rib chiqamiz. 1.2-rasmda analitik laboratoriya gaz xromatografining prinsipial shakli keltirilgan.



1.1-rasm. Xromatografik ajratishning shakli

A. 1 – to'ldiruvchi (sorbent); 2 – tashuvchi gaz; 3 – xromatografik kolonka. B. 1 – harakatchan faza (gaz); 2 – harakatsiz faza;  $C_{II}$  – harakatchan gaz fazasida ajratiladigan uchuvchan moddaning konsentratsiyasi;  $C_A$  – harakatsiz fazada ajratiladigan uchuvchan moddaning konsentratsiyasi, L – kolonka uzunligi

Tashuvchi va qo'shimcha gazlarning (agar ular detektor yoki xromatografik jarayon uchun kerak bo'lsa) berilgan tezlik oqimi va tozaligi gazlarni tayyorlash sistemasi yordamida amalga oshiriladi. Namuna olish qilinishi gazsimon yoki suyuq tahlil qilinadigan aralashmadan ma'lum miqdorda olib, to'g'ridan-to'g'ri kolonka oldidagi tashuvchi gaz oqimiga berishni ta'minlaydi.

1.2-jadval

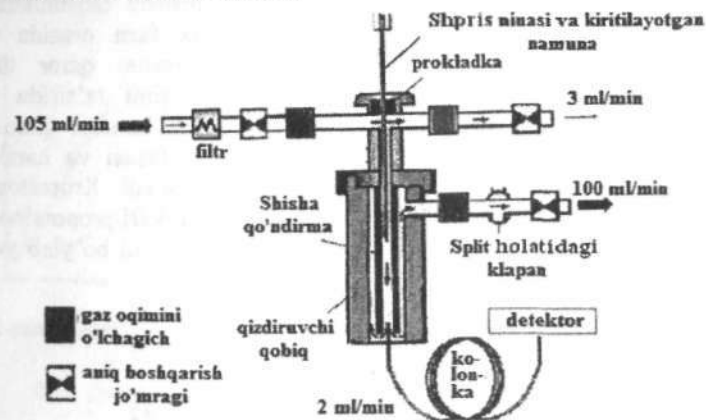
Xromatografiya turlarining klassifikatsiyasi

| Harakatchan faza | Harakatsiz faza  |                   |                           |
|------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
|                  | sorbent          | suyuq             | suyuqlik-sorbent          |
| gaz              | gaz-sorbent      | gaz-suyuqlik      | gaz-suyuqlik-sorbent      |
| suyuqlik         | suyuqlik-sorbent | suyuqlik-suyuqlik | suyuqlik-suyuqlik-sorbent |

Suyuq namuna kolonkagacha bo'lgan namunani kirg'izish qurilmasida (dozator) bug'lanadi. Tashuvchi gaz oqimi analiz uchun olingan moddani kolonkaga kirg'izadi, unda aralashma tarkibi sorbent ta'sirida alohida qismlarga ajraladi. Ular tashuvchi gaz oqimida detektorga beriladi, detektor bu ikkilangan aralashmaning (ajralgan modda – tashuvchi gaz)

fizik yoki fizik-kimyoviy xususiyatlarini, toza tashuvchi gazga nisbatan o'ziga xos o'zgarishlarni elektr tokiga aylantiradi. Signalning kattaligi ajralgan moddalarning tabiatiga va uning aralashmadagi miqdoriga bog'liq bo'ladi. Detektor tarkibiga ta'minot bloki bilan detektorlash sistemasi kiradi. Xromatografik kolonka va detektor xromatografning asosiy qismlari hisoblanadi. Xromatografik kolonka analiz qilinadigan aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish vazifasini bajaradi, detektor esa tashuvchi gaz oqimidagi ajralgan moddalar konsentratsiyasining miqdorini ifodalaydi.

Kolonka, detektor va dozatorlarning kerakli temperatura tartibi ularning o'ziga xos termostatlar yordamida erishiladi va termoregulyatorlar orqali boshqariladi. Agar analiz jarayonida kolonkaning temperaturasini oshirish zarur bo'lsa, unda temperaturaning programmatori ishlatiladi. Termostatlar termoregulyator va programmator bilan birgalikda termostatlash sistemasini tashkil qiladi, unda temperaturani o'lchash uchun qurilma ham bo'lishi mumkin.



1.2-rasm. Gaz xromatografining prinsipial shakli

Detektorning yacheykasida ifoda etilgan moddalar konsentratsiyasining qayta aylantirilgan signali avtomatik potensiometr yordamida xromatogramma holida yoziladi. Ayrim detektorlar uchun bu signal kuchaytirilib yozilishi mumkin.

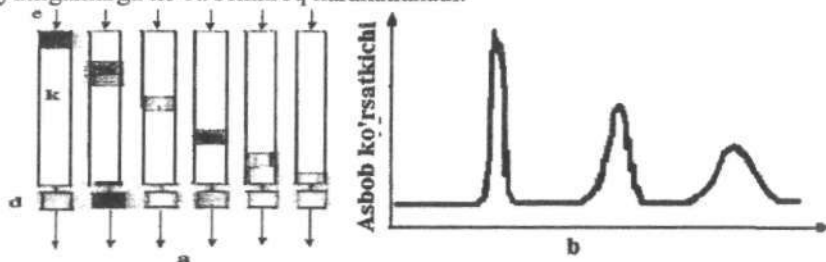
Xromatogrammani miqdoriy va sifat jihatdan qayta ishlash qo'l bilan yoki integrator yordamida olingan cho'qqi maydoni yoki uning chiqish vaqtini avtomatik ifodalash orqali amalga oshirish mumkin. Hozirgi vaqtga kelib xromatograflarning kompyuterlashgan turlari ishlab chiqarilmoqda (Ilovaga qarang). Xromatografning hamma funksional qismlari bir-biriga

bog'liq, shuning uchun asbobning qoniqarli ishlashi har bir alohida qismning to'g'ri va aniq ishlashiga ko'p jihatdan bog'liq<sup>3</sup>.

1.3-rasmda uch komponentli aralashma xromatografik ajralishining alohida bosqichlari (kolonkadagi xromatografik zonalarining joyi ma'lum vaqtlar orasida "daqiqadagi foto") va ifodalangan xromatogrammaning ajralish jarayoni bilan bog'liqligi shakliy ravishda ko'rsatilgan. Tahlil qilinadigan aralashma dozatorga kiritilganda xromatografik kolonkaning bosh qismida uch moddaning birgalikdagi zonasi joylashgan.

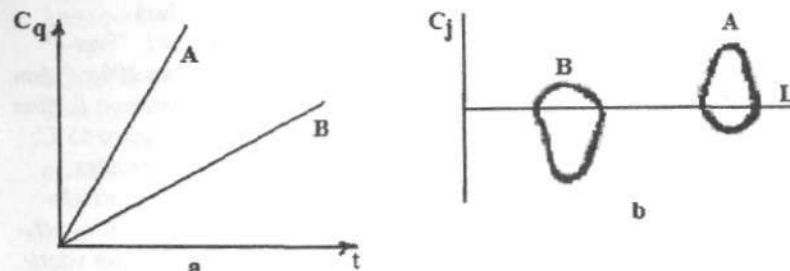
Tashuvchi gaz oqimi ta'sirida aralashmadagi komponentlar kolonka bo'ylab har xil tezlik bilan harakatlanadi, bu ajraladigan birikmalarning adsorbsiyalanish xususiyatlariga va sorbentning tipiga bog'liq bo'ladi: kolonkadan birinchi bo'lib yomon yutiladigan modda chiqadi (qora rangda bo'yalgan), keyin ikkinchi modda (to'g'ri chiziqlar) va oxirida uchinchi modda (egri chiziqlar) yuvilib chiqadi.

Gaz xromatografiyasida ajralish harakatchan gaz va harakatsiz fazalar orasida ajraladigan moddalar molekularining turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Kolonkada gaz fazasi va harakatsiz faza orasida tahlil qilinadigan har bir jism uchun dinamik muvozanat qaror topadi. Xromatografik kolonka bo'ylab tashuvchi gaz oqimi ta'sirida tahlil qilinadigan aralashmaning jismlari har xil tezlikda harakat qiladi. Bu harakatning tezligi har bir modda uchun uni gaz fazasi va harakatsiz fazalar orasida taqsimlanish konstantasi bilan aniqlanadi. Xromatografik zonaning harakat tezligi taqsimlanish konstantasiga teskari proporsionaldir, ya'ni yaxshi yutiladigan kiritilgan namuna sorbent qavati bo'ylab yomon yutilganlarga ko'ra sekinroq harakatlanadi.



1.3-rasm. Uch jisimli aralashmaning xromatografik ajratish shakli: a- xromatografik jarayonning dinamikasi (kolonkadagi xromatografik zonalarining ma'lum vaqtdan keyingi holatlari); b-yozilayotgan xromatogramma; k-kolonka; d-detektor.

1.4-rasmda taqsimlanish konstantasi ( $K=c_1/c_g$ ;  $c_1$ -suyuq fazadagi konsentratsiya;  $c_g$ -gaz fazadagi konsentratsiya bilan analiz qilinadigan moddalarning saqlanish kattaliklari orasidagi bog'lanish) ko'rsatilgan (I)-A va B moddalarning taqsimlanish izotermalari (izotermalari to'g'ri) chapda, o'ngda (II)-analiz boshlanishidan ozroq vaqt o'tgandan keyin kolonkadagi xromatografik zonalar holati ko'rsatilgan. B modda harakatsiz fazada A moddaga qaraganda yaxshi yutiladi ( $K_b > K_a$ ). Shuning uchun B molekularining ko'p qismi harakatsiz fazada, oz qismi esa tashuvchi gazning harakatdagi oqimida bo'ladi. A modda uchun teskari nisbat ko'rinadi. A moddaning zonasi B moddaning zonasiga ko'ra kolonka bo'ylab tez harakatlanadi. Kolonkadan chiqishda analiz qilinadigan aralashmaning ajralgan qismlari tashuvchi gaz oqimida detektorga, uning ko'rsatuvi tashuvchi gazda aniqlanadigan modda konsentratsiyasiga yoki oqimiga proporsionaldir. Detektorning ko'rsatuvi elektron potentsiometr yordamida avtomatik ravishda yoziladi.



1.4-rasm. Ikki jisimli A va B aralashmaning taqsimlanishi izotermalari (a) va xromatografik ajratishning shakli (b)

$C_g$  - gaz fazasida ajratiladigan moddaning konsentratsiyasi;  
 $C_l$  - suyuq fazadagi moddaning konsentratsiyasi; L - kolonka uzunligi.

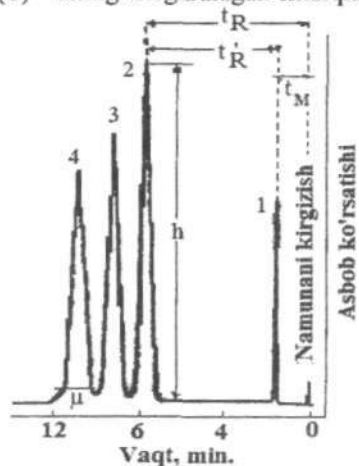
Xromatografik ajratish natijasida olingan diagramma xromatogramma deb ataladi.

1.5-rasmda uglevodorodlar aralashmasining tipik xromatogrammasi ko'rsatilgan. Xromatogramma asosida analiz qilinadigan aralashmaning sifat va miqdor tarkibi aniqlanadi.

Endi 1.5-rasmdagi xromatogrammaning qismi (masalan 1- va 2-cho'qqi orasida) faqat tashuvchi gazning kolonkadan chiqishida olinadi. Xromatografik cho'qqi - xromatogrammaning qismi bo'lib, bir (yoki bir necha) moddani kolonkadan chiqish vaqtiga doir detektor signali yoki xromatografik kolonkadan chiqayotgan moddaning (yoki bir necha

<sup>3</sup> Ю.А.Золотов. Основы аналитической химии. В двух книгах. -М.: Высшая школа. 2004.

ajralmagan moddalar aralashmasining) chiqish vaqtiga bog'liq bo'lgan differensial xromatografiyasi xromatografik detektorning grafik yozuvi-dir. Saqlanish vaqti ( $t_R$ ) – kolonkaga namunani kirg'izish daqiqasidan boshlab, to undan cho'qqi maksimumining paydo bo'lishigacha sarf bo'lgan vaqtdir. Kolonkaning o'lik vaqti ( $t_M$ ) – berilgan harakatsiz fazada yutilmaydigan birikmalarning saqlanish vaqtidir. To'g'rilangan saqlanish vaqti ( $t_R^1$ ) kolonkaning saqlanish vaqtida o'lik saqlanish vaqtining ayirmasidir ( $t_R^1 = t_R - t_M$ ). Cho'qqining kengligi ( $\mu$ ) uning nolinci chizig'idagi asosining kengligidir. Odatda, xromatografiyada cho'qqining kengligi o'rnida uning yarim balandligidagi kengligi ( $\mu$ ) ishlatiladi. Tajribada uni xromatogrammadan o'lchash oson. Cho'qqining balandligi ( $h$ ) uning maksimumidan to asosigacha bo'lgan masofadir, detektorning signali shu asosga parralel yo'nalishda o'lchanadi. Cho'qqining maydoni (S) – uning chegaralagan chiziqlar va asosi ichidagi maydondir.



**1.5-rasm. Xromatogramma o'lchovlari**

Ajratish sharoitlari: "Svet-4" xromatografik kolonka 200 x 0,4sm, Xromosorb-R 10% apiezon L bilan to'ldirilgan; temperatura 65°C; 1-havo, 2-siklogeksadien; 3-siklogeksan; 4-dimetilsiklogeksan.  $t_R$ -saqlanish vaqti;  $t_R^1 = (t_R - t_M)$  to'g'rilangan saqlanish vaqti;  $t_M$ -o'lik saqlanish vaqti;  $h$ -cho'qqining balandligi;  $\mu$ -cho'qqining kengligi.

Gaz xromatografiyasida sifat analizi saqlanish vaqtini (yoki hajmini) o'lchash asosida olib boriladi. Noma'lum jismlarni identifikatsiyalashda saqlanish kattaliklarining mutlaq (absolyut) qiymatlaridan ko'ra solishtirma qiymatlari ancha afzaldir.

Analiz qilinadigan modda saqlanish hajmining standart moddaning saqlanish hajmiga (vaqtiga) nisbati solishtirma saqlanish hajmini (vaqtini) beradi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$r_i = \frac{v_{R_i}}{v_{R_{st}}} = \frac{t_{R_i}}{t_{R_{st}}} \quad (1.1)$$

Solishtirma saqlanish kattaliklari faqat berilgan birikma va standart o'rnida qabul qilingan birikmalarning taqsimlanish koeffitsiyentlarining qiymatlari bilan aniqlanadi. Shuning uchun gaz xromatografiyasida ajratish natijasi turli birikmalar uchun solishtirma saqlanish kattaliklari sifatida beriladi. Misol sifatida 1.3-jadvalda uglevodorodlarning turli fazalarda saqlanishiga doir sonlar keltirilgan. Analiz qilinayotgan aralashmadagi jismlarni identifikatsiya qilish uchun olingan piklarning maksimumlari solishtirma saqlanish vaqtlarini ma'lum birikmalar uchun jadvallarda keltirilgan qiymatlariga solishtirish yo'li bilan o'tkaziladi. Adabiyotlarda toza birikmalarning turli harakatsiz fazalardagi solishtirma saqlanish qiymatlariga doir katta eksperimental material bosilgan. Xromatografik usulni yaratishda namunadagi tekshiriladigan jismlarning xromatografik ajratish masalalari yechilgandan so'ng ularning miqdorini aniqlash zarur bo'ladi.

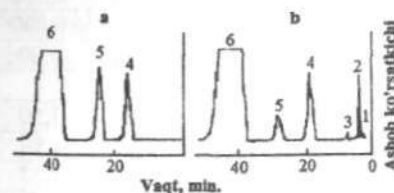
Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan detektor signalining kattaligi tajribadagi sharoitlarning doimiylikida tashuvchi gazdagi jismning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir:

$$h(t) = R_i C(t) \quad (1.2)$$

bunda:  $h$  – detektor signali;  $C(t)$  – konsentratsiya (vaqt daqiqasida –  $t$ );  $R_i$  – doimiylik.

Shuning uchun analiz qilinadigan jismning miqdori  $q_i$  xromatografik o'rkachning maydoniga to'g'ri proporsionaldir:

$$q_i = \int C(t) dt = \int R_i h(t) dt = R_i \int h(t) dt = R_i S \quad (1.3)$$



**1.6-rasm. Marganes stearati marganes ishtirokida uchlamchi-butyl gidroperoksidi eritmasining xromatogrammasi:**

reaksiya boshida (a) va reaksiyaning borishi jarayonida (b). Analiz sharoitlari: kolonka 120 x 0,4sm; sorbent selit-545 da 30% dinonil-

flalat; temperatura 50°C; 1-atseton; 2-uchlamchi butil spirti; 3-uchlamchi butil peroksid; 4-toluol (ichki standart); 5-uchlamchi butil gidroperoksidi; b-xlorbenzol (erituvchi).

Quyidagi tenglama yordamida j-jismning aralashmadagi miqdorini tekshirish mumkin:

$$P_j = \frac{R_j S_j 100}{\sum R_i S_i} \quad (1.4)$$

Xromatogrammani hisoblashning oddiy lashtirilgan shakli shunday. Xulosa qilib, metod qo'llanilishining asosiy yo'nalishlariga ayrim misollar keltiramiz.

### 1. Murakkab aralashmalar analizi

Gaz xromatografiyasi murakkab aralashmalarni analiz qilishda keng ishlatiladi. Vodorod atomlarini izotop tarkibi bilan qiladigan metan molekularidan boshlab, to yuqori qaynaydigan kremniy organik birikmalarning oligomerlariga qadar, odatda, xromatografik analizning davom etishi daqiqa, o'n daqiqa, ayrim vaqtlarda esa yuz daqiqani tashkil etadi. Ammo ayrim aralashmalarining analizini bir necha soniyada o'tkazish mumkin. gazxromatografik usul faqat laboratoriyadagi tahlildagina emas, shu bilan birga, texnologik jarayonlarni tahlil qilish va ixchamlashtirishda ham ishlatiladi.

1.3-jadval

#### S<sub>5</sub>-S<sub>6</sub> uglevodorodlarning (n-geksanga nisbatan) saqlanish hajmlari

| Uglevodorodlar     | Qaynash harorati °C | Etilenglikolnning dipropionitril efiri | β-β'-ditsian-dietilsulfid | 7,8-benzo-xinolin | DMSO  |
|--------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------------|-------------------|-------|
|                    |                     | 25°C                                   | 40°C                      | 50°C              | 25°C  |
| Izopentan          | 27,85               | 0,374                                  | 0,454                     | 0,263             | 0,333 |
| n-pentan           | 36,10               | 0,460                                  | 0,568                     | 0,400             | 0,390 |
| 2-metilpentan      | 60,25               | 0,795                                  | 0,836                     | 0,666             | 0,666 |
| 3-metilpentan      | 63,28               | 0,955                                  | -                         | 0,771             | 0,890 |
| n-geksan           | 68,75               | 1,00                                   | 1,00                      | 1,00              | 1,00  |
| n-geptan           | 98,45               | 2,33                                   | -                         | 2,00              | -     |
| Siklopentan        | 49,35               | 1,42                                   | 1,82                      | 1,01              | 1,50  |
| Metilsiklopentan   | 71,75               | 1,96                                   | 2,54                      | 1,60              | 1,89  |
| Siklogeksan        | 80,75               | 2,96                                   | 3,64                      | 2,11              | 2,77  |
| Siklopenten        | 44,30               | 2,49                                   | 3,75                      | 1,17              | 2,67  |
| 3-Metilsiklopenten | 65,00               | 3,37                                   | 3,35                      | 1,58              | 3,15  |
| Metilsiklopenten   | 75,70               | 5,48                                   | 6,53                      | 3,05              | 5,11  |
| 1-metilsiklopenten | 75,80               | 5,00                                   | 5,62                      | 3,24              | 4,81  |
| Siklogeksen        | 82,95               | 6,80                                   | 9,03                      | 3,68              | 7,64  |
| Siklopentadien     | 41,00               | 6,21                                   | 7,16                      | 1,40              | 6,83  |
| Siklogeksadien-1,3 | 81,00               | 15,01                                  | 17,83                     | 4,44              | 16,07 |
| Benzol             | 80,00               | 34,31                                  | 41,25                     | 6,00              | 17,08 |
| 3-metilbuten-1     | 20,05               | 0,584                                  | 0,796                     | 0,263             | 0,540 |

### 2. Fizik-kimyoviy kattaliklarni aniqlash

Gazxromatografik usullar: taqsimlanish koeffitsiyentlari, faollik koeffitsiyentlari, erish issiqliklari, adsorbsiyalanish issiqliklari, adsorbent yuzalari, gaz va suyuq fazadagi diffuziya koeffitsiyentlari, gomogen va geterogen reaksiyalardagi tezlik konstantalari va boshqalar fizik-kimyoviy xarakteristikalarini aniqlashda keng qo'llaniladi. 6-rasmda misol sifatida uchlamchi-butil gidroperoksidi parchalanish mahsulotlarining ikkita xromatogrammasi keltirilgan. Xromatogramma A peroksid parchalanish reaksiyasining boshida va xromatogramma B reaksiya yo'nalishi jarayonida olingan. Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, uchlamchi butil gidroperoksidi parchalanishi gidroperekis cho'qqisini kichiklashtiradi va xromatogrammada reaksiya mahsulotlarining yangi yutilish cho'qqilari paydo bo'lishiga olib keladi. Reaksiya vaqtida boshlang'ich birikmalar va mahsulotlar konsentratsiyasining o'zgarishini xromatografik o'rganish ko'pincha sistemaning kinetik holatini aniqlash uchun kerak bo'lgan axborotlarni olishga yordam beradi. Gazxromatografik usullar adsorbsion hodisalarni o'rganishda va qattiq jismlarning yuzasini o'lchashda keng ishlatiladi.

### 3. Amaliy usullar

Gaz xromatografiyasi aralashmalardan toza moddalar olishda ishlatilishi mumkin. Keyingi vaqtlarda avtomatik ravishda namuna kirg'izish, ajratish va oldindan kutilgan fraksiyani qabul qilishni bajara oladigan avtomatik preparativ asboblari ishlab chiqarilmoqda. Hozirgi vaqtda toza reaktivlar, shu jumladan, erituvchilar, nishonlangan birikmalar va boshqalar olishda yarim sanoat miqyosidagi preparativ xromatografik usullar ishlatiladi.



## II bob. Gaz xromatografiyasi nazariyasining asoslari

Xromatografik kolonka xromatografik asbobning yuragidir. Analiz qilinayotgan aralashmani alohida jismlarga ajratish jarayoni asosiy jarayon bo'lib, u faqat xromatografik kolonkadagi adsorbent yuzasida sodir bo'ladi. Analiz qilinayotgan aralashmaning sifat va miqdorini to'la aniqlash, ya'ni analitik vazifani muvaffaqiyatli yechishning zarur sharti – xromatografik kolonkaning yuqori ajrata olish qobiliyatidir. Bunday murakkab vazifani yechish uchun, birinchidan, ajralishda sodir bo'ladigan asosiy jarayonlarni oldindan yaqqol tushuna bilish va ikkinchidan, tajriba sharoitlari bilan ajralish xarakteristikalarini bog'lovchi asosiy qonuniyatlarni bilish va ishlata olish zarurdir.

Birinchi rasmda uchta turli kolonkadagi ikki birikma (A va B) oddiygina aralashmasining xromatogrammalari keltirilgan. Individual birikmalarning xromatografik zonalari punktir bilan ko'rsatilgan. Keltirilgan xromatogrammalarning analizi tekshiriladigan aralashmalarning ajralishiga qo'yiladigan asosiy talablarni sifat jihatdan tushuntirib beradi. Birinchidan, xromatografik zonalarning maksimumlari bir-biridan iloji boricha uzoqda joylashishi va ikkinchidan, ajratiladigan birikmalarning xromatografik zonalari iloji boricha juda qisqa bo'lishi kerak. Bu ikki shartning bajarilishi ajralish uchun yetarli bo'ladi. Masalan, kolonkadagi zonalarning maksimumlari orasidagi masofa xuddi birinchi kolonkadagidek bo'lib, ikkinchi kolonkada A va B jismlar ajralmaydi, ya'ni A va B birikmalarining zonalari birinchi kolonkani ishlatilishidan ko'ra ikkinchi kolonkada sezilarli darajada kengdir. Shuning uchun xromatografiya nazariyasida xromatografik zonalarning yuvilish hodisalari va uning tajriba xarakteristikalari bilan bog'liqligi nazarda tutiladi. Lekin ko'rsatib o'tish kerakki, qisqa zonalar olish sharti yagona talab bo'la olmaydi. A va B larning individual zonalari hamda bu moddalarning umumiy ko'rindigan zonalari yetarlicha qisqa bo'lishiga qaramasdan, uchinchi kolonka-da ham xuddi ikkinchi kolonkadagidek A va B jismlari ajralmaydi. Lekin mazkur uchinchi holatda A va B birikmalari zonalarning maksimumlari amaliy jihatdan bir-biriga to'g'ri keladi. Shunday qilib, xromatografiya nazariyasida saqlanish mexanizmi va saqlanishning tajriba parametrlari bilan bog'lanishi ham tushuntirilishi kerak. Ajratiladigan birikmalar saqlanish kattaliklarining har xilligi, umuman, ajratishni amalga oshirishning zarur shartidir. Shuning uchun, avvalo, saqlanish nazariyasining asoslarini ko'rib chiqamiz.

Gaz xromatografiyasida ajralish, avvalo, ajratiladigan jismlarning molekularini harakatchan gaz fazasi bilan harakatsiz fazalar orasida

turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Bu fazalar orasida analiz qilinadigan aralashmaning har bir jismi uchun kolonkada dinamik harakatchan muvozanat sodir bo'ladi.

Tashuvchi gaz oqimi ostida analiz qilinayotgan aralashmaning jismlari xromatografik kolonka bo'ylab har xil tezlik bilan siljiydi. Bu siljishning tezligi har bir jism uchun uning gaz va harakatsiz fazalar orasida taqsimlanish konstantasi bilan aniqlanadi, u moddaning harakatchan va harakatsiz fazalar orasida xromatografik taqsimlanishining miqdoriy xarakteristikasi bo'ladi va u uchuvchan modda konsentratsiyasining (aniqrog' I, faolligining) harakatsiz va harakatchan fazalardagi nisbatiga teng. Xromatografik zonalarning harakat tezligi taqsimlanish konstantasiga teskari proporsionaldir, ya'ni yaxshi yutiladigan jismlar sorbent qavati bo'ylab sekinroq siljiydi (2.2-rasm). Gaz xromatografiyasida zonalarning kolonka bo'ylab harakatlanish jarayonining (elyuirlanish jarayoni) miqdoriy ifodasini, kolonkadagi ajralayotgan birikmalar molekularining elementar jarayonlarini, kinetik jihatdan qaraganimizda, osongina bilib olish mumkin (2.2-rasm). Bunda elyuirlanish jarayonida quyidagi shartlar bajarilishi kuzatiladi:

1. Xromatografiyalanadigan birikmalarning molekulari gaz va harakatsiz fazalar orasida dinamik muvozanatda bo'ladi, bu muvozanat boshqa ajraladigan jismlarning mavjudligiga bog'liq emas.

2. Xromatografiyalanadigan birikmalarning molekulari kolonka bo'ylab faqat gaz fazasida siljiydi.

3. Kolonkaning uzunligi va uning ko'ndalangligi bo'ylab tashuvchi gazning tezligi, temperaturasi va sorbentning xususiyatlari doimiy bo'lib, tashuvchi gaz bosimining kolonka bo'ylab moyilligini hisobga olmaslik mumkin.

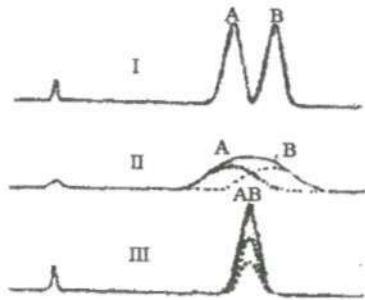
Xromatografik kolonka bo'ylab berilgan jismning elyuirlanish jarayonidagi har qanday vaqt daqiqalarida uning molekularining ma'lum qismi gaz fazasida bo'ladi:  $(n_g/n_s+n_g)$ . ( $n_g$  va  $n_s$  – berilgan birikma molekularining gaz va suyuq fazalariga to'g'ri keladigan molekularining soni). Shunday qilib, agar shunday tipdagi molekularning kolonkada bo'lishining umumiy vaqti  $t_R^o$  ga barobar bo'lsa, unda molekulaning gaz fazasida bo'lishining o'rtacha vaqti  $t_R^o = n_g/n_s+n_g$  ga barobardir. Chunki molekular kolonka bo'ylab faqat gaz fazasida siljiydi, bunda analiz qilinadigan birikmalarning molekulari kolonkaning uzunligi  $L$  ni o'tib, tashuvchi gaz oqimining yo'nalish tezligi  $U$ , vaqti  $t_R^o = n_g/n_s+n_g$  bo'ladi. Bundan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$L = U \frac{n_g}{U_g + U_s} t_R^o \quad (2.1)$$

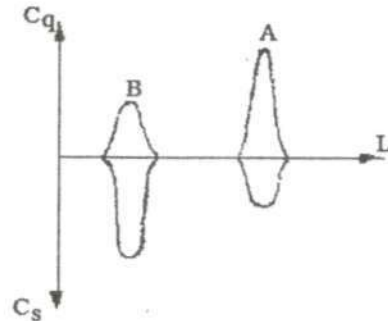
Bu tenglamadan xromatografiyalanadigan modda molekulari saqlanish o'rtacha vaqtini kolonkaniy boshidan oxirigacha siljish vaqti sifatida aniqlash mumkin:

$$t_R^o = \frac{L}{U} \left(1 + \frac{U_s}{U_g}\right) \quad (2.2)$$

Yutilmaydigan gazning saqlanish vaqti (kolonkaniy o'lik vaqti)  $L/U$  ga barobar ekanligi nazarda tutilsa.  $n_s/n_g = KV_s/V_g = k$  bo'ladi. ( $K$  – modalarning suyuq va gaz fazalari orasida taqsimlanish konstantasi,  $V_s/V_g$  – kolonkadagi harakatsiz faza hajmining gaz fazasiga nisbati,  $k$  – surilish koeffitsiyenti;  $k = t_R - t_M/t_M$ ).



**2.1-rasm. Uch kolonkada (I, II, III) ikkiqismli A va B aralashmasi ajralishining xromatogrammasi.** I kolonkada A va B birikmalar ajraladi; II kolonkada A va B birikmalar ajralmaydi (juda keng yuvilgan zonalar kolonkaniy past samaradorligi bilan xarakterlanadi); III kolonkada A va B birikmalari ajralmaydi (A va B birikmalarining saqlanish vaqtlari kolonkada yetarli samaradorlik bilan xarakterlanadi).



**2.2-rasm. A va B ( $K_A=K_B$ ) birikmalari aralashmasining ajralishi.**  $K_A$  moddasining taqsimlanish konstantasi;  $K_B$  – moddasining taqsimlanish konstantasi;  $C_g$  – gaz fazasida moddalarning konsentratsiyasi;  $C_s$  – harakatsiz fazada moddalarning konsentratsiyasi;  $L$  – kolonka uzunligi.

$$t_R^o = t_M^o \left(1 + K \frac{V_s}{V_g}\right) \text{ yoki } t_N^o = t_R^o - t_M^o = K \frac{V_s}{V_g} \quad (2.3 \text{ va } 2.4)$$

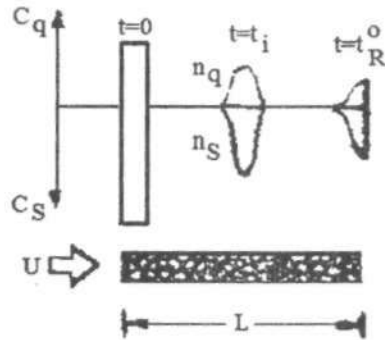
bunda:  $t_N^o$  – toza saqlanish vaqti;  $F$  – tashuvchi gazning kolonka temperaturasida o'Ichangan tezlik hajmi.  $V_N^o$  saqlanish hajmi – kolonkada berilgan sharoitlarda birikmani elyuirish uchun zarur bo'lgan tashuvchi gazning hajmi.

$$V_N = V_R^o - V_M^o = t_R^o F = KV_s \quad (2.5)$$

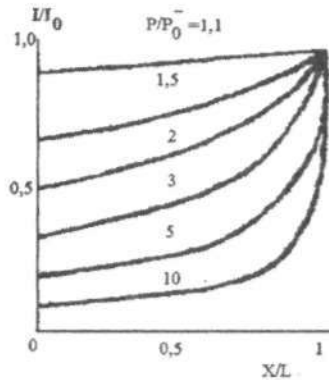
bunda:  $V_N$  – toza saqlanish hajmi,  $v_M^o$  – kolonkaniy o'lik (boshlang'ich) hajmi,  $v_R^o$  – saqlanish hajmi (bosim bir xil bo'lganda).

Shunday qilib, standart sharoitlarida saqlanish hajmining kattaligi (kolonkaniy o'lik hajmiga to'g'rilangan) berilgan birikmaniing gaz vam harakatsiz fazalar orasida taqsimlanish konstantasiga to'g'ri proporsional bo'ladi va berilgan birikma uchun xarakterli kattalik hisoblanadi. Bu shuni ko'rsatadiki, har bir modda uning namunadagi konsentratsiyasiga qaramasdan, kolonkadan o'ziga xarakterli bo'lgan ma'lum vaqtda chiqadi. Berilgan birikma uchun saqlanish vaqti, boshqa keng ishlatiladigan xarakteristikalar, masalan, qaynash harorati, solishtirma og'irligi va boshqalarga o'xshash konstanta hisoblanadi. Keltirilgan (2.5) tenglama tekshiriladigan birikmalarning sifat analizi uchun gaz xromatografiyasida ishlatilishini nazariy asoslaydi va taqsimlanish konstantalarini o'Ichab beradi. Saqlanish hajmini hisoblash uchun (2.5) tenglama asoslari olingan vaqtda harakatchan fazaning hajmi kichraymaydi, deb hisoblangan bo'lib, kolonkadagi bosimning o'zgarishi nazarda tutilmagan edi. Lekin real gaz xromatografiyasida suyuqlik xromatografiyasiga nisbatan harakatchan faza qisiluvchandir, buni saqlanish kattaliklarini aniqlashda hisobga olish zarur. Avval tashuvchi gaz qisilishining saqlanish kattaliklariga (saqlanish vaqti va hajmi) sifat jihatdan ta'sirini ko'rib chiqamiz.

Tashuvchi gazning bosimi kolonka bo'ylab – kolonkaniy boshidan oxiriga qarab kamayib boradi, unda tashuvchi gazning hajmi kolonkaniy ko'ndalangligi orqali o'tib, kolonka bo'ylab boshidan oxiriga qarab kattalashadi (2.4-rasm). Shunday qilib, agar tashuvchi gazning qisilmasligi gipotezasi qabul qilinsa, unda real kolonka xuddi butun kolonka bo'ylab boshidan oxirigacha to'xtovsiz qo'shimcha tashuvchi gazning kirish sharoitida ishlaganday bo'ladi. Bu shunga olib keladiki, tashuvchi gazning tezligi kolonka oxirida o'Ichanganda saqlanish hajmining kattaligi haqiqiy saqlanish hajmining kattaligiga qaraganda kichik bo'ladi. Kolonka oxirida tashuvchi gazning tajriba sharoitida to'la kengayishi sodir bo'ladi va unda tashuvchi gazning yo'nalish tezligi maksimaldir.



**2.3-rasm. Gaz xromatografiyasidagi saqlanish**  
 $L$  – kolonka uzunligi;  
 $U$  – tashuvchi gazning yo‘nalish tezligi;  $t$  – vaqt;  $t_R^0$  – saqlanish vaqti;  $n_q$  – gaz fazasidagi uchuvchan modda molekularining soni;  $n_s$  – harakatsiz fazadagi uchuvchan modda molekulari soni.



**2.4-rasm. Tashuvchi gazning solishtirma tezligi  $I/I_0$ -ning kolonka uzunligiga bog‘liqligi**

Gaz xromatografiyasida saqlanish kattaliklarini aniqlaganda tashuvchi gazning qisilishini hisobga olish zarur. Buning natijasida ma‘lum qonunga asosan xromatografik kolonka bo‘ylab tashuvchi gazning tezligi, bosimi va zichligi o‘zgaradi. Tashuvchi gazning qisilishini hisobga olib, uning saqlanish kattaligini aniqlaymiz. Tenglamani (2.3) nazarda tutib, saqlanish vaqti uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

$$t_R = \left(1 + K \frac{V_s}{V_f}\right) t_M = \left(1 + K \frac{V_s}{V_f}\right) \int_0^L \frac{dx}{u} \quad (2.6)$$

Bunda:  $t_M = \int_0^L \frac{dx}{U} \quad (2.7)$

Integralni hisoblash uchun Boyl-Mariot tenglamasidan foydalanamiz:  
 $UP = U_0 P_0 \quad (2.8)$

Puazeyl qonuni bo‘yicha esa  $U = - \frac{K_p dp}{\eta dx} \quad (2.9)$

bunda:  $U$  va  $P$  – tashuvchi gazning yo‘nalish tezligi va bosimi; xromatografik kolonkaning noma‘lum qismida  $x$ ,  $U_0$  va  $P_0$  kolonka chiqishidagi tashuvchi gazning yo‘nalish oqimi va bosimi,  $K_r$  – o‘ta olish konstantasi,  $\eta$  – tashuvchi gazning yopishqoqligi. Keltirilgan (2.8) va (2.9) tenglamalardan “ $U$ ” va “ $dx$ ” larni ifodalab, integralni hisoblaymiz:

$$\int_0^L \frac{dx}{U} = - \frac{K_p}{3 U_0 P_0^2} \int_0^L P^2 dP = \frac{1}{3} \frac{K_p}{U_0 P_0} (P_1^3 - P_0^3) \quad (2.10)$$

bunda  $R_1$  – kolonka chiqishidagi bosim.

Quyidagi tenglamadan  $K_r/\eta U_0 P_0$  a‘zosini aniqlash mumkin

$$L = \int_0^L dx = \frac{K_p}{\eta U_0 P_0} \int_0^L P dx = \frac{1}{2} \frac{K_p}{U_0 P_0 \eta} (P_1^0 - P_0^2) \quad (2.11)$$

Yoki

$$\frac{K_p}{\eta U_0 P_0} = \frac{2L}{P_1^2 - P_0^2} \quad (2.12)$$

shunday qilib:

$$\int_0^L \frac{dx}{U} = \frac{2}{3} \frac{L}{U_0 P_0} \frac{P_1^3 - P_0^3}{P_1^2 - P_0^2} \quad (2.13)$$

va, demak,

$$t_R = t_R^0 = \frac{2}{3} \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} \quad (2.14)$$

Yoki

$$t_R^0 = \frac{2}{3} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} t_R = t_R j \quad (2.15)$$

bunda  $j$  – bosim bo‘lakchasing faktori (gazning qisilishiga tuzatma).

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (2.16)$$

$t_R^0$  – to‘g‘rilangan saqlanish vaqti; kolonkadagi bosim o‘zgarishini hisoblaydi. To‘g‘rilangan saqlanish hajmi  $V_R^0$  va kolonkaning



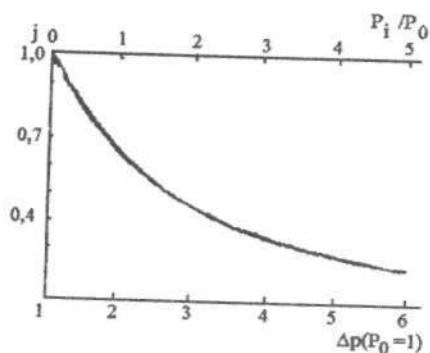
to'g'rilangan to'liq hajmi  $V_M^0$  ni o'xshash tenglamalardan hisoblash mumkin:

$$V_R^0 = V_R j \quad (\text{II-17}); \quad V_M^0 = V_M j \quad (2.18).$$

$V_R^0$  – saqlanish hajmi; tashuvchi gaz qisilmas bo'lgan taqdirdagina u tajribada o'lchab olinadi.

Tashuvchi gazning qisilishiga tuzatmaning qiymati birdan kichik bo'lganligi sababli, to'g'rilangan saqlanish hajmi kolonkaning chiqishida, odatda, kuzatiladigan sondan kichikdir.

2.5-rasmda xromatografik kolonkaning kirishi va chiqishidagi bosimining nisbati funksiyasi bosim bo'lakchasi omiliga bog'liqligi keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, bosim bo'lakchasining omili kolonkaning boshi va oxiridagi bosimlar nisbatiga keskin bog'liq.



2.5-rasm. Tashuvchi gazning qisilishidan kelib chiqqan tuzatmaning kolonka  $j$  kirishdagi ( $P_i$ ), kolonkadan chiqishdagi bosim ( $P_0$ ) va uning katta kichikligi ( $\Delta p$ ) ga bog'liqligi ( $P_0=1$ ).

Gaz oqimi tezligi pufakchali gaz o'lchov asbobi bilan aniqlanganda, suv bug'ining temperatura ta'siridagi bosimiga tuzatma kiritish zarur, chunki kolonkadagi gaz bilan pufakchali gaz o'lchov asbobining temperaturallari turlicha.

$$F_0 = F_u \left( \frac{T_K}{T_u} \right) \left( 1 - \frac{P_{H_2O}}{P_0} \right) \quad (2.19)$$

Saqlanishning absolyut qiymatlari, asosan, fizik-kimyoviy kattaliklarni (taqsimlanish konstantalari, aktivlik koeffitsiyenti va boshqalarni) aniqlashda ishlatiladi. Gaz xromatografiyasida aktivlik koeffitsiyentlari va taqsimlanish konstantlari qiymatlarini aniqlash texnikasining tezligi va osonligi yangi masalalarni yechib berdi. Gaz suyuqlik – qattiq tana xromatografiyasida (adsorbsion ta'sirlar hisobga olinmasa) va saqlanishning toza hajmi  $V_N^0$  dan foydalanib, uchuvchan moddaning

harakatsiz suyuq faza va harakatchan gaz fazasi orasidagi taqsimlanish konstantalarining qiymatini topish mumkin:

$$K_1 = \frac{V_N^0}{V_1} \quad (2.20),$$

bunda:  $V_1$  – kolonkadagi temperaturada harakatsiz suyuq faza (HSF)ning hajmi.

Agar  $K_1$  qiymati ma'lum bo'lsa, unda boshqa muvozanatdagi qiymatning  $\gamma$  aktivlik koeffitsiyentini (HSF bilan uchuvchan moddani o'zaro ta'sirini xarakterlaydi) aniqlash mumkin:

$$\gamma^0 = \frac{RT \rho_1}{K_1 P^0 M} \quad (2.21)$$

Bunda  $\gamma^0$  – chegarasiz suyultirishdagi aktivlik koeffitsiyenti,  $R$  – gaz doimiyligi,  $T$  – termodinamik harorat,  $\rho_1$  – tajriba haroratidagi HSF ning zichligi,  $K_1$  – xromatografik natijalardan aniqlanadigan taqsimlanish koeffitsiyenti,  $R^0$  – uchuvchan modda to'yingan bug'larining bosimi  $t$  harorat ostida,  $M$  – HSF mollari massasi. Oldin olingan tenglamalar (masalan (2.5) tenglama) ikkita analiz qilinadigan birikmaning ajralishi to'g'risidagi ma'lum xulosalar qilishga ham imkon beradi.

Tashuvchi gazning ajratiladigan birikmalar xromatografik zonalarning maksimumlari orasidagi hajmi (bu kattalik ajratishning zarur xususiy xarakteristikasi hisoblanadi):

$$V_{RAB}^0 = V_{RB}^0 - V_{RA}^0 = (K_B - K_A) V_S \quad (2.22)$$

$A$  va  $V$  birikmalarining taqsimlanish konstantlari farqining ko'paytmasi kolonkadagi harakatsiz faza hajmi  $V_S$  ga barobar. Xromatografik zonalari kolonka bo'ylab siljigani sari zonalarning maksimumlari orasidagi farq kattalashadi. Lekin gaz xromatografiyasida tashuvchi gaz oqimi ta'sirida analiz qilinayotgan birikmalarining sorbent qavati bo'ylab siljish vaqtida birdaniga ikkita qarama-qarshi jarayon sodir bo'ladi: birinchidan, qo'shni jismlarning xromatografik zonalari konsentratsiyalarining maksimumlari orasidagi masofa kattalashadi, bu ajralishni yaxshilaydi va ikkinchidan xromatografik zonalarning kengligi kattalashadi, bu esa ajralishni yomonlashtiradi. Shuning uchun qandaydir ikkita moddani ajratishdagi xromatografik jaryonning ikkinchi zarur xarakteristikasini, ularning xromatografik zonalarning yuvilish sabablarini Martin va Sindjni "nazariy tarelkalar (tovoq)" tushunchasi asosida umumiy va to'la bo'lmagan holda tushuntirgan edilar. Bu nazariyada xromatografik kolonka bir-biriga yaqinlashgan ketma-ket bo'limlardan iborat sistema sifatida qaraladi. Har



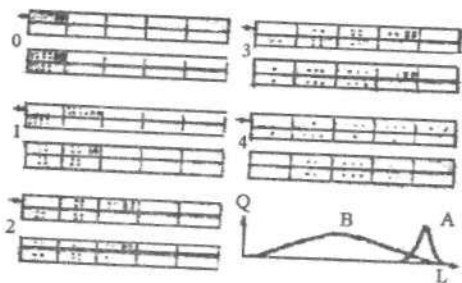
bir seksiya nazariy tavoq hisoblanib, unda xromatografiyalanadigan birikmalar suyuq va gaz fazalar orasida tezlik bilan muvozanatlanadi.

Xromatografik jarayon ko'p marta takrorlanadigan operatsiya sifatida modellanadi:

1. A moddaning fazalar orasida almashinishi bo'lmagan sharoitlarda harakatchan fazaning berilgan tavoqdan navbatdgisiga tezlik bilan ko'chishi.

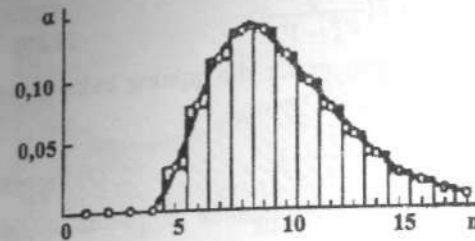
2. Har tavoqda harakatsiz va gaz fazalari orasida xromatografiyalanadigan moddalar muvozanatining qaror topishidan iborat. Masalan, aytaylik, kolonka 5 ta tavoqdan iborat (2.6-rasm).

Boshlang'ich holatda har bir tavoq gaz bilan to'lgan bo'lib, nolinchii tavoqda analiz qilinayotgan A va V birikmalarning namunasi turadi, ulardan biri (A) harakatsiz fazada yutilmaydi, boshqasi esa (V) yutiladi, bunda surib olish koeffitsiyenti  $k=1$  ga teng, ya'ni V modda molekularining yarmi gaz fazasida, yarmi esa harakatsiz fazada bo'ladi. Kolonkaga tavoqning gaz hajmiga barobar toza tashuvchi gaz yuboramiz. Bunda nolinchii tavoqdagi gaz fazasi (unda bo'lgan A va V moddalar bilan) birinchi tavoqqa o'tadi, birinchi tavoqdagi gaz fazasi ikkinchiga o'tadi va hokazo.



2.6-rasm. A (harakatsiz fazada saqlanmaydigan) va B (harakatsiz fazada saqlanadigan) – birikmalar uchun nazariy tavoqlar nazariyasiga doir xromatografik jarayonning shakli, Q-4 – xromatografik jarayonning ketma-ket bosqichlari. Grafik A va B birikmalari konsentratsiyasining gaz fazasida besh marta ko'chirish bosqichidan keyin taqsimlanishini ifodalaydi.

Nolinchii va birinchi tavoqda modda ikki faza orasida muvozanatga muvofiq taqsimlanadi. Bu jarayon tashuvchi gazning har bir yangi bo'lagini kirgizishda takrorlanadi. 2.7-rasmda V moddasining chiqish egri chizig'i keltirilgan.



2.7-rasm. Nazariy tavoqlar nazariyasi asosida hisoblangan 5-nazariy tavoqli kolonkada moddalarning yuvilish egri chizig'i: a-kolonkadan chiqayotgan moddaning bo'laklari.

Chiqish egri chizig'ini assimetrikligi tavoqlar sonining haddan tashqari ozligidandir. Tavoqlarning soni 50 dan oshganda simmetrik cho'qqilarning hosil bo'lishi kuzatiladi, 100 dan oshganda esa xromatografik zonalar Gauss formulasiga javob beradi. Masalani umumiy ko'rinishda yechganda, nazariy tavoqlar nazariyasi quyidagi xromatografik zonalar tenglamasiga keltiriladi:

$$C = \frac{\sqrt{N}q}{(2\pi)^{1/2}V_R^0} \exp\left\{-\frac{N}{2}\left(1 - \frac{V}{V_R^0}\right)^2\right\} \quad (2.23)$$

Bunda: N – kolonkadagi nazariy tavoqlar soni, q – analiz qilinayotgan namunaning kattaligi,  $V_R^0$  – saqlanish hajmi, V – kolonkadan o'tayotgan tashuvchi gazning hajmi.

(2.23) tenlamadan quyidagilar kelib chiqadi:

$$V = V_R^0; C = C_{\max} \text{ va } C_{\max} = \frac{q\sqrt{N}}{V_R^0(2\pi)^{1/2}} \quad (2.24)$$

Xromatografik kolonkadagi nazariy tavoqlar sonini hisoblashdagi real jarayon yuqorida yozilgan ideal ajratish jarayoni bilan solishtirilganda bir xil natijalar beradi. Xromatografik kolonkadagi nazariy tavoqlar soni nazariy tavoqlar nazariyasida zonalarni yuvilish xarakteristikasi hisoblanadi.

(2.23) tenglama asosida nazariy tavoqlar sonini topish usuli taklif etilishi mumkin. O'rkachning  $S=S_{\max}/l$  balandlikdagi kengligi quyidagi tenglamadan hisoblanishi mumkin:

$$C_{\max} \cdot C^{-1} = C_{\max} \cdot \exp\left\{-\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{V_1}{V_R^0}\right)^2\right\} \quad (2.25)$$

Bu tenglamani yechamiz:

$$N = 2 \left( \frac{V_R^0}{V_R^0 - V_1} \right)^2 \quad (2.26)$$

Agar  $V_R^0 - V_1 = 1/2bc$  ( $bc$  – xromatografik cho‘qqining balandligidagi kengligi) ni hisobga olsak, unda:

$$N = S \left( \frac{V_R^0}{bc} \right)^2 \quad (2.27) \text{ bo'ladi.}$$

Tajribada nazariy tovoqlar sonini hisoblashda ko‘pincha quyidagi tenglama ishlatiladi:

$$N = 5,54 \left( \frac{V_R^0}{bH} \right)^2 = 5,54 \left( \frac{x}{y} \right)^2 \quad (2.28)$$

bunda:  $x$  – xromatogrammada namunani kolonkaga kirgizishdan to cho‘qqining maksimumi chiqishi vaqtigacha bo‘lgan masofa,  $u$  – xromatogrammadagi cho‘qqining balandligidagi kengligi.

Xromatografik kolonkaning samaradorligi ishlatilayotgan kolonka uzunligining ortishi bilan oshadi. Shuning uchun ancha ishonchli kattalik nazariy tovoqqa ekvivalent balandlik (NTEB) hisoblanadi.

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.29)$$

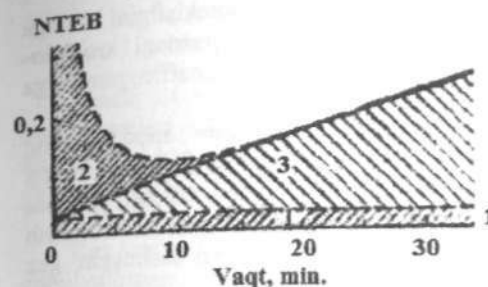
Xromatografik jarayondagi “nazariy tovoqlar nazariyasi” tushunchasi ko‘p darajada formaldir. Bu nazariya xromatografik zonalar yuvilishining haqiqiy sabablarini tushuntira olmaydi.

Van-Deemter va S‘enitserlar<sup>4</sup> hamkasblari bilan tezliklar nazariyasini rivojlantirdi, unda to‘ldirilgan xromatografik kolonkada zonalarning yuvilishi qator kinetik sabablarga bog‘lab tushuntiriladi. Tezliklar nazariyasiga ko‘ra, nazariy tovoqlarga xos ekvivalent balandlik ( $N$ ) yo‘nalish tezligiga ( $U$ ) bog‘liqligi tenglama bilan ifodalanadi

$$H = A + \frac{B}{U} + CU \quad (2.30)$$

Bu tenglamaning birinchi a‘zosi – vixrlanish diffuziyasiga NTEB ning qo‘shgan hissasi,  $A$  – vixrlanish diffuziyasi,  $CU$  – massa almashinishiga bo‘lgan qarshilik.

2.8-rasmda NTEB ning tashuvchi gaz tezligiga bog‘liqligi keltirilgan, zonalarning yuvilishiga olib keladigan har bir jarayonning o‘ziga xos qo‘shimchasi belgilangan.



2.8-rasm. Nazariy tovoqqa ekvivalent balandlikning (NTEB) tashuvchi gazning yo‘nalish oqimiga bog‘liqligi: 1) molekulyar diffuziya ulushining NTEB ga ta’siri; 2) massa almashinuvining NTEB ga ta’siri; 3) vixrlanish diffuziyasining NTEB ga ta’siri.

Zonalarning yuvilishiga olib keladigan jarayonlarning alohida guruhlarini batafsil ko‘rib chiqamiz.

**1. Vixrlanish diffuziyasi.** To‘ldiruvchisi bo‘lgan har qanday kolonkada zonalarning yuvilishi, asosan, analiz qilinayotgan moddalar molekularining tashuvchi gaz oqimida kolonka bo‘ylab har xil uzunlikdagi yo‘llardan harakat qilishiga bog‘liqdir. Shuning uchun yo‘llarining uzunligiga qarab ayrim molekular kolonka oxiriga tez, boshqalari esa nisbatan kech boradi. Tashuvchi gazning to‘ldiruvchi qavati orqali harakatning ko‘p kanali bo‘lishi xromatografik zonalarning kengayishiga olib keladi. Bu yuvilishning sababi **vixrlanish diffuziyasi** deyiladi. Van-Deemter tenglamasida vixrlanish diffuziyasi  $A$  a‘zosi sifatida hisobga olinganda:

$$A = 2\lambda dp \quad (2.31)$$

bunda:  $\lambda$  – zarrachalar formasi diametri va ularning kolonkada joylanish tekisligining koeffitsiyenti;  $dp$  – sorbent zarrachalarining diametri.  $A$  ning qiymati xromatografiyalanayotgan birikmalarning tabiatiga, ularni saqlanish kattaligiga va tashuvchi gazning tabiatiga bog‘liq emas.

**2. Molekulyar diffuziya.** Ajratish jarayonidagi xromatografik zonalarda hamma vaqt gaz fazasi konsentratsiyaning gradiyenti bo‘ladi va gaz fazasida doimo xromatografik cho‘qqini kengaytirishga olib keladigan molekulyar diffuziya sodir bo‘ladi.

Van-Deemter tenglamasida molekulyar diffuziyaning qo‘shimcha ta’siri ikkinchi a‘zo bilan belgilanadi:

$$H_D = \frac{B}{U} = \frac{2\gamma D_R}{U} \quad (2.32)$$

<sup>4</sup> (Jach Cases, 2016)

bunda:  $\gamma$  – to'ldiruvchidagi diffuziya yo'llarining notekisligini hisobga oluvchi egri-bugrilik koeffitsiyenti,  $D_g$  – tashuvchi gazdagi xromatografiyalanayotgan moddalar diffuziyasi koeffitsiyenti.  $\gamma$  koeffitsiyent birga teng yoki undan kichik.

Molekulyar diffuziya xromatografiyalanayotgan moddalarning hamda tashuvchi gazning xususiyatlariga bog'liqdir. Agar yuvilishning asosiy sababi to'g'ri yo'naluvchi molekulyar diffuziya bo'lsa, u holda zonalar yuvilishini kamaytiruvchi zichligi katta bo'lgan gazlarni ishlatish maqsadga muvofiq, ya'ni vodorod va geliyga nisbatan tashuvchi gaz sifatida azot va argonni ishlatish qulay hisoblanadi.

**3. Massa almashinishiga qarshilik.** Xromatografik zonaning kolonka bo'ylab harakatida zona frontining oldingi sohasida ko'pincha sorbsiya jarayoni sodir bo'ladi, ya'ni molekularlar gaz fazadan harakatsiz fazaga o'tadi, aksincha, orqa fronti maksimumida desorbsiya sodir bo'ladi, ya'ni xromatografiyalanayotgan birikmalarning molekularlari harakatsiz fazadan gaz fazasiga o'tadi.

Gaz fazasidagi moddalarning zonasi harakatsiz fazadagi zonadan ancha oldin bo'ladi, bu ham pikning yuvilishiga sabab bo'ladi.

Van-Deemter tenglamasining uchinchi a'zosi buning NTEB ga qo'shimcha ta'sirini ko'rsatadi:

$$H_c = CU = \frac{8}{\pi^2} \frac{K}{(1+K)^2} \frac{d^2 l}{D_1} \quad (2.33)$$

bunda:  $k=KV_1/V_g$  – surib olish koeffitsiyenti;  $dl$  – HSF qavatining qalinligi;  $D_1$  – xromatografiyalanayotgan birikmaning HSF dagi diffuziya koeffitsiyenti.  $C$  ning qiymati turli faktorlarga bog'liq bo'ladi, lekin ulardan eng asosiysi HSF qavatining qalinligi hisoblanadi.  $C$  ning qiymati uning kvadratiga to'g'ri proporsional o'sadi.

$H$  ning qiymati xromatografik kolonkada ajralayotgan zonalar yuvilishini aniqlaydigan zarur xarakteristika bo'lishiga qaramasdan, uni u yoki bu analitik muammoni yechishda hal qiluvchi kattalik deb qarash yaramaydi.

Analitik uslublarni yaratishda ko'pincha asosiy vazifa hech bo'lmaganda ikkita xususiyati bir-biriga yaqin bo'lgan birikmalarni ajratishdan iborat bo'ladi. Aralashmada yaqin konsentratsiyalarda ishtirok etayotgan ikkita birikmaning xromatografik zonalar miqdoriy ajralishini xarakterlash uchun bir qator ajralish kriteriyalari taklif etilgan bo'lib, ular saqlanish qiymatlaridagi farqning funksiyasi hisoblanadi. Ajralish kriteriyasi sifatida IYUPAK (Xalqaro birlashgan toza tatbiq etiladigan kimyo qo'mitasi) quyidagi qiymatlarini ishlatishni taklif etgan:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{\mu_2 + \mu_1} = \frac{2\Delta t}{\mu_2 + \mu_1} \quad (2.34)$$

bunda:  $\Delta t$  – xromatogrammadagi 1 va 2 – moddalar o'rkachining maksimumlari orasidagi masofa,  $\mu_1$  va  $\mu_2$  – 1 va 2-modda cho'qqilarining asoslaridagi kengligi;  $R$  – qiymati 0 dan to  $\infty$  o'zgaradi,  $R=1$  bo'lganda, cho'qqilar to'la ajralgan bo'ladi.

Rus kimyo adabiyotida ajralish kriteriyasi sifatida, odatda,  $K_1$  qiymati qabul qilingan:

$$K_1 = \frac{1}{2} R \quad (2.35)$$

Ajralish koeffitsiyenti sorbentning selektivligi ( $\alpha=t_1/t_2$ ), kolonkaning samaradorligi ( $N$ ) va surib olish koeffitsiyenti ( $k$ ) bilan ifodalanadi:

$$R = \frac{1}{4} \frac{(\alpha-1)k}{\alpha(1+k)} \sqrt{N} \quad (\text{II-36}) \quad \text{yoki} \quad R = \frac{1}{4} \frac{(\alpha-1)K}{\alpha(\beta+K)} \sqrt{N} \quad (2.37)$$

bunda:  $\beta$  – kolonkadagi harakatchan va harakatsiz fazalar hajmining nisbati,  $K$  – taqsimlanish konstantasi,  $\alpha$ ,  $K$  va  $N$  – ikkinchi sekin harakatlanuvchi komponentga doir.

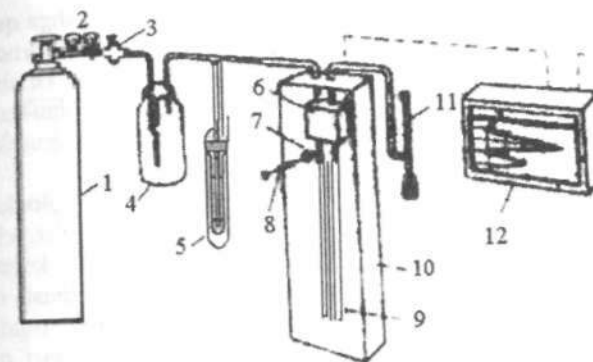
Analitik xromatografiya tajribasidagi asosiy natija odatda ajralish koeffitsiyentining qiymati bilan ifodalangani sababli, bu qiymatga ta'sir etadigan asosiy xarakteristikalar nazariy tovoqlarning soni va solishtirma saqlanishni  $\alpha$  hisoblash orqali topiladi. Masalan, samaradorligi  $N=1600$  nazariy tovoq bo'lgan kolonkadagi ikkita birikmaning ajralish darajasini  $\alpha=1,013$  deb qabul qilsak, u holda  $R=0,5$  bo'ladi. Agar solishtirma saqlanishni 5% ga oshirsak, ya'ni  $\alpha=1,06$  bo'lsa, kolonkaning samaradorligi oldingiday qoladi. Unda bu birikmalarning ajralishi sezilarli darajada yaxshilanadi ( $R=2,3$ ). Agar nazariy tovoqlar sonini 5% ga oshirsak ( $N=1600$ ) va  $\alpha=1,013$  avvalgiday bo'lsa, ajralish juda oz o'zgaradi:  $R=0,518$ . Ajralishni sezilarli darajada o'zgartirish uchun ishlatiladigan sorbentning selektivligi hisoblanadi, u miqdoriy jihatdan solishtirma saqlanish qiymati  $\alpha$  bilan ifodalanadi. Ajratishning konkret metodikasini yaratish uchun ko'pincha optimal sharoitlarni aniqlash kerak bo'lib qoladi, unda qiyin ajraladigan birikmalar juftining ajralish kriteriyasi ham maksimal darajada bo'lar edi.

### III bob. Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan asboblari

Xromatografik analizni amalga oshirish uchun ishlatiladigan asbob **xromatograf** deyiladi. 3.1-rasmda oddiy gaz xromatografining shakli sxemasi keltirilgan. Analiz jarayonida tashuvchi gaz oqimi ballondan (1) reduktorga (2); bosimning to'g'rilovchisi (3) va bosim stabilizatori (4) orqali solishtirish yacheykasiga (6) va undan keyin namunani kiritish qurilmasi (7) orqali xromatografik detektor bilan birga termostatda (10) joylashgan kolonkaga (9) tushadi. Kolonkaga kirayotgan gazning bosimi monometr (5) bilan o'lchanadi va tashuvchi gazning hajmi davriy ravishda xarajatning pufakli o'lchagichi (11) bilan nazorat qilinadi. Analiz qilinadigan namuna shpris (8) yordamida xromatografik kolonkaning oldida joylashgan namuna yuborish qurilmasi (7) orqali tashuvchi gaz oqimiga yuboriladi. Tashuvchi gaz oqimidagi namuna xromatografik kolonkaga (9) o'tadi, u yerda uning jismlari alohida zonalarga bo'linadi. Ajralgan moddalar tashuvchi gaz oqimida detektorga (6) kiradi. **Detektor** tashuvchi gazdagi analiz qilinayotgan moddalarning konsentratsiyasini (yoki oqimini) aniqlaydi. Detektor signalining qiymati konsentratsiyaga (yoki moddalar oqimiga) proporsional bo'lib, potensiometr (12) yordamida avtomatik tarzda xromatogramma holida ifodalanadi.

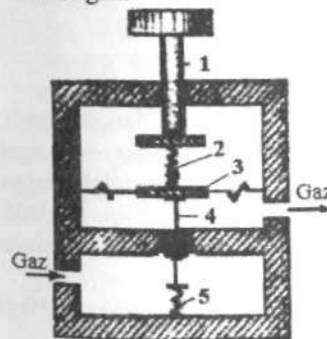
Xromatografining asosiy qismlari va sistemalarining konstruktiv xususiyatlarini ko'rib chiqaylik.

**1. Gazlarni tayyorlash sistemasi.** Mazkur sistema tashuvchi gazlarning va ayrim detektorlarda ishlatiladigan gazlarning oqimlarini yo'naltirish, tezligini o'lchash, tozalash va barqarorlashtirish uchun ishlatiladi. Tashuvchi gazning analiz uchun optimal sarfini ta'minlash va stabillash analiz qilinayotgan moddalar o'rkachlarining kattaligiga va saqlanish qiymatlariga ta'sir ko'rsatganligi uchun maxsus ahamiyatga ega. Bundan tashqari, tashuvchi va qo'shimcha gazlar harakatining o'zgarishi detektorlarning sezgirligiga ta'sir ko'rsatadi, bu esa o'rkachning o'lchovlarini nazorat qilib bo'lmaydigan o'zgarishlarga olib keladi. Gaz oqimining yetarlicha doimiy bo'lmasligi xromatogrammadagi asosiy chiziqning to'g'ri emasligiga sabab bo'ladi va miqdoriy analiz natijasini hisoblash qiyinlashadi. Gaz oqimlarini yo'naltirish va kerakli stabillash asbobdagi bir nechta elementning birga ishlatilishiga bog'liq bo'lib, ulardan asosiy lari: drossel, bosim tuzatgich va xarajat tuzatgichdir.



**3.1-rasm. Oddiy gaz xromatografi.** 1-tashuvchi gaz balloni; 2-reduktor; 3-bosim to'g'rilagich; 4-oqim turg'unlovchi; 5-kolonkaning kirishidagi bosimini o'lchaydigan manometr; 6-detektor (katarometr); 7-namuna kiritiladigan qurilma; 8-namunani kirituvchi shpris; 9-xromatografik kolonka; 10-termostat; 11-kolonkadan chiqishdagi oqimning pufakli o'lchagichi; 12-detektor signalini yozadigan potensiometr.

Drossel gazning sarfini (hajm tezligini) gaz oqayotgan kanalning aerodinamik qarshiligiga ta'sir ko'rsatish yo'li bilan o'zgartira oladigan qurilma hisoblanadi. Drossel konstruksiyasining shakli 3.2-rasmda keltirilgan.



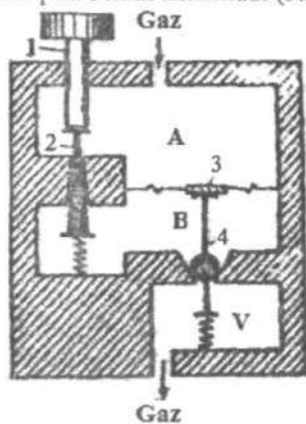
**3.2-rasm. Gaz bosimi to'g'rilagichining sxemasi.** 1-buyuruvchi element (vint); 2-buyuruvchi elementning prujinasi; 3-membrana; 4-bajaruvchi element (drossel); 5-prujinali drossel.

Kirish va chiqish kameralari kanil yordamida o'zaro ulangan bo'lib, undagi ijro etuvchi element buyuruvchi element bilan prujina yordamida o'zaro bog'liqdir. Kanalni ochadigan yoki yopadigan ijro etuvchi



elementni siljitish yordamida kirish kamerasidan chiqishga qarab oqadigan gaz kanalining qarshiligini o'zgartirish mumkin. Bunda drossel tashuvchi gaz oqimi va chiqishdagi bosimni stabillamasdan, faqat kirishdagi bosimni kamaytiradi. Gazning sarfini o'zgartirish uchun drosseldan va faqat doimiy bosimga ega bo'lgan gaz manbaalaridan foydalanish mumkin (masalan, alohida ballondan).

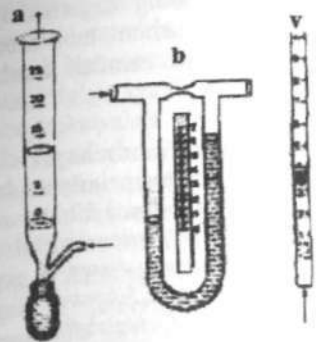
Bosim tuzatgich (3.2-rasm) gazning bosimini kolonkaga kirishda ancha pasaytirish bilan barqarorlashtiriladi. Bosim tuzatgich drosseldan keyin joylashgan bo'lib, drosseldan chiqqan gaz oqimini kolonkaga uzatib beradi va o'z navbatida, drosselning chiqish kamerasi orqali kirish kamerasiga ta'sir ko'rsatadi. Ayrim hollarda, kolonka orqali o'tayotgan tashuvchi gaz xarajatini doimiy saqlash zarur bo'ladi, sarf tuzatgich shu maqsad uchun ishlatiladi (3.3-rasm).



3.3-rasm. Tashuvchi gaz sarfi to'g'rilagichining sxemasi.  
A-kirish kamerasi; B-oraliq kamerasi; V-chiqish kamerasi;  
1-buyuruvchi element;  
2-faollashtiruvchi drossel;  
3-membrana; 4-sarf to'g'rilaydigan drossel.

Gaz oqimlari chang, nam va organik moddalar qoldiqlaridan filtrlar yordamida tozalanadi. Filtrlar yetarlicha faol adsorbentlar (silikagel, ko'mir va boshqalar) bilan to'ldirilgan bo'ladi. Gazlarning tozaligi, asosan, yuqori sezgir ionlashgan detektorlar (alanga ionlashgan, elektron tutuvchi, argonli, geliyli) bilan ishlashda katta ahamiyatga ega, chunki aralashmalar nol chizig'ining qo'shimcha siljishiga sabab bo'lishi mumkin.

Gaz oqimlarining qiymatlarini o'lchash uchun sovun pufagi o'lchagichi, reometr va rotametrlar ishlatiladi (3.4-rasm).



3.4-rasm. Gaz sarflari o'lchagichlari.  
a-sovun pufagi; b-reometr;  
v-rotometr. Strelkalar bilan tashuvchi gaz oqimining yonalishi, punktir bilan sovun pufagining boshlang'ich holati (a), reometr ish suyuqligining sathi (b), rotometrda sezuvchi (v) ko'rsatilgan

Gazlar temperaturasi, bosimi va namligiga tuzatish kirg'izilganda sarf aniqligi sovun pufagi o'lchagichi yordamida olimadi. Sarfni o'lchash vaqt birligida ma'lum hajmdagi sovun pufagini kalibrlangan shisha nay orqali o'tishiga asoslangan. Lekin sovun ko'pigi o'lchagichi xromatografga ulana olmaydi va faqat detektordan yoki kolonka chiqimidagi sarfni davriy ravishda o'lchashni ta'minlaydi.

Qisqa muddatli sarfni o'lchashda reometrlarni ishlatish mumkin.

Reometr o'zining ko'rsatkichi bilan oddiy va foydalanishga qulay. Lekin sarfni to'xtovsiz o'lchash uchun uni gaz oqimiga ulash noqulay, chunki reometrning ish suyuqligi o'tayotgan gazni ifloslantirishi va suyuqlik gaz oqimiga otilishi mumkin. Rotometr kalibrlangan, bir uchi keng trubkalar bo'lib, suzuvchi pufagining ko'tarilish balandligi o'tayotgan gazning tezligiga bog'liq va u taxminiy o'lchovlar uchun ishlatiladi. Ko'pincha sarf xromatografik kolonkaga kirishdagi bosimni tegishli sinfdagi manometrlar yordamida kerakli aniqlik bilan o'lchashga asoslangan. Agar monometrdagi aerodinamik qarshilik doimiy bo'lsa, uning sarf qiymatida to'g'ridan-to'g'ri kalibrlash mumkin. Xromatografdagi turli gaz yo'llarini ulash, odatda, 0,5-0,2 mm qalinlikdagi zanglamaydigan po'latdan qilingan trubkalar yordamida bajariladi. Qismlarni bir-biriga ulashda ularning orasidagi bo'shliqlarni yopish maqsadida issiq zona uchun mis, alyuminiy metallaridan va sovuq zona uchun muloyim rezina, polimer materiallardan yasalgan tekis yoki figurali ulanmalar qo'yiladi.

Laboratoriya xromatografidagi tashuvchi gaz yo'llarining prinsipial sxemasi 3.5-rasmda keltirilgan. Gazning bir oqimida bosim va xarajat tuzatgichlarining ketma-ket turishi tashqi bosim va kolonka qarshiligining o'zgarishiga qaramasdan gazning xarajatini barqaror tuta oladi.

Tuzatgichlar ishining tartibini (tuzatgichlardagi bosimning o'zgarishini) va kolonkadan chiqishdagi bosimni nazorat qilish uchun monometrlar ishlatiladi. Kirishdagi filtr, avvalo, gazni chang va namdan tozalasa, chiqishdagi filtr esa gazni aralashma lardan tozalaydi.



**3.5-rasm. Tashuvchi gaz yo'nalishining prinsipial sxemasi.** 1-kirish filtri; 2-bosim to'g'rilovchisi; 3-ionometr; 4-sarf to'g'rilagich; 5-kontrol manometri; 6-chiqish filtri.

Gaz yo'nalishining germetikligi yopiq bo'lgan gaz hajmi bosimining o'zgarishidan aniqlanadi. Gazning qochish o'rni sovun eritmasini qo'yganda pufaklarning hosil bo'lishidan bilib olinadi va ulanmalarni tortish yo'li bilan to'xtatiladi.

**1. Dozalash qurilmalari.** Namunani dozalash qurilmasiga kirg'izishda bir nechta umumiy qoidalarni bilish shart:

1. Avvalo, kolonkaga beriladigan namunaning tarkibi analiz qilinadigan aralashmaning tarkibiga o'xshashi shart, faqat aralashmaning to'la tarkibini aniqlash zarur bo'lmagan hollar bundan mustasno. Aralashma va undan olingan namuna tarkibi bir xilligining buzilishiga: dozatorda yuvilmaydigan "o'lik" bo'shliqlarning bo'lishi, kolonkaga kirgizishda namunaning bir qismini yo'qotish, namuna jismlari orasidagi kimyoviy reaksiyalar yoki ularning dozatoridagi yuqori temperatura va kattalik ta'siri ostidagi destruksiya sabab bo'ladi.

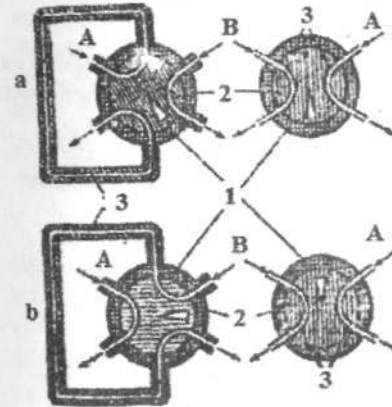
2. Doimiy sharoitlarda bir xil namunani ko'p marta kirgizishda namunaning miqdori juda kam o'zgarishi (1-3%) yoki mutlaqo o'zgarishsizligi kerak. Namuna kattaligining o'zgarishi dozalash qurilmasi konstruksiyasining yetarli emasligi, dozalash sharoitlarining bir xil emasligi va dozalashni olib boradigan operatorning subyektiv xatosiga bog'liqdir.

3. Namunani kirg'izishda uning tashuvchi gaz bilan suyulishi va yuvilishi eng kichik darajada bo'lishi lozim.

4. Namunani kiritish xromatograf sistemasida qaror topgan ish tartibini buzmasligi kerak (kirgizish vaqtida nol chizig'ining keskin o'zgarishi, tashuvchi gaz bosimining keskin o'zgarishi, dozator temperaturasining o'zgarishi). Haddan tashqari katta namuna kirgizilganda

tashuvchi gazning yo'nalish qarshiligi o'zgaradi sistemaning yopiqligi buzilishi mumkin.

5. Namunaning kattaligi kolonkaning yuta olish hajmi va detektorning sezgirligiga qarab olinadi. Dozatorlar bir necha xil bo'ladi, ularning konstruksiyalari kirg'iziladigan namunaning agregat holatiga bog'liqdir. Gaz aralashmalarini dozalash uchun kalibrlangan gaz jo'mraklari ishlatiladi, ular gaz aralashmalari bilan to'ldirilib, tashuvchi gaz oqimi yordamida xromatografik kolonkaga gaz "tiqini" sifatida kirgiziladi. Ishga solish konstruksiyasining qurilmasiga ko'ra aylanadigan va shtoksimon gaz jo'mraklari bo'ladi. Aylanadigan gaz jo'mraklari (3.6-rasm) tashuvchi gaz va namuna o'tadigan teshikchalari (shtutserlari) bo'lgan barqaror tanadan hamda namunani tashuvchi gaz oqimiga o'tkazadigan aylanuvchi qismdan iborat. Namunaning kattaligi tanadagi teshikchalarda (3.6a-rasm) joylashgan kalibrlangan nayning hajmi bilan o'lchanadi. Ayrim vaqtlarda kalibrlangan hajm (doza) aylanadigan vtulkada joylashgan bo'ladi (3.6b-rasm). Ko'rsatilgan holatlardan birida (I) aylanadigan vtulka analiz qilinadigan gazning dozasi bilan to'ladi, keyin vtulka aylangan holatda (II) analiz qilinadigan doza tashuvchi gaz oqimiga tushib, kolonkaga kiradi. Qayta doza olish uchun kran oldingi holatga keltiriladi va u yangi doza bilan to'ldiriladi.



**3.6-rasm. Aylanadigan gaz kran-dozatorining sxemasi.** a-dozalanadigan hajm tana jo'mragining shtutseriga joylashtiriladi; b-doimiy dozalanadigan hajm krandagi aylanadigan ftulkaga joylashadi. A-analiz qilinadigan gaz. B-tashuvchi gaz.

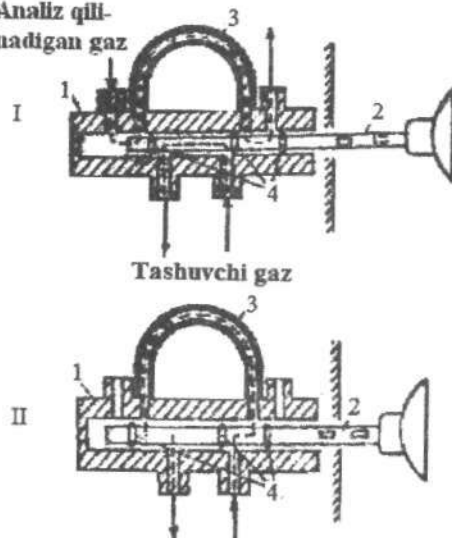
Shtoksimon kran-dozatorlarda (3.7-rasm) dozalash hajmi analiz qilinadigan gaz oqimiga (I) tushib, dozani oladi va tashuvchi gaz oqimiga (II) beradi.

Shtoksimon jo'mrak dozatorlar tayyorlashda va ishlatishda ancha qulay bo'ladi. Gaz jo'mraklarini dozator sifatida ishlatganda ancha yaxshi takrorlanadigan analiz natijalari (0,5-1,0%) olinadi, bunda dozatoridagi analiz qilinadigan gaz bosimi va haroratini doimiy saqlash kerak. Gaz

jo'mraklari – dozatorlarini ishlatganda analiz qilinadigan gaz aralashmasining ko'p sarf bo'lishi ularni keng ishlatilishini cheklaydi.

Suyuq namunalar maxsus shprislar yordamida issiqqa chidamli rezinalar orqali dozatorlarning bug'latuvchi qismiga kirg'iziladi. Bug'latuvchi (3.8-rasm) ma'lum temperaturalarda qizdiriladigan metall bo'lagidan qilingan bo'lib, undan tashuvchi gaz oqimi o'tib turadi va kiritilgan namunaning bug'ini xromatografik kolonkaga o'tkazadi. Bug'latuvchi shunday tuzilishi kerakki, unda tashuvchi gaz oqimi kiradigan bo'shliqlar bo'lmasin. Bug'latuvchiga namunalarni kirgizish uchun maxsus 0,1-0,5 mkl hajmga ega bo'lgan mikroshprislar ishlatiladi. Ma'lum tajribaga ega bo'lgan analiz qiluvchi mikroshprislar yordamida suyuq namunalarni 1,5-2,5% aniqlikda berishi mumkin. Mikroshprislarining umumiy kamchiligi ularning mexanik beqarorligi bo'lib, bu juda nozik muomalani talab qiladi. Bir namunaning aralashmasidan boshqa namunaga o'tganda mikroshprislarini ma'lum erituvchi bilan yaxshilab yuvish kerak.

Analiz qilinadigan gaz



3.7-rasm. Shtoksimon gaz kran-dozatorining sxemasi.

1-korpus;  
2-shtok; 3-dozator;  
4-mustahkam halqalar.

Kapilyar kolonkalarda analizni o'tkazish uchun juda kichik namunalar berish talab etiladi. Bu vazifani yechish kichkina dozatorlar yasash yo'li bilan olib borilmasdan, tashuvchi gaz oqimi tarkibidagi namunaning bir qismini kapilyar kolonkaga kirgizish bilan amalga oshiriladi.

### Xromatografik kolonkalar

Xromatografik kolonkada aralashma jismlarining alohida zonalarga ajralishi sodir bo'ladi. Hozirgi vaqtda xromatografiyada, asosan, 3 xil: to'ldiriladigan, kapilyar va kapilyar to'ldiriladigan kolonkalar ishlatiladi. To'ldiriladigan kolonkalar 10 mmdan katta diametrlil va analitik diametrlil (3-6 mm) bo'lishi mumkin. To'ldirilgan kolonkalarining uzunligi – 0,8-1,0 m bo'ladi. Kapilyar – to'ldiriladigan kolonkalarining uzunligi – 1-20 m, kengligi – 0,3-2,0 mm bo'ladi va ular sorbent bilan to'ldiriladi. Harakatsiz suyuq faza yoki adsorbent odatdagi kapilyar kolonkalarining devoriga shimdiriladi, ularning uzunligi – 20-100 m, kengligi – 0,2-0,6 mm bo'ladi. To'ldiruvchi (qattiq tashuvchi) o'rmini bunday kolonkalarda ichki devor bajaradi, unga harakatsiz suyuq fazaning yupqa qavati yoki adsorbent tortiladi. Samaradorligi katta bo'lishiga qaramasdan, kapilyar kolonkalar to'ldiriladigan kolonkalarga qaraganda kam ishlatiladi. Buning sababi yuqori samarador kapilyar kolonkalar tayyorlash texnikasining ancha murakkab ekanligi bilan tushuntiriladi.

Xromatografik kolonkalarining materiallari adsorbsion va katalitik inert bo'lishi kerak. Odatda, zanglamaydigan po'lat, shisha, mis va polimerlardan tayyorlangan kolonkalar ishlatiladi.

To'ldiriladigan kolonkalar ichiga, qattiq tashuvchining yuzasiga harakatsiz suyuq fazaning yupqa qavati tortiladi yoki yuzasining sathi katta bo'lgan adsorbentlarning kichik zarrachalari solinadi. Qattiq mineral tashuvchilarning adsorbsion va katalitik faolliklarini kamaytirish uchun dimetildixlorsilan yoki geksametildisilazan bug'lari bilan ishlanadi, bular yuzadagi gidroksil guruhlarini dezaktivlashtiradi.

### Detektorlar

Detektor fizik asbob bo'lib, xromatografik kolonkada ajratilgan va analiz qilinayotgan jismlarning tashuvchi gazdagi konsentratsiyasining miqdorini aniqlaydi. Detektor xarakteristikalarini, asosan, analizning aniqligi va sezgirligi bilan aniqlanadi. Detektor – xromatografik qurilmaning asosiy qismlaridan biridir. Shuning uchun “gaz xromatografiyasining rivojlanish tarixi, ma'lum darajada, detektor rivojlanishining tarixi hisoblanadi”. Xromatografik detektor kolonkadan chiqayotgan tashuvchi gaz oqimidagi analiz qilinayotgan aralashma jismlarini bilib olish va miqdorini aniqlash uchun ishlatiladigan qurilmadir. Xromatografik kolonkadan chiqayotgan modalarning miqdorini ifodalash gaz oqimining xususiyatlari: kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy o'zgarishlarning elektrik signalga aylanishi hisobiga olib boriladi.

Detektorlashda analiz qilinayotgan moddaning molekulari bilan detektor sezgir elementining o'zaro ta'sirlanishi ikki prinsipial farq qilgan variantda bo'lishi mumkin: 1) ifodalanishida molekular parchalanadi (qayta o'zaro ta'sirlanish yo'qotiladi) va 2) molekularning qayta (ko'p marta) ifodalanishi yo'qolmaydi. Agar moddaning ma'lum qismini yopiq (oqmaydigan) bir marta va ko'p marta ifodalaydigan detektorlarning hajmiga solsak, unda birinchi detektorning ifodalanishi kamayib ketadi, ya'ni detektor hajmidagi moddalar kamayadi (parchalanadi). Ikkinchi detektorning ifodalanishi doimiy bo'ladi, chunki molekular ko'p marta sezilishi mumkin.

Bir marta ifodalaydigan detektorning signali qiymati – E, moddaning daqiqalarda seziladigan miqdori – q, detektorning sezgir qismiga ta'sir qilish vaqti – t, massa tezligi – j bo'lsa, modda oqimining detektordan o'tishi quyidagicha ifodalanadi:

$$E_j = A_j + j = \frac{dq}{dt} \quad (3.1)$$

Bunday detektorlar *oqimli detektorlar* deyiladi. Ko'p marta ifodalaydigan detektorlarning signali – E<sub>s</sub>, hajmi – v bo'lganda, detektorning sezgir qismiga ta'sir ko'rsatayotgan moddaning miqdori shunday ifodalanishi mumkin:

$$E_c = A_c \cdot C; \quad C = \frac{dq}{dv} \quad (3.2)$$

Bunday detektorlar *konsentratsion detektorlar* deyiladi. A<sub>j</sub>, A<sub>c</sub> – oqimli va konsentratsion detektorlarning sezgirlik koeffitsiyentlari.

Kelajakdagi xulosalarni oddiy lashtirish uchun A<sub>j</sub>, va A<sub>s</sub> larni oqim va konsentratsiyalarga bog'liq emas, to'g'ri chiziqli deb qabul qilamiz. Agar sezgirlik koeffitsiyenti ma'lum bo'lsa, detektor signali co'qqining t<sub>1</sub> dan to t<sub>2</sub> gacha bo'lgan chiqish vaqtidagi konsentratsiyani hisoblaydi.

Oqimli detektor uchun:

$$E_j = A_j \frac{dq}{dt}; \quad dq = \frac{1}{A_j} E_j dt; \quad q = \frac{1}{A_j} \int_{t_1}^{t_2} E_j dt;$$

Konsentratsion detektor uchun:

$$E_c = A_c \frac{dq}{dv}; \quad dq = \frac{1}{A_c} E_c dv$$

Moddaning oqimi yoki uning konsentratsiyasi tashuvchi gaz orqali detektor bilan bog'langan bo'lib, unda hajm tezligi – F shunday ifodalanadi:

$$j = CFd; \quad \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dv} F; \quad dv = F dt; \quad dq = \frac{1}{A_c} E_c F dt.$$

$$\text{Agar tashuvchi gaz tezligi doimiy bo'lsa: } q = \frac{F}{A_c} \int_{t_1}^{t_2} E_c dt,$$

bunda  $\int_{t_1}^{t_2} E dt$  tushunchasi egri chiziqning maydoni bo'lib, E=f(t), ya'ni xromatografik o'rkachning maydoni  $q = \frac{1}{A_j} S_j$ ;  $S_j = A_j \bar{q}$  va  $q = \frac{F}{A_c} S_c$ ;

$S_c = A_c \frac{q}{F}$  bo'ladi.

Yuqorida keltirilganlardan shunday xulosaga kelish mumkin: oqimli detektorlarda modda miqdorining sezilishi oqimning tezligiga bog'liq emas, konsentratsion detektorda esa oqim qancha sekin bo'lsa, molekular shuncha to'la ifodalanadi. Oqimli detektorlarga alanga – ionizatsion detektor (AID) misol bo'ladi, unda organik moddalar alangada ionlanadi. Konsentratsion detektorlarga issiqlikni o'tkazish detektori (katarometr) misol bo'la oladi, unda issiqlikning sezgir elementlardan olib ketilishi molekularni parchalamaydi. Bu ikki detektor orqali moddaning ma'lum miqdorini yuborsak, tashuvchi gazning tezligi oshgan paytda alanga ionizatsiyasi detektori bergan pikning maydoni qariyb o'zgarmaydi, katarometrda esa pikning maydoni kichiklasha boradi. Miqdoriy aniqlashlarda pikning maydoni hisobga olinadigan bo'lsa, u holda oqimli detektorlarni ishlatish ancha qulaydir.

#### Detektorlar xarakteristikasi

Xromatografik detektorlarning asosiy xarakteristikalari sezgirlik chegarasining to'g'ri chiziqli, tez ta'sirlanuvchanlik hisoblanadi. Bular ichida eng zaruri uning sezuvchanligidir, chunki u detektor signalini o'lchanadigan konsentratsiya bilan bog'laydi va xromatografning ishlatilish chegaralarini analitik ishlatilish chegaralarini to'la aniqlaydi. Masalan, xromatografik kolonka turini tanlash va namunaning kattaligi detektorning sezgirlik bog'liqdir. Detektorning sezgirlik qiymatini xromatografik analizni o'tkazish sharoitlari va natijalari asosida to'g'ridan-to'g'ri hisoblash mumkin. Yuqorida ko'rsatilgan konsentratsion va oqimli detektorlarga doir (3.1) va (3.2) tenglamalarga ko'ra, konsentratsion detektorning sezgirlik

$$A_c = \frac{S_c F}{q_w} \quad (3.3)$$



bunda:  $v$  – o'zi yozadigan potentsiometning sezgirligi, mv/sm;  $w$  – yoziladigan lentaning harakat tezligi, sm/sek;  $F$  – tashuvchi gazning tezligi, ml/min;  $S$  – pikning maydoni;  $q$  – modda miqdori, mg.

Oqimli detektorning sezgirligi:

$$A_c = \frac{S_v}{wq} \quad (3.4)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Detektorning yetarli sezgirligini xarakterlaydigan juda zarur qiymat analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasidir.

O'lchanishi mumkin bo'lgan minimal  $E_{\min}$  signal amplitudasi ikki marta katta bo'lgan nol chizig'idagi shovqinlar hisoblanadi (3.9-rasm).

$$E_{\min} = 2\delta$$

Konsentratsion detektor signali, moddaning konsentratsiyasini hisobga olganda:

$$C_{\min} = \frac{E_{\min}}{A_c} = \frac{2\delta}{A_c} \quad (3.5)$$

Oqimli detektor uchun:

$$j_{\min} = \frac{E_{\min}}{A_j}; \quad j_{\min} = C_{\min} \cdot P; \quad C_{\min} = \frac{2\delta}{A_j \cdot P} \quad (3.6)$$

$C_{\min}$  sezgirlik chegarasi deb ataladi va detektorning juda zarur xarakteristikasi hisoblanadi. Chunki u detektorning to'yinish qobiliyatini ko'rsatadi. Detektorlarni bir-biri bilan solishtirganda ularning sezgirlik chegaralarini hisobga olish qulay. Ta'kidlash kerakki, detektorning sezgirlik chegarasi kolonkaga kirgizilgan analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq emas, balki moddaning tashuvchi gazdagi detektorga ta'sir etadigan konsentratsiyaga to'g'ri keladi.

Sezgirlik chegarasi turli birliklarda: mg/ml, ml/ml, hajm rrm. (millioning bo'laklarida) ifodalanadi. Detektorning eng zarur xarakteristikalaridan biri uning ko'rsatuvining to'g'ri chiziqdagi bo'lishi, miqdoriy analizning aniqligi, asosan, unga bog'liqdir. Detektorlarning to'g'ri chiziqdagi deganda, tashuvchi gaz tarkibidagi analiz qilinayotgan moddalar konsentratsiyalari bilan detektorlar signalining proporsionalligi tushuniladi. Agar "detektor signali – moddaning konsentratsiyasiga" bog'liqligini o'lchasak, ya'ni graduiruvka egri chizig'i (3.10-rasm) ni olsak, unda bo'lgan bog'lanishning to'g'ri chiziqdagi bo'lagi detektorning to'g'ri chiziqdagi sohasini ko'rsatadi. Konsentratsiya bilan sezuvchanlik chegarasi orasida bog'lanish bo'lsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi, shu bog'lanish buzilsa (3-5%), to'g'ri chiziq egila boshlaydi va to'g'ri chiziqlik

masofasi yo'qoladi. Miqdoriy analizni o'tkazganda xromatografik sharoitlarni shunday tanlash kerakki, detektorning signali to'g'ri chiziq diapazoni chegarasidan chiqmasin, aks holda, analizning aniqligi pasayadi. Aytilganlarni quyidagicha ko'rsatish mumkin. Detektorning har qanday moddani analiz qilganda sezgirlig burchak koeffitsiyenti  $A = \tan \phi$  (3.2-rasm) tarzida bo'ladi. Egri chiziqning to'g'ri qismida, u hamma nuqtalar uchun barobardir. Egri chiziqning to'g'ri bo'lmagan qismida moddaning tashuvchi gaz oqimidagi konsentratsiyasiga muvofiq  $A$  o'zgaradi, ya'ni egri chiziqning to'g'ri bo'lmagan qismi  $A = f(C)$  uchun bo'lib, pik maydonining o'zgarishi modda miqdoriga proporsional bo'ladi.

Detektorning noto'g'ri chiziq sharoitlarida ishlashi miqdoriy analizni olib borish uchun qiyinchilik tug'diradi va asbobni butun ish konsentratsiyasi bo'yicha kalibrovka qilishni talab etadi.

**Detektorning tez sezuvchanligi (yoki inertligi)** deb, uning o'tayotgan tashuvchi gaz oqimidagi moddalar konsentratsiyasining tez o'zgarishini payqash qobiliyatiga aytiladi. Detektor signali konsentratsiya o'zgarishini sezish vaqti bo'lib, bu vaqt qancha kam bo'lsa, detektorning inertligi ham shuncha kam bo'ladi.

Agar detektorda (3.11a-rasm) konsentratsiya  $t_0$  vaqtda sakratib o'zgartirilsa, uning signali  $E_0$  dan to  $E_1$  gacha o'zgaradi. Bu o'zgarish birdaniga sodir bo'lmasdan, qonun bo'yicha ozroq kechikadi.

$$E = E_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.7)$$

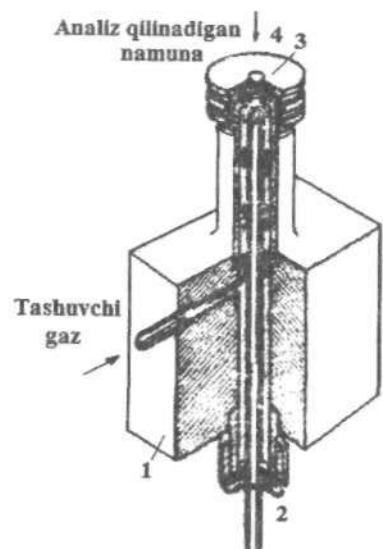
Bunda: detektor signali –  $E$ ;  $t$  – konsentratsiya o'zgarishining vaqti;  $\tau$  – vaqt doimiyligi.

Shuning uchun signal  $t$  vaqtda  $\tau$  ga barobar bo'ladi:

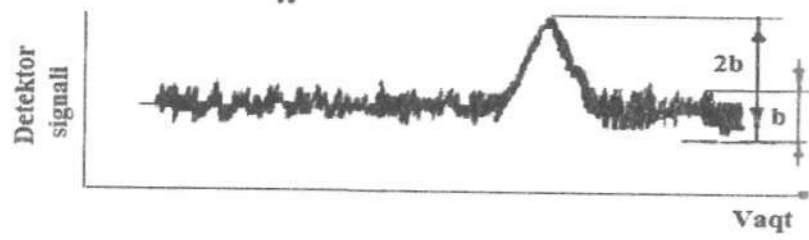
$$E_{\tau} = E_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau}}\right) = 0,63E_0$$

Shunday qilib, vaqt doimiyligi signal qiymatining 63% to'la aniqlangan vaqtga to'g'ri keladi.

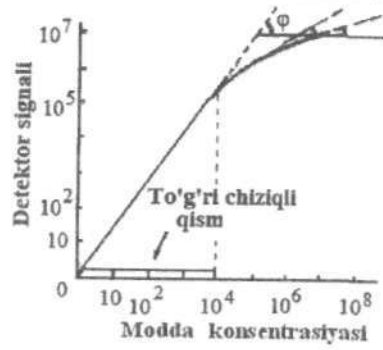
Baland va qisqa cho'qqilarni yozganda (detektorda konsentratsiya tez o'zgarganida) detektorning inertligi sababli keng piklarga qaraganda ingichka va baland piklarning signal ifodasida xato katta bo'ladi. Bu farqning xakteri (3.11b-rasmda) ko'rsatilgan. Cho'qqining uzoqligiga qaraganda vaqt doimiyligi kichik bo'lishi kerak. Ajratish natijalarini detektor yordamida ifodalashda detektor sezgir elementining effektiv hajmi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Detektorning effektiv hajmi ajratilgan moddalar hajmiga nisbatan ancha kichik bo'lishi kerak.



3.8-rasm. Bug'latuvchi.  
1-korpus; 2-namuna bug'latuvchisining kanali; 3-issizlikka chidaydigan rezina mustahkamlagich; 4-siyuvchi gayka



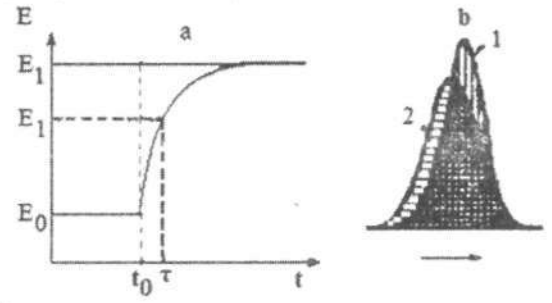
3.9-rasm. Detektor turi uchun eng kichik detektorlash namunasini tanlash. b-cho'qqining sathi.



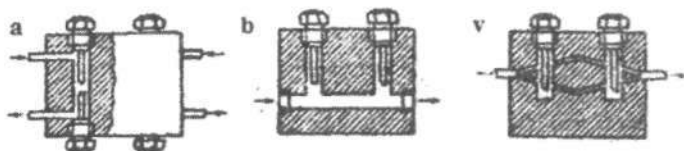
3.10 rasm. Detektor cho'qqisining analiz qilinadigan modda konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Kapilyar kolonkalarda namuna kichik bo'lganligi sababli, sezgir va effektiv hajmi kichik bo'lgan alanga-ionizatsion detektorlar ishlatiladi. Xromatografik detektorlarning ayrim turlarini ko'rib o'tamiz.

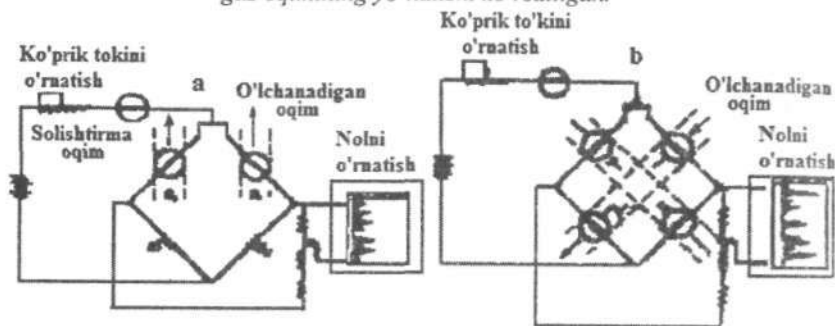
1. **Issizlik o'tkazish detektori (katarometr).** Issizlik o'tkazish detektori ishi qizdirilgan simlarning (sezgir elementlarning) temperaturasini u orqali o'tayotgan har xil tarkibli gazlarning issizlik o'tkazishi natijasida o'zgarishini o'lchashga asoslangan. Issizlikning o'tkazish detektori kolonkadan chiqayotgan toza tashuvchi gaz bilan tashuvchi gazdagi moddalarning issizlik o'tkazuvchanlik farqini o'lchaydi. Shuning uchun analiz qilinayotgan moddaning issizlik o'tkazuvchanligi tashuvchi gaznikidan qancha farq qilsa, detektorning sezuvchanligi shuncha katta bo'ladi. Ko'pchilik organik moddalarning issizlik o'tkazuvchanligi kichik bo'lib, ularning analizi uchun issizlik o'tkazuvchanligi katta bo'lgan tashuvchi gazlar ishlatilishi kerak. Bunday gazlarga vodorod va geliy kiradi, ammo vodorod portlovchi gaz bo'lganligi sababli amaliyotda kam ishlatiladi. Geliy esa ancha qimmat va noyobdir. Ayrim holatlarda tashuvchi gaz sifatida azot, argon, karbonat anhidrid va havo ishlatiladi. Lekin bu gaz bilan ishlaganda issizlik o'tkazuvchanlik detektorlarining xarakteristikalari (sezgirliklari, to'g'ri chiziqlari) ancha yomonlashadi. Bundan tashqari, issizlik o'tkazuvchanlikgi tashuvchi gaznikiga qaraganda yuqori bo'lgan moddalar analiz qilinganda manfiy piklar ham hosil bo'ladi. Katarometr yaxlit metall bo'lagidan iborat bo'lib, uning silindrik teshikchalari ichida detektorning sezgir elementlari – ingichka metall simdan qilingan spirallar o'tkazilgan.



3.11-rasm. Doimiy vaqtni aniqlash (a) va pik formasi xarakterining buzilishi (b). 1-detektorning ideal gaz ta'sirchiligidagi xromatografik cho'qqining yozilishi; 2-detektorning tez ta'sirlanishi past bo'lganda buzilgan xromatografik cho'qqining yozilishi.



3.12-rasm. Issiqlik o'kazish yacheykalarining asosiy turlari: a) oqimli; b) diffuzion; v) yarim diffuzion; strelkalar bilan tashuvchi gaz oqimining yo'nalishi ko'rsatilgan.



3.13-rasm. O'lchash ko'prigiga ikki kiftli (a) va to'rt kiftli (b) katarometrlarning ulanish sxemasi.

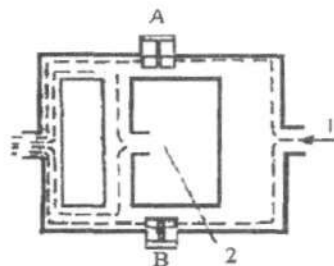
Detektorning kameralari kirish va chiqish teshiklari orqali tashuvchi gaz bilan yuviladi. Detektor kamerasidagi katarometr yacheykasi sezgir elementdan tashkil topgan. Yacheykalar oqadigan, diffuzion va yarim diffuzion bo'ladi (3.12-rasm). Yacheykalarda gaz oqimi sezgir elementlarni yuvadi, diffuziya hisobida maxsus kanal orqali sezgir elementlarga tushadi. Yarim diffuzion yacheyka oqadigan va diffuzion yacheykalarining oralig'idir. Diffuzion yacheykali katarometr tashuvchi gaz oqimi o'zgarishini kam sezadi va oqadigan yacheykali detektorlarga qaraganda sezgirlik va tez ta'sirlanuvchanlikda yutqazadi. Hozirgi zamon universal analitik xromatograflarida, asosan, yarim diffuzion yacheykali katarometrlar ishlatiladi.

Detektorlarning sezgir elementlari diametri 0,025-0,125 mm bo'lgan spiral simlar ko'rinishida bo'ladi va yuqori temperaturaga chidamli (volfram, platina) materiallardan qilinadi. Spirallar analiz vaqtida doimiy tok yordamida juda baland temperaturagacha qizdiriladi. Masalan, simning qarshiligi 50 om, tok kuchi 200 ma va tashuvchi gaz geliy bo'lganda spiralning temperaturasi detektorning blokiga qaraganda 100°S baland bo'ladi. Differensial signal olish uchun katarometrning bir kamerasida

(o'lchanuvchi) kolonkadan chiqayotgan moddaning tashuvchi gazdagi oqimi, ikkinchi kamerasidan (solishtiruvchi) toza tashuvchi gaz o'tadi. Har ikki kameradagi sezgir elementlar – spirallar bir xil temperaturada bo'lib, turli tarkibdagi tashuvchi gaz oqimi bilan yuviladi. Gazlarning issiqlik o'tkazuvchanligi har xil bo'lganligi sababli, simlarning temperaturalarida ham farq paydo bo'ladi va ular Uitson ko'prigi yordamida o'lchanib, potensimetrdan yoziladi (3.13-rasm). Demak, sezgir elementlarning ( $R_1$  va  $R_2$ ) temperatura va qarshiliklari bir xil bo'lganda, ko'priklar balanslangan va sezadigan asbobda nol chizig'i ifodalanadi (3.13a-rasm). O'lchovchi yacheyka orqali aniqlanadigan komponentni o'tganida sezgir elementning qarshiligi o'zgaradi. Bunda ko'priklar sxemasi muvozanatdan chiqadi, A va B nuqtalar orasida potensiallar farqi paydo bo'ladi va u signalga aylantirilib, to'xtovsiz avtomatik potensimetr bilan ifodalanadi. Ko'pchilik hozirgi zamon xromatograflari to'rt kiftli katarometr bilan jihozlanadi, u yuqorida yozilgan ikki kiftli katarometrlardan o'lchovchi va solishtiruvchi kameralarida ikkitadan sezuvchan elementlari borligi bilan farq qiladi (3.13b-rasm). Bunday qurilma detektorning sezgirlik va stabillik qobiliyatini oshiradi. Yuqori sezgirlikka erishish uchun detektorning ish sharoitini tanlashda: ko'priklar to'k kuchini oshirish, detektor bloki temperaturasini pasaytirish va eng yuqori issiqlik o'tkazuvchanlik qobiliyatiga ega bo'lgan tashuvchi gaz tanlash kerak. Ko'priklar tokini ko'tarish detektor sezgirlikni sezilarli darajada oshiradi, ya'ni bunda sezgir elementlarning temperaturasi va qarshiligi oshadi. Katarometrning ustunligi uning universalligidir. Miqdoriy hisoblarda detektor signali analiz qilinayotgan moddaning turiga bog'liqligini hisobga olish zarurdir.

2. **Zichlik deteksi (plotnomer).** Xromatografiyada zichlikka asoslangan detektor ham keng qo'llaniladi, uning sezgirlik katarometr sezgirlikidan ancha pastdir. Lekin zichlik deteksi katarometrqa nisbatan quyidagi ustunliklarga ega: 1. Miqdoriy analizni o'tkazish uchun oldindan kalibrovka qilish talab qilinmaydi. 2. Agressiv gazlarning analizini o'tkazish mumkin, chunki analiz qilinayotgan moddalarning bug'lari sezgir elementlarga ta'sir etmaydi. 3. Tashuvchi gaz sifatida topilishi oson bo'lgan gazlar ishlatiladi.

Zichlik deteksi yordamida tashuvchi gaz va analiz qilinayotgan moddalarning zichliklaridagi farq o'lchanadi. 3.14-rasmda zichlik deteksi ishlashini ko'rsatadigan sxema keltirilgan.



3.14-rasm. Zichlik detektorining sxemasi. A va B – sezgir elementlar; 1-o‘lchanadigan oqim, 2-solishtiriladigan oqim.

Zichlik detektorini ishlatish uchun ikkita bir-biriga bog‘liq bo‘lmagan solishtiruvchi va o‘lchanuvchi gaz oqimlari qo‘llaniladi. Gaz oqimi detektorga kirib, ikki qismga bo‘linadi. O‘lchanuvchi gaz oqimi xromatografik kolonkadan moddalarni olib detektorga tushadi va u ham ikkiga bo‘linadi. Ajralgan oqimlar 1- va 2-nuqtalarda juftlashib, aralashadilar va birgalashib chiqadilar. Sezgir elementlar A va B solishtiruvchi gaz oqimi bilan yuviladi.

Agar o‘lchanadigan gaz tarkibi ham solishtiriladigan gazga o‘xshasa, AB, 1,2 kanallaridagi oqimlarning zichliklarida farq bo‘lmaydi va xromatogrammada nol chizig‘i yoziladi. O‘lchanadigan gaz oqimida ajraladigan moddalar bo‘lsa, uning zichligi solishtiriladigan oqimdagi tashuvchi gazning zichligidan katta bo‘lib, bosimni 2 nuqtada oshiradi va AB, 1,2-kanallardagi gazlar oqimlarining tezliklari o‘zgaradi. Bunday oqimlar tezligining o‘zgarishi detektor sezgir elementlarining temperaturalari va qarshiliklarini o‘zgartiradi. Uitson ko‘prigida muvozanat buziladi:

$$q_x = C \frac{M_x}{M_x - M_1} S_x \quad (3.8)$$

bunda:  $S_x$  – cho‘qqining maydoni, C – asbob konstantasi,  $M_1$  va  $M_x$  – analiz qilinayotgan moddalar va tashuvchi gazning molekulyar massalari.

**3. Ionizatsion detektor.** Detektorlashning ionizatsion usullari eng katta sezgirlikni ta‘minlaydi va oz miqdordagi moddalarni analiz qilishda keng qo‘llaniladi. Bu metodlar asosida ionlashtirilgan gaz muhiti elektr o‘tkazuvchanligining uning tarkibiga bog‘liqligi yotadi. Analiz qilinayotgan modda detektorga kirgizilganda, ion tokining o‘zgarishi ionizatsion detektor signali hisoblanadi. Detektorda ion toki biror ionizatsiya manbai (radioaktiv izotop, alanga, fotoionizatsiya, ionizatsiya, elektron ion emissiyasi) va elektrik maydon (potensiallar farqi) ta‘sirida detektordagi elektrodlar orasida paydo bo‘ladi. Detektorda vaqtning har xil momentlarida muvozanat bo‘ladi, u zaryadlangan zarrachalarning (ionlar, elektronlar) hosil bo‘lish tezligi va detektordagi zaryadlangan zarrachalarning yig‘ilish tezligining yig‘indisi bilan xarakterlanadi va detektor toki

yig‘ilish tezligini aniqlaydi. Ionizatsion detektorda shunday sharoit yaratiladiki, unda yo zaryadlangan zarrachalar zichligi (konsentratsiyasi) yoki ularni elektr maydoniga o‘tkazish tezligi gaz tarkibiga bog‘liq bo‘ladi. Alanga ionizatsion detektor maydonida tashuvchi gazning molekullari ionizatsiyasi  $A = A^+ + e$  natijasida ajralgan kam energiyali elektronlar kuchli maydonda tezlashadi va tashuvchi gazning atomlari bilan to‘qnashib, ularga energiya yuboradi, ularni qo‘zg‘algan holatga o‘tkazadi:



Tashuvchi gazning birlamchi ionizatsiyasi natijasida hosil bo‘lgan elektron va ionlar yig‘indisi detektorning fon tokini vujudga keltiradi. Bunday qo‘zg‘algan argon yoki geliy oqimiga analiz qilinadigan modda berilsa:

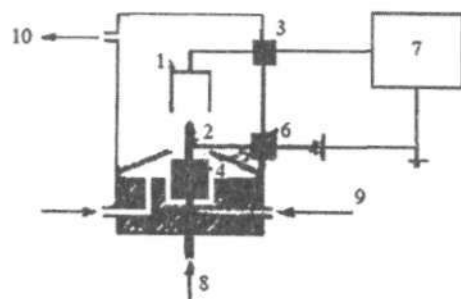


Ikkinchi ionizatsiya vujudga keladi, natijada, hosil bo‘lgan zaryadlar kirgizilganda moddaning miqdoriga nisbatan qo‘shimcha tok berib, detektor signalini hosil qiladi. Bu prinsipda ishlaydigan detektorning universal bo‘lishi uchun metastabillik holati energiyasining qiymati katta bo‘lgan gazlarni ishlatish kerak. Bunday talabga geliy va argon to‘g‘ri keladi, ularning metastabillik holatining energiyasi yetarlicha katta (19,6 va 11,6 ev) va ko‘pincha modalarning ionizatsiya potensialidan oshadi. Lekin metastabil atomlarning yetarlicha konsentratsiyalarini saqlash uchun tashuvchi gazlar juda toza bo‘lishi kerak. Shuning uchun bunday detektorlar (asosan, geliyli) tajribada kam ishlatiladi, chunki uning ishlash diapazonining yo‘nalishi to‘g‘ri emas.

Gaz xromatografiyasida ko‘pincha alanga ionizatsion detektorlar ko‘p ishlatiladi. Keyingi vaqtlarda elektronlarni tutish detektorlari va termoion (fosforli) detektorlar keng tarqalmoqda.

**4. Alanga ionizatsion detektor.** Alanga ionizatsion detektorining boshqa detektorlardan ustunligi: organik moddalarga nisbatan yuqori sezgirliigi, to‘g‘ri yo‘nalish diapazonining kengligi, ishlash parametrlarining konstruksiya va tashqi sharoitga kam bog‘liqligi, inersion emasligi va elektr bilan ta‘minlashga katta talablarning bo‘lmasligidan iborat. Detektor (3.15-rasm) kamera bo‘lib, kirayotgan tashuvchi gaz oqimiga vodorod qo‘shiladi va gorelka og‘ziga unda diffuzor orqali havo berilib alanga yoqiladi. Gorelka kameradan ajratilgan va turg‘unlashtirilgan tok manbaiga ulangan bo‘lib, elektrodlardan birini tashkil ionizatsiya manbai bo‘lgan vodorod alangasi saqlanadi.





3.15-rasm. Alanga-ionizatsion detektorining sxemasi. 1-yig'uvchi elektrod; 2-gorelka; 3-elektrovig'uvchining ajratuvchisi; 4-gorelkaning ajratuvchisi; 5-diffuzor (diffuziya qiluvchi); 6-ta'minot ajratuvchisi; 7-elektrometr; 8-tashuvchi gaz; 9-vodorod; 10-gazning yonish mahsulotlari.

Kameraga qiladi. Ikkinchi elektrod yoki kollektor gorelka ustida joylashadi. Elektrodlar orasidagi tokni o'lhaydigan elektrometr detektorining tashqi elektrod zanjiriga joylashtiriladi. Toza vodorod alangasida ionlar miqdori kam bo'lganligi sababli, elektrodlar orasidagi gaz maydonida qarshilik katta ( $10^{14}$ - $10^{13}$  om) va detektor toki juda past ( $10^{22}$ - $10^{11}$  a) bo'ladi. Bu tok tashuvchi gazdagi aralishmalarning ionlashuvidan hosil bo'lgan bo'lib, detektorning doimiy tok foni hisoblanadi. Kolonkadan tashuvchi gaz oqimiga analiz qilinayotgan organik moddalar tushganida alangada ionlar miqdori oshadi, alanganing qarshiligi pasayadi va detektorning tashqi zanjirida ionlar tokining oshishi seziladi. Fon toki barqaror va to'k o'lchash qobiliyati to  $1 \cdot 10^{-12}$  a bo'lgan hozirgi zamon elektrometrlarini ishlatganda alanga ionizatsion detektorining sezgirligi  $1 \cdot 10^{-9}$  mg/sek bo'lishi mumkin. "Svet" xromatograflarining minimal o'lhaydigan signali  $J_{\min} = 1 \cdot 10^{-13}$  a (shkalani 1%) bo'lib, sezuvchanlik chegarasi:

$$j_{\min} = \frac{j_{\min}}{A} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{g/cek}$$

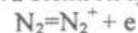
Bunda  $5 \cdot 10^{-8}$  hajm % - detektor bilan o'lchab bo'ladigan konsentratsiya (tashuvchi gazning tezligi 30 ml/min, moddaning molekulyar massasi - 100).

Detektordagi konsentratsiya  $1 \cdot 10^{-16}$  hajm % bo'lganda, minimal shovqindan farq qiladigan signal seziladi. Shuni hisobga olish kerakki, bunday kichik signallarni o'lchashdagi xato 100% bo'lishi mumkin va uni nol chizig'idagi fonning fluktuatsiyasidan ajratish qiyin bo'ladi. Odatdagi analitik hisoblarda registrator shkalasidagi bir necha protsentni ishonchli ravishda o'lchash mumkin. Xromatografning sezgirligini pasaytiradigan

asosiy omil detektor fon tokining fluktuatsiyasi bo'lib, u fon tokining oshirilishi bilan kattalashadi. Fon ulushining asosiy manbaalari tashuvchi gaz tarkibidagi aralashmalar, analiz qilinayotgan organik moddalar tarkibidagi qo'shimchalar va yuqori temperaturada kolonkadagi harakatsiz suyuq fazaning o'chishi bilan bog'liq. Alanga - ionizatsion detektor boshqa detektorlarga nisbatan katta to'g'ri chiziqli diapazon -  $10^6$  -  $10^7$  ga egadir. Alanga ionizatsion detektorining tez ta'sirlanuvchanligi uning sezgir hajmining kichikligi va to'yinish rejimida ionlar yig'ish tezligining kattaligi bilan izohlanadi. Detektorning xususiy ishlash doimiy vaqti  $10^{-3}$  sek bo'lib, signalni kuchaytirish doimiy vaqti 0,01-0,5 sek va uni yozish muddati 0,5-1,0 dan ancha kichik. Alanga - ionizatsion detektorining ancha past inersionligi uni ekspress - analiz va kapillyar kolonkalarda ishlatishga imkon beradi. Alanga ionizatsion detektor ish rejimining barqarorligi va maksimal sezuvchanligi tashuvchi gaz, vodorod va havoning xarajat miqdorini to'g'ri belgilashga bog'liqdir. Gazlarning optimal sarflarining miqdori va ularning nisbatlari detektorning tuzilishiga bog'liq va ko'pincha tashuvchi gaz, vodorod va havoning nisbatlari 1:1:10 bo'ladi, bunda vodorod hamda tashuvchi gazning sarfi 2-3 l/s bo'lishi kerak. Tashuvchi gazning sarfi ko'payganda sezuvchanlik kamayadi, alanganing turg'unligi yo'qoladi (alanga uziladi yoki o'chadi). Alanga ionizatsion detektorining suv, noorganik moddalar, inert gazlar va vodorodga nisbatan sezuvchi emasligi uning sanoat korxonalarida havosidagi organik moddalar, chiqindi suvlar va ayrim suvli biologik sistemalar analizida ustunligini namoyish qiladi. Alanga ionizatsion detektor sezgirligining gazlar oqimi, temperaturaga uncha bog'liq emasligi va detektor signalining modda miqdoriga barobarligi kabi afzalliklari uni almashtirib bo'lmaydigan miqdoriy analiz detektoriga aylantiradi.

5. Elektron tutish deteksi. Elektron tutish deteksi Lovelok tomonidan taklif etilgan, ishlatilishi bo'yicha uchinchi o'rinda turadi. Universal gaz xromatograflari jamlanmasida standart detektorlar: alanga-ionizatsion deteksi va katarometr bilan birgalikda elektron tutish deteksi ham bo'ladi. Elektron tutish deteksi bunalik tez tarqalishi o'simlik va hayvonlar dunyosidagi mahsulotlar tarkibida xlor saqlagan pestitsidlarning juda oz miqdori aniqlangani bilan bog'liqdir. U galogen, kislorod va azot saqlagan moddalarning ayrim metallorganik birikmalarning va boshqa elektronga moyil atomlarning oz miqdorini aniqlashda keng qo'llanilmoqda. Elektron tutish deteksi sistemasiga ionizatsion kamera (detektor yacheykasi) va qutblash manbai (ta'minot bloki) kiradi. Detektorlarning signali tashuvchi gazning, gaz bilan ta'minlash sharoitlarining, tuzilishining ta'siri xarakteriga ko'ra

konsentratsion yoki oqimli bo'ladi. Detektorning barqaror ishlashi uchun ionizatsion kamerada doimiy tezlik bilan ozod elektronlar hosil bo'lishini unga radioaktiv manba joylashtirish orqali amalga oshiradi. Tashuvchi gaz sifatida radiatsiya ta'sirida ionlanadigan azot, argon, geliy va boshqa elektrodonor gazlar ishlatiladi va elektron ajraladi:



Elektronlarning hosil bo'lishi, detektordagi elektrodlar orasidagi elektron maydonida sodir bo'ladi. Detektorning boshlang'ich (fon) tokining harakatchanligi ionlarga ko'ra 3 marta katta bo'lgan elektronlar tomonidan hosil qilinadi. Detektor tokiga nisbatan ionlarning xossasi kichik, ular maydonda to'la yig'ilmasdan rekombinatsiyalanadi. Analiz qilinayotgan moddalarning elektronga moyil molekullari detektorga kirganda ozod elektronlarni tutadi:



Bu jarayon natijasida ionizatsion kameradagi zaryadlangan zarrachalarning umumiy miqdori o'zgarmaydi, bog'langan elektronlarning effektiv harakatlari kamayadi, ular elektrodlar orasida tok o'tkazmaydilar. Bu detektorning fon tokini kamaytirishiga olib keladi. Shunday qilib, boshlang'ich tokning analiz qilinadigan modda miqdoridan kamayishi detektorning foydali signali hisoblanadi. Hosil bo'lgan analiz qilinuvchi molekullarning manfiy ionlari azot ionlari yordamida rekombinatsiyalanadi:  $M^+ + N_2^+ = M + N_2$

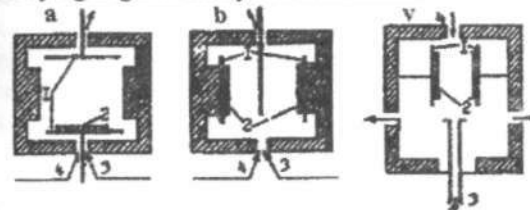
Bu detektor tokining kamayishiga qo'shimcha hissa bo'ladi. Detektor fon tokining kattaligi fluktuatsiya sathini oshiradi va elektron tutish detektorlarining sezgirligini kamaytiradi. Tashuvchi gazda kislorodning bo'lishi elektronlar sonini va ularning harakatini kamaytiradi. Odatda, fon tokining balandligi  $(1-5) \cdot 10^{-9}$  a, shovqin balandligi  $(1-5) \cdot 10^{-13}$  a bo'ladi. Elektron tutish detektorining sezuvchanlik chegarasi  $5 \cdot 10^{-9}$  dan to  $5 \cdot 10^{-11}$  ml/ml gachadir va alanga ionizatsion detektorining sezuvchanlik chegarasidan taxminan 2 qatorda past bo'ladi va hattoki pikogramm elektronga moyil (masalan  $CCl_4$ ,  $C_6H_6Cl_6$ ) moddalarning miqdorini seza oladi.

Elektron tutish detektorining (ETD) asosiy kamchiligi signali diapazonining konsentratsiyaga bog'liqligining kichikligidir. Detektor signalining analiz qilinadigan moddaning konsentratsiyaga bog'liqligi birinchi o'xshatishda Lambert-Berning analitik formulasiga to'g'ri keladi:

$$J_c = J_\phi (1 - e^{-kC})$$

Bunda:  $J_c$  – analiz qilinayotgan moddaning ionlanish toki;  $J_\phi$  – fon toki;  $C$  – analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi;  $k$  – detektorlaydigan modda, ETD konstruksiyasi va sharoitlariga bog'liq bo'lgan konstanta.

Detektorning sezgirligi analiz qilinadigan moddalarning tabiatiga, elektronga moyil atomlarning xili va miqdoriga, moddalarning strukturasiga murakkab holda bog'liq bo'ladi. ETD ning turli konstruksiyalari bor. Lovelok (3.16a-rasm) tomonidan yozilgan birinchi detektor tekis parallel elektrodlar saqlagan kondensatorga o'xshar edi. Detektorning boshqa konstruksiyasiga koaksial detektor (3.16b-rasm) kiradi, unda bir elektrod silindr shaklida bo'lib, ichida ionlashtiruvchi nur joylashtirilgan. Keyinroq Tregori detektorning boshqa yangi variantlarining konstruksiyasi (3.16b-rasm) topildi. Unda ionizatsiya zonasi elektronlarni tutish zonasida namuna molekullari yordamida ajratilgan. Katod silindrsimon bo'lib, yuzasiga radioaktiv manba joylashgan, o'tayotgan gazlar shu yerda ionlashadi.



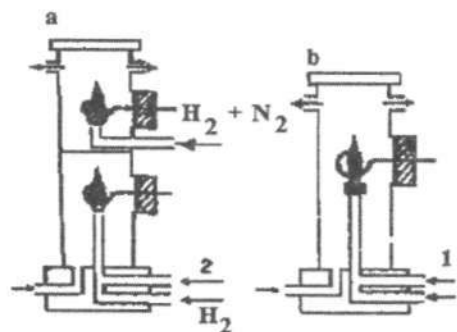
3.16-rasm. Elektron tutish detektorlarining sxemalari.

a) Lovelok detektori; b) Koaksial detektori; v) Tregork detektori; 1-elektrodlar; 2-radioaktiv manba; 3-tashuvchi gaz; 4-puflaydigan gaz.

Tashuvchi gaz kolonkadan setka orqali anodga va tutish zonasiga tushadi. Bu sxemaning ustunligi shundaki, tashuvchi gaz ionlanadi va analiz qilinayotgan moddalar bilan aralashib, elektronlar hosil qiladi. Hosil bo'lgan elektronlar tutiladi. ETD ning ba'zi kamchiliklari va ishlatilishi qiyinligiga qaramasdan, yuqori sezuvchanlik va selektivligi tufayli analitik kimyoda keng ishlatiladi. ETD faqat elektronga moyil moddalarning analizida ishlatilmasdan neytral moddalar analizida ham ishlatilishi mumkin. Bunda ularni kimyoviy yo'l bilan ishlab, elektroakseptor qilish shart. ETD boshqa detektorlar: termoion, AID bilan birgalikda ishlatilganda juda ko'p masalalarni yechishga yordam beradi.

6. **Termoion detektorlar (TID).** Termoion detektori fosfor, azot va oltingugurt saqlagan organik birikmalarning analizida yuqori selektivlikka ega. TID 1964 yilda taklif etilgan bo'lib, xlor saqlagan pestitsidlarning (masalan, DDT) fosfor saqlagan kimyoviy zaharlovchi moddalarga almashtirilishi munosabati bilan katta ahamiyatga ega bo'lmoqda. TID ning konstruksiyasi ko'p jihatdan AID yacheykasiga o'xshaydi (3.17-rasm). Farqi shundaki, gorelkaning ichida nasadka sifatida ishqoriy

metallarning tuzi ishlatiladi, ular fosfor saqlagan organik moddalarning ionlashishiga qo'shimcha ta'sir ko'rsatadi. Bu detektorlar bir qarashda bir-biriga o'xshasa-da, ularda ion hosil bo'lish va ularni yig'ish jarayonlari turlichadir.



3.7-rasm. Ikki alangali (a) va bir alangali (b) termoion detektorlarning sxemasi.  
1-havo; 2-vodorod.

TID ning sezgirligi tuz tabletkasining temperaturasi, vodorod, tashuvchi gaz va havoning oqimiga bog'liqdir.

Keyingi yillarda mass-spektral detektorlar juda keng qo'llanmoqda.

#### IV bob. Gaz xromatogrammasida sorbentlar

Gaz xromatografiyasining organik kimyoda va neft kimyosida keng qo'llanilishi qator sabablarga bog'liq. Birinchidan, gaz xromatografiyasining ishlatilish sohalari juda keng bo'lib, sanoatdagi xom ashyo, oraliq va oxirgi mahsulotlarning tarkibini gaz xromatografiyasi yordamida aniqlash mumkin. Ikkinchidan, gaz xromatografiyasi juda ko'p analitik masalalarni hal etishda optimal metod bo'lib, amaliyotda sodir bo'lgan ko'p vazifalarni yechishda yuqori samaradorligi va sezgirligi bilan ajralib turadi. Gaz xromatografiyasi texnologik jarayonlarni boshqarishda, avtomatik nazorat qilishda keng va turli xil birikmalarni, ularning aralashmalarini fizik-kimyoviy xususiyatlarini aniqlashda keng ishlatilmoqda.

Gaz xromatografiyasida aralashmaning alohida komponentlarga ajralishi xromatografik kolonkadagi sorbent yuzasida tashuvchi gazning oqimida sodir bo'ladi. Sorbent sifatida qattiq moddalar va suyuqliklar ishlatilishi mumkin. Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan sorbentlarning asosiy xususiyatlariga ularning uchuvchan moddalarni adsorbsiyalash qobiliyati kiradi. Moddalarning yutilishi sorbent yuzasida borsa *adsorbsiya*, butun hajmida borsa *absorbsiya* deyiladi. Xromatografik ajratish jarayonida kolonkadagi harakatchan gaz fazasi bilan sorbent orasida muvozanat sodir bo'ladi, bunda moddalarning xromatografik zonalarining kolonka bo'ylab siljishida sorbsiya va desorbsiya jarayonlari ko'p marta takrorlanadi. Moddalar ajralishining zarur sharti ular taqsimlanish koeffitsiyentlarining farqi hisoblanadi. Ajratish masalalarini muvaffaqiyatli hal etish xromatografik ajratish uchun tanlangan sorbentda ajratiladigan komponentlarning taqsimlanish koeffitsiyentlarining yetarlicha farq qilishiga bog'liqdir. Shunday qilib, xromatografik ajratishning natijasi, asosan, sorbentning xususiyatiga bog'liq bo'ladi.

Hozirgi vaqtda qabul qilingan gaz xromatografiyasi turlarining sinflanishi sorbentlarni agregat holatlariga (to'ldiruvchi yoki harakatsiz suyuq faza) asoslangan bo'lib, gaz xromatografiyasining ikki xili ma'lum: gaz-suyuqlik xromatografiyasi va gaz-qattiq tana xromatografiyasi. Afsuski, bu sinflash unchalik to'la emas, ya'ni gaz-suyuqlik xromatografiyasida harakatsiz suyuq fazani yuqqa qavat shaklida o'z yuzasiga tutadigan qattiq tashuvchi (qattiq tana) hisobga olinmaydi. Vaholanki, u xromatografik ajratishga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Gaz xromatografiyasining ancha keng ishlatiladigan sinflanishi 4.1-jadvalda keltirilgan.

Elyuentli gaz xromatografiyasi sohasida birinchi ish rus olimi Shuftan tomonidan 1931 yilda o'tkazilgan edi. Gaz xromatografiyasining rivojlanishiga E.Kremer, N.M.Turkel'taub va A.A.Jukovitskiylar o'z ishlari bilan katta hissa qo'shganlar.

4.1-jadval

**Gaz xromatografiyasining harakatsiz faza agregat holatiga asoslangan turlari klassifikatsiyasi**

| Harakatchan faza | Harakatsiz faza                  |                                        |                               |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
|                  | Qattiq tana                      | Suyuq-qattiq tana                      |                               |
|                  |                                  | Taklif etiladigan terminologiya        | Ishlatiladigan terminologiya  |
| Gaz              | Gaz-qattiq tanali xromatografiya | Gaz suyuq-qattiq tanali xromatografiya | Gaz-suyuqlik xromatografiyasi |

Gaz-suyuqlik xromatografiyasi (GSX) 1941 yilda Martin va Sindj tomonidan ularning suyuq taqsimlanish xromatografiyasiga bag'ishlangan maqolasida berilgan edi. Djeym va Martin 11 yil o'tgandan keyin, 1952 yilda gaz-suyuqlik xromatografiyasi metodi yordamida uchuvchan yog' kislotalarini ajratganliklarini yozdilar. Bu maqoladan keyin gaz xromatografiyasining shunday rivojlanish davri boshlandiki, analitik kimyoda biror yangi soha bunday tezlik bilan odimlamagan edi. Buni quyidagi sabablar bilan izohlasa bo'ladi. Birinchidan, GSX si metodi o'zining oddiyligi va ekspressligi bilan ajralib turadi. Ma'lumki, o'sha vaqtda uchuvchan birikmalarning murakkab aralashmalarining analizi ko'p vaqt talab etadigan qiyin va qimmat jarayon edi.

Analizlar vaqtini kamaytirish analitik kimyoning asosiy muammolaridan biri bo'lganligi uchun xromatograflarning ishlash qobiliyatining oshishi sanoatda sodir bo'ladigan jarayonlarni tez va avtomatik nazorat qilish hamda ilmiy tekshirish ishlarini yaxshilashga imkon beradi. Analiz vaqti, asosan, namunani tayyorlash, xromatografik analizning sharoitlarini tanlash va o'tkazish hamda olingan birlamchi eksperimental natijalarni qayta ishlab, aralashmaning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashdan iborat bo'ldi.

Oldingi vaqtlarda oxirgi ikki vazifa: analiz sharoitlarini topish va natijani hisoblash asosiy vaqtni olar edi. Lekin analiz sharoitlarini matematik optimizatsiyalash va olingan natijalarni elektron hisoblash mashinalari yordamida qayta ishlash oqibitida sarf bo'ladigan vaqt ancha kamayadi. Masalan, 100 ta moddaning ajralish xromatogrammasi qo'l bilan 2,5 soatda hisoblangan bo'lsa, elektron integratorda 3,5 daqiqa sarf bo'ladi, ya'ni u 43 marta tezroq bajariladi.

Xromatografik ajratish jarayoni vaqtini qisqartirishning eng perspektiv usullaridan biri yuza qavatli sorbentlarni qo'llashdir, bunda sorbentning aktiv qavati qattiq tashuvchi tananing zarrachalari yuzasida yupqa qavat

holida joylashgan bo'ladi va harakatchan gaz fazasi bilan harakatsiz sorbent orasidagi massa almashinishini juda tezlashtiradi. Misol sifatida 4.1-rasmda yuza qavatli sorbentda (molekulyar sita SaA seolit 545 da) doimiy gazlar aralashmasini ajratish xromatogrammasi keltirilgan bo'lib, analiz vaqti 12 sek ni tashkil qiladi (boshqa sorbentlarda 3-9 min). Yuza qavatli sorbentlarning ishlatilishi analiz vaqtini sezilarli darajada kamaytiradi. Ikkinchidan, GSX metodi boshqa analitik metodlarga qaraganda (masalan, gazoabsorbsion metodiga) aniq va fazalarga boydir. Murakkab aralashmalarni ajratishda olingan bir laboratoriya natijalari, odatda, ikkinchi laboratoriya natijalarida oson takrorlanadi. Chunki GSX ajralish analiz qilinadigan moddalarni gaz fazasi bilan harakatsiz suyuq parda orasida taqsimlanish koeffitsiyentlariga bog'liqdir. Uchinchidan, GSX murakkab aralashmalarni ajratishning yuqori effektiv metodi hisoblanib, juda ko'p obyektlarni analiz qila oladi.

GSX da sorbentlarni tayyorlash metodikasi oson. Odatda, sorbentni tayyorlash uchun harakatsiz suyuq fazaning (HSF) ma'lum miqdorini eritma holida qattiq tashuvchi tana yuzasiga shimdiriladi. Erituvchi uchib ketgandan keyin tashuvchi tana yuzasida harakatsiz suyuq faza yupqa parda sifatida qoladi. Qattiq tashuvchi sifatida har qanday yuzasi keng betaraf moddalarni (masalan, diatomitlarni) termik va kimyoviy jihatdan o'zgartirib ishlatish mumkin. Harakatsiz suyuq faza miqdorining qattiq tashuvchiga nisbati 5% dan 20% gacha bo'ladi. Qattiq tashuvchining yuzasi GSX da, odatda, 0,5 dan 3 m<sup>2</sup>/g gacha o'zgaradi. HSF qavatining effektiv yo'g'onligi (d<sub>1</sub>) mikronning qismlariga tengdir. Masalan: qattiq tashuvchining yuzasi 1 m<sup>2</sup>/g bo'lganda, 10% HSF (d=1g/sm<sup>3</sup>) olinsa, effektiv qavat 0,1 mikron (mk) bo'ladi:

$$d_1 = \frac{1z \cdot 0.1}{1z/cm^2 \cdot 10^4 z/cm^2} = 10^{-5} cm = 0,1mk$$

Bu qavat molekularlar o'lchovi bilan solishtirilganda, ancha kattadir. Masalan, HSF sifatida 0,1 mk qavatli dinonilftalatni ishlatganimizda balandlik bo'ylab 100 molekula yotgan bo'ladi. Shuning uchun GSX sharoitida HSF ning xususiyatlari oddiy sharoitdagi hajmidan kam farq qiladi. Demak, odatda statistik metod bilan aniqlanadigan taqsimlanish koeffitsiyentining qiymati xromatografik metod bilan aniqlangan taqsimlanish koeffitsiyentidan ko'p farq qilmaydi va GSX uchun quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$V_N = k_1 \cdot V_1 \quad (4.1)$$

bunda: V<sub>N</sub> – yuza saqlanish vaqti, V<sub>1</sub> – kolonkadagi HSF ning hajmi, k<sub>1</sub> – gaz-suyuq fazalar orasida xromatografiyalanadigan moddalarning taqsimlanish koeffitsiyenti.



Gaz xromatografiyasida asosiy analitik vazifa ko'p komponentli aralashmalarni ajratish bo'lib, bunda uchraydigan qiyinchiliklar, odatda, komponentlar soni oshishi bilan ko'payadi.

Ma'lumki, gaz xromatografiyasida ikki moddani ajratish, kolonkadagi sorbentning selektivligi analiz qilinadigan ikki moddaning saqlanish nisbatlari va kolonkaning effektivligi nazariy tovoqlar soni bilan aniqlanadi. Bu parametrlarni bog'lash tenglamasi Pernel tomonidan olingan edi:

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{R}{R + 1} \quad (4.2)$$

$$N = \frac{L}{H} = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{k + 1}{k} \right)^2 \quad (4.3)$$

bunda:  $N$  – nazariy tovoqlar soni,  $L$  – kolonka uzunligi,  $H$  – nazariy tavoqqa ekvivalent balandlik,  $R$  – ajralish koeffitsiyenti,  $R = (t_{R2} - t_{R1}) / w_b$  (formula)  $t_{R2}$ ,  $t_{R1}$  – ikkinchi va birinchi cho'qqilarning saqlanish vaqti ( $t_{R2} > t_{R1}$ ) (formula);  $w_b$  – ikkinchi cho'qqining asosidagi kengligi,  $\alpha$  – ajraladigan cho'qqilarning solishtirma saqlanishi (harakatsiz fazaning selektivligi)  $\alpha = \frac{(t_{R2} - t_M)}{(t_{R1} - t_M)}$  (formula),  $t_m$  – kolonkaning o'lik vaqti,  $k$  – surib olish koeffitsiyenti,  $k = (t_{R2} - t_M) / t_M$  (formula).

(4.2) tenglamadan ko'rinib turibdiki, katta samaraga ega bo'lgan kolonkani ishlatganda birikmalarning ajralishi yaxshilanishi, ya'ni nazariy tovoqlar soni va ishlatiladigan sorbentning selektivligi oshishi kerak.

Analitik kimyoning ajratish muammosini hal etishda qo'yilgan ikki shart ham zarur va foydalidir. Lekin buning oddiy va oson usuli selektiv sorbent tanlash bo'lib, unda yomon ajraladigan moddalarning juftlarini ham kapillyar kolonka ishlatmasdan, oddiy kolonkada ajratish mumkin. Masalan, meta- va para-ksilollar aralashmasini ajratish avvalgi vaqtlarda past selektiv harakatsiz suyuq fazalarda faqat effektivligi bir necha o'n ming nazariy tovoqlar bo'lgan yuqori effektiv kolonkalarda mumkin edi. Yangi selektiv sorbentlarni: suyuq kristallar va betonlarni (montmorillonit tuproqlarning organik hosilalari) ishlatganda, shu ajratishni effektivligi qariyb 100 marta kichik bo'lgan kolonkalarda bajarish mumkin bo'ldi. Misol sifatida, 4.2-rasmda etilbenzol va ksilol izomerlarini beton 245 da (vazelin moyi bilan ishlangan) va dimetilbenzolalkilammoniyning hosilasi bo'lgan vermikulitda (vazelin moyi bilan ishlangan) ajralishi ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, benton 245 ni ishlatganda ksilol izomerlari ajratilgan, lekin undan selektivroq sorbent vermikulitni ishlatganda ksilol izomerlarining ajralishi ancha yaxshilangan va ajratish vaqti kamaygan. Ammo ajraladigan moddalarning xususiyatlari juda yaqin bo'lsa, u holda

ajratish metodining yagona usuli yuqori effektiv kolonkalarni qo'llashdir. Gazoxromatografik kolonkaning samaradorligi, odatda, uning tipi bilan aniqlanadi. Amaliyotda ko'pincha to'ldiruvchisi bo'lgan kolonkalar ishlatiladi. 1972 yilda gaz xromatografiyasi bo'yicha bosilib chiqqan metodikalarda asosan (86%) to'ldiruvchisi bo'lgan kolonkalar ishlatilgan bo'lib, ularning samaradorligi bir necha yuzdan to ikki mingacha nazariy tovoqlarga egadir. To'ldiruvchisi bo'lgan kolonkalar bunday keng ishlatilishi ularda o'tkazilgan analiz natijalarining yaxshi takrorlanishiga (asosan qutbli suyuq fazalarni ishlatganda), ularning katta turg'unliklariga va ancha arzon detektorlar ishlatilishiga bog'liqdir. Lekin to'ldiruvchisi bo'lgan kolonkalar samaradorligi kapillyar kolonkalarga qaraganda 10-100 marta kichik. Juda ko'p komponent saqlagan aralashmalarni ajratishda va shunday selektiv fazalari bo'lmagan yaqin xususiyatlarga ega bo'lgan aralashmalarni analiz qilishda kapillyar kolonkalar yagona hisoblanadi.

Kapillyar yoki to'ldirilgan kolonkalar ishlatilishi yechiladigan masalaga bog'liqdir. Gazoxromatografik kolonkalar ishlatilishi shuni ko'rsatdiki, kelajakda bir kolonka ikkinchi kolonka bilan almashtirilmay, har ikkala kolonka birgalikda rivojlandi.

Hozirgi vaqtda, bizning fikrimizcha, mikronasadkali kapillyar kolonkalar (uzunligi bir necha o'n metr, diametri 0,3-0,9 mm) istiqbolli bo'lib, ular juda katta samarasi bilan xarakterlanadi va turli xil qutbli hamda qutbli bo'lmagan fazalar, polimer va tabiiy adsorbentlar bilan oson to'ldiriladi. Misol tariqasida, 4.3-rasmda uglevododorodlar  $S_5$  fraksiyasining shishadan qilingan mikronasadkali qutbli fazada ajralishi ko'rsatilgan bo'lib, unda 1 metr kolonkaning samaradorligi taxminan 30-50 ming nazariy tovoqqa teng keladi.

Quyidagi tenglama asosida moddalarning eng yaqin jufti ajralishining minimal vaqti aniqlanishi mumkin (4.4-rasm).

$$t_R = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(k + 1)^2}{k^2} \frac{H}{U} \quad (4.4)$$

bunda:  $U$  – tashuvchi gazning o'rtacha yo'nalish tezligi hamma qiymatlar ikkinchi pikka nisbatan hisoblangan.

Analizning xarakteristikasi asosida vaqt tursa, unda ajratish sharoitlarini (harakatsiz faza, harorat va boshqalar) shunday tanlash kerakki, ajralish koeffitsiyenti –  $R$  shu songa yaqin bo'lsin yoki 1-4 orasida bo'lsin. Tenglamadagi  $H/U$  ko'p o'zgaruvchi sharoitlarning funksiyasi bo'lib, u kolonka turi, uni tayyorlash usuli va boshqa aniq xarakteristikalariga bog'liq.

4.5-rasmda tashuvchi gaz sifatida geliyni ishlatganda H/U ning tashuvchi gazning o'rtacha yo'nalishi tezligiga bog'liqligi ko'rsatilgan bo'lib, unda 3 balandlikdagi nazariy tovoqqa ekvivalent balandlik ( $H=0,5$ ;  $H=0,8$ ) ko'rsatilgan. Grafikda shu bilan birga, asosan, uch xil kolonkada ishlatiladigan tashuvchi gazning tezliklari keltirilgan: 1) to'ldiruvchisi bo'lgan analitik kolonkalarda (diametri 3 mm, 10% harakatsiz suyuq faza, qattiq tashuvchida); 2) klassik kapillyar kolonkada (diametri 0,24 mm); 3) kapillyar kolonkada (diametri 0,5 mm, devoriga suyuq harakatsiz faza shimdirilgan). Keltirilgan sonlardan ko'rinib turibdiki, H/U ning eng kichik qiymati (demak, eng kichik vaqt ham) kapillyar kolonkani ishlatganda olinadi. Lekin shuni ko'rsatish kerakki, grafik faqat misol tariqasida berilgan va uni umumiy xulosa deb qarash mumkin emas, ya'ni yuqori effektiv kolonkalarni olish texnikasi to'xtovsiz rivojlanmoqda va kelajakda kapillyar nasadkali kolonkalarda olinadigan natijalar afzalroqdir. Shunday qilib, xromatografik usulni yaratishda selektiv fazani tanlash eng asosiy bosqichdir.

Uchuvchan moddalarning harakatsiz fazalarda saqlanish qonunlarini nazariy jihatdan hisoblash juda ham muhim va murakkab vazifa bo'lib, hozirgi vaqtda to'la bajarilmagan masaladir. Shuning uchun murakkab aralashmalarining analizi metodlarini yaratishga yaxshi faza tanlab olish qobiliyati hunardan ko'ra san'atga yaqinroqdir. Faza tanlayotganda "O'xshash o'xshashda eriydi", degan lotin prinsipiga va gaz suyuqlik xromatografiyasi sohasida yig'ilgan katta tajribaga asoslanish kerak. Odatda, polyar (r) uchuvchan moddalar polyar harakatsiz suyuq fazalarda, polyar bo'lmagan (N,P) moddalar polyar bo'lmagan moddalarda, o'rtacha polyar (S,P) moddalarda yaxshi ajraladi.

Yuqorida taklif etilgan moddalar faqat sifat jihatidan ishlatiladi. Faza tanlashda suyuq fazaning ishlatilish temperaturasi ham hisobga olish zarurdir. Fazaning ishlatilish yuqori temperaturasini uning termik turgunligi bolib, ishlatiladigan xromatografik kolonka detektorga bogliq. Masalan, u ionizatsion detektorlar va kapillyar kolonkalar uchun ancha past. Fazaning pastki ishlay olish temperaturasi uni yopishqoqligi kattalashib, analiz qilinadigan moddalarning erishi kamayishi bilan aniqlanadi. Harakatsiz suyuq fazalarning eng yaxshi klassifikatsiyasini yevropalik olimlardan Rorshneyder taklif etgan va Supina hamda Fouz rivojlantirgan. Unga muvofiq:

$$\Delta I = I - I_B = ax + by + cz + dt + es \quad (4.5)$$

bunda: I va  $I_B$  - kolonkalardagi berilgan harakatsiz suyuq fazada va skvalanda standart uchuvchi moddaning saqlanish indeksleri, a, b, c, d, e - konstantalar, x, y, z, t, s - harakatsiz fazalarga to'g'ri keladigan ( $\Delta I/100$ )

qutblilik xarakteristikalarini, qutblilikni xarakterlash uchun benzol (X), etanol (Y), metiletiketoni (Z), nitrometan (t) va piridin (s) olingan.

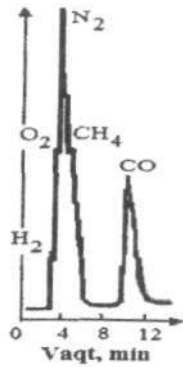
Gaz-suyuqlik xromatografiyasida har qanday sorbentni ham faza sifatida ishlatish mumkin emas. Nasadkali va kapillyar kolonkalarda harakatsiz suyuq faza qattiq tana yuzasiga yoki kapillyar kolonkaning ichki devoriga shimdirilgan. Turli usullar bilan o'tkazilgan ilmiy tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, harakatsiz suyuq faza qattiq tashuvchi yuzasida juda murakkab xarakterda tarqalgan. Harakatsiz suyuq fazaning taqsimlanish xarakteriga quyidagi faktorlar katta ta'sir ko'rsatadi:

1) qattiq tashuvchi yuzasining harakatsiz suyuq faza va uning eritmasi bilan ho'llanishi; 2) qattiq tashuvchi yuzasiga harakatsiz suyuq fazaning shimdirilish sharoitlari va usullari; 3) kolonkaning eskirishi va muvofiq-lashtirish sharoitlari; 4) kolonkaning ekspluatatsiya qilish sharoitlari.

Ko'p olimlar o'z ishlarida gaz-suyuqlik xromatografiyasi jarayonida sodir bo'ladigan adsorbsion hodisalarga alohida e'tibor qaratib, ularning salbiy tomonlarini ko'rsatgan edi. Masalan, Djeys va Martin o'zlarining GSX sohasidagi birinchi nashridayoq, ajratiladigan birikmalarning harakatsiz suyuq faza qavati orqali qattiq tashuvchi yuzasiga adsorbsiyalanishiga katta ahamiyat bergan edilar. Analiz qilinadigan birikmalarning (organik kislotalarning) adsorbsiyalanishini kamaytirish uchun qattiq tashuvchini (kizelgurni) fosfor kislotasi bilan modifikatsiyalab, unga harakatsiz suyuq faza silikon moyini shimdirgan. Aminlarni analiz qilgan holda tashuvchi ishqor bilan ishlangan. Keyinchalik adsorbsiyaning sezilarli roli va uning saqlanish qiymatiga ta'sirini ko'p olimlar o'z amaliy ishlarida ko'rsatganlar.

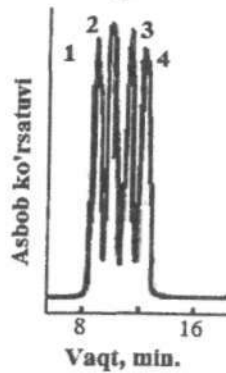
Evantes va Smit ishlarida analiz qilinadigan qutbli va qutbsiz moddalarning ayrim fazalardagi saqlanish indeksleri qattiq tashuvchi tipiga bog'liq ekanligi keltirilgan bo'lib, saqlanish indekslarining qiymati ishlatilgan qattiq tashuvchining tipiga sezilarli darajada bog'liq va IV-1 tenglamaga qarshidir. Bu bog'lanish saqlanish qiymatlari asosida xromatografik o'rkachlarning adabiyotlardagi jadvallar natijasidan identifikatsiya qilishni ham qiyinlashtiradi, chunki qattiq tashuvchilarning xususiyatlari hatto bir partiyasidan ikkinchi partiyasiga o'tganda ham o'zgaradi va shunga muvofiq saqlanish qiymatlari ham o'zgaradi.

Shunday qilib, gaz-suyuqlik xromatografiyasining rivojlanishi bilan parallel ravishda amaliy natijalar ham yig'ila bordi, ular adsorbsion hodisalarning roli sezilarli darajada ekanligini va (4.1) tenglamaning uncha yetarli emasligini ko'rsatdi, bu esa nazariyaning yanada rivojlanishiga po'ydevor yasadi.

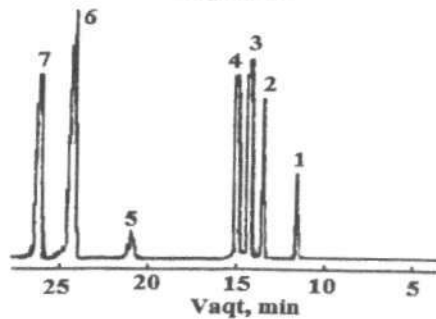


4.1-rasm. Yuza qavatli sorbent-molekulyar sita SaA (20%) selit S4s da doimiy gazlarni ajratish xromatogrammasi.

Tajriba sharoitlari: kolonka 100 x 4sm; temperatura 20°C, katarometr, geliyning tezligi 50 ml/min.



4.2-rasm. Vermikulitning dimetilbenzoiilalkilammoniyli hosilasi va 12% vazelin moyi: 1-etilbenzol, 2-para-ksilol, 3-meta-ksilol, 4-orto-ksilol



4.3-rasm. C<sub>5</sub>-uglevodorodlarning ajralishi. Analiz sharoitlari: kolonka - 15,7 x 0,7mm; sorbent Xromosorb-R da 23% propilenkarbonat; temperatura - 55°C; tashuvchi gaz tezligi - 3,5 sm/sek, samaradorligi - 3500 nazariy tovoq (neopenten-2). 1-pentan, 2-penten-1, 3-penten-2 (trans), 4-penten-2 (SIS-). 5-izopren, 6-penta-dien-1,3 (trans), 7-pentadien-1,3(zis).

Uchuvchan moddalarning harakatsiz suyuq faza, gaz fazasi va qattiq tashuvchi yuzasida erishini hamda adsorbsiyalanishini hisobga oladigan, shuningdek, toza saqlanish hajmini hisoblay oladigan uch a'zoli tenglamadan foydalanish mumkin:

$$V_N = K_1 V_1 + K_{g1} S_{g1} + K_1 K_S S_S \quad (4.6)$$

bunda:  $K_1$  - gaz harakatsiz suyuq faza sistemasidagi uchuvchi moddaning taqsimlanish konstantasi;  $V_1$  - kolonkadagi harakatsiz suyuq fazaning hajmi,  $K_S$  - qattiq tashuvchi - harakatsiz suyuq faza sistemasidagi uchuvchan moddaning adsorbsiyalanish konstantasi,  $S_{g1}$  - kolonkadagi gaz harakatsiz suyuq faza yuzasining umumiy maydoni,  $K_{g1}$  - xromatografiyalanuvchi moddaning taqsimlanish koeffitsiyenti,  $K_S$  - xromatografiyalanuvchi birikmaning suyuq faza-qattiq tashuvchi va gaz fazasi yuzalari orasida taqsimlanish koeffitsiyenti,  $S_S$  - harakatsiz suyuq faza qattiq tashuvchi yuzalarining kattaligi.

Adsorbsiya va erish izotermalari to'g'ri chiziqli bo'lganda (4.6) tenglamaning konstantalari konsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi. Bir qator olimlar, masalan Konder o'z xodimlari bilan, Karger, Lyao, Marteyr va boshqalar keyinchalik (4.6) tenglamaning gaz suyuqlik xromatografiyasidagi adsorbsion hodisalar analizi va gaz harakatsiz suyuq faza sistemasidagi taqsimlanish konstantalarini aniqlashda muvaffaqiyatga erishganlar. Gaz-suyuqlik xromatografiyasida sodir bo'ladigan adsorbsion hodisalarini hisobga olganda kelib chiqadigan ayrim zarur fikrlar qator olimlar izlanishlarida ko'rib o'tilgan.

#### 1. Xromatografiyalanuvchi moddalarning adsorbsiyalanish sharoitida harakatsiz suyuq faza bilan fazalararo chegarada o'zaro ta'sirlanishini o'rganish.

A.P.Martin 1956 yilda: "Gaz xromatografiyasi metodi uchuvchan eritilgan moddaning uchmaydigan erituvchi bilan o'zaro ta'sirlanish termodinamikasini o'rganadigan metodlar orasida eng yangili bo'lib, uning miqdoriy natijalarni aniqlash metodi sifatida qiymati juda kattadir", deb ko'rsatgan edi. Gaz-suyuqlik xromatografiyasining rivojlanishi bu fikrlarning to'g'ri ekanligini to'la isbotladi va hozirgi vaqtda gaz xromatografiyasi ajratiladigan uchuvchan birikmalarning harakatsiz suyuq fazalar bilan o'zaro ta'sirlanish termodinamikasining turli xil xarakteristikalarini aniqlash keng ishlatiladi. Lekin gaz xromatografiyasida yaxshi sinalgan usullardan to'g'ri foydalangandagina erigan moddalarning harakatsiz suyuq fazalar bilan o'zaro ta'sirini o'rganish va analiz qilinadigan komponentlarni identifikatsiyalashda (bilib olishda) saqlanish hajmiga xromatografiyalanayotgan moddalarning erishiga ko'rsatadigan ta'sirini ajratish mumkin. Yuqorida ko'rsatilgandek, saqlanish hajmining qiymatiga fazalararo chegaradagi adsorbsiya ancha hissa qo'shishi mumkin.

Hozirgi vaqtda yig'ilgan natijalar asosida saqlanish qiymatiga va taqsimlanish konstantasiga adsorbsiyaning ta'siri hissasini avval qabul

qilingan metodikalar bo'yicha aniqlash zarurligi kelib chiqadi. Bu qiymatlarning olingan amaliy natijalardan faqat uchuvchan moddaning harakatsiz suyuq fazada erishidagi hissasini aniqlash lozim.

$$V_N = V_{N1} + \sum_{i=2}^n V_{Ni} \quad (4.7)$$

$$V_g = V_{gt} \frac{273}{T} = \frac{V_{N1}}{W_1} \frac{273}{T} = \frac{K_1}{S_1} \frac{273}{T} \quad (4.8)$$

bunda:  $V_{N1}$  – harakatsiz suyuq fazaning makroqavatiga faqat xromatografiyalanadigan moddaning erishini ko'rsatadigan umumiy saqlanish hajmining qismi,  $V_{Ni}$  – sorbentning  $i$  fazasida (harakatsiz suyuq fazadan tashqari) uchuvchi moddaning saqlanishini ko'rsatadigan umumiy saqlanish hajmining qismi,  $V_g$  – saqlanishning cheklangan hajmi,  $V_{gt}$  – absolyut temperatura  $T$  da o'lchangan va 1 g harakatsiz suyuq fazada uchuvchi moddaning erishini ko'rsatadigan saqlanish hajmi;  $W_1$  – kolonkadagi harakatsiz suyuq fazaning massasi,  $S_1$  – harakatsiz suyuq fazaning zichligi.

Saqlanish hajmining qiymatiga hamma ta'sirlarning ko'rsatgan hissasini to'g'ridan-to'g'ri aniqlash qiyin va murakkab bo'lganligi sababli,  $V_{N1}$  ning yaqinlashtirilgan aniqlash usullari taklif etildi. Bunda faraz qilinadiki, qattiq tashuvchi yuzasida harakatsiz suyuq fazaning ko'payishi bilan (4.7) tenglamadagi ikkinchi a'zo tajribada o'zgarimas bo'ladi.  $K$  ni aniqlash uchun  $V_{N1} = K_1 V_1$  ning barcha a'zolari  $V_1$  ga bo'lib, quyidagi ifodani olamiz:

$$K_1 = \frac{V_N}{V_1} + \frac{1}{V_1} \sum_{i=2}^n V_{Ni} \quad (4.9)$$

$$K_1 = \lim_{\frac{1}{V_1} \rightarrow 0} \frac{V_N}{V_1} \quad (4.10)$$

Bu uch a'zoli tenglamaning konstantalarini aniqlash usuli Konder tomonidan aniqlangan edi. Shunga o'xshash  $V_{gt}$  qiymatini tenglamaning cheklangan saqlanish hajmini aniqlash asosida chiqarish mumkin:

$$V_{gt} = \frac{V_N}{V_1} + \frac{1}{W_1} \sum_{i=2}^n V_{Ni} \quad (4.11)$$

$$V_{gt} = \lim_{\frac{1}{V_1} \rightarrow 0} \frac{V_N}{W_1} \quad (4.12)$$

(4.11) va (4.12) tenglamalar yordamida Peksok xodimlarining amaliy natijalari asosida hisoblangan  $V_{gt}$  qiymatlari ko'rsatilgan. Bunda odatdagi an'anaviy usul bilan olingan, ya'ni tenglama yordamida 8,75%  $\beta, \beta$ -

oksidipropionitril (qattiq tashuvchi – o'tga chidamli g'isht) va 8,98%  $\beta, \beta$ -oksidipropionitril (qattiq tashuvchi – xromosorb – W) saqlagan sorbentlar uchun qiymatlar keltirilgan. Keltirilgan natijalardan ko'rinayaptiki, ekstrapolyatsion metod  $V_{gt}$  ning turg'un o'zgarimas qiymatlarini beradi va u qattiq tashuvchi turiga bog'liq emas. Aksincha,  $V_{gt}$  ning an'anaviy usul bilan olingan qiymatlari qattiq tashuvchi hamda harakatsiz suyuq fazaga bog'liq.

Erigan moddaning harakatsiz faza bilan o'zaro ta'sirini miqdoriy jihatdan tekshirganda adsorbsiyani hisobga olish kerak va hisoblash usullarini qo'llab, uchuvchi moddalarning sorbentga adsorbsiyalanishini aniqlash talab etiladi.

## 2. Uchuvchan birikmalarning fazalararo chegarada harakatsiz suyuq faza, qattiq tashuvchi va tashuvchi gaz bilan adsorbsion ta'sirlanishini o'rganish.

Adsorbsion hodisalarning muhim rolini aniqlash va ularning miqdorini baholash metodlarini yaratish, birinchidan, gaz xromatografiyasi oldidagi uchuvchan moddalarning gaz-harakatsiz suyuq faza yuzasida va, ikkinchidan, XSF – qattiq tashuvchi yuzasida adsorbsiyalanishining o'zgarish miqdorini o'rganishda prinsipial yangi muvaffaqiyatlarga yo'l ochadi.

Yuqorida ko'rsatilganidek, uchuvchan birikmaning toza saqlanish hajmining ko'p fazali sorbentda porsial saqlanish hajmlarining yig'indisi  $V_{i1}$  va  $V_{Sj}$  bo'lib, xromatografiyalanuvchi moddaning sorbentning alohida fazalarida adsorbsiyalanish va absorbsiyalanishiga bog'liqdir.

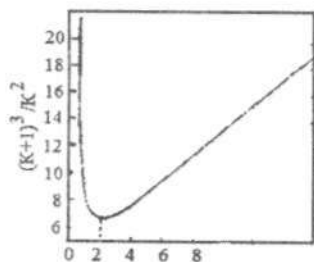
Agar gaz suyuq-qattiq fazali xromatografiyada porsial saqlanish hajmlari ma'lum bo'lsa, unda gaz-qattiq tana xromatografiyasida qo'llaniladigan 4.13 va 4.14 ifodalarni qo'llab, adsorbsiya yoki absorbsiya izotermasini hisoblash mumkin:

$$C_{i1} = \frac{1}{V_{i1}} \int_0^c V_{i1}(c) dc \quad (4.13)$$

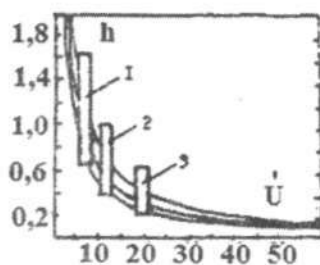
$$C_{Sj} = \frac{1}{V_{Sj}} \int_0^c V_{Sj}(c) dc \quad (4.14)$$

bunda:  $c_{i1}$  va  $c_{Sj}$  –  $i$  tipidagi harakatsiz hajmli fazada,  $j$  tipidagi harakatsiz yuzali fazalardagi moddaning konsentratsiyasi.  $S$  – harakatchan fazadagi moddaning konsentratsiyasi.

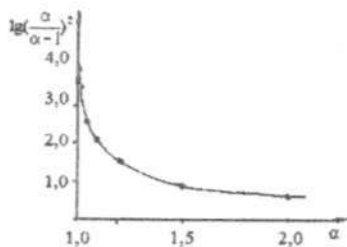




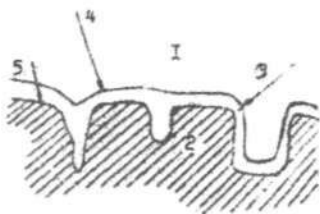
4.5-rasm.  $(K+1)^3 / K^2$  ning  $K$  ga bog'liqligi ( $K$ -ajratib olish koeffitsiyenti).



4.5-rasm.  $h/\bar{U}$  ning  $\bar{U}$  ga bog'liqligi.  $h$ -nazariy tovoqqa ekvivalent balandlik;  $\bar{U}$ -tashuvchi gazning o'rtacha yo'nalish tezligi sm/sek. 1-analitik kolonka nasadkasi bilan (10% XSF, diametr 3mm); 2-klassik kapillyar kolonka (diametr 0,24mm); 3-kapillyar kolonka, ichki devoriga qattiq tashuvchi surtilgan harakatsiz suyuq fazasi bilan, diametri 0,5mm).



4.6-rasm.  $\alpha$  ga bog'liqligi.  $\alpha$ -olingan juft birikmalarni ajratishda sorbentning selektivligi.



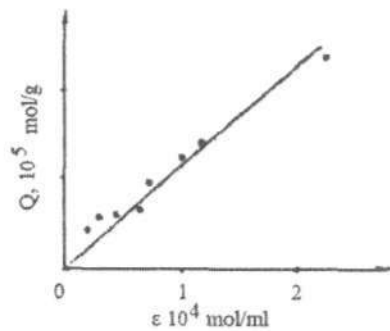
4.7-rasm. Ko'p fazali sorbentning oddiy modeli. 1-harakatchan faza; 2-qattiq tana, 3-harakatsiz suyuq faza, 4-harakatchan faza - suyuq fazalarning yuzasi, 5-suyuq faza-qattiq tashuvchi-larning yuzasi.

Agar adsorbsiya izotermasi to'g'ri chiziqli tenglama bilan ifodalansa, unda 4.13 va 4.14 tenglamalar faqat ideal to'g'ri chiziqli bo'lmagan xromatografiya doirasiga taalluqli bo'ladi va bu, albatta, ularning qo'llanilish sohasini cheklaydi. Lekin ideal to'g'ri chiziqli bo'lmagan xromatografiya asosida rivojlangan, to'g'ri chiziqli bo'lmagan adsorbsiya izotermalarini hosil qilish xromatografik metodlari tajribada keng qo'llanilmoqda, bunda olingan natijalar tashuvchi gazning tezligiga, namunaning kattaligiga va boshqalarga bog'liq emas. Yuqorida ko'rsatilgan gazoxromatografik va statistik metodlar yordamida aniqlangan gaz-qattiq tana xromatografiyasidagi adsorbsiya izotermalari o'zaro yaxshi muvofiqlashadi.

4.8-rasmda gazoxromatografik metod yordamida 65°C temperaturada di-izo-oktilsebatsinat bilan ishlangan dimetildiokta - detsillammoniy hosilasi, vetminkulitda p-ksilolni adsorbsiyalanish izotermasi ko'rsatilgan bo'lib, shu sistema uchun olingan statik tajribalarning natijalari ham berilgan. Gazoxromatografik statistik tajribalarning natijalari o'zaro muvofiq keladi. Gazoxromatografik va boshqa usullarning o'zaro kelishishlari to'g'risidagi boshqa misollar ishda ko'rsatilgan. Shuning uchun (4.13) va (4.14) tenglamalarning to'g'ri chiziqli bo'lmagan izotermalarini aniqlashdagi ishlatilish sohalari, bizning fikrimizcha, ancha kengdir.

Bunda olingan hisoblar taqsimlanish xromatografiyasining xillari sharoitida olib boriladigan fizik-kimyoviy o'lchashlarning yangi samarali usullarini ochib beradi. Bu tenglamalarni ishlatib, faqat taqsimlanish izotermalarini emas, balki xromatografiyalanuvchi birikmalarning fazalararo chegarasidagi adsorbsiyalanish izotermalarini ham hisoblash mumkin.

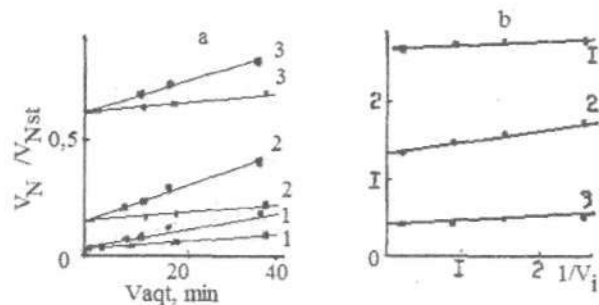
Adsorbsiya koeffitsiyentlari qiymatlarining haroratga bog'liqligini o'lchash asosida adsorbsiya issiqligini ham aniqlash mumkin. Misol sifatida jadvalda uglevodorodlarning apiezon K da erish issiqligi va apiezon K qattiq tashuvchi yuzasi orasida ularning adsorbsiyalanish issiqliklari keltirilgan.



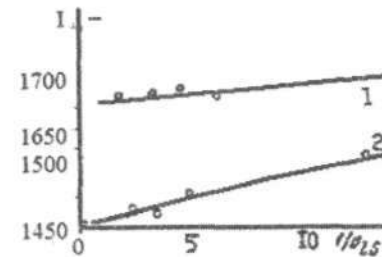
**4.8-rasm. Eritmalardan paraxilolning adsorbsiyalanish izotermasi.** Harakatsiz suyuq faza di-izo-oktilsebinsinat qattiq tashuvchi dimetildiokta-detsil ammoniy hosilasi vermikulitga shimdirilgan. Chiziq bilan gaz-xromatografik usul yordamida olingan adsorbsiya izotermasi ifodalangan, nuqtalar bilan statistik usul yordamida olingan adsorbsiya izotermasi ko'rsatilgan.

Usullarning rivojlanishi va gaz-suyuqlik xromatografiyasidagi adsorbsiyani tekshirishda olingan natijalar xromatografik zonalarni identifikatsiyalashning yangi usullarini yaratishni talab etadi.

**3. Gaz-suyuqlik xromatografiyasidagi adsorbsiyani hisobga oladigan xromatografik zonalarni identifikatsiyalash usullarini yaratish.**



**4.9-rasm. Solishtirma saqlanish qiymati, harakatsiz suyuq faza miqdorining teskari qiymatiga bog'liqligi qattiq tashuvchining 1 qismiga hisoblanganda.** a) eksperiment sharoitlari: harakatsiz suyuq faza  $\beta, \beta$ -tiodipropionitril, temperatura = 25°C; qattiq tashuvchi xromosorb-W va o'tga chidamli g'isht (0), standart-metiletilketon, b) eksperiment sharoitlari: harakatsiz suyuq faza di-nonilftalat; temperatura-86°C; qattiq tashuvchi - teflon; standart etil spirti. 1-normal butilamin; 2-normal geksan; 3-suv.



**4.10-rasm. Saqlanish indekslarining kolonkadagi harakatsiz suyuq faza hajmining teskari qiymatiga bog'liqligi.** 1-miristin kislotasining metil efiri; 2-normal dodekanol. Eksperiment sharoitlari: harakatsiz suyuq faza har ikkala modda uchun apiezon-L, temperatura - 150°C; qattiq tashuvchi kislota bilan yuvilgan va dimetildixlorosilan bilan ishlangan; kolonka 100 x 0,3sm.

Birlashtirilgan usullar (xromatomass-spektroskopiya, reaksiyon xromatografiya va boshqalar bilan bir qatorda nashr qilingan xromatografik zonalarning amaliy topilgan solishtirma saqlanish qiymatlarini topish usuli yordamida noma'lum moddalarni identifikatsiya qilish gaz xromatografiyasi tajribasida keng qo'llanib kelmoqda. Lekin gaz-suyuqlik xromatografiyasi rivojlanishining bosh davrida ishlab chiqilgan oddiy usul, ya'ni moddalarning saqlanish vaqtlarini solishtirish usuli laboratoriyada olingan natijalarning takrorlanishisorbentlarning amaliyotchilar tomonidan turli usullar yordamida tayyorlanishi qattiq tashuvchilarning har xilligi va boshqa kamchiliklar bilan ancha cheklangan. Shuni ta'kidlash kerakki, GSX dagi sorbentlarning laboratoriyalararo olingan saqlanish qiymatlarining takrorlanmasligi ta'siriga adabiyotda juda kam ahamiyat beriladi. Ma'lumki, yaratilgan xromatografik usulning qiymati faqat avtor laboratoriyasi uchungina emas, balki uni turli sohalaridagi laboratoriyalarda ishlatilishi bilan belgilanadi. Saqlanish nazariyasining oxirgi yillardagi muvaffaqiyatlari gaz-suyuqlik xromatografiyasida sorbentlarning xususiyatlarini tekshirishda olingan natijalarni qayta takrorlanmasligi ko'p sabablarni tushuntirishga yo'l ochadi va xromatografik zonalarni identifikatsiya qilishning yangi samarador usullarini rivojlantiradi.

Xromatografiyada saqlanishning solishtirma qiymati to'g'rilangan saqlanish hajmlarining nisbatlariga barobar, u faqat berilgan va standart birikmalarning taqsimlanish konstantalarining nisbatlari bilan aniqlanadi va demak, shunga muvofiq, u kimyoviy moddaning xromatografik konstantasidir. Shuning uchun xromatografik zonalarni solishtirma saqlanish hajmi qiymatlari asosida identifikatsiya qilinadi, ya'ni axratiladigan aralashmalarning sifat xromatografik analizi bajariladi.

Xromatografik ajratish jarayonida moddalarning fazalararo chegarada adsorbsiyalanishi natijasida solishtirma saqlanish qiymati umumiy holda faqat berilgan va standart birikmalarning taqsimlanish konstantalarining nisbatlari bilangina aniqlanmasdan, shu bilan birga, qattiq tashuvchining adsorbsion xususiyatlari, qattiq fazadagi suyuq harakatsiz fazaning miqdori, sorbentning fazali xarakteristikasi, tayyorlanish sharoiti va boshqalar bilan aniqlanadi. GSX jarayonida adsorbsiya sodir bo'lganda, solishtirma saqlanish qiymati birikmaning xromatografik konstantasi rolini bajara olmaydi.

Agar saqlanish hajmi xromatografiyalanuvchi moddaning harakatsiz suyuq fazada erishi va harakatsiz suyuq faza bilan harakatchan faza hamda qattiq tashuvchi fazalararo chegarasida adsorbsiyalanish bilan aniqlansa, unda solishtirma saqlanish hajmi quyidagi tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$\frac{V_N}{V_{Nst}} = \frac{K_1}{K_{1st}} \frac{1 + (K_{g1} S_1 + K_1 S_3 K_s)}{K_1 v_1} \frac{K_1 v_1}{1 + (K_{g1st} + S_1 + K_{1st} + S_{33} K_{33})} \frac{K_{1st} v_1}{K_{1st} v_1} \quad (4.15)$$

Bu tenglamani o'zgaruvchisi  $1/V_{st}$  bo'lib, Makloren qatoriga parchalasaq, solishtirma saqlanish hajmi uchun to'g'ri chiziqli oddiy tenglamani olish mumkin:

$$\frac{V_N}{V_{Nst}} = \frac{K_1}{K_{1st}} + \lambda_1 \frac{1}{V_1} \quad (4.16)$$

bunda:

$$\lambda = \frac{(K_{g1} \cdot K_{1st} - K_{g1st} \cdot K_1) S_1 + (K_s - K_{s33}) \cdot K_1 \cdot K_{1st} \cdot S_s}{K_{1st}^2} \quad (4.17)$$

4.19 a va b rasmda Peksok va xodimlarining amaliy ishlari natijalari (4.16) tenglamaga muvofiq holda ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, (4.16) tenglamani qo'llab amaliyot sharoitiga bog'liq bo'lmagan taqsimlanish konstantasining nisbatini aniqlash mumkin. Olingan natijalar qattiq tashuvchidagi harakatsiz suyuq faza miqdori teskari qiymatining solishtirma saqlanish hajmiga bog'liq ekanligi 4.19 rasmda keltirilgan. Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, taklif etilgan usullardan foydalanib, moddaning termodinamik xarakteristikasi – taqsimlanish konstantasi nisbatining aniqlanishi asosida uni identifikatsiya qilish mumkin. Olingan  $K_1/K_{1st}$  qiymatlari harakatsiz suyuq fazaning miqdoriga va qattiq tashuvchining tipiga bog'liq emas.

Standart sifatida shunday moddani olish talabga muvofiqi, uning saqlanishi faqat erish bilan aniqlanmasin, unda quyida keltirilgan ko'rinishdagi tenglamani ishlatish mumkin:

$$\frac{V_N}{V_{Nst}} = \frac{K_1}{K_{1st}} + \lambda_2 \frac{1}{V_{Nst}} = \frac{K_1}{K_{1st}} - \lambda_3 \frac{1}{P_1} \quad (4.18)$$

Shu holat uchun 4.10 tenglama, odatda,  $V_1$  ni aniqlash qiyin bo'lgan sharoitda qo'llanilishi mumkin.

Gaz xromatografiyasida moddalarni identifikatsiya qilishda solishtirma saqlanish qiymati bilan bir qatorda Kovachning indekslar sistemasi keng ishlatiladi. Xromatografiyalanayotgan moddalarning adsorbsiyalanishini hisobga oladigan Kovachning indekslariga tegishli tenglama ham to'g'ri chiziqlidir:

$$I = I_0 + \lambda_4 \frac{1}{V_1} \quad (4.19)$$

$$\lambda_4 = \frac{\text{agar}}{43 K_{1z}} \frac{K_1 (z+1)}{K_1 \lg \frac{K_1 (z+1)}{K_{1z}}}$$

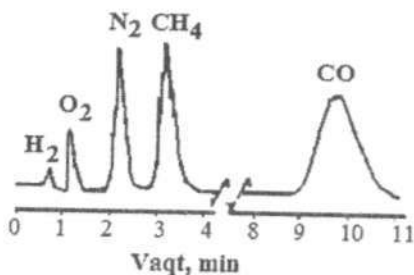
$$\text{bunda, } I_0 = 100Z + 100 \lg \frac{K_1}{K_{1z}} / \lg \frac{K_{1(z+1)}}{K_{1z}} \quad (4.20)$$

Qutbsiz va o'rtacha qutbli fazalar uchun standart birikma sifatida normal alkanlar olinadi, ammo harakatsiz suyuq faza qutbli bo'lgan taqdirda standart birikma sifatida qutbli birikmalar (masalan, normal spirtlar) olinishi maqsadga muvofiqdir. Masalan, Bonastre ishlarida amaliy olingan saqlanish indekslarini qayta ishlashda standart qator sifatida normal alkanlarning emas, balki normal spirtlarning ishlatilishi maqsadga muvofiqligi ko'rsatilgan. Normal spirtlarning standart sifatida ishlatilishi normal alkanlarga qaraganda ularning harakatsiz suyuq fazada oson erishiga asoslangan bo'lib, kislorod saqlagan birikmalar uchun turg'un saqlanish indeksleri olishga imkon beradi, alkanlar esa erishdan tashqari gaz-harakatsiz suyuq faza yuzasida adsorbsiyalanadi.

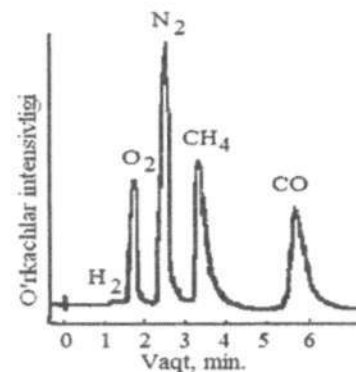
4.11 tenglama  $I_0$  ning qiymatini aniqlashga imkon beradi. 4.10-rasmdan ko'rinib turibdiki, gaz-suyuqlik xromatografiyasida qattiq tashuvchi sifatida yetarli darajada inert bo'lgan xromosorb – G ni kislotla bilan yuvib dimetildixlorsilan yordamida ishlanganda ham adsorbsiya jarayonlarini to'la yo'qotishga erishib bo'lmaydi. Kapillyar xromatografiyasida ham adsorbsion hodisalar uchraydi. Kapillyar kolonkadagi harakatsiz suyuq fazaning hajmini aniqlash qiyin bo'lganligi sababli unga

proporsional bo'lgan standart modda ajratib olish koeffitsiyentlarining qiymati sifatida olinishi maqsadga muvofiq bo'ladi, uning adsorbsiyalanishini hisobga olmasa ham bo'laveradi. Ma'lumki, analitik kimyo amaliyotida ko'proq gaz-suyuqlik xromatografiyasi usuli ishlatiladi. Masalan, 1970 yilda "Neftekimiya" va boshqa jurnallarda bosilib chiqqan xromatografiya sohasiga oid maqolalar quyidagicha taqsimlangan: gaz-qattiq tana xromatografiyasi sohasida – 12%, gaz-suyuqlik xromatografiyasi sohasida – 88%. Lekin gaz-qattiq tana xromatografiyasi ham o'zining ustunlik sohalariga ega bo'lib, bu sohalarda gaz suyuqlik-qattiq tana xromatografiyasining ishlatilishi maqsadga muvofiq emas. Bu sohada hammadan oldin yengil gazlarning aralashmalarini ajratish hisoblanadi. Bunday ajratishlarga misollar 4.11 va 4.12-rasmlarda keltirilgan. Ikkinchi eng ko'p ishlatiladigan soha – suvli eritmalarining, suv va boshqa qutli birikmalarning analizi. Bu masalalarni yechish uchun adsorbentlar sifatida polimer sorbentlar ishlatiladi, ular stirol va divinilbenzolning sopolimerlari hisoblanadi.

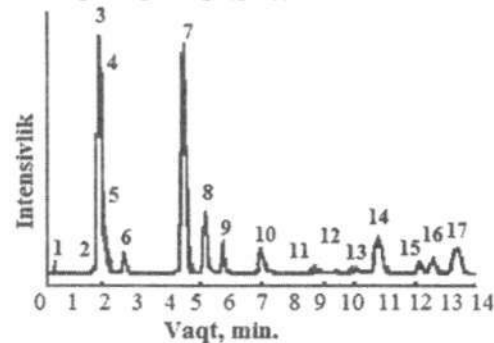
4.13-rasmda propak – Q va R lar aralashmasi bilan to'ldirilgan kolonkada Mars sayyorasining atmosferasida bo'lishi mumkin bo'lgan komponentlarning xromatogrammasi keltirilgan. Gaz xromatografiyasida grafitlangan qurum va silikagellar polimer sorbentlar va boshqa xromatografik moddalar ham muvaffaqiyatli ishlatilmoqda.



**4.11-rasm. Doimiy gazlarning molekulyar sita 13x da ajratish.**  
Ajratish sharoitlari: kolonka – 1,8 x 3,2mm; temperatura – 29°C;  
tashuvchi gazning tezligi (geliy) – 20 ml/min.



**4.12-rasm. Doimiy gazlarning molekulyar sita 5A da ajratilishi.**  
Ajratish sharoitlari: kolonka – 0,91 x 3,2mm; temperatura – 22°C; tashuvchi gazniig tezligi (geliy) – 20 ml/min.



**4.13-rasm. Mars planetasining atmosferasi tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan komponentlarni ajratish xromatogrammasi.**  
Kolonkada aralash polimer sorbent-propak – Q va R. Eksperiment sharoitlari: birinchi kolonka – 2,5m x 0,25sm propak – Q bilan to'ldirilgan (50-60 min), ikkinchi kolonkada – 2,5m x 0,25sm propak – R bilan to'ldirilib, ketma-ket ulangan. Ikkinchi kolonkaning temperaturasi 25 dan to 150°C gacha programmalashtirilgan bo'lib, 12 grad./min. tezlik bilan ko'tariladi. 1-namuna kirgizish, 2-vodorod; 3-azot; 4-kislorod+argon+uglerod (II) oksid; 5-azot oksidi; 6-metan; 7-uglerod (IV) oksid; 8-azot (I) oksid; 9-metil florid; 10-ammiak; 11-vodorod sulfid; 12-formaldegid; 13-azot (IV)-oksid; 14-suv+chumoli kislota; 15-metil xlorid; 16-oltingugurt (IV)-oksid; 17-metil spirti.



## V bob. Gaz xromatografiyasida sifat analizi

Gaz xromatografiyasining yutuqlari ko'pincha samarali identifikatsiya qilish (aniqlay olish) usullarining kelib chiqishi va rivojlanishiga bog'liq bo'lib, ularning xarakterli xususiyatlari shundan iboratki, xromatogrammadagi piklarning qaysi moddaga to'g'ri kelishini bilib olish uchun gazo-xromatografik metodlar bilan bir qatorda turli fizik-kimyoviy metodlar va ularning birlashtirilganlari ham keng ishlatiladi. Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan ayrim ko'p tarqalgan identifikatsiya qilish usullarining umumiy sxemasi 5.1-rasmda ko'rsatilgan. Xromatografiyada sifat analizini o'tkazish ko'pincha quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- 1) namunani analizga tayyorlash;
- 2) aralashma tarkibidagi ayrim komponentlarni xromatografik ajratish;
- 3) xromatogrammadagi ayrim moddalarning piklarini detektorlar yordamida yoki boshqa usullar bilan identifikatsiya qilish;
- 4) moddalarni toza holatda ajratib olish va ularni fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganish;
- 5) analizning takrorlanishini tekshirish. Shunday qilib analiz qilinadigan aralashma tarkibini bilib olish uchun saqlanish qiymatlarini o'lchashga asoslangan xromatografik usullar bilan bir qatorda analiz qilinadigan komponentlarning fizik-kimyoviy xususiyatlariga asoslangan boshqa bir qator usullar ham ishlatiladi.

Endi, asosiy identifikatsiya qilish usullarini ko'rib chiqaylik.

**1. Standart birikmalar metodi.** Amaliyotning optimal sharoitlarida saqlanish qiymati analiz qilinayotgan birikmaning harakatsiz va harakatchan gaz fazalari orasida taqsimlanish konstantasining funksiyasi bo'ladi, demak, u shu bilan birga, gaz xromatografiyasida moddaning sifat xarakteristikasi ham bo'la oladi. Gaz xromatografiyasida analiz qilinayotgan aralashma komponentlarining identifikatsiyasi ularning saqlanish qiymatlarini o'lchash asosida olib boriladi.

Tajriba natijasida aniqlangan solishtirma saqlanish qiymatlari olingan koordinatalar sistemasida nuqtalar holatida joylashishi mumkin yoki (analitik holda) quyidagi ifodaning tarkibiy qismi bo'la oladi.

$$V_r = p \left( k + \frac{V_{Ni} - V_{Nm}}{V_{Nn} - V_{Nm}} \right) = p \left( k + \frac{\Delta V_{Ni,m}}{\Delta V_{Nn,m}} \right) \quad (5.1)$$

bunda:  $V_r(t)$  – shu koordinata sistemasidagi solishtirma saqlanish qiymati;  $p, k$  – shu sistema koordinatalari uchun doimiyliklar;  $V_{Ni}(t_n)$ ,  $V_{Nm}(t_m)$   $V_{Nn}(t_n)$  – birikmasining hamda  $m$  va  $n$  standart moddaning tuzatilgan saqlanish qiymatlari;  $\Delta V_{Ni,m}$ ,  $\Delta V_{Nn,m}$  – absolyut saqlanish qiymatlarining farqi.

Gaz xromatografiyasidagi izotermik (o'zgaras) harorat sharoitida olingan saqlanish hajmi, saqlanish indeksi va arifmetik indeks, haroratni programmalash (harorat vaqt birligida o'zgaradi) sharoitida ham taklif etilgan. Arifmetik indeksga o'xshash xarakteristikalar olimlar ishlarida<sup>5</sup> tavsiya etilgan. Ko'rsatilgan qiymatlar 5.1-tenglama asosida olinishi mumkin. Xromatografiyaning ish amaliyotida ko'pincha solishtirma saqlanish hajmi va saqlanish indeksleri ishlatilganligi sababli bunda shu masalalarga katta ahamiyat beriladi va shu qiymatlar qo'llaniladi. 5.2-rasmda keltirilgan xromatogramma bu qiymatlarning ma'nosini izohlaydi. Standart birikmalar usuli analiz qilinayotgan aralashmada bo'lishi mumkin hisoblangan modda uchun standart (toza) moddalar qo'shishga asoslangan. Agar xromatogrammada bo'lishi taxmin qilingan modda pikining saqlanish vaqti qo'shilgan standart modda pikining vaqtiga to'g'ri kelsa, u holda aralashmada bo'lishi taxmin qilingan moddaning borligi aniqlanadi. Taxmin qilingan modda bilan standart moddalarning saqlanish vaqtlarining bir-biriga to'g'ri kelishi ularning bir modda ekanligini bir yoqlama bildirsa olmaydi, chunki ishlatilayotgan fazada shu sharoitlarda ayrim moddalarning saqlanish vaqtlari bir xil bo'lishi mumkin. Bu bir vaqtda chiqqan piklarning bir moddaga taalluqli ekanligiga to'la ishonch hosil qilish uchun ularni har xil tabiatdagi fazalar bilan to'ldirilgan va samaradorligi katta bo'lgan kolonkalarda ajratib ko'rish zarurdir, chunki fazalarning tabiati moddalarning ajralish vaqtini belgilaydi va turli fazalarda har xil saqlanish vaqtiga ega bo'lishi kerak.

Standart birikmalar metodi ancha qulay bo'lishiga qaramasdan, standart sifatida ishlatilishi kerak bo'lganligi sababli uning keng qo'llanishi cheklanmoqda va shuning uchun gaz xromatografiyasi amaliyotida standart aralashmalar tayyorlashning reaksiyon usullari ishlatilmoqda.

**2. Jadvaldagi sonlardan foydalanish usuli.** Bu usul bilan aralashma tarkibini sifat jihatdan aniqlash tajribada olingan o'rkachlarning saqlanish qiymatini adabiyotdagi jadvalda berilgan birikmalarning aniqlangan saqlanish qiymatlari bilan solishtirishga asoslangan. Jadvallarda bosilib chiqqan sonlar, asosan, toza moddalarning turg'un sharoitda ayrim fazalar saqlagan kolonkalarda olingan bo'lib, ulardan noma'lum tarkibdagi aralashmalarni analiz qilish jarayonida standart sifatida foydalanish mumkin. Aralashma tarkibida borligi taxmin qilingan modda jadvalda ko'rsatilgan sharoitlarda analiz qilinadi va olingan natija jadvaldagi qiymatlarga solishtiriladi. Tajribada olingan va jadvalda berilgan natijalar bir-birini takrorlasa, unda taxmin qilingan moddaning aralashmada borligi

<sup>5</sup> J.Chromatography. 1963, N11, -b.463-465.

haqida xulosa qilinadi. Odatda, xromatografik analiz sharoiti qanday bo'lmasin jadvalda berilgan sharoitdan ozmi-ko'pmi farq qiladi va natijalarning kelishmasligini yo'qotish maqsadida "gradusli grafik" tuzilib, koordinatalarda: tajriba natijasida tekshirilayotgan birikmalar uchun olingan saqlanish qiymatlari ( $r_{exp}$  yoki  $I_{exp}$ ) va adabiyotdagi jadvallarda keltirilgan ma'lum birikmalar uchun aniqlangan saqlanish qiymatlari ( $r_{lit}$  yoki  $I_{lit}$ ) qo'yiladi. Hosil bo'lgan grafiklardan foydalanib, noma'lum moddaning bor yoki yo'qligi aniqlanadi. Adabiyotda juda ko'plab moddalarning saqlanish vaqti aniqlanib, jadvallarda berilgan.

**3. Bir necha fazalardan foydalanish usuli.** Bu usulda analiz qilinadigan noma'lum aralashma bir kolonkada emas, balki har xil faza saqlagan alohida kolonkalarda analiz qilinadi. Bu xromatografik analizning aniqligini oshiradi va analiz qilinadigan modda tipini aniqlashga yordam beradi. 5.3-rasmda turli birikmalarni ikki harakatsiz fazada parafin moyi ( $tg_1$ ) va trikrezilfosfat ( $tg_2$ ) da saqlanish hajmlarining logarifmik bog'lanishlari ko'rsatilgan.

Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, bir tipdagi birikmalar to'g'ri chiziqlar bilan xarakterlanadi. Bu zarur qonuniyat analiz qilinadigan birikmalar tiplari va guruhlarini aniqlashga yordam beradi. Saqlanish qiymatlaridagi qonuniyat funksional analizni o'tkazish uchun muvaffaqiyatli ravishda qo'llanadi. Masalan, gomologik qatorlar uchun saqlanish qiymatining molekuladagi metil guruhlari sonining logarifmiga bog'liqligini ko'rsatadigan to'g'ri chiziqlar keng tarqalgan. Bu esa funksional analizning murakkab masalalaridan biri bo'lgan uglevodorod radikalidagi uglerod atomlari sonini juda osongina aniqlashga imkon beradi. Bu masalani boshqa usullar bilan hal qilish ancha murakkab va qiyin hisoblanadi.

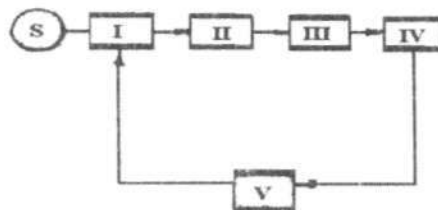
Turli tipdagi organik birikmalarni sifat jihatdan xarakterlash uchun ular solishtirma saqlanish qiymatlarining logarifmik funksiyalari farqining grafik ravishda bog'liqligidan foydalanish taklif etilgan. Masalan:  $\Delta I_{1,2} = f(\Delta I_{3,4})$  tipidagi bog'lanishni olaylik, bunda:  $\Delta I_{1,2}$  va  $\Delta I_{3,4}$  - berilgan birikmaning 1,2 va 3,4-fazalarda olingan saqlanish indekslarining farqi. Berilgan sinfga taalluqli birikmalarga doir nuqtalar chizilgan grafikning aniq xarakterli sohalarida ma'lum qonuniyatga asoslanib joylashadilar, bundan organik birikmalarni funksional identifikatsiya qilishda foydalanish maqsadga muvofiqdir.

**4. Hisoblash usullari va korrelyatsion nisbatlar.** Agar saqlanish qiymatlarini saqlagan jadvallarda analiz qilinayotgan birikma uchun ma'lumotlar bo'lmasa, unda analiz qilinayotgan birikma saqlanish qiymatining logarifmi bilan uning xususiyatlari orasidagi korrelyatsion

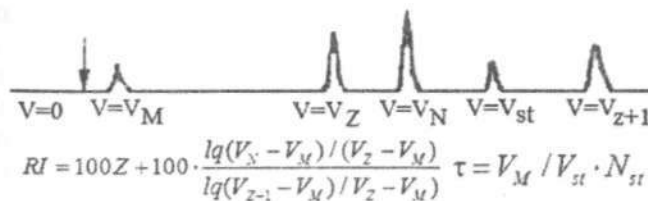
nisbatlardan foydalanish katta ahamiyatga ega bo'lishi mumkin. Masalan, atomlar soni bilan qaynash harorati orasidagi bog'lanish va boshqalar. Ko'pchilik hollarda saqlanish qiymatlarini aniqlash uchun hisoblash usullarini taklif qilish mumkin. Masalan, alkanlarning saqlanish qiymatlarini aniqlash uchun quyidagi tenglamadan foydalanish maqsadga muvofiq:

$$\lg V = \sum n_{i,j} \cdot r_{i,j} \quad (5.2)$$

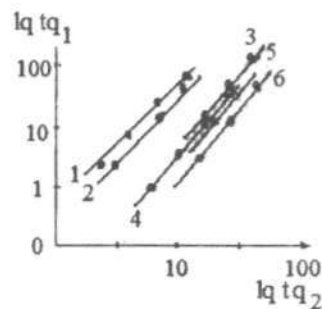
bunda:  $r_{ij}$  - ma'lum bog'lar tartibiga to'g'ri keladigan saqlanish qiymati logarifmining inkrementi,  $n_{ij}$  - birikma molekulasidagi ij tipidagi struktura elementlarining soni.



**5.1-rasm. Gaz xromatografiyasidagi sifat analizning umumiy sxemasi.** S - analiz qilinadigan namuna; I - namunani analizga tayyorlash (taxminiy ajratish, fizik va kimyoviy tekshirish); II - xromatografik ajratish, kimyoviy analiz; III - selektiv detektorlar (fosfor va oltingugurt termoion detektori, elektron tutish detektori, fosfor va oltingugurt alanga-fotometrik detektori, mass-spektrometr va b.); IV - turli fraksiyalarni fizik-kimyoviy tekshirish (UF va IQ-spektroskopiya, element analizi va b.); V - alohida fraksiyalarni takroriy tekshirishda, odatda, yuqori effektiv kapillyar kolonkalar ishlatiladi.



**5.2-rasm. Solishtirma saqlanish qiymati va saqlanish indeksi (Kovach indeksi)**



5.3-rasm. Turli harakatsiz fazalarda saqlanish vaqtlarining nisbatlari.

- 1-parafinlar,
- 2-sikloparafinlar,
- 3-murakkab efirlar,
- 4-aldegidlar,
- 5-ketonlar,
- 6-spirtlar

Xromatografiyadagi additivlik sxemasiga (molekuladagi hamma elementlarning birga ta'sir qilish sxemasi) asosan shunday fikr borki, xromatografiyalanadigan birikma molekulasini harakatsiz suyuq faza bilan o'zaro ta'sir etganda, molekulaning hamma qismlaridagi elementlari birgalikda fazaga ta'sir ko'rsatadi, qismlardagi elementlarning har biri saqlanishning umumiy qiymatiga o'z hissasini qo'shadi.

**5. Fizik-kimyoviy usullar.** Bunda ajratilgan cho'qqilarni identifikatsiya qilganda xromatografik metod bilan bir qatorda, boshqa fizik-kimyoviy metodlar ham birgalikda ishlatiladi. Moddalarni sifat jihatdan identifikatsiya qilishda detektorga qo'yiladigan asosiy talab har bir moddaga nisbatan uning selektivligidir. Ideal detektor har qanday moddani maxsus sezgirlik bilan aniqlashi kerak va uning bergan signali analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasiga proporsional bo'lishi shart.

Bu talabga avtomatik titrator va spektrofotometrik detektor juda to'g'ri javob beradi. Avtomatik titrator asos va kislotalarni eiyuat tarkibidan selektiv aniqlashga asoslangan bo'lib, nomiga muvofiq ravishda titrlash yacheykasida rN ning ma'lum qiymatini avtomatik ravishda o'lchashga asoslangan.

Spektrofotometrik detektorning ishlashi aromatik birikmalarning xarakterli fluoressensiyalanish hodisasi yordamida aromatik guruhlarini aniqlashga yoki spektrning UB sohasidagi yorug'likning yutilishiga asoslangan. Bulardan tashqari, boshqa selektiv detektorlar ham o'z foydali xususiyatlari bilan xarakterlanadi. Elektron tutish detektori (ETD) birinchi marta Lovelock va Lipskiy tomonidan taklif etilgan bo'lib, galoid alkilarga, sulfidlarga, karbaminlarga, metallorganik birikmalarga, nitrillarga, nitrobirikmalarga va qo'shbog'li birikmalarga nisbatan yuqori sezgirlikka ega. Amaliyotda ishlatiladigan maxsus selektiv detektorlarni, asosan, 3 guruhga bo'lish mumkin: termoion detektorlar (TID) geteroatom saqlagan

organik moddalarning ishqoriy yoki ishqoriy yer metallari yordamida alanga ionizatsion detektordagi alangada yonganda o'tkazish xususiyatini oshirishga asoslangan. Birinchi ishlarda u, asosan, galoid va fosfor saqlagan birikmalarni aniqlashda qo'llanilgan edi. Rubidiy va kaliy tuzlarini ishlatganda alanga ionizatsion detektorlarining sezgirliigi azot saqlagan birikmalarga nisbatan oshadi, sezii bromidi ishlatilganda esa eng yuqori sezgirlikka erishiladi. Seziyni ishlatganda termoion detektori yordamida kremniy, qo'rg'oshin va qalay birikmalarini yuqori selektivlik bilan aniqlash mumkin. Kulonometrik detektor galogenlar, oltingugurt, azot va fosfor saqlagan organik moddalarni aniqlashda katta selektiv sezgirlikka ega bo'lganligi sababli moddalarni identifikatsiya qilishda muhim rol o'ynaydi.

Keyingi yillarda spektral guruhga kiradigan detektorlar keng ishlatilmoqda, ularning bunday ustunligining asosiy sababi geteroatom saqlagan moddalarni aniqlashda atomli sezgirlikka egaligi va yuqori selektivligidir.

Bu guruhning oddiy vakillaridan biri Beylshteyn effektiga asoslangan galogenlar detektori bo'lib, galoid saqlagan birikmalarni mis chambaragi orqali alangadan o'tganda yashil yorug'lik tarqatishiga asoslangan. Alanga-fotometrik detektori yordamida oltingugurt va fosfor birikmalari selektiv aniqlangan, keyingi vaqtlarda u boshqa elementlarni identifikatsiya qilishda ham keng ishlatilmoqda. Bu detektorning ishlashi geteroatomlar alanga emissiyasining yorug'lik chiziqlaridagi xarakterli nurlanishini fotoko'paytiruvchi yordamida o'lchashga asoslangan. Odatda, oltingugurt saqlagan birikmalarni aniqlash uchun 394 mmk, fosfor uchun 526 mmk bo'lgan yorug'lik filtri ishlatiladi. Turli xil moddalarni identifikatsiya qilish uchun boshqa detektorlar qatorida mass-spektrometrik detektor keng ishlatilmoqda. Ta'kidlash joizki, hozirgi vaqtda ishlatiladigan maxsus detektorlarning qariyb hammasi funksional guruh tarkibida qaysi geteroatom borligini bir yoqlama ko'rsata olmaydi. Shuning uchun detektorlardan olingan natijalarni organik moddalarning elementar analizi bilan (xususan, mikroanaliz) birga olib borish muhim ahamiyatga ega. Identifikatsiya maqsadlari uchun ishlatilayotgan detektorlarning roli katta bo'lishiga qaramay, ular yordamida olingan natijalarning aniqligini oshirish va ularga nisbatan ishonchni ko'paytirish maqsadida fizikaviy usullar bilan bir qatorda, kimyoviy usullar ham keng qo'llaniladi. Masalan, aniqlanadigan modda tarkibiga oldindan ma'lum geteroatom kirgizilib (qo'sh bog'lar uchun brom, xlor va b.), uni selektiv detektor bilan aniqlash maqsadga muvofiq. Identifikatsiya qilinayotgan moddaning tarkibidan geteroatomning topilishi undagi funksional

guruhning borligi to'g'risida aniq ma'lumot beradi. Misol sifatida 5.4-rasmda analiz qilinadigan birikmalarning elementar tarkibini aniqlash maqsadida selektiv detektorning ishlatilishini ko'rsatadigan bir aralashmaning (geksaftorbenzol, propilxlorid va n-geptan) 3ta xromatogrammasi keltirilgan. Bunda detektor vazifasini emission spektrometr bajaradi. Har bir xromatogramma xlor, ftor va uglerod saqlagan birikmalarga selektiv bo'lgan spektral chiziqning ma'lum miqdorda intensivligini ifodalash yo'li bilan olingan. Shunday qilib, analiz qilinadigan birikmalarning elementar tarkibini aniqlash mumkin.

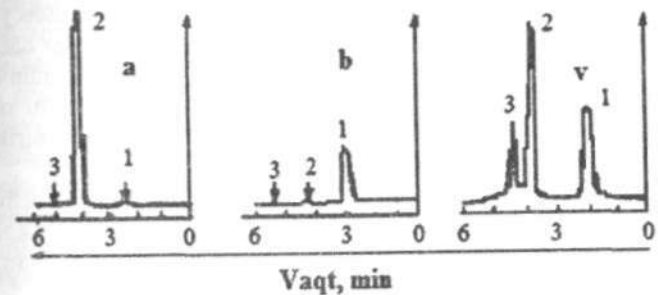
Moddalarni identifikatsiya qilishda reaksiyon gaz xromatografiyasi metodi keng ishlatilmoqda, bunda kimyoviy reaksiyalar analitik identifikatsiyalash maqsadida ishlatiladi. Kimyoviy va gazxromatografik usullarni birgalikda qo'shib olib borish identifikatsiyalashning samarador usulidir. Gaz xromatografiyasi sohasida olib borilayotgan umumiy tekshirishlar orasida kimyoviy-xromatografik metodlarning hissasi oshib bormoqda.

Kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshirish uchun reaksiyalar xromatografik sistemadan tashqarida, xromatografik kolonkagacha, kolonka va kolonkadan keyin o'tkazilishi mumkin. Bunda reaksiyalarning turini tanlash va reaksiyani o'tkazish sharoitlari yechiladigan analitik maqsadga bog'liq bo'ladi. Masalan, berilgan noma'lum aralashmaning ajratilgan xromatogrammasidagi biror o'rkachni detektor yordamida identifikatsiya qilib bo'lmaydi va bu cho'qqining qanday modda ekanligi taxmin qilindi deylik. Agar taxmin qilingan moddaning o'ziga xos kimyoviy selektiv reagenti bo'lsa va bu reagent taxmin qilingan modda bilan o'zaro birikib, uni bog'lab aralashmadan chiqara olsa, u holda yangi namuna olib, uning tarkibidagi shu moddani kimyoviy yo'l bilan yo'qotib, qolgan qismini xromatogrammada ajratamiz. Olingan ikki xromatogrammani solishtirganda, keyingi xromatogrammada taxmin qilingan pikning yo'qolishi uning aralashmada borligidan darak beradi. Bu usulga yo'qotish deb nom berilgan. Yuqorida ko'rsatilgan yo'qotish usulida selektiv reagent xromatografik sistemada namuna o'tadigan yo'ldagi kolonkaga joylashtirilishi mumkin. Xromatografga berilgan namuna o'z yo'lida suyuq yoki qattiq selektiv reagent bilan uchrashadi. Unda taxmin qilingan modda yutilib qoladi, namunaning qolgan tarkibiy qismi kolonkaga tushadi va ajralib xromatogrammada ifodalanadi.

Demak, bu usulda doimo ikkita xromatogramma olinishi shart, bulardan biri odatdagi analiz bo'lib, ikkinchisi – kimyoviy-xromatografik analizdir, chunki kimyoviy reaksiya bilan xromatografik analiz birgalikda olib boriladi. Birinchi marta bu metod uglevodorodlar aralashmasidagi

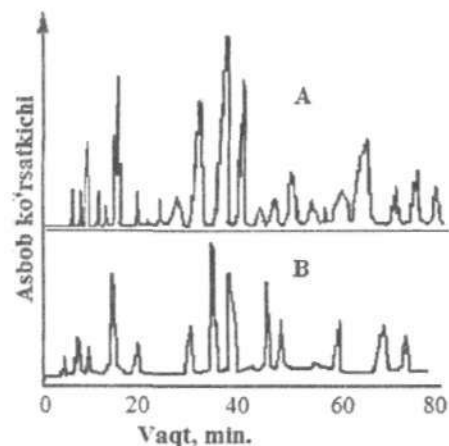
to'yinmagan birikmalarni aniqlash uchun ishlatilgan. Bunda to'yinmagan uglevodorodlar reaktordagi silekagelga shimdirilgan konsentrlangan sulfat kislotada yutiladi (5.5-rasm). Boshqa uglevodorodlar esa ajralib, xromatogrammada yoziladi. Bu usul turli moddalarning selektiv reagentlarida yutilib, aralashmalar tarkibidagi moddalarning strukturalarini aniqlashda ishlatilishi mumkin. Masalan, xromatografik kolonkaga joylashtirilgan, malein anhidrid saqlagan reaktor orqali dienlarning *trans*- va *sis*- izomerlari yutilgani sababli xromatogrammada *sis*-izomerlarining piki yoziladi. Reaktorga bor kislotasi solinsa, birlamchi va ikkilamchi spirtlarni ularning uchlamchi spirtlaridan ajratish mumkin bo'ladi.

Spirtlarning tanlab yutilishi uchun metallarning gidridlari, alyumogidrid va lity borhidridi taklif etilgan, ular kislorod saqlagan hamma birikmalarni yutadi (oddiy efirlar bundan mustasno). Analiz qilinadigan aralashmadan aldegidlarni to'la yo'qotish uchun o-dianizidin va natriy bordigidridi ishlatiladi. Bor kislotasining spirtlar bilan reaksiyaga kirishish farqidan foydalanib, uchlamchi spirtlarni birlamchi va ikkilamchi spirtlardan ajratish usuli ishlab chiqilgan.



5.4-rasm. Selektiv emission spektral detektor yordamida gaksaftorbenzol (1), propil xlorid (2), geptan (3) aralashmasining analizi. a-xlor uchun detektor, b-ftor uchun detektor, v-uglerod uchun detektor.





5.5-rasm. Katalitik kreking mahsulotlari ( $C_3-C_6$  uglevodorodlar) xromatogrammasi. A-reaktorsiz analiz; B-reaktorli analiz (silikagelda konsentrlangan sulfat kislotasi); tajriba sharoitlari: sorbent – olovga chidamli g'isht, 10% xinolin, temperatura  $25^{\circ}C$ , kolonka uzunligi 10,5 metr, tashuvchi gaz (azot)ning tezligi – 60ml/min, namuna miqdori 5 mkl.

Natriy bordigidridining ketonlar bilan reaksiyaga kirishishi ularni aldegidlardan ajratishga asos bo'ladi. Mualliflarning ko'rsatishicha, bor kislotasi va litiy alyumogidrid to'ldirilgan reaktorlarda turli xil kislorod saqlagan birikmalarni xromatografik namunadan selektiv tarzda yo'qotish reagentning miqdoriga bog'liqdir. Masalan, uchlamchi spirtlar namunadan faqat bor kislotasi yetarli bo'lgan reaktorda to'la yo'qotilishi mumkin. Selit – 545 da 40% 3-nitroftal angidridi va semikarbozid solingan reaktorda xromatografik namuna tarkibidan spirtlar va karbonil birikmalarni yo'qotish katta ahamiyatga ega.

Namuna tarkibidan aromatik uglevodorodlarni yo'qotish uchun N,N-bis(2-zianoetil)-formamid va simob perxlorati saqlagan kolonkalar ishlatilgan. Simob perxlorati to'yinmagan birikmalarning ham yaxshi yutuvchisi hisoblanadi.

Fosfor kislotasi ham reaksiyon kolonkada organik azotli asoslarning murakkab aralashmalarini selektiv tarzda yo'qotishga imkon beradi.

Xromatografik kolonkada ajratilgan moddalarni bilib olish maqsadida sifat kimyoviy reaksiyalar o'tkazish yo'li bilan identifikatsiya qilish usuli kam ishlatiladi. Buning asosiy sabablaridan biri shundaki, rang beradigan reaksiyalarning sezgirligi juda past bo'lib, analiz qilinadigan namunani ko'p miqdorda (20-100 mk dan katta) olish kerak bo'ladi. Sifat tekshirishlari orasida ikkita muhim ahamiyatga ega bo'lgan, tez bajariladigan usullarni ajratish mumkin. Bularidan birinchisi, kolonkadan chiqayotgan elyuatni bir nechta oqimga bo'lib, ularning har birining alohida sinfga doir ekanligini ko'rsatadigan reaktivlar saqlagan probirkalarga yig'iladi. Biror probirkadagi modda rangining o'zgarishi uning aralashmada bor ekanligidan darak beradi. Ikkinchi usulda

kolonkadagi sorbent qavatiga har bir sinfga doir bo'lgan moddalarning funksional guruhlari uchun reagent shimdiriladi, ajralgan moddalar sorbent qavati bo'ylab harakat qilganda maxsus reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashib, rangli hududlar hosil qiladi. Shunday qilib, sorbentdagi reagentni almashtirib va olingan xromatogrammani solishtirib, har bir pikga to'g'ri keladigan moddalar sinfini osongina aniqlash mumkin. Birinchi usulning ustunligi shundaki, chiqayotgan har bir pikni qaysi sinfga kiruvchi funksional guruh ekanligini bilish (probirkalar soniga bog'liq) mumkin. Lekin elyuat oqimi juda ko'p probirkalarga bo'linganda, ajralayotgan moddaning konsentratsiyasi kamayib, reagent sezgirligining tushib ketish xavfi bor, bunda chiqayotgan moddani alyuminiy oksidi saqlagan shisha trubkadan (tutgich) konsentrlash mumkin. Elyuat oqimining tezligi 5 ml/min aldegidlar, ketonlar, spirtlar, efirlar, aromatik va oltingugurt saqlagan birikmalar alyuminiy oksidiga yutilib, aniqlash sezgirligi 0,1-1,0 mkg gacha pasayadi. Yuqorida ko'rsatilgan guruhlar bo'yicha analiz qilish usullari uchuvchan moddalarning aralashmalariga taalluqli bo'lib, gaz xromatografiyasi yordamida ajratiladigan moddalarni identifikatsiya qilish uchun ishlatiladi.

Uchmaydigan va yuqori haroratda qaynaydigan moddalarni guruhlab ajratish va identifikatsiya qilish xromatografik bo'lmagan reaktorlarda boshqa usullar bilan bajariladi. Masalan, uchmaydigan va kuchli qutbli moddalarni uchuvchan moddaga aylantirib, gaz xromatografiyasi yordamida analiz qilish uchun bir qancha usullar (eterifikatsiya, dekarboksillash, atsetillash, ksillillash va b.) ishlab chiqilgan. Demak, gidroksil guruhi saqlagan birikmalarni gaz xromatografiyasi yordamida analiz qilish uchun ularni atsetillash, ksillillash va metillash hamda karbon kislotalarni uchuvchan metil efirlariga aylantirish qo'llaniladi. Gaz xromatografiyasida qo'shimcha ravishda bajariladigan jarayonlarning mohiyati qator adabiyotlarda ko'rsatilgan bo'lib, bu kimyoviy o'zgarishlar ayrim sinf vakillarining identifikatsiya qilish metodi hisoblanadi.

**6. Namunani analizgacha qayta ishlash.** Gaz xromatografiyasidagi bu usulni amalga oshirish uchun fizik va kimyoviy usullar ishlatiladi. Masalan, yog' kislotalarini brom bilan reaksiyasi natijasida, ular tarkibidagi bir qo'sh bog' saqlagan to'yinmagan birikmalar brom birikib og'irlashishi natijasida ular xromatogrammada avvalgi o'rinlariga nisbatan ancha keyin chiqadi. Ularning bir necha qo'sh bog' saqlagan birikmalari esa ancha og'irlashib, uchmaydigan birikmaga aylanishi natijasida, umuman xromatogrammada chiqmaydi, ya'ni organik moddalar molekulasiga brom ionlarining ko'p miqdorda qo'shilishi ularni uchmaydigan birikmalarga aylantiradi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan yo'qotish usuliga o'xshash bu usulda ham ekstraksiyani qo'llash mumkin. Masalan, spirtlarni effektiv identifikatsiya qilish uchun namuna analizigacha uglerod (IV) xlorid-propilenglikolda ekstraksiya qilinadi. Propilen-glikol spirtlarni yaxshi eritadi, aldegidlar, ketonlar, uglevodorodlar va murakkab efirlar uglerod (IV) xlorid qavatida qoladi. Kislotalar, fenollar va aminlar ham propilenglikolda yaxshi erigan taqdirda ularni kislota yoki asos bilan ishlab yo'qotish mumkin.

Keyingi yillarda xromatotaqsimlanish usuli, ya'ni ajratiladigan moddalarni geterogen fazalar orasida muvozanatli taqsimlanishida hosil bo'lgan qavatlardagi moddalarni analiz qilish keng rivojlanmoqda. Bunda har ikkala metod (taqsimlanish va xromatografiya) birga ishlatiladi. Xromatografiya bu jarayonda faqat analiz qilinayotgan moddalarning miqdoriy jihatdan analiz qilish metodi bo'lib qolmasdan, shu bilan bir vaqtda ishlatiladigan fazalar orasida moddalarning taqsimlanish konstantalarini aniqlaydigan usul hamdir. Bu usul yordamida aniqlangan taqsimlanish konstantalari tekshirilayotgan birikmalarni guruhli va individual identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

Yuqorida ko'rsatilgan identifikatsiya qilishning umumiy metodlari noma'lum aralashma tarkibini bilib olishda katta imkoniyatlar beradi.

## VI bob. Gaz xromatografiyasida miqdoriy analiz

Xromatografik analizning eng zarur va mas'uliyatli davri ajratish natijasida olingan xromatogrammadagi cho'qqilar maydonini miqdoriy jihatdan hisoblashdir, buning natijasida, analiz qilinayotgan aralashma tarkibidagi komponentlar miqdori aniqlanadi.

Xromatografik analizda olingan natijalarning aniqlik darajasi bir qator omillarga bog'liq: analizning tanlangan usuli, ishlatilayotgan detektorning xarakteristikasi, hisoblash va kalibrovkalash usuli hamda analiz qilinayotgan komponentlarning tabiati bilan aniqlanadi. Kolonka chiqishidagi elyuirlanayotgan komponentlar konsentratsiyasini miqdoriy jihatdan ifodalash va detektor ifodalash sistemasining asosiy vazifasi (funktsiyasi) bo'lganligi sababli, detektorlanayotgan birikmalarning konsentratsiyasi bilan xromatografik o'rkachning o'lchovlari orasidagi bog'liqlikni qisqacha ko'rib o'tamiz.

Tajribaning sharoitlari (harorat, tashuvchi gazning tezligi va boshqalar) o'zgarmas bo'lganda, xromatografik detektor signalining kattaligi tashuvchi gaz tarkibidagi komponentning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir:

$$h(t) = R_i \cdot c(t) \quad (6.1)$$

Bunda;  $h$  – detektorning signali,  $c$  – elyuirlanayotgan birikmaning konsentratsiyasi,  $t$  – vaqtning momenti,  $R_i$  o'zgarmas bo'ladi. Analiz qilinayotgan komponentning  $q_i$  miqdori uning xromatografik cho'qqining maydoni chegarasiga to'g'ri proporsionaldir:

$$q_i = \int c(t) dt = \int R_i h(t) dt = R_i \cdot \int h(t) dt = R_i \cdot S \quad (6.2)$$

Novakning ko'rsatishicha, proporsionallik koeffitsiyenti uchun quyidagi ifoda talabga muvofiq:

$$R_i = \frac{\Omega}{\alpha_1 - \alpha_0} \quad (6.3)$$

Bunda:  $\alpha_1$  va  $\alpha_0$  – analiz qilinayotgan komponentlar va tashuvchi gazning analitik xususiyatlari (analitik xususiyat turli maqsadlar uchun ishlatiladigan moddalarning fizik va fizik-kimyoviy xususiyatlari. Masalan, issiqlik o'tkazuvchanligi, yonish issiqligi va b.).  $\Omega$ -xromatografik detektorning xarakteristikasiga bog'liq bo'lgan koeffitsiyentidir. (6.1) tenglamaga muvofiq xromatografik chegaradagi moddaning miqdori xromatogrammadagi cho'qqining maydoniga to'g'ri proporsionaldir.

Nazariy tovoqlar nazariyasiga asosan, kolonka orqali yuborilgan tashuvchi gazda elyuirlanayotgan komponent konsentratsiyasining hajm jihatdan o'zgarishini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$e = \frac{\sqrt{N}}{v_N} \times \frac{q}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \times \exp \left\{ -\frac{N}{2} \times \left( 1 - \frac{v(t)}{v_N} \right)^2 \right\} \quad (6.4)$$

Bunda:  $q$  – analiz qilinayotgan namunadagi berilgan moddaning kattaligi (hajmi),  $e$  – berilgan moddaning konsentratsiyasi,  $w$  – namunaning umumiy hajmi,  $N$  – ajratish sharoitlaridagi (harorat, tashuvchi gazning tezligi, namuna hajmi va boshqalar) nazariy tovoqlar soni,  $v_N$  – berilgan moddaning saqlanish hajmi,  $v(t)$  – tashuvchi gazning harakatlanayotgan hajmi. Agar detektor va ifodalovchi sistema xromatografik egri chiziqning (cho‘qqining) formasiga xato kirgizmasa, unda xromatografik kolonka chiqishidagi tashuvchi gaz tarkibida analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi xromatogrammada ifoda qilinayotgan xromatografik egri chiziqda to‘g‘ri beriladi va xromatografik hududning tenglamasi quyidagicha yozilishi mumkin:

$$h = \frac{\sqrt{N}}{v_N} \times \frac{q}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \times \exp \left\{ \frac{N}{2} \times \left( 1 - \frac{x(t)}{x_{\max}} \right) \right\} \quad (6.5)$$

Bunda:  $h$  – cho‘qqining balandligi,  $x$  – xromatogrammaning koordinatasi (namunani kirgizish nuqtasidan boshlab hisoblanadigan vaqt yoki hajm).  $X_{\max}=X$  va  $h=h_{\max}$  bo‘lganda, xromatografik zonadagi moddaning miqdorini karakterlaydigan xromatografik cho‘qqining o‘lchovi sifatida quyidagi talablarni qondira oladi:

1. Analiz qilinayotgan komponentning konsentratsiyasiga bog‘liqligi.
2. Namunaning boshqa komponentlarning bo‘lishiga bog‘liq emasligi.
3. O‘lchovning oddiy bo‘lishi.
4. Natijalarning qayta takrorlanishi.

Xromatografik hududlarning shakllari Gaussning egri chizig‘iga javob beradi, deb qaralgan holda (6.5) tenglama xromatografik hududlardagi modda miqdorini aniqlash usullarini ko‘rib chiqaylik:

1. Ko‘pincha xromatografik hududning maydoni xromatografik cho‘qqining maydoni, xromatografik cho‘qqining balandligi  $h$  ni uning yarim balandligidagi  $\mu_Q = \mu_{1/2}$  ( $Q=c/c_{\max}=1/2$ ) kengligining ko‘paytmasi asosida topiladi:  $S=0.941h_{\max} \mu_{\Theta}$  (6.6).

To‘la ajralmagan cho‘qqilarning maydonini aniqlashga imkon beradigan xromatografik cho‘qqi maydoni uchun yetarlicha umumiy bo‘lgan ifodani Juxovitskiy, Kazanskiy va ularning xodimlari taklif etdilar<sup>6</sup>:

$$S = K_{\Theta} \cdot h_{\max} \cdot \mu_{\Theta} \quad (6.7)$$

Agar  $\theta=0,5; 0,75; 0,9$  bo‘lsa, shunga muvofiq  $K_{\Theta}=0,941; 1,66; 2,73$  bo‘ladi.

2. Xromatografik hududning maydoni, xromatografik cho‘qqining balandligi  $h$  va uning saqlanish vaqtining ko‘paytmasidan topiladi:

$$S = \frac{2.21}{\sqrt{N}} \cdot h_{\max} \cdot x_{\max} \quad (6.8)$$

3. Xromatografik hududning maydoni xromatografik cho‘qqining balandligiga proporsionaldir:

$$S = \frac{2.21 \cdot x_{\max}}{\sqrt{N}} \cdot h_{\max} = K \cdot h_{\max} \quad (6.9)$$

Xromatografik hududdagi moddaning miqdori xromatogrammadan to‘g‘ridan-to‘g‘ri aniqlanadigan quyidagi qiymatlarga ( $h_{\max}; \mu_Q; h; t$  yoki  $h_{\max}$ ) to‘g‘ri proporsionaldir. Lekin birinchi usulni qo‘llaganda modda miqdori bilan o‘lchanadigan qiymat orasidagi proporsionallik koeffitsiyenti, asosan, detektorning meterologik xarakteristikalari va uning ishlash sharoitlari bilan aniqlanadi. Ikkinchi va uchinchi usullarda bu koeffitsiyent xromatografik tajribaning sharoitlariga ham bog‘liq bo‘ladi. Masalan, ikkinchi usulda cho‘qqi maydonining kattaligi nazariy tovoqlar soniga bog‘liq bo‘ladi, umumiy qilib aytganda, ular bir qator omillarga bog‘liq bo‘ladi, ya‘ni bir moddadan ikkinchi moddaga o‘tilganda ham o‘zgaradi. Uchinchi moddaning proporsionallik koeffitsiyenti saqlanish qiymatiga va ajralish samaradorligiga bog‘liqdir.

Demak tahlil qilinayotgan namuna katta bo‘lganida, uning yuqorida ko‘rsatilgan to‘g‘ri chiziqli bog‘lanishlardan (6.6 va 6.8) chetga chiqish kuzatiladi. Ksenon cho‘qqilarining balandligi boshida berilgan namunaning o‘lchoviga to‘g‘ri proporsional edi, ammo namuna 2 ml dan katta bo‘lganda bu proporsionallik buziladi. Lekin cho‘qqilarning simmetrikligi va saqlanish vaqtlari o‘zgaraydi. Bu xatolar kolonka effektivligining o‘zgarishiga bog‘liq va taxminan ularning tahlil qilinayotgan namuna hajmining cho‘qqi kengligiga nisbati (hajm birligida) kichiklashib namuna miqdori kamaya borib yo‘qolayozganida o‘lchangan hamma holatlarda paydo bo‘ladi va kattalashib boradi. Ma‘lumki, saqlanish vaqtining kattalashib borishi bilan xromatografik hududlarning kengliklari oshadi, shuning uchun namunaning yetarli miqdori yuqorida keltirilgan tenglamadan aniqlanadi. Bunda kichik saqlanish hajmiga ega bo‘lgan birikmalar uchun to‘g‘ri chiziqli bo‘lmagan effektlar kichik namunalardayoq paydo bo‘la boshlaydi.

Xromatogrammalarni hisoblash uchun ishlatiladigan turli xil usullar solishtirilganda, o‘lchangan qiymatlarning tajribadagi sharoitlari, birinchi navbatda, harorat va tashuvchi gazning tezligiga bog‘liqligi muhim ko‘rsatkich hisoblanadi. Gaz-suyuqlik xromatografiyasidagi xromatografik cho‘qqilarning balandligi va maydoniga haroratning ta‘sir etishi o‘rganil-

<sup>6</sup> Жуховицкий А. А. и др. // Доклады АН СССР, –С. 123. 1958.

gan. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi jarayonida harorat oshirilganda cho'qqi balandligining o'zgarishi va haroratning cho'qqi maydoniga ta'siri 6.1-jadvalda ko'rsatilgan. Jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, harorat ta'sirida xromatografik cho'qqilarning maydonlari ko'p o'zgarishsiz taqdirida, cho'qqilar balandligi harorat 1°C dan oshganda taxminan 1,5-4,1% ga oshadi. Shuning uchun cho'qqilarning balandligi bo'yicha ularning maydonini hisoblash bilan o'tkaziladigan aniq tahlillarda cho'qqilarning maydoni asosida olib boriladigan tahlilga ko'ra kolonka haroratini saqlash juda aniqlik bilan bajarilishi lozim.

Xromatografik cho'qqining balandligi, namunaning bug'lanish tezligiga, demak, namunani kirgizish qurilmasining haroratiga ham bog'liqdir. Aniq va turg'un natijalar olish uchun namunani kirgizish qurilmasining harorati tahlil qilinadigan aralashmadagi moddalarning bug'lanish haroratidan yetarlicha baland bo'lishi kerak. Lekin qurilmaning harorati keragidan yuqori bo'lsa, tahlil qilinadigan namuna tarkibidagi moddalar parchalanishi mumkin.

6.1-jadval

**Xromatografik cho'qqilarning balandligi va maydoniga temperaturaning ta'siri\***

| Birikmalar       | Cho'qqi balandligi, mv/mg |       |                          | Cho'qqi maydoni, ml.mv/mg |       |                          |
|------------------|---------------------------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|--------------------------|
|                  | 80°C                      | 105°C | 1°C dagi o'zgarishlar, % | 80°C                      | 105°C | 1°C dagi o'zgarishlar, % |
| N-pentan         | 4,14                      | 5,74  | 1,5                      | 134                       | 145   | 0,3                      |
| N-geksan         | 2,24                      | 3,74  | 2,7                      | 132                       | 150   | 0,5                      |
| Ziklogeksan      | 1,21                      | 2,20  | 3,3                      | 118                       | 133   | 0,5                      |
| N-geptan         | 1,02                      | 2,06  | 4,1                      | 122                       | 141   | 0,6                      |
| Metilziklogeksan | 0,70                      | 1,39  | 3,9                      | 107                       | 124   | 0,6                      |

\*O'lchashlar skvalan (40% qattiq tashuvchi) saqlagan 305x0,635sm kolonkada, tashuvchi gazning tezligi 40 ml/min bo'lganda o'tkazilgan

Cho'qqining balandligi va maydonining kattaligiga tashuvchi gazning tezligi ham ta'sir ko'rsatadi. Tashuvchi gazning katta bo'lmagan tezliklarida unga ancha kuchsiz bog'liq bo'ladi va tashuvchi gazning tezligi oshgan sari cho'qqining balandligi kamayib boradi.

Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, xromatografik cho'qqining balandligi amaliyot sharoitlariga bog'liq bo'lib, uning maydoning absolyut qiymatlari ancha kam o'zgaradi. Shuning uchun, odatda, tahlil qilinayotgan komponentlarning miqdorini hisoblashda xromatografik cho'qqini aniqlaydigan kattalik sifatida uning maydoni olinadi.

Hozirgi vaqtda xromatografik tahlilning miqdoriy natijalarini olish uchun, asosan, ikki usul keng ishlatiladi. Birinchi usulda xromatografik cho'qqining (maydoni yoki balandligi) parametrlari tahlil qilinayotgan aralashmani alohida moddalarga ajratib bo'lgandan so'ng amaliyotchi tomonidan qo'l yordamida o'lchanadi. Bu usul, asosan, standart bo'lmagan tahlillarni hisoblovchi mashinalar bo'lmagan taqdirida olib boriladi. Ikkinchi usulda (avtomatlashtirilgan) xromatografik cho'qqining parametrlari tahlil qilinadigan aralashmaning ajralish jarayonida hosil bo'layotgan xromatogrammaning potentsiometr yordamida yozilishi bilan parallel ravishda olib boriladi.

Xromatografik cho'qqi maydonini o'lchash uchun, odatda, maxsus integrator deb ataladigan qurilmalar ishlatiladi. Cho'qqining balandligini o'lchash uchun maxsus, avtomatik voltmترلar ishlatiladi. Ko'rinib turibdiki, ikkinchi usul ancha avtomatlashgan va tezkor bo'lib, bu usul hozirgi vaqtda tez rivojlanmoqda, ammo u qo'shimcha ravishda ancha qimmatbaho asboblarning ishlatilishini talab qiladi.

Elektron integratorlar to'la ajralmagan cho'qqilarning maydonini; asosiy cho'qqi dumida chiqqan aralashmadagi "asarlar" cho'qqisini hisoblay oladi; xromatogrammadagi asosiy chiziqqa (nol chizig'i) nisbatan musbat va manfiy dreyflarga tuzatish kiritadi, detektordan sezilgan signal xarakterining absolyut qiymatini kontrol, berilgan programmaga asosan xromatografik cho'qqi kattaliklarini hisoblashni boshlaydi va to'xtata oladi. Avtomatik integratorlarning ishlatilishi tahlil vaqtini sezilarli darajada kamaytiradi, aniqligini oshiradi va sanoatdagi ko'p sonli tahlillar sonini kamaytiradi. Xromatogrammadagi natijalarni hisoblashda qo'llaniladigan turli usullarni solishtirish 6.2-jadvalda berilgan. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, elektron integratorlarning qo'llanilishi xromatografik analizda olingan natijalarni hisoblash vaqtini va uning aniqligini oshiradi.

6.2-jadval

**Xromatogrammalarni hisoblashdagi ayrim usullarni solishtirish**

| Xarakteristikalar                                   | Qo'lda bajariladigan usullar |                       |                    |                        | Elektromexanik integrator | Elektron sonli integrator |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                                     | Planimetрни ishlatish        | Triangulyatsiya usuli | Maydonni o'lchash* | Cho'qqi kesib o'lchash |                           |                           |
| Xromatogrammani o'lchashga sarf qilingan vaqt, min. | 45-60                        | 45-60                 | 50-60              | 100-120                | 15-30                     | 5-10                      |
| Qayta takrorlanishi, %                              | 4.06                         | 4.06                  | 2.58               | 1.74                   | 1.29                      | 0.44                      |

\*Cho'qqi balandligining yarim balandlikdagi kengligiga ko'paytmasi



Xromatogrammani qo'l bilan hisoblash usullari amaliyotda hozircha keng qo'llanayotganini hisobga olib ularni kengroq ko'rib chiqamiz.

Xromatografik cho'qqi maydonini olingan xromatogrammadan aniqlashda quyidagi amallar ketma-ketligi bajariladi:

1. Cho'qqi ostidagi asosiy chiziqni belgilash.

2. Cho'qqi asosidagi chiziqdan to maksimumigacha bo'lgan balandlikni  $h_{max}$  o'lchash.

3. Cho'qqining balandligi ( $h_{max}$ ) dan o'lchanadigan oraliq nuqtasini  $h_0 = \theta h_{max}$  aniqlash.

4. Cho'qqining kengligini  $\mu_0$  balandlikda o'lchash;

5. Cho'qqi maydonini 6.8-tenglama o'lchashni o'z ichiga oladi.

Mazkur usul yordamida cho'qqi maydonini aniqlashda sodir bo'ladigan amaliy xatolarning kelib chiqish sabablarini Xarris va Xebgudlar tekshirgan edi<sup>7</sup>. 6.1-rasmda xromatografik cho'qqining kengligi va balandligini qo'l bilan hisoblashda sodir bo'ladigan xatolar ko'rsatilgan. Cho'qqi maydonini o'lchashning aniqligi yuqorida ko'rsatilgan beshta amaldan to'rttasining (1 dan 4 gacha) har biri qo'shgan xatolar bilan aniqlanadi. Shuning uchun umumiy xato cho'qqining asosidagi chiziqni ( $\Delta b$ ) o'lchashdagi xato va cho'qqining yarim balandligidagi kengligini ( $\Delta h$ ) o'lchashdagi xatolar bilan aniqlanadi:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{2ah(\partial h / \partial x)_x}{\mu} = \theta h_{max} + \frac{\Delta m}{\mu} =$$

$$\frac{\Delta m}{h} + \frac{2\Delta h(\partial h / \partial x)_x}{\mu} = \theta h_{max} + \Delta m_{\mu} \quad (6.10)$$

Namuna kattaligi o'zgarmas bo'lganda, o'lchanayotgan cho'qqi maydonining umumiy xatosi moddalarning saqlanish vaqtiga bog'liqligi 6.2-rasmda ko'rsatilgan. Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, xatolarning kamayishi, cho'qqining balandligi, uning yarim balandligidagi kengligiga nisbatlari 3 dan 5 gacha bo'lgan oraliqlarda sodir bo'ladi. Xromatogrammadagi moddalarning saqlanish vaqtlari kichik bo'lganda, xatoning katta qismi cho'qqining balandliklarini o'lchashda sodir bo'ladi va aksincha, saqlanish vaqtlarining katta bo'lishi cho'qqilar balandligini kichiklashtiradi va xatoga olib keladi.

Cho'qqi kengligini o'lchashning aniqligini oshirish uchun ko'rish chamberidagi bo'linmalar qiymati 0,1 mm bo'lgan kattalashtiruvchi o'lchovchi lupadan foydalanish kerak. Ayrim vaqtlarda cho'qqining maydonini aniqlashda, xatoni kamaytirish maqsadida ingichka cho'qqi

balandligining yarmidan pastrog'idagi kengligini, ya'ni  $\theta < 0,5$  yoki yarmida  $\theta = 0,5$  va undan balandroqda  $\theta > 0,5$  o'lchash maqsadga muvofiq.

Turli shakldagi xromatografik cho'qqi maydonini aniqlash uchun xromatografiya amaliyotida turli usullar:

1. Planimetrlash; 2. Xromatografik zona maydonini kesib, og'irligini o'lchash va boshqa usullar qo'llaniladi.

Xromatografik hududdagi moddaning miqdori detektorlash sistemasining xarakteri bilan hamda xromatografik cho'qqining o'lchovi bilan aniqlanadi. Shuning uchun namuna tarkibidagi aniqlanadigan komponent miqdorini hisoblashda faqat shu moddaning xromatografik cho'qqisi maydoni (yoki boshqa o'lchovlarini) aniqlash yetarli bo'lmasdan, shu bilan birga, detektorlash sistemasining tipi bilan belgila nadigan proporsionallik koeffitsiyenti, tajribaning sharoitlari, tahlil qilinayotgan moddaning tabiati va boshqalarni aniqlash zarurdir. Endi aralashma tarkibidagi tahlil qilinadigan komponentlarni miqdoriy jihatdan aniqlash usullarini ko'rib chiqaylik.

1. Ichki normirovkalash usuli. Gaz xromatografiyasi uchun tahlilning hozirgi zamon varianti ishlarda<sup>8</sup> berilgan edi. Alohida birikmalar uchun tuzatilgan koeffitsiyentni hisobga olgan holda (6.11) tenglama yordamida hisoblash o'tkaziladi va komponent j ning aralashmadagi miqdori quyidagi tenglama yordamida hisoblab chiqiladi:

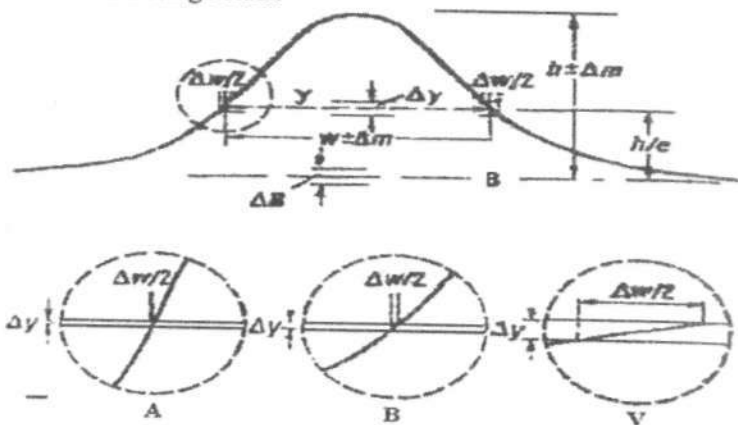
$$F_j = \frac{K_j \cdot S_j \cdot 100}{\sum_{i=1}^n K_i S_i} \quad (6.11)$$

Ishlatilayotgan detektorning konstruksiyasi va ma'lum ish sharoitida ayrim birikmalar uchun individual (bir xil bo'lmagan) sezgirligini to'g'rilash uchun tuzatgich koeffitsiyentlari hisoblanadi. Ichkaridan normirovkalash usuli yordamida 4 komponentli aralashma tarkibini hisoblash metodini ko'rib o'tamiz. Detektor sifatida katarometrni ishlatib, etil spirti, geksan, benzol va etilatsetatdan iborat bo'lgan aralashmaning tahlili natijasida, xromatogrammada shu moddalarga to'g'ri keladigan piklarning maydonlari 5,0; 9,0; 4,0; 7,0 sm<sup>2</sup> ekanligi topilgan edi. Jadvallardagi yoki tajriba yo'li bilan aniqlangan tuzatgich koeffitsiyentlari etanol - uchun 0,64; geptan uchun - 0,70; benzol uchun - 0,78; etilatsetat uchun - 0,79 ga barobardir. Tahlil qilinadigan aralashmaning har bir komponentining miqdorini hisoblash, odatda, quyidagi: 1. Modda (cho'qqi) maydonini aniqlash; 2. Berilgan komponentga detektorning individual sezgirligi qiymatini hisobga oladigan effektiv maydonni

<sup>7</sup> Harris W.E., Habgood H.W. Programmed Temperature Gas Chromatography. John Wiley Inc. New York-London-Sydney. 1966, 218b.

<sup>8</sup> A.J.M. Keulemans et al. // J. Analyt. Chem. Acta. - 1957. - V.16. - B.29

aniqlash; 3. (6.11) tenglama yordamida komponentning foiz miqdorini hisoblashni o'z ichiga oladi.



6.1-rasm. Xromatografik cho'qqining kengligi va balandligini qo'l bilan o'lchashda sodir bo'ladigan xatolarning manbalari.

$\Delta h$ -cho'qqi ostidagi xromatogramma chizig'ini (nol chizig'ini) noto'g'ri o'lchashdan va  $\Delta B$  cho'qqining yuqori nuqtasidan to ostidagi chizig'igacha bo'lgan balandligini o'lchashdan sodir bo'ladigan xato;  $\Delta y$ -cho'qqining balandligidagi oraliq nuqtasini o'lchashda sodir bo'ladigan xato;  $\Delta W$ -cho'qqi balandligidagi oraliqning kengligini o'lchashda sodir bo'ladigan xato; A, B, V cho'qqi past va keng bo'lganida uning kengligini o'lchashda sodir bo'ladigan xato.

**2. Absolyut kalibrovkalash usuli.** Bu usul har bir komponent uchun tajribada xromatografik pik maydonining (yoki boshqa o'lchovini) tahlil qilinadigan moddaning absolyut miqdoriga bog'liqligini, ya'ni quyidagi bog'lanishlardan biri aniqlanadi:

$$q_i = K_s S = K_h h = K_{hi} h_{max} \mu_e \quad (6.12)$$

Absolyut kalibrovkalash usulining afzalliklariga:

1. Amaliyotchini qiziqtiradigan bitta yoki bir nechta komponentni aniqlash mumkinligi. 2. Tahlil qilinayotgan aralashma tarkibidagi hamma komponentlarning xromatogrammada ifodalanishining zarur emasligi. 3. Detektorning to'g'ri chiziqli emasligi, aniqlanadigan komponent konsentratsiyasining, detektor signalining hisoblash bilan tuzatilishi; 4. Xatolarning har bir komponent uchun alohida bo'lishi va bir-biriga ta'sir ko'rsatmasligi va boshqalar kiradi.

Absolyut kalibrovkalash metodi xromatografiya amaliyotida keng qo'llaniladi. Misol sifatida 6.3-rasmda va ishda havo tarkibidagi

tetraftoretillenni aniqlash (analiz jarayonida tetraftoretillenni konsentrlash amalga oshirilgan) to'g'risidagi natijalar asosida tuzilgan kalibrovkalash grafigi keltirilgan. Keltirilgan grafikdan foydalanib, analiz qilinayotgan namuna tarkibidagi tetraftoretillening konsentratsiyasi (x mg/l) quyidagi tenglama asosida hisoblanadi:

$$X = \frac{g}{v_0} \quad (6.13)$$

Bunda: g – kalibrovkalash grafigidan topilgan tetraftoretillen miqdori,  $v_0$  – analiz uchun olingan va normal sharoitga keltirilgan havoning hajmi.

Absolyut kalibrovkalash grafigi har vaqt tekshirib turilishi lozim, bu tekshirishning muddati, odatda, tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Bunda kalibrovkalash grafigidan bir nechta nuqta tekshirilsa yetarli bo'ladi.

**3. Ichki standartlash usuli.** Ichki standartlash usuli gaz xromatografiyasida birinchi marta N.Rey<sup>9</sup> tomonidan ishlatilgan edi. Bu metodda analiz qilinayotgan noma'lum tarkibli aralashmaga miqdori aniq ma'lum bo'lgan modda (standart) qo'shiladi. Standartning konsentratsiyasi analiz qilinayotgan aralashmaning hammasiga nisbatan 100 deb qabul qilinadi. Bu metodda analiz qilinayotgan aralashma tarkibidagi komponentlarning miqdori quyidagi tenglama yordamida hisoblab topiladi:

$$P = \frac{f_i \cdot S_i \cdot R}{f_{st} \cdot S_{st}} \quad \text{yoki} \quad P = \frac{f_{st} \cdot h_i \cdot R}{f_{st} \cdot h_{st}} \quad (6.14)$$

Bunda:  $f_i$  va  $f_{st}$  – tuzatgich koeffitsiyentlari standart va komponentga bog'liq bo'lgan detektorning individual sezgirlik qiymatlari.

Agar R o'zgarimas bo'lsa, unda hisoblash uchun kalibrovkalash grafigidagi koordinatalardan i komponent cho'qqisi balandligining standart modda cho'qqisining balandligiga nisbati olinadi.

Kalibrovkalash nisbiy metodlarining ishlatilishi o'lchashlarning aniqligini sezilarli darajada yaxshilashga imkon beradi, bu esa analizning natijasiga tajriba sharoitlarining doimiy bo'lmasligi ta'sirining kamayishiga olib keladi, chunki analiz sharoitlarining o'zgarishi standart moddaga ham, aniqlanayotgan namuna tarkibidagi komponentlarga ham qoidaga muvofiq bir xil darajada ta'sir ko'rsatadi. Bularga tegishli tenglamalar yuqorida keltirilgan (6.3, 6.6, 6.9, 6.14) ifodalar asosida keltirilib chiqarilishi mumkin.

$$\frac{P}{R} = \frac{q_i}{q_{st}} = \frac{f_i \cdot S_i}{f_{st} \cdot S_{st}} = \frac{f_i \cdot \sqrt{N_{st}} \cdot v_i \cdot h_i}{f_{st} \cdot \sqrt{N_{st}} \cdot v_{st} \cdot h_{st}}$$

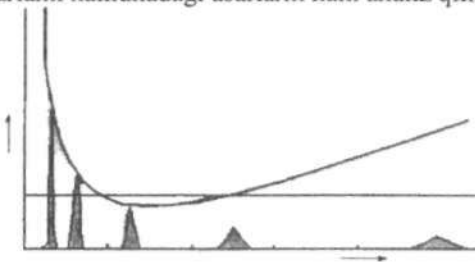
<sup>9</sup> H.R. Ray. // J. Application Chem., -1954, -vol.4, b.21.

$$f_i = \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_0}; f_{st} = \frac{1}{\alpha_{st} - \alpha_0} \quad (6.15)$$

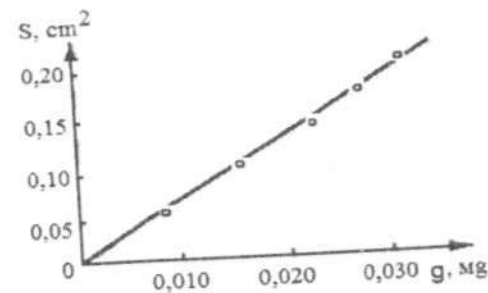
Bu tenglamadagi nisbiy qiymatlar xromatografik cho'qqining maydoni va balandligiga bog'liq bo'lgan absolyut qiymatlarga qaraganda tajribaning sharoitiga kam bog'liq bo'ladi. Bu metodning ustunligi shundaki, analiz qilinadigan namuna miqdorining aniqligi (kattaligi) uncha zarur emas, ammo ayrim hollardan tashqari, masalan, detektorning to'g'ri chiziqli emasligini hisoblashda, analiz qilinadigan namunaning doimiy kattaligi kalibrovkalash orqali o'tkaziladi. Namuna tarkibidagi hamma birikmalar xromatogrammada ifodalanmagan analizlar jarayonida ham bu usul amaliyotchini qiziqtirgan alohida miqdorini bilib olish uchun ishlatilishi mumkin. Standart sifatida ishlatiladigan birikmani tanlashda shuni hisobga olish kerakki, olingan standart analiz qilinadigan namunaga tabiatan to'g'ri kelishi kerak. Analizning aniqligini oshirish maqsadida standart sifatida ishlatiladigan moddaning saqlanish vaqti, analiz qilinadigan moddalar vaqtidan farq qilishi va xromatogrammadagi cho'qqilar qatorida chiqishi kerak. Ichki standart metodi namuna tarkibidagi aniqlanadigan komponentlarning ayrimlarining yo'qolib ketishi mumkinligini (xato namunani analizga tayyorlash jarayonida, masalan, ekstraksiyalashda, haydashda, konsentrlashda, adsorbsiya qilishda va boshqalar) avtomatik ravishda hisobga olishga imkon beradi.

Adabiyotlardan ma'lumki, ichki standart usuli bilan miqdoriy analizni o'tkazish uchun standart sifatida olinadigan birikma aralashma tarkibida bo'lmasligi kerak.

Bu talab usulning keng qo'llanilish sohasini qisqartiradi, chunki xromatografiya amaliyotida analiz qilinadigan murakkab aralashmalar uchun standart modda tanlash qiyin vazifa bo'lib qoladi. Shuning uchun ishda ichki standart metodining boshqa varianti rivojlantirilgan bo'lib, unda analiz qilinadigan aralashma tarkibida ishtirok etadigan modda standart birikma sifatida qo'llanilishi mumkin ekanligi ko'rsatilgan. Metodning bu varianti namunadagi asarlarni ham analiz qilishda ishlatiladi.



6.2-rasm.  
Xromatografik cho'qqi maydonning saqlanish vaqtiga bog'liqligidagi nisbiy xatoning yig'indisi (qo'l bilan o'lchanganda)



6.3-rasm. Tetrafluoretilen xromatografik cho'qqining maydoni S-ning analiz qilinayotgan havo namunasidagi miqdori g-ga bog'liqligi

Agar  $P_{st,1}$  – standart sifatida olingan moddaning analiz qilinadigan aralashmadagi miqdori,  $R$  – standart moddaning aralashmaga qo'shiladigan miqdori (boshlang'ich analiz qilinadigan aralashma 100%)  $R_{i,1} - R = P_{st,2}$  – analiz qilinadigan aralashmadagi  $i$  komponentning miqdori bo'lsa, unda miqdoriy analiz o'tkazish uchun ikki marta xromatografik aniqlash talab etiladi: boshlang'ich analiz qilinadigan aralashma va standart modda qo'shilgan (analiz qilinadigan) aralashmani ajratish lozim.

Bunday holatda quyidagi ifodalar maqsadga muvofiq bo'ladi:

$$K_{i,1} = \frac{P_{st,1}}{P_i} = \frac{f_{st} \cdot S_{st,1}}{f_i \cdot S_i} \quad (6.16)$$

$$K_{i,2} = \frac{P_{st,2}}{P_i} = \frac{P_{st,1} + R}{P_i} = \frac{f_{st} \cdot S_{st,2}}{f_i \cdot S_{i,2}} \quad (6.17)$$

$$P_i = \frac{R}{K_{i,2} \cdot K_{i,1}} \quad (6.18)$$

Agar standart modda sifatida aralashmada bo'lmagan birikma ishlatilsa, unda  $P_{st,1} = 0$  va (6.18) tenglama oldin keltirilgan (6.14) tenglamaga o'tadi.

Ichki standart sifatida ishlatiladigan moddaning boshlang'ich aralashma tarkibidagi miqdorini hisoblash uchun quyidagi tenglama ishlatiladi:

$$P_{st} = \frac{R}{\frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} - 1} \quad (6.19)$$

Keltirilgan (6.19) oddiy holatga o'xshash formulani R.Gayser<sup>10</sup> taklif etgan, lekin (6.19) formuladagi tuzatgich koeffitsiyentlarni bilish shart emas.

<sup>10</sup> R.Gaiser. Chromatographie in der Gasphase, Bd.IV, Manheim, 1965.

Yuqorida olingan tenglamalar faqat ishlatiladigan detektorning to'g'ri chiziqli bo'lishida qo'llanib, qolgan komponentlarning miqdorini hisoblashda ishlatiladigan (6.20) va (6.21) tenglamalar yordamida boshlang'ich aralashmaning xromatogrammasi asosida:

$$P_i = P_{st} \frac{K_i \cdot S_{i,1}}{K_{st} \cdot S_{st,1}} \quad (6.20)$$

yoki boshlang'ich aralashmaning standart bilan aralashmasi xromatogrammasida olib boriladi:

$$P_i = (P_{st} + R) \frac{K_i \cdot S_{i,2}}{K_{st} \cdot S_{st,2}} \quad (6.21)$$

Ichki standart usulining ushbu varianti tajribada qo'llanilishi maqsadga muvofiq ekanligini o'tkazilgan amaliy tekshirishlar tasdiqlaydi. Ayrim hollarda, masalan, to'g'ri chiziqli detektorni ishlatganda, aralashmadagi moddalar sifatida qatnashadigan komponentlarni miqdoriy jihatdan aniqlashda turli hisoblash metodlarining ishlatilishi maqsadga muvofiq. Bunda qanday moddaning miqdori (zarur bo'lsa, bir nechta modda) xromatogrammada yaxshi ifodalangan cho'qqi sifatida bo'lsa, absolyut kalibrovkalash metodi bilan aniqlanadi, boshqa moddalar esa ichki standart usuliga o'xshash (6.14) tenglama bilan aniqlanadi.

**3. Standart aralashma usuli.** Bu usulni standart hajmli namunani tahlil qilish va detektor ko'rsatgichining hamma komponentlari uchun to'g'ri chiziqli bo'lganda ishlatish maqsadga muvofiq. Usulning mohiyati shundan iboratki, tahlil qilinayotgan noma'lum aralashmaning tarkibida borligi taxmin qilingan komponentlardan tashkil topgan sun'iy aralashma tayyorlanib, uning xromatogrammasi noma'lum aralashmaning xromatogrammasiga solishtiriladi. Tarkib jihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan aralashmaning tahlili sanoatda yoki laboratoriyada bajariladigan ko'p sonli analizlarning tipik analitik masalasi hisoblanadi.

Analiz qilinadigan aralashma tarkibidagi komponentlarning miqdori bu usul ishlatilganda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$P_i = \frac{h_i}{h_{i,st}} P_{i,st} \quad (6.22)$$

bunda:  $h_i$  va  $h_{i,st}$  – analiz qilinayotgan va standart aralashmalarda  $i$  modda o'rkachining balandligi,  $P_{i,st}$  – standart aralashma tarkibidagi  $i$  komponentning miqdori.

Agar berilgan noma'lum aralashmaning tarkibi biror texnologik jarayonlarda olinganligi sababli doimo o'xshash bo'lsa, unda standart sifatida doimiy tarkibga ega bo'lgan aralashmaning ishlatilishi maqsadga

muvofiq va natijalarning nisbiy kattaliklarda,  $P$  ifodalash qulay bo'lib, unda qabul qilingan kattalikdan topiladi:

$$\bar{P} = \frac{P_i}{P_{st}} = \frac{h_i}{h_{st}} = \frac{S_i}{S_{st}} \quad (6.23)$$

Yuqorida tilga olingan ko'p miqdoriy hisoblash va kalibrovka qilish usullari asosida: analiz qilinayotgan namunaning komponentlari analiz jarayonida o'zgarmaydi, detektorning ko'rsatishi konsentratsiyaning keng sohasida to'g'ri chiziqli va ular namunadagi boshqa komponentlarga bog'liq emas hamda adabiyotda berilgan tuzatgich koeffitsiyentlari qiymatlari yetarlicha turg'un, degan fikrlar yotadi. Afsuski, amaliyotda bu shartlarning ko'pchiligi bajarilmaydi. Qattiq tashuvchi yuzasiga analiz qilinayotgan komponentlarning adsorbsiyalanishi va analiz jarayonida namuna tarkibining o'zgarishi sodir bo'lishi analiz natijalarini qo'pol holatlarga olib kelishi mumkin. Masalan, Dinsning<sup>11</sup> tadqiqotlarida ichki standart usuli yordamida quruq diglim tarkibidagi pentanning miqdori alanga-ionlanish detektori bilan aniqlanganda pentanning benzol ( $1,2 \cdot 10^{-3}$ ) maydoniga nisbati 0,505 bo'lib, suv-diglim (50:50) aralashmasini analiz qilganda bu nisbat 0,281 gacha kamayishi ko'rsatilgan. Turli firmalarning xromatograflaridagi alanga-ionlanish detektorlari yordamida uglevodorodlar uchun aniqlangan tuzatgich koeffitsiyentlari 39-20% chegarasida o'zgaradi. Katarometrlar uchun tuzatgich koeffitsiyentlarining o'zgarishi kam va 3-6% bo'lib, adabiyotdagi natijalardan farq qiladi. Ishda tekshirilgan detektorlarning birortasi ham konsentratsiyaning keng sohasida to'g'ri chiziqli emasligi aniqlangan. Shuning uchun, aniq miqdoriy natijalar faqat berilgan detektorning tarkibi aniq va hamma komponentlari mavjud bo'lgan aralashma bilan kalibrovka qilingan taqdirdagina olinishi mumkin. Asbobning kalibrovkasini doimo tekshirib turish shart.

Xulosa qilib aytish mumkinki, xromatografik metodikalarda miqdoriy hisoblarni olib borishda va aniqlikni oshirishda matematik statistika metodlarini keng qo'llash kerak. Gaz xromatografiyasida avtomatik statistikani qo'llash masalalari ba'zi tadqiqotlarda to'la ko'rsatilgan. Gaz xromatografiyasida miqdoriy analiz olib borishning umumiy asboblari kitoblarda yetarlicha ko'rib chiqilgan.

<sup>11</sup> D.R. Deens. // J. Chromatographia, -1968, № 5-6, b. 187.



## VII bob. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi

Darslikning oldingi boblarida ko'rib o'tilgan gaz xromatografiyasidagi kolonkalar ichidagi ikki faza: harakatchan-gaz va harakatsiz-qattiq tana (yoki suyuqlik) ta'sirida sodir bo'lgan ajratish jarayonining umumiy klassifikatsiyasi asosida suyuqlik xromatografiyasining usullaridagi ikki faza: harakatchan-suyuqlik va harakatsiz qattiq tana (yoki suyuqlik) orasidagi o'zaro ta'sirlashishi natijasida bir qator xromatografik analiz usullari amalga oshiriladi. Shuning uchun darslikning bu qismida suyuqlik xromatografiyasining asosiy usullari: suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi (SAX), suyuqlik eksklyuzion xromatografiyasi (SEX), suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX), ion almashinish xromatografiyasi, cho'ktirish xromatografiyasi va xromatografiyaning boshqa turlari ko'rib o'tiladi. Suyuqlik xromatografiyasining hozirgi zamon usullari gaz xromatografiyasining takomillashgan usullari bilan birgalikda fan va texnikadagi murakkab analitik masalalarni hal etishda va moddalarni fizik-kimyoviy konstantalarini aniqlashda katta ahamiyatga ega.

### 1. Kolonkali suyuqlik adsorbsion xromatografiya

Xromatografiyaning asoschisi M.S.Svet o'z tadqiqotlarini suyuqlik xromatografiyasi (SX) usuli bilan kolonkada o'tkazgan edi. Ko'p yillar davomida suyuqlik xromatografiyasi o'zining kolonkali klassik variantida oz vaqt mobaynida ishlatib kelindi. Buning asosiy sabablari: tekshiruvchi ajratish jarayonini tajribada amalga oshirish uchun juda ko'p vaqt sarf etar, uning samaradorligi juda kichik va shu bilan birga, sorbentni qayta ishlatish mumkin emasligi, ajratilgan rangsiz mahsulotlarni identifikatsiya qilish qo'shimcha mablag' va ancha xizmatni talab qilar edi.

Asrimizning 60-yillariga kelib, xromatografik ajratish natijalarini ko'rsatuvchi maxsus asboblar – datchiklarning kelib chiqishi sababli, suyuqlik xromatografiyasi o'zining sifat jihatdan yangi bosqichiga qadam qo'ydi. Bunda sorbentlar zarrachalarining kichiklashib borishi, elyuentlarni kolonkaga berish uchun yangi asboblarning ishlab chiqarilishi sabab bo'ldi. Bu kabi yangiliklar suyuqlik xromatografiyasi mohiyatini tubdan o'zgartirib yubordi. Shuning uchun hozirgi zamon suyuqlik xromatografiyasi ancha tezlikka ega bo'lgan samarador, yuqori sezgirlikka ega, maxsus sorbentlar ishlatiladigan va suyuq elyuentni kolonkaga bir necha yuz atmosfera ostidagi yuqori bosim yordamida bera oladigan usulga aylandi. Buning natijasida suyuqlik xromatografiyasining usullari ajratishning samaradorligi jihatidan gaz xromatografiyasiga yaqinlashdi va ayrim ajratish masalalarini yechishda katta muvaffaqiyatlarga erishdi. Suyuqlik xromatografiyasining usullari turli xil murakkab ajratish

masalalarini hal qilishda cheksiz qulayliklarga ega. Bu usulga qiziqishning oshib borishi va to'xtovsiz maqolalar chop etilishining sababini ham shunda deb bilish mumkin. Suyuqlik xromatografiyasining nazariy asoslari va uning usullarining tajribada ishlatilishi qator chet el olimlarining ishlarida yetarlicha to'la bayon etilgan bo'lib, ularning ayrimlari rus tiliga tarjima qilingan. Chexoslovakiya olimlarining Ya.Yanak rahbarligidagi monografiyasi rus tiliga tarjima qilindi. Bundan tashqari, suyuqlik xromatografiyasining turli masalalariga doir xorijiy olimlarning qator kitoblari bosilib chiqqan. Braunning kitobida biokimyoviy va tibbiy-biologik manbalarni tahlil qilishda suyuqlik xromatografiyasining ishlatilishi ko'rsatilgan. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasi usullari nazariyasi, asbob-uskunasi va sorbentlariga doir bibliografiya (1971-1973 yillarda) 9816 ta adabiyotni o'z ichiga oladi.

Adabiyotda hozirgi zamon suyuqlik xromatografiyasi usullari yordamida tahlil qilingan birikmalarning turlari keltirilgan. Suyuqlik-qattiq tana xromatografiyasi turlaridan biri suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi (SAX) bo'lib, u namuna tarkibidagi komponentlarning kolonkadagi qattiq adsorbent yuzasiga turlicha yutilishiga asoslangan. Bunda adsorbent katta solishtirma yuzaga (~30 dan 800 m<sup>2</sup>/g) ega bo'lishi shart. Adsorbsiya, asosan, molekularlar orasidagi kuchlar ta'siri ostida sodir bo'ladi va namuna komponentlarining molekularlari bilan elyuentning adsorbentda turlicha ta'sirlashishiga (qaytar adsorbsiya, fizik adsorbsiyaga) asoslanadi. Adsorbsion kuchlarning tabiati quyidagicha klassifikatsiyalanadi: – Vandervaals kuchlari (Londonning dispersion kuchlari), induksion kuchlar, vodorod bog'lanish, kovalent bog'lanish (xemosorbsiya), zaryadning ko'chishi. Vandervaals kuchlari tabiati bo'yicha fizikaviy bo'lib, kimyoviy bog'larning hosil bo'lishiga qatnashmaydi, amalda ular fizikaviy adsorbsiyani keltirib chiqaradi. Agar kimyoviy bog' doimiy elektr maydoniga ega bo'lsa (masalan C-Cl), unda induksion kuchlarning paydo bo'lishi kuzatiladi. Alyuminiy oksidi yuzasida adsorbsiyalanishda bu kuchlar asosiy rol o'ynaydi. Ko'pincha adsorbentlar nukleofil polyar yuzalarda proton-donor guruhlar saqlaydi. Bunday holatga moddalarning adsorbsiyalanish energiyalariga vodorod bog'lari katta hissa qo'shadi. Silikagellar va alyuminiy oksidlarining yuzalari gidroksil guruhlar bilan qoplangan bo'lib, ular vodorod bog'lari yordamida boshqa kuchsiz elektrofil guruhlar bilan ta'sirlashadi. Adsorbent va moddalar oralarida kimyoviy bog'lar hosil bo'lgan taqdirda, xemosorbsiya hodisasi sodir bo'ladi. Zaryadlarning ko'chishidan hosil bo'ladigan adsorbsion kuchlar (adsorbsion kompleks hosil bo'lishi) adsorbsiya energiyasiga aytarli darajada hissa qo'shmaydi. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi

sharoitida kolonkadagi adsorbent orqali o'tayotgan elyuent oqimida ma'lum vaqtdan so'ng muvozanat sodir bo'ladi. Adsorbent faol markazlarining hammasi elyuent molekulari bilan egallangan bo'ladi. Kolonkaga namuna kirgizilganda molekularning qayta guruhlanishi natijasida faol markazlardagi elyuent o'rini namuna molekulari egallaydi. Keyin elyuentning yangi miqdorlari namuna molekularini faol markazlardan yuvib chiqaradi va yangi molekularning o'rin olishi natijasida adsorbsiya va desorbsiya jarayonlari sodir bo'ladi. Bunda faol markazlar va ajratiladigan moddalarning molekulari va tabiatiga bog'liq bo'lgan xromatografik ajratish jarayoni sodir bo'ladi. Adsorbsiya-desorbsiya natijasida namunaning tarkibidagi turli birikmalar kolonka bo'yicha turli xil tezlik bilan harakat qiladi va kolonkadan eng birinchi bo'lib yomon adsorbsiyalanadigan (yoki adsorbsiyalanmaydigan) moddalar ajralib chiqadi, ulardan keyin adsorbsiyalanish xususiyatlarining oshib borishi bilan birikmalar ketma-ket kolonkadan elyuirlana boradi va eng oxirida yaxshi adsorbsiyalanadigan modda kolonkadan chiqadi.

## 2. Adsorbentlar

Suyuqlik xromatografiyasidagi adsorbentlar yuzasi keng, g'ovak va maydalangan faol jinslar bo'lib, o'z yuzalarida ajratiladigan moddalarni tanlab yutish qobiliyatiga ega bo'ladi. Adsorbentlarning turlariga qarab, ularning bir necha klassifikatsiyasi taklif etilgan: masalan, M.E.Kyoling adsorbentlar g'ovaklarining o'rtacha kattaliklari radiusini hisoblashga asoslangan katta va kichik g'ovakli klassifikatsiyani taklif etgan.

M.I.Dubin o'z klassifikatsiyasini faollangan ko'mir g'ovaklari asosida yaratib, yadsorbentlarni 3 tipga: makro g'ovakli, o'tadigan g'ovakli va mikro g'ovaklilarga bo'ladi.

A.V.Kiselevning klassifikatsiyasi bo'yicha adsorbentlar to'rt tipga bo'linadi: g'ovakli bo'lmagan, katta g'ovakli, kichik g'ovakli va aralash g'ovakli.

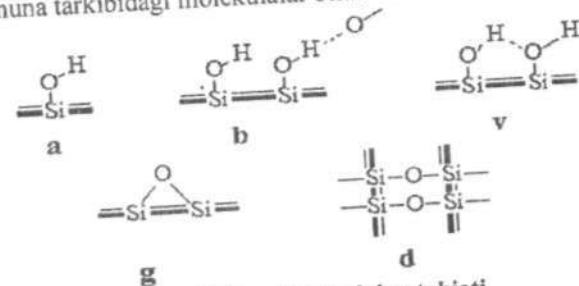
I.E.Neymark o'z ishida A.V.Kiselevning klassifikatsiyasini rivojlantirib, adsorbentlarni 5 tipga va guruhlariga bo'ldi. Suyuqlik xromatografiya amaliyotida adsorbentlarni tanlashda A.A.Lure kitobidan foydalanish mumkin. Bunda adsorbentlar: noorganik, organik molekulyar elaklar, ionalmashtiruvchi smolalar va chatishtirilgan fazali sorbentlarga bo'linadi. Suyuqlik xromatografiyasi uchun ko'pincha noorganik sorbentlar: silikagel, alyuminiy oksidi, faollantirilgan ko'mir, magniy oksidi, silikati va karbonati, kalsiy gidroksidi, karbonati va fosfati, alyumosilikagellar va boshqalar ishlatiladi. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasida umumiy formulasi  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bo'lgan adsorbent silikagel (silikat anhidrid yoki silikat kislota) ko'p ishlatiladi. Silikagel polyar gidrofil bo'lib strukturasi

juda rivojlangan adsorbent hisoblanadi. Tayyorlanish usuliga ko'ra silikagel turli xususiyatlarga (g'ovaklari, yuza kengligi, yuza xususiyatlari har xil) ega bo'ladi.

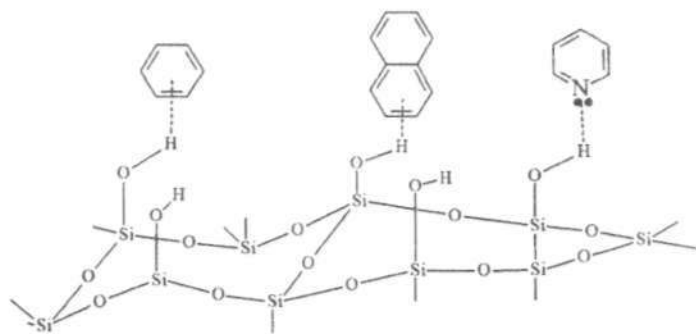
A.V.Kiselyev va L.R.Snayderlarning fikricha, silikagelning yuzasidagi gidroksil guruhlarining adsorbsion xususiyatlarini belgilaydi. 7.1-rasm silikagel yuzasining tabiati sxematik ravishda ko'rsatilgan. Agar silikagel bir necha soat 150-200°C da qizdirilsa (faollantirilsa), undagi adsorbsiyalangan suvning katta qismi uchib ketadi va adsorbent yuzasida gidroksil guruhlar qoladi. Hosil bo'lgan silikagelning strukturasi bog'liq bo'lgan erkin gidroksil guruhlar (keng g'ovakli silikagelning yuzasi) (7.1a-rasm) reaksiyalarga kira oladigan (7.1v-rasm) va bog'langan (7.1b,v-rasm) gidroksil guruhlar (ingichka g'ovakli silikagelning yuzasi) bo'la oladi. Katta g'ovakli silikagellarga nisbatan ingichka g'ovakli silikagellar-ning yuzalari ancha faoldir. Bu ingichka g'ovakli silikagellarning yuzalarida reaksiyaga kira oladigan gidroksil guruhlarining miqdori ko'pligi bilan tushuntiriladi. Suv bilan modifikatsiyalanganda ingichka g'ovakli silikagellarning yuzasidagi reaksiyaga kira oladigan gidroksil guruhlar passivlashadi va bog'langan guruhlar qoladi. Katta g'ovakli silikagellar passivlashtirilganda ular yuzasida erkin gidroksil guruhlar hosil bo'ladi.

Silikagellar 200 dan 400°C gacha qizdirilganda reaksiyaga kira oladigan gidroksil guruhlar suv ajratishi natijasida kondensirlanadi va yuzada siloksan guruhlar vujudga keladi (7.1g-rasm) va erkin gidroksil guruhlar yuza bo'ylab o'zgarib, reaksiyaga kira oladigan komplekslar hosil qiladi va ularning parchalanishi natijasida yuzada siloksan guruhlar hosil bo'ladi.

Silikagelni 400°C dan yuqori temperaturada qizdirib, "qo'shni yuzalarni kondensirlash" mumkin (7.1d-rasm), bunda adsorbentning yuza kattaligi kichiklashadi va selektivligi kamayadi. Silikagel yuzasidagi faol markazlar reaksiyaga kira oladigan gidroksillar, aniqrog'i, OH-guruhning protonlari (silikagel kuchsiz kislota hisoblanadi) bo'lib, vodorod bog'lari hisobiga namuna tarkibidagi molekular bilan birikmalar hosil qiladi.



7.1-rasm. Silikagel yuzasining tabiati



7.2-rasm. Silikagel yuzasiga benzol, naftalin va piridin molekulari adsorbsiyalanishining faraz qilingan sxemasi

7.2-rasmda benzol, naftalin, piridin bilan silikagelga adsorbsiyalanish sxemasi ko'rsatilgan, bunda naftalin bilan silikagel orasida hosil bo'lgan vodorod bog'lari benzolga qaraganda mustahkam va silikagel yuzasida tekis joylashgan. Piridin bilan silikagel orasidagi vodorod bog'i azotga geteroatomdagi juftlashmagan elektronlar hisobiga hosil bo'lib, halqaning vertikal holatda joylashishiga sabab bo'ladi. Suyuqlik xromatografiyasida keng ishlatiladigan ikkinchi adsorbent alyuminiy oksidi bo'lib, u polyar va 100-300 m<sup>2</sup>/g solishtirma yuzaga egadir. Alyuminiy oksidi bir necha xil kristall shaklda bo'lib, xromatografiyada  $\gamma$ -alyuminiy oksidi keng ishlatiladi.

Alyuminiy oksidini 400°C temperaturada bir necha soat qizdirilganda adsorbsiyalangan suvning ko'p qismi uchib ketadi va qolgan suv molekulari adsorbent yuzasi bilan bog'lanib, har 100A° da 6 tagacha gidroksil guruhlarni hosil qilib faollashadi. Adsorbsion markazlarning tabiati to'g'risida hozirgacha olimlarning yagona fikri yo'q va ko'p masalalar yechilmay qolmoqda.

Snyder adsorbsion markazlarni 3 tipga bo'ladi:

a) kislotali yoki elektrofil markazlar yuqori elektron zichligiga ega bo'lgan eritmadagi moddalar bilan ta'sirlashadi va alyuminiy oksidining yuzasi ko'pincha eritilgan moddalarga nisbatan kislotali xususiyatga ega ekanligini ko'rsatadi;

b) asosli yoki nukleofil markazlarda kislotalarning adsorbsiyalanishi ancha oson amalga oshadi;

v) elektron akseptorli markazlar, oson polyarlanuvchi aromatik molekular bilan komplekslar hosil qiladi. Bu markazlarning aniq tabiati hozirgacha aniqlanmagan.

Silikagellarning faolligi ular yuzasidagi gidroksil guruhlarga bog'liq bo'lib, alyuminiy oksidida esa ular sezilarli ahamiyatga ega emas. Faollashtirilgan alyuminiy oksidi suv bilan modifikatsiyalanganida uning faolligi pasayadi. Ko'pincha faollashtirilgan silikagellar va alyuminiy oksidi suv, organik moddalar va metallarning tuzlari bilan modifikatsiya qilinadi.

Adabiyotda noorganik sorbentlarni Brokman usuli bo'yicha suv bilan passivlashtirishga oid natijalar keltirilgan. Amaliyotda dezaktivatsiyalash jarayoni quyidagicha amalga oshiriladi: adsorbent 300°C da bir necha soat qizdirilib, faollashtiriladi va keyin ma'lum miqdorda suv qo'shish bilan u zarur faollik darajasiga keltiriladi. Suyuqlik xromatografiyasida adsorbent sifatida magniy silikati va oksidi ishlatiladi. Magniy silikatiga 84% kremniy oksidini saqlagan florisil kiradi. Florisil o'z xususiyatlari bilan silikagel va alyuminiy oksidi orasida turadi. Magniy oksidi polyar adsorbent bo'lib, asosli xususiyatga ega, u ancha faol bo'lganligi sababli ishlatilishidan oldin dezaktivlashtiriladi.

Hozirgi zamon yuqori tezlikka ega bo'lgan suyuqlik xromatografiyasida ko'pincha mikrozarali (30 mkm dan kichik) sorbentlar ishlatiladi, ular kolonkadan o'tayotgan oqimga katta qarshilik ko'rsatadi va yuqori bosim ishlatilishni talab etadi. Massa almashinuvi tezligining kattaligi yuqori saviyada ajratishni amalga oshirishga imkon beradi. Mikrozarachali sorbentlar ikki guruhga bo'linadi: 1) yuza g'ovakli va 2) hajm g'ovakli. 7.3-rasmda yuza g'ovakli zidaks tipidagi – a va hajm g'ovakli zorbaks tipidagi – b sorbentlar zarrachasining tuzilish sxemalari ko'rsatilgan. Kirklend tomonidan birinchi bo'lib olingan yuza g'ovakli silikagel shishasimon zarrachadardan iborat bo'lib, unga organik moddalarning ancha g'ovak bo'lgan yuqqa 30-50 mkm. qavati surtiladi. Yuza g'ovakli sorbentlar ajratish samaradorligi va tezligini oshiradi. Ammo yuza g'ovakli sorbentlarga kiritiladigan katta o'lchamli namunalar kolonka uchun og'irlik qiladi va ko'p komponentli aralashmalardagi qo'shimchalar ajratish jarayonida yo'qoladi.

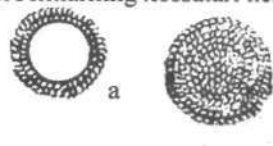
Oxirgi yillarda suyuqlik xromatografiyasida hajm g'ovakli sorbentlar (zarrachalarning kattaligi 5-10 mkm) keng ishlatilmoqda. Mikrozarali hajm g'ovak zarrachalar samaradorligi yuza g'ovakli sorbentlarga nisbatan katta.

Silikagel asosidagi hajm g'ovakli sorbentlar bir necha xil kimyoviy usullar yordamida olinadi:

1.  $\text{Si-OH} + \text{SOCl}_2 \xrightarrow{\text{RLi}} \text{Si-Cl} + \text{LiCl}$
2.  $\text{Si-Cl} + \text{R-NH}_2 \longrightarrow \text{Si-NHR} + \text{HCl}$
3.  $\text{Si-OH} + \text{R-OH} \longrightarrow \text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $3 \text{ Si-OH} + \text{Cl}_3\text{SiR} \longrightarrow (\text{Si-O})_3\text{SiR} + 3\text{HCl}$

Shuni ham qayd etish kerakki, sorbentlarni turli xil usul bilan sintez qilish jarayonida zarrachalar kattaliklarining (5-10 mkm) hosil bo'lishini aralashtirish tezligini o'zgartirish orqali boshqarish mumkin.

Adabiyotlarda suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladigan ayrim sorbentlarning xossalari keltirilgan.



7.3-rasm. Yuza g'ovak (a) va hajm g'ovak (b) zarrachalarning tuzilish sxemasi

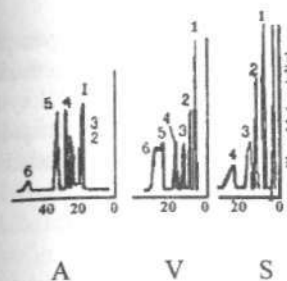
Keltirilgan ayrim sorbentlarning ro'yxati suyuqlik adsorbsion xromatografiya va uning variantlari: suyuqlik-suyuqlik, aylantirilgan fazali xromatografiyalarda ajratish masalalarini yechishda kerakli sorbentlarni tanlash mumkinligidan dalolat beradi.

### 3. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyaning ishlatilishi<sup>12</sup>

Suyuqlik adsorbsion xromatografiya namunalarning har xil analizlarida yetarlicha keng ishlatiladi. Hozirgi zamon adsorbsion suyuqlik xromatografiyasining rivojlanishida butun tahlilning 40-50% i shu usul yordamida amalga o'shirilar edi. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasida turli xil adsorbentlarning keng qo'llanilishi natijasida sun'iy hajm g'ovakli adsorbentlarning ancha samarador ekanligi aniqlandi, ular ehtimolga muvofiq suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi bilan suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi orasidagi chegarada ekanligi aniqlandi. 7.4-rasmda turli birikmalarning suyuqlik adsorbsion xromatografiyasining natijalari keltirilgan.

### 4. Eksklyuzion xromatografiya

Suyuqlik-qattiq tana xromatografiyasining ko'rinishlaridan biri eksklyuzion xromatografiya (elakli, gel o'tuvchi, gel-filtrlanish, gelli) hisoblanadi.



7.4-rasm. Piridin va 2-alkilpiridinlar aralashmasining xromatogrammasi. A. Kolonka – 50 sm x 5mm; 0,98% suv tutgan  $\gamma$ -alyuminiy oksidi zarralar o'lchami – 0,07-0,14mm; elyuent 1,4-dioksan:izo-oktanning oqim tezligi – 3 ml/min; bosim – 5 atm; detektor – dielektrik o'tkazgich. V. Kolonka – 50sm x 3mm; 20% suv tutgan silikagel /Woelm/ bilan to'ldirilgan, zarrachalar o'lchami – 0,08-0,16mm; elyuent oqimi tezligi – 1,2 ml/min;

(qolgan sharoitlar A holat kabi). S. Kolonka – 90sm x 3mm; kobalt xloridi bilan ishlangan  $\gamma$ -alyuminiy oksidini 0,07-0,14mm kattalikdagi zarrachalari bilan to'ldirilgan; elyuent oqimi tezligi – 2,5:7,5 nisbatda va oqim tezligi – 0,6 ml/min (qolgan sharoitlar A holat kabi).

Bu usulda ajralish prinsipi molekularning bir-birini "yo'qotish"ga asoslangan. Masalan, katta o'lchamli molekular kolonka ichidagi sorbentning kichik g'ovagiga kira olmaydi, ular kichik zarrachalardan ajraladi, yo'qotiladi. Xromatografiya jaryonida katta o'lchamli molekular kolonkadan oldin elyuirilanadi. Adabiyotda eksklyuzion xromatografiyada molekularning sorbent orqali o'tish jarayonining modeli keltirilgan. Kolonkadagi elyuat oqimiga ajratiladigan namunani kiritgandan so'ng sorbentning kichik g'ovaklariga kira olmaydigan katta o'lchovli molekular kolonka orqali saqlanmasdan o'tib ketadi, ammo bunda kichik o'lchovli molekular sorbent g'ovaklari orqali o'ta boshlaydi va orqada qoladi. Bunda elyuirilanish va ajralish molekularning o'lchovlariga bog'liqdir. Eksklyuzion xromatografiya tom ma'nosi bilan adsorbsiyaga bog'liq emas (lekin keng ma'noda gellarda ajralish jarayonini adsorbsiyaga bog'liq deb tushunish mumkin) va u ehtimoliga ko'ra yagona toza fizik xromatografiya usulidir.

Xromatografik jarayonning tezligi analiz qilinadigan namuna molekularining kolonkadagi nasadkaga yutilish tezligi bilan aniqlanadi. Demak, katta o'lchovli molekular kolonka orqali saqlanmasdan suyuq elyuent oqimida harakat qiladi va ularning kolonkadan o'tish tezligi kolonkaning o'lik hajmiga barobar bo'ladi. Aksincha, kichik kattalikdagi molekular sorbentning g'ovaklari orqali ancha murakkab yo'ldan o'tadi va ularning kolonkadan o'tish vaqti katta bo'ladi. Ilmiy adabiyotlarda gel xromatografiya jarayonida ajratiladigan molekularning o'tish sxemasi keltirilgan. Turli kattalikdagi molekular shartli ravishda "baliqchalar" sifatida ko'rsatilgan. Mayda "baliqchalar" nasadka g'ovaklarining chuqur teshiklari orqali suzib boradi. O'rta kattalikdagi "baliqlar" chuqur teshiklarda suza olmaydi, katta baliqlar nasadka teshiklariga kirmasdan

<sup>12</sup> Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменов В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 128 с.



suzib o'tib ketadi. Bu sxema gel xromatografiyasi jarayonini yaxshi ko'rsata oladi va molekulalarning bu holatdagi tabiatini ifoda etadi. Shunday qilib, katta baliqchalar kolonkadan eng avval suzadi, undan keyin o'rta baliqchalar va oxirida eng kichik baliqchalar suzib chiqadi. Eksklyuzion xromatografiyaning nazariy asoslari hozirgi vaqtda yetarlicha rivojlangan va, asosan, quyidagi nazariyalarga katta ahamiyat beriladi:

1. Bo'shliqqa kirolmaslik.
2. Cheklangan diffuziya.
3. Termodinamik nazariya.

Bu nazariyaning asosiy qoidalari maxsus adabiyotlarda keng muhokama etilgan. Bulardan bo'shliqqa kira olmaslik nazariyasining ajratish mexanizmi tajribada keng ishlatiladi. Bu nazariya Flodin tomonidan taklif etilgan bo'lib, xromatografiyaning umumiy asoslariga ancha yaqin turadi. Ajralish mexanizmi quyidagicha hisoblanadi: turli xil kattaliklarga ega bo'lgan molekulalardan iborat bo'lgan namunani kolonkaga kiritganda kichik molekulalar elyuent oqimida nasadkaning g'ovaklariga muvozanat sodir bo'lguncha kiradi va almashinib o'z navbatida ajraladi. Aksincha, katta o'lchovli molekulalar uchun gelning bo'shliqlari "cheklangan" bo'lib, ular elyuent oqimida harakat qilib, kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi.

Eksklyuzion xromatografiyadagi nazariyalarning ko'pligiga qaramay, suyuqlik xromatografiyasining bu sohasida tekshirishlar davom etmokda. Eksklyuzion xromatografiyada ishlatiladigan harakatsiz fazalar muloyim, yarim qattiq va qattiq gellarga bo'linadi.

Adabiyotda eksklyuzion xromatografiyada ishlatiladigan harakatsiz fazalar tug'risidagi axborotlar keltirilgan. Ancha keng ishlatiladigan yumshoq gellar-sefadedklar (Shvetsiya) va molselektlar (Vengriya) hisoblanadi. Eriydigan dekstrinlarning epixlorgidrinlar bilan o'zaro ta'siri natijasida polisaxarid zanjirlaridagi ko'priklari tikilgan panjaralari struktura hosil qilgan sefadedklar olinadi. Sefadedklar kuchli gidrofil xususiyatlarga ega bo'lib, katta hajmli va samaradordir. Ular polyar organik erituvchilarning yuqori bosimiga chidaydi, buning uchun oksipropil guruhlar qo'shib liofil sefadedklar – LH-20 ishlab chiqariladi.

Ionsektiv chamberak strukturali ion saqlamagan kuchli gidrofil polisaxaridlar tuzilishiga ko'ra bir necha xil ionsektiv birikmalar tayyorlashda ishlatiladi, ular erituvchilarni o'zida saqlay olish xususiyatini namoyon qiladi. Muloyim gellarga biogellar (poliakrilamid geli, sefaroza, sagagel-agarozali gellar); biobels (va polistirolli gellar) kiradi. Yarim qattiq gellarga – stiragel, biobels, akvalan (polistirolli gellar), merkogel

(polivinilatsetatli gellar) kiradi. Qattiq gellarga: merkogel (g'ovakli silikagel), bioglas (g'ovakli shisha) kiradi.

Hozirgi zamon suyuqlik eksklyuzion xromatografiyasida asbob-uskuna sifatida, asosan, suyuqlik xromatografiyasida mavjud asboblari ishlatiladi. Detektorlar sifatida ishlatiladigan moddalarning refraktometrik, UB-yutilish va dielektrik o'tkazish xususiyatlaridan foydalaniladi. Kolonka sifatida metall yoki shishadan yasalgan diametri 7-12 mm dan katta bo'lgan bir necha metrli trubkalar ishlatiladi. Kolonkalarni to'ldirish gellar zarrachalarining strukturasiga bog'liq bo'lib, yumshoq gellar past bosim ostida suspensiyada usulda, yarim qattiq gellar odatdagi usulda solinadi.

Eksklyuzion xromatografiyadagi elyuentlarga: tetrogidrofuran, 1,2,4-trixlorbenzol, o-dixlorbenzol, toluol, uglerod tetraxlorid kiradi. Elyuentlar namunani o'zida eritishi, gellarni ho'llashi shart. Eksklyuzion xromatografiyada namuna jo'mraklar yordamida to'g'ridan to'g'ri kolonkaga kirgiziladi. Ko'pincha yuqori molekulyar massali namunalar 0,25-1% li eritma holida kiritiladi.

7.5, 7.6-rasmlarda suyuqlik eksklyuzion xromatografiyasining ishlatilishiga doir misollar keltirilgan.

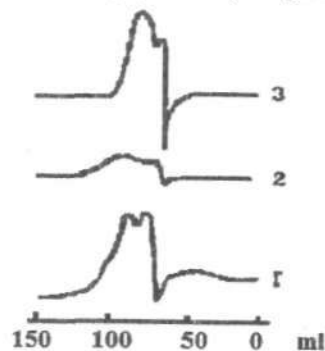
#### 5. Kolonkali suyuqlik – suyuqlik xromatografiyasi

Xromatografiyaning kolonkadagi ikki suyuqlik orasida sodir bo'ladigan variantiga suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX) deyiladi. Bunda ajralish mexanizmi moddalarning ikki suyuq faza orasida taqsimlanish koeffitsiyentiga asoslangan (VIII bobga qarang). Hozirgi zamon suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasini ayrim olimlar gaz-suyuqlik xromatografiyasining (GSX) bir turi deb hisoblaydilar. Haqiqatdan ham agar bu ikki xromatografiya usulini harakatsiz fazalari asosida bir-biriga solishtirsak, ular o'xshashdir. Masalan, gaz-suyuqlik va suyuqlik-suyuqlik xromatografiyalarida ishlatiladigan qattiq tashuvchilar – maydalangan g'ovak, inert moddalar bo'lib, ularning zarrachalari harakatsiz suyuq fazaning yupqa pardasi bilan qoplangan. Lekin harakatchan fazalarning agregat holatlari har xil: GSX sida gaz, SSX da suyuqliklar bo'lib, ular ajralish mexanizmlari bilangina bir-biridan farq qiladi. Kolonkada o'tkaziladigan suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi hozirgi zamon suyuqlik xromatografiyasining eng harakatchan turlaridan biri bo'lib, suyuq fazalarning ko'pligi tufayli turli polyar va polyarmas birikmalarni ajratishi mumkin. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasining bosh davrida ko'pincha harakatsiz fazalar sifatida polyar suyuqliklar va harakatchan fazalar sifatida kuchsiz polyar yoki polyar bo'lmagan suyuqliklar ishlatib kelingan. Hozirgi vaqtda suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasini ko'proq, "aylantiriladigan" fazali variantida amalga oshiriladi. Bunda harakatsiz

fazalar sifatida polyar bo'lmagai yoki kuchsiz polyar va harakatchan faza sifatida polyar birikmalar olinadi.

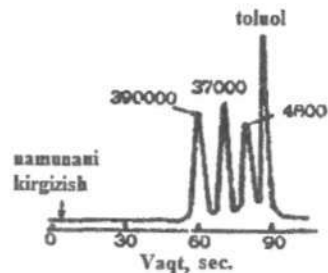
Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasida, asosan, ikki tipdagi: g'ovakli va yuza g'ovakli tashuvchilar ishlatiladi. Uning boshlang'ich davrida g'ovakli sorbentlar silikagel yoki diatomitda 0,5-10% harakatsiz fazaning yupqa qavatini hosil qilish bilan tayyorlanar edi. Hozirgi vaqtda SSX dagi selektiv sorbentlar tashuvchi yuzasiga harakatsiz fazaning monomolekulyar qavatini bog'lash orqali tayyorlanadi. Yuzasiga aniq qoplama joylashtirilgan faza saqlagan bunday sorbentlarga hajm g'ovakli sorbentlar deyiladi.

Yuza-g'ovakli va hajm-g'ovakli sorbentlar to'g'risidagi to'la ma'lumotlar A.A.Lurening kitobida keltirilgan. Hozirgi zamon suyuqlik xromatografiyasining boshqa variantlariga o'xshash SSX da ham erituvchilar (elyuentlar) roliga katta ahamiyat beriladi.



7.5-rasm. Turli neft ishlab chiqarish korxonalaridagi quvurlardan olingan neftlarning gel xromatogrammalari.

1. Shirvan, 2. Narimanov, 3. Salyansk. Shisha kolonka – 50 x 1,7sm; sefadeks – LH-20, elyuent – xloroformning oqim tezligi – 20 ml/s.; namuna – 70 mg; temperatura – 20±1°C; detektor-refraktometr – RAJ-452.



7.6-rasm. Mikrosferik g'ovak silikagel saqlagan kolonkada polistirollarning gel o'tkazuvchan xromatografiyasi

Erituvchilarning zarur xarakteristikalaridan biri ularning xromatografik faolligidir. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasida harakatsiz va harakatchan fazalar orasidagi polyarlik farqlari asosiy rol o'ynaydi. Hozirgi paytda erituvchilarning polyarligini aniqlashda 3 xil shkala:

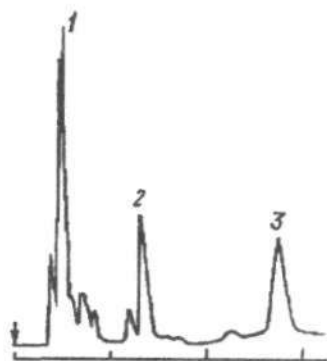
Gildebrandning eruvchanlik parametri, Snaydning polyarlik indeksi va Dimrot-Rayxardning empirik funksiyalaridan foydalaniladi. Ta'kidlash lozimki, Gildebrandning eruvchanlik parametri va Snaydning polyarlik indeksi ajratilayotgan moddalarning kimyoviy xususiyatlari asosida molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari hissasini hisoblashga imkon beradi. Masalan: Gildebrandning eruvchanlik parametri bug'lanish energiyasining qiymatidan ildiz kvadratni tashkil etuvchi dispersion, orientatsion va vodorod bog'lanishlar ta'sirini alohida o'lchay oladi. Snaydning polyarlik indeksi selektivlik parametrlarining yig'indisi bo'lib, erituvchilarning proton akseptorlik funksiyalarini va dipollik ta'sirini aks ettiradi.

Dimrot-Rayxardning empirik funksiyalari yuqori polyar bo'yoqlarni erituvchilar bilan ta'sirlashishi spektroskopik o'lchovlar asosida hisoblanadi. Hozirgi zamon SSX si, suyuqlik xromatografiyasining eng ko'p qo'llaniladigan variantlaridan biri hisoblanadi. 7.7, 7.8-raslarda suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi yordamida turli xil birikmalarni ajratishga oid misollar keltirilgan.

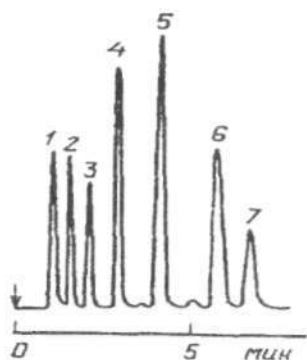
## 6. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasining asbob-uskunalari

Hozirgi zamon suyuqlik xromatografiyasining usullari bir qator asbob-uskunani o'z ichiga oladi. Ular qatoriga elyuentlar kiritiladigan sistemalar – suyuqlik nasoslari, kolonkalar, detektorlar va xromatografik ajratish natijalarini ifodalaydigan o'zi yozuvchi asboblardan kiradi. Umuman olganda, suyuqlik xromatografiyasi blok-sxemasining tuzilishi gaz xromatograflarini o'xshaydi.

Suyuqlik xromatografiyada harakatchan faza sifatida gaz o'rnida suyuqliklar ishlatiladi (gaz xromatografiyasining II bobiga qarang). Agar suyuqlik xromatografining blok-sxemasini chuqurroq ko'rib chiqsak, unda gaz xromatografiyasiga ko'ra bir nechta qismlar oshiqcha ekanligini ko'ramiz. Suyuqlik xromatografiyasining har bir konkret usulida, asboblarga maxsus qo'shimchalar kirgizish yo'li bilan yangi natijalar olish mumkin. Hozirgi vaqtda analitik va preparativ maqsadlar uchun birgina suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi sharoitida eksklyuzion va ionalmashinish jarayonlarini bajara oladigan universal suyuqlik xromatografini ishlab chiqish ancha qiyin. Adabiyotda suyuqlik xromatograflar o'lchamlarini ballarda aniqlashda ishlatiladigan asosiy talablar keltirilgan.



**7.7-rasm. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi usuli bilan moylarda eriydigan vitaminlarni ajratish xromatogrammasi.** Kolonka: 100 sm x 2,1mm; ODS-Permaphase harakatchan fazani suvdan metanolga o'zgarishi 5% min; kolonka temperaturasi – 70°C, bosim – 1200 psi; oqim tezligi – 2 ml/min; detektor – UF/254 nm.  
1-A vitaminni atsetati; 2-vitamin E; 3-vitamin D<sub>3</sub>.



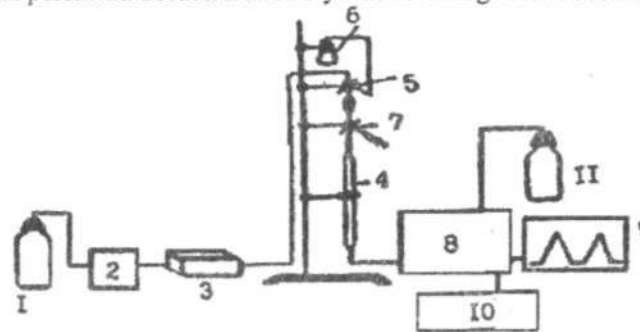
**7.8-rasm. Uglevodorodlarning aylantirilgan fazali xromatografiyasi.** Kolonka – 30 sm x 4,2mm; Si-100-S<sub>18</sub>, zarrachalar o'lchami – 10m; elyuent metanolning oqim tezligi – 1,1 ml/sek; bosim – 175 atm; detektor – UB. 1-fenol; 2-naftalin; 3-fenantren; 4-flyuoren; 5-piren; 6-1,3,5-trifenilbenzol; 7-xrizen.

Ko'pincha suyuqlik xromatografiyasi amaliyotida asboblarning umumiy sxemalar sifatida beriladi, ular 7.9, 7.10-rasmlarda ko'rsatilgan. Suyuqlik xromatografiyasining eng zarur qismlaridan biri – nasos sistemasi bo'lib, u elyuentni kolonkaga beradi. Kolonka orqali elyuentning harakat qilish tezligi undagi sorbent zarrachalarining katta yoki kichikligiga (3 dan to 80 mikron) bog'liq bo'lib, juda sekin o'tadi va shuning uchun 10-15 dan to 350-500 atmosferagacha bosim beriladi. Bundan tashqari, suyuqlik xromatografiyasi analitik maqsadlarda ishlatilganda ajratishni yaxshi amalga oshirish uchun elyuirlanish tezligi 1-3 ml/min va o'zgaruvchan aksiyonida 100 ml/min bo'lishi shart. Bu maqsadni amalga oshirish uchun suyuqlik xromatografiyasida elyuentni kolonkaga berish uchun, asosan, quyidagi nasos sistemalari: siqilgan gazlar va elyuentning to'yingan bug' bosimi, qayta kirgizish harakatidagi nasoslar, doimiy itaradigan porshenli nasoslar ishlatiladi. Suyuqlik xromatografiyasida elyuentni kolonkaga berish maqsadida ishlatiladigan nasoslarga bir qator umumiy talablar

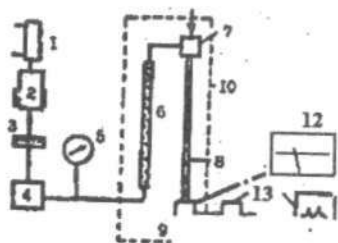
qo'yiladi. Bunda erituvchini berish sistemalari ikki xil bo'ladi: doimiy bosim va doimiy hajm sistemalari va har ikkala sistemada erituvchi idishdan gidravlik nasos yordamida beriladi. Bular orasidagi asosiy farq shundan iboratki, doimiy bosim sistemasidagi porshen tashqaridagi manbadan beriladigan gaz bosimi ta'sirida va doimiy hajm sistemasidagi porshen elektromotor ta'sirida ishlay boshlaydi. Suyuqlik xromatografiyasida elyuentni berish uchun ishlatilgan birinchi nasoslar sifatida polietilendan yasalgan idishning ichiga harakatchan suyuq faza solinib, u metalldan yasalgan idish ichiga joylashtiriladi.

Keyin ikki idish orasiga bosim berilib, polietilen idishi qisilar edi, bunda suyuqlik bosimining kattaligi ta'sirida bir tekisda oqib chiqar edi (7.11-rasm). Bunday nasoslar faqat 5-6 atmosfera bosimini bera olar edi. Shu bilan bir qatorda, elyuentning to'yingan bug'lari hisobiga hosil bo'luvchi arzon nasoslar ham ishlatiladi. Bunda elyuent issiqlikka chidamli metallardan yasalgan sifon idish ichiga solinib, qizdiriladi. Elyuentni qizdirishdan hosil bo'lgan bug'lar suyuqlikni siqib sifon orqali 25 atm. bosimgacha chiqara oladi. 7.12-rasmda elyuentning to'yingan bug'lari bosimi ta'sirida ishlaydigan nasosning sxemasi ko'rsatilgan.

Suyuqlik xromatograflarida ("Svet-300" model 304) siqilgan gaz nasoslari ishlatiladi. 13-rasmda shu nasosning sxemasi keltirilgan. Bu nasoslar quyidagi tartibda ishlatiladi: ikkinchi klapan orqali kirayotgan gaz to'rtinchi porshenni harakatga keltiradi va u beshinchi porshen bilan bog'langan bo'lib, 8-idishdan 6-klapan orqali o'ta boshlaydi. Porshen 4-klapandan 1-klapanga kelganda qayta ulanadi va gaz 1-klapan orqali o'tib, qaytadan porshenni bosadi. Bunda elyuent kolonkaga tusha boshlaydi.



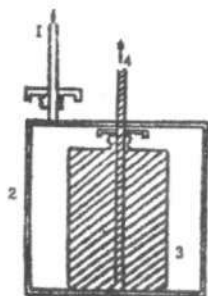
**7.9-rasm. Suyuqlik xromatografiyaning umumiy sxemasi**  
1-erituvchi; 2-nasos; 3-dempferli bosim o'lchagichi; 4-kolonka; 5-namunani o'tkazish yo'li; 6-namuna solinadigan idish; 7-namunani kirgizish o'rni; 8-detektor; 9-fraksiya kollektori; 10-ishlatilgan elyuent



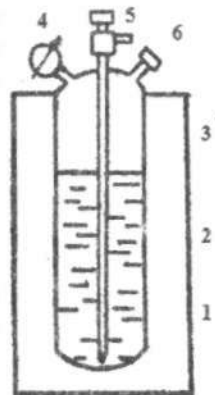
**7.10-rasm. Kolonka va detektori termostatlashtirilgan suyuqlik xromatografning sxemasi.**  
 1-sovutgich; 2-erituvchisi qizdiriladigan idish; 3-filtr; 4-nasos; 5-manometr; 6-oldingi kolonka; 7-namunani kirgizish o'rne; 8-ajratish kolonkasi; 9-detektor; 10-termostat; 11-elektron blok; 12-o'zi yozuvchi asbob; 13-fraksiya kollektori

Gaz silindriga nasos orqali berilgan 5 atm bosim silindrdan suyuqlik bilan chiqish tezligi qariyb 40 marta oshadi va u 200 atmosferani tashkil etadi. Bosimning bunday qayta o'zgarishi porshenlarning turli xil kattaligi tufayli paydo bo'lgan gidrokuchlanish hisobiga hosil bo'ladi.

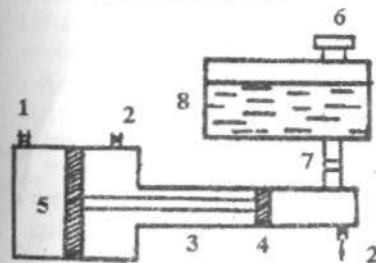
Suyuqlik xromatograflarida ko'pincha qayta kirgizish harakatidagi plunjerli, diafragmali va sifonli suyuqlik nasoslari ishlatilmoqda. Bu nasoslar quyidagi tartibda ishlaydi: suyuqlik itaruvchi qurilma ostida qayta kirgizish harakatidagi nasoslar yordamida kolonkaga beriladi. Misol sifatida Perkin-Elmer firmasining doimiy itariladigan porshenli nasoslarini keltirish mumkin. 7.14-rasmda nasos sxemasi ko'rsatilgan. Suyuqlik xromatograflaridagi elyuentni berish sistemalarini ko'rib chiqishda shuni ham ko'rsatish zarurki, xromatografning narxidagi 25-30% xarajat nasosga sarflanadi. Yuqorida ko'rib o'tilgan nasoslardan birortasi hozirgi zamon talablariga javob bera oladigan darajada universal emas. Siqilgan gaz va to'yingan bug' bosimi nasoslari 200 atmosfera bosimini bera olmaydi va erituvchi saqlaydigan idishlarining hajmi katta emas, qayta kirgizish harakatidagi nasoslarni hosil qilgan suyuqlik oqimlari tekis bo'lmay, ularni maxsus to'g'rilovchi asboblarda talab etiladi.



**7.11-rasm. Polietilen idishli nasos.**  
 1-qisilgan gazni berish; 2-metalldan yasalgan mustahkam g'ilof; 3-yumshoq plasmassadan qilingan idish; 4-kolonkaga beriladigan harakatchan faza; 5-erituvchi (elyuent).



**7.12-rasm. Elyuent to'yingan bug'larini ishlatishga asoslangan nasos.** 1-isituvchi; 2-elyuent; 3-yuqori bosim balloni; 4-manometr; 5-nozik boshqarish tovlagich; 6-to'ldirish o'rne.



**7.13-rasm. Siqilgan gazni ishlatishga asoslangan nasos sxemasi.** 1,2,6,7-klapanlar; 4,5-porshenlar; 8-elyuent saqlagan idish; 3-porshenni bog'laydigan mustahkam sterjen.

### 7. Namunani kirgizish qurilmasi

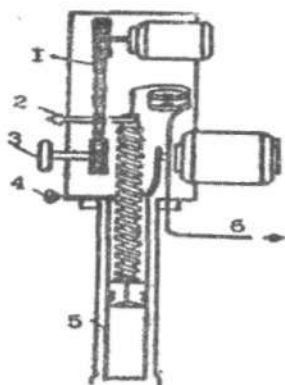
Tahlil qilinadigan moddalar aralashmasining namunasi kolonkaga namunani kirgizish qurilmasi orqali tushadi. Suyuqlik xromatografiyasida namunani kolonkaga kirgizish uchun, asosan, ikki xil qurilma kamerasi ishlatiladi. Birinchi holda tahlil qilinadigan namuna kamerasi shpris yordamida yumshoq rezina orqali kiritiladi. Bu usulning kamchiligi shundaki, namuna rezina orqali berilayotganda shprisning ninasi qayrilishi yoki sinishi hamda uning ichiga sorbent zarrachalari yoki rezinaning bo'lakchalari kirishi mumkin. Namunani shpris yordamida kirgizish usullari olimlarning ishlarida keltirilgan. Bunda namuna metalldan ishlangan yuqori bosimli kamerasi kiritiladi, natijada, namuna kirgizilishida kameradagi bosim avtomatik ravishda pasayadi. Shpris yordamida turli hajmdagi (1, 5, 10, 100 mkl va boshqalar) namunalarni xromatografga berish mumkin. Namunani kirgizishda igna uchini iloji boricha kolonkadagi sorbentga yaqin olib borish kerak, bunda namuna suyulib ketishi ham kuzatiladi. 7.15-rasmda namunani kamera orqali sorbent qavatiga kirgizish sxemasi keltirilgan. Shpris yordamida kolonkaga



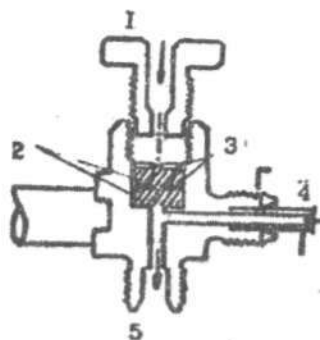
namunani kirgizish to 120 atm bosimgacha amalga oshirilishi mumkin. Agar bosim juda baland bo'lsa, unda shpris o'rni maxsus metallidan yasalgan kran dozatorlar ishlatiladi. 7.9-rasmda namunani kran yordamida kolonkaga (4 bosqichli) kirgizish sxemasi ko'rsatilgan.

### 8. Kolonkalar

Namunani kirgizish sistemasi xromatografik kolonkaning oldingi qismida joylashgan bo'lib, undagi sorbentlarda ajratish jarayoni sodir bo'ladi. Gaz xromatografiyasidagi kolonkalar samaradorligini aniqlash uchun keyingi yillarda xromatografik kolonkalarining modeli ishlab chiqilgan. Unda bo'sh trubkalar ichki devoriga harakatchan suyuq fazaning yupqa qavati shimdirilib, ajratiladigan moddalarning adsorbsiya va desorbsiya jarayonlari tezlashtirilgan. Shu model asosida kolonkalarining samaradorligi to'ldirilgan kolonkalarga nisbatan 4 marotaba oshirildi va nazariy qiymatlarga yaqinlashtirildi.



7.14-rasm. Doimiy itaruvchi porshenli nasosning sxemasi.  
1-avtomatik tez qaytaruvchi; 2-hajm o'lgachigi; 3-boshqarish dastagi; 4-tishli uzatuvchini ulash richagi; 5-silindrik idish; 6-elyuentni chiqarish.



7.15-rasm. Sorbent qavatiga to'g'ridan-to'g'ri namuna kirgizish kamerasining sxemasi.  
1-namunani kirgizish tirqishi; 2-yumshoq rezinali devor; 3-shpris ignasining o'tadigai o'rni; 4-erituvchi; 5-kolonka.

Bu tushunchalar asosida yaxshi samara beruvchi kapillyar xromatografik kolonkalar yaratildi. Chuqur tekshirishlar nazariy va amaliy samaradorlik tafovuti ancha  $10^3$  katta ekanligini tasdiqlagan. Suyuqlik xromatografiyasi amaliyotida kolonkalar, asosan, zanglamaydigan po'latdan yasaladi, lekin ayrim hollarda alyuminiy, mis, tantal, shisha kumush, teflon va boshqa materiallardan tayyorlanadi. Kolonkalarining korroziya va boshqa ta'sirlarga chidamliligini oshirish uchun ularning ichki yuzalari nodir metallar va polimerlar bilan qoplanadi. Ularning ichki devorini silliqlash maqsadida parmalash va elektrotekislash ishlatiladi. Suyuqlik xromatografiyasining boshlang'ich davrida, asosan, uzun va ingichka kolonkalar ishlatilgan bo'lsa, hozirgi vaqtga kelib tajriba asosida qisqa va keng kolonkalarni ishlatish samarali ekanligi isbotlandi. Shuning uchun qisqa – 10-25 sm uzunlikdagi va 6-10 mm diametrli kolonkalar amaliyotda keng qo'llanilmoqda. Nazariy tovoqlar sonini oshirish uchun ikki yoki bir necha qisqa kolonkadan foydalanish maqsadga muvofiq bo'lib, unda qisqa kolonkalarni mayda sorbent (5-30 mkm) bilan to'ldirish ancha osonlashadi. 7.16-rasmda zamonaviy kolonkaning sxemasi keltirilgan. Sorbent zarrachalari 20-30 mkm dan katta bo'lganda, kolonkalarni to'ldirish usuli quyidagicha: sorbent kolonkaga kichik porsiyalarda kiritilib, biror yumshoq narsa bilan sekin urib zichlashtiriladi, to'ldiriladi. Kolonka yaxshi to'ldirilganidan keyin uning ikki uchi shisha-paxta filtri bilan yopiladi.

Sorbentning zarrachalari 20-30 mkm dan kichik bo'lganda kolonkani to'ldirish suspenzion usul bilan olib boriladi: 1. zichlikning balanslangan usuli – suspenziya zichliklari baravar bo'lgan erituvchi va erigan moddalardan tayyorlanadi. Bunda suspenziya barqaror bo'ladi; 2. barqarorlangan suspenziya usuli – suspenziya ammiakning suvdagi eritmasida tayyorlanadi va eritmadagi zarrachalar zaryadlangan bo'lib, aks ta'sirlashish natijasida barqarorlashadi. Har ikkala usulda hosil qilingan suspenziya filtr orqali kolonkaga solinadi va yuqori bosim (150-250 atm) ostida suspenziyaning suyuq erituvchisi siqib chiqariladi. Tayyorlangan kolonka elyuent oqimida yuviladi.

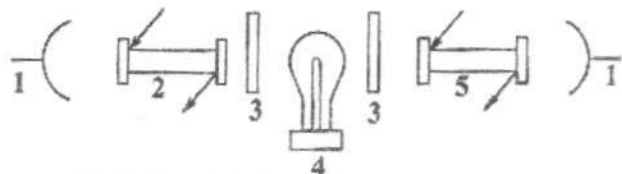
### 9. Detektorlar

Suyuqlik xromatografining zarur qismlaridan biri detektor hisoblanadi. Hozirgi vaqtda turli maqsadlar uchun bir qator detektorlar ishlab chiqarilmoqda. Lekin suyuqlik xromatografiyasida gaz xromatografiyasidagi katarometr va alanga-ionizatsion detektorlariga o'xshash universal detektorlar yo'q. Suyuqlik xromatografiyasida quyidagi detektorlar ma'lum: refraktometrik detektor, dielektrik o'tkazuvchanlikka asoslangan detektor, fluorescent, alanga ionizatsion, elektrokimyoviy,

kulonometrik, atom-absorbsion, lazerli, radiaktivlik, elektr o'tkazuvchi, polyarografik, reaksiya issiqligi, zichlik, infraqizil va boshqalar.



**7.16-rasm. Suyuqlik xromatografidagi kolonkaning sxemasi.**  
 1-birlashtiruvchi qalpoqcha; 2-o'tkazuvchi kapillyar naycha;  
 3-biriktiruvchi halqa; 4-konussimon bog'lovchi; 5-fritta (metall  
 sopoldan yasalgan prokladka); 6-birlashtiruvchi mufta;  
 7-zanglamaydigan po'latdan qilingan to'ldiruvchisi bo'lgan  
 kolonka; 8-birlashtiruvchi mufta.



**7.17-rasm. To'lqin uzunligi 254 nm bo'lgan UF detektorning prinsipial sxemasi.** 1-fotokiyuveta; 2-ishchi mikrokiyuveta; 3-filtr; 4-past bosimli simob lampasi; 5-solishtirish mikrokiyuvetasi.

Detektorlarning bunday ko'pligi universal detektorning yo'qligi bilan izohlanadi va bu detektorlarning har biri ayrim moddalarni selektiv aniqlashga asoslangan. Ko'rsatilgan detektorlarning ayrimlari ko'p ishlatiladi. Masalan, spektrning ko'rinadigan yoki UB-sohasida yutilishiga asoslangan detektorlarning ikki turi, barqaror to'lqin uzunligi: 254, 290, 310 nm (boshqa barqaror to'lqin uzunliklari ham bo'lishi mumkin) va o'zgaruvchan to'lqin uzunligi 190 dan to 600 nm gacha sezgirlik darajasi yuqori bo'lgan detektorlardan oxirgi ishlarda ko'proq foydalanilmoqda. 7.17-rasmda "Dyupon instrument" firmasi chiqaradigan barqaror to'lqin uzunligi 2% nm bo'lgan UB-detektorning sxemasi ko'rsatilgan. Bu detektorda UB-nur tarqatuvchi manba sifatida past bosimli simob lampasi ishlatiladi. Detektorning yuviladigan har ikkala kyuvetasidan toza elyuent o'tganda UB-nuri bir xil yutiladi (yoki yutilmaydi) va fotoelementda simob lampasidan bir xil yorug'lik oqimi tushadi va potensiometr nol chizig'ini chizadi. Aksincha, tahlil jarayonida tekshiruvchi yacheykadan o'tayotgan elyuent tarkibida tahlil qilinadigan modda bo'lganligi sababli UB yutilish sababli fotoelementda farq paydo bo'ladi va potensiometr xromatografik yutilishni qayd etadi va yozadi. To'lqin uzunligi barqarorlashgan UB detektor nurlari ayrim maksimumga ega bo'lmagan bir qator moddalarni aniqlashda ishlatilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining keng qatorida

amaliy jihatdan har bir modda UB yutilishiga muvofiq xarakterli cho'qqiga egadir. UB-detektorning sezgirliги hisobiga boshqa yutilish chegarasida bo'lgan birikmalarni ham aniqlash imkonini beradi.

Keyingi yillarda to'lqin uzunligi o'zgaradigan detektorlar juda keng ishlatilmoqda. Bu detektorlar ancha universal bo'lib, spektrlarning keng diapazonlariga ega bo'lgan moddalarni aniqlashga imkon beradi. 7.16-rasmda ikki xil to'lqin uzunligiga (254, 306 nm) ega bo'lgan UB-fotometrik detektorning sxemasi keltirilgan. Bunday detektor Dzerjinsk OKBA filiali chiqaradigan "Svet-300" 304 model suyuqlik xromatografiga qo'yilgan.

UB-detektorlarning asosiy kamchiligi shundaki, ular yordamida yutilish intervali keng UB sohasida bo'lgan moddalarni aniqlab bo'lmaydi. Bu detektirlash sistemalari o'zlarining boshqa xususiyatlari jihatidan aralashmalarni xromatografik ajratishning qator masalalarini yechishda yordam beradi.

Refraktometrik detektor suyuqlik xromatografiyasida ishlatilishi jihatidan ikkinchi o'rinda turadi. Organik moddalarning asosiy xususiyatlaridan biri sindirish ko'rsatkichi hisoblanadi. Refraktometrik detektor differensial asbob bo'lib, erituvchini kontrol oqimi bilan ajratilgan modda saqlagan erituvchi oqimi orasidagi sindirish ko'rsatkichining farqini o'lchaydi. Detektorning signali tahlil qilinadigan moddalarning sindirish ko'rsatkichlari va konsentratsiyalarining algebraviy yig'indisi funksiyasi hisoblanadi.

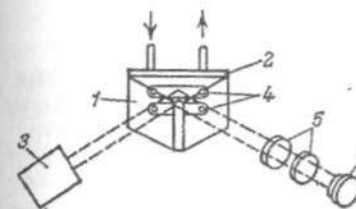
Suyuqlik xromatografiyasida ikki xil: Frenel va chetlanish refraktometrik detektorlari ishlatiladi. Birinchi asbobda yorug'likning aksini ikki modda (shisha va suyuqlik) chegarasida qaytarish qonuni (Frenel qonuni) yotadi. Bu detektorda maksimal sezgirlik shisha va suyuqlikning ajralish chegarasidagi burchak, kritik burchakdan ozroq past bo'lganda olinadi. Bunda suyuqlikning bir xil oqimi bilan yuviladigan ikki kyuvetaga ham bir lampadan bir xil yorug'lik tushadi va kyuvetadagi moddalarning tarkibiga qarab hosil bo'lgan signal kuchayib, fotodetektorga tushadi va xromatografiya holda yoziladi. 7.19-rasmda Frenel refraktometrining sxemasi ko'rsatilgan.

Chetlanish bo'yicha detektorning ishlash prinsipi boshqacharoq bo'lib, refraktometrning ikki yacheykasida turli xil sindirish ko'rsatkichiga ega bo'lgan suyuqliklar orqali o'tayotgan yorug'lik nuri, ularning farqiga muvofiq sinadi. Bu singan nur fotodetektor orqali potensiometrda yoziladi. 7.20-rasmda sinish detektorining sxemasi keltirilgan.

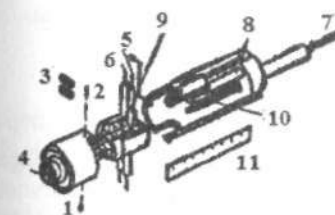
Refraktometrik detektorlar bir qator kamchiliklarga ega bo'lib, ulardan eng asosiysi shundaki, sindirish ko'rsatkichi temperaturaga juda

sezgir va tez o'zgaradi. Shuning uchun ish temperaturasi juda aniq – 0,001°C gacha saqlanishi zarur, chunki u yuqori temperaturada erituvchi oqimining tezligiga ham bog'liq. Yuqorida ko'rsatilganlar refraktometrik detektorlarning ishlatilish samaradorligining kamayishi va asbob-uskunalar narxining oshirilishiga olib keladi. Suyuqlik xromatografiyasi amaliyotida yuqorida ko'rib o'tilgan UB va refraktometrik detektorlar ko'proq ishlatiladi, ular boshqa detektorlarga nisbatan ancha universal, sezgir va namunani parchalanmasligiga olib keladi. Suyuqlik xromatografiyasida adsorbsiya issiqligiga asoslangan detektor ham ishlatiladi. Detektorning sezishi adsorbsiya jarayonida ajralib chiqqan issiqlikni termistor yordamida sezishga asoslangan. Bunday detektorlarning ishi aniq termostatlashga bog'liq bo'lib,  $10^{-4}$  aniqlikda adsorbsiya temperaturasini o'lchash imkonini beradi. Oxirgi yillarda kulonometrik detektor keng ishlatilmoqda, chunki u ancha universal va eritmalarini tekshirishda qulaydir. Adabiyotda suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladigan kulonometrik detektorning sxemasi keltirilgan. Kulonometrik detektorda ikkita elektrod bo'lib, nay ichidagi platina prujinasi, tekshiruvchi elektrod va kalomelli standart hisoblanadi. Tahlil jarayonida ikki elektrod orasidagi elektr yurituvchi kuch solishtiriladi.

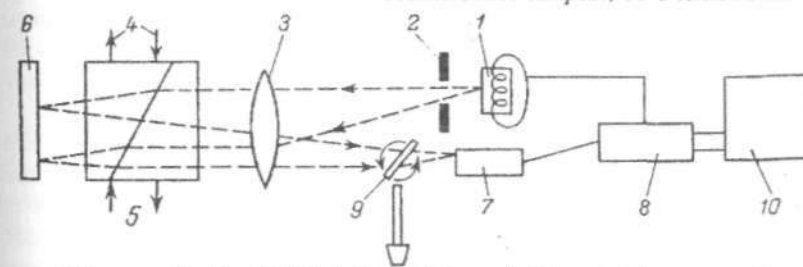
Suyuqlik xromatograflarida ishlatiladigan bir qator transport ionizatsion detektorlar ma'lum bo'lib, ularning nomi eiyuatni detektorga qanday tarzda berishdan kelib chiqqan. Bunday detektorlarning ishlash prinsiplari quyidagicha: kolonkadagi eiyuat harakatchan sim yoki lentaga cho'ktiriladi va kameraga o'tib erituvchisi quritiladi. Keyin analiz qilinadigan modda oksidlash yo'ki piroliz kamerasida parchalanib, alanga ionizatsion detektorga tushadi. Transport ionizatsion detektorlar o'z tuzilishi bilan gaz xromatografiyasidagi alanga-ionizatsion detektorlarga o'xshaydi. Bu detektorlarning asosiy kamchiligi ulardagi signalda shovqinning kattaligidir. Hozirgi vaqtda bunday detektordagi shovqinni pasaytirish bo'yicha katta ishlar olib borilmoqda. Yuqorida ko'rsatilgan detektorlar ishlatishda yetarlicha universal bo'lishga qaramay, ayrim organik moddalarni analitik va preparativ aniqlashda selektiv detektor sifatida dielektrik o'tkazuvchanlik bo'yicha turli sinfdagi uglevodorodlarni va ayrim geterotsiklik birikmalarni aniqlashda katta sezgirlikka ega.



7.18-Rasm. Frenel refraktometrining sxemasi. 1-prizma; 2-ko'zguli po'lat plastina; 3-proektor; 4-kyuvetalar; 5-fokuslovchi linzalar; 6-qa'sha fotoqarshilik

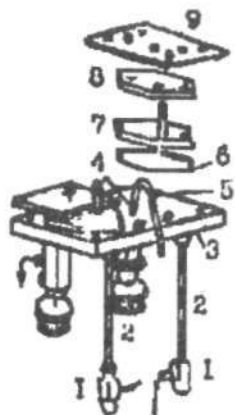


7.19-rasm. Ikki turli uzunlikdagi to'lqinlarning yutilishini yoza oladigan UB-fotometrik detektor sxemasi. 1-254nm to'lqin uzunlikka ega bo'lgan detektor; 2-306nm to'lqin uzunlikka ega bo'lgan detektor; 3-teshikchali qurilma; 4-chiqish bog'lagichi; 5-o'lchanadagan oqimning chiqish tirgishi; 6-solishtiriladigan oqimning chiqishi; 7-filtr va to'lqin uzunligini almashtiruvchi qurilma; 8-fosforli sterjen; 9-lampalarni energiya bilan ta'minlash; 10-past bosimli simob lampasi; 11-o'lchash shkalasi.



7.20-rasm. Chetlanish (sinish) bo'yicha refraktometrining sxemasi. 1-lampa; 2-mask; 3-linza; 4-ishchi kyuveta; 5-solishtirma kyuveta; 6-ko'zgu; 7-fotoqarshilik; 8-kuchaytirgich; 9-nolni optik to'g'rilagich; 10-o'zi yozuvchi asbob

7.21-rasmda dielektrik o'tkazuvchanlik detektorining sxemasi keltirilgan. Bu detektor refraktometrik detektorga nisbatan ancha qulay bo'lib, xromatografik piklar nol chizig'ining bir tomonida yoziladi va termostatlashni talab etmaydi.



7.21-rasm. Dielekt o'tkazuvchanlik bo'yicha detektorning sxemasi. 1-namunani kirgizish joyi; 2-kolonka; 3-yer(zazemleniye); 4-"yer"ga va "potensial plastinka"larga doir kontaktlar (o'lchagichlar); 5-tok o'tkazuvchi shina; 6-ftoroplastdan qilingan bog'lagich; 7-potensial plastinka; 8-ftoroplastli plastinka; 9-qisadigan plastinka.

Suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladigan detektorlardan tashqari ulardan bir necha xillarini: differensial refraktometr, UB spektrometr, alanga-ionizatsion detektorlarning birgalikda ishlatilishi juda murakkab tabiiy birikma aralashmalarini ajratish masalalarini hal qilish imkonini beradi.

### VIII bob. Taqsimlanish xromatografiyasi

Taqsimlanish yoki suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX) tekshiriladigan aralashma komponentlarining ikki o'zaro aralashmaydigan suyuq fazalar orasida taqsimlanishiga asoslangan bo'lib, bunda fazalardan biri kolonkadagi qattiq tashuvchi yuzasida harakatsiz yupqa qavat sifatida yotadi, boshqasi esa ajratiladigan moddalar bilan birga kolonka orqali harakat qiladi. Buning natijisida ajratiladigan moddalar ikki suyuq faza orasida eritma sifatida tarqalgan bo'lib, bu tarqalish miqdoriy jihatdan ikki faza orasidagi taqsimlanish koeffitsiyenti bilan xarakterlanadi:

$$K_p = \frac{C_I}{N_I} \quad \text{bunda: } K_R - \text{taqsimlanish koeffitsiyenti; } C_N \text{ va } C_{II} \text{ - harakatsiz va harakatchan fazalardagi aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi, g-mol/l.}$$

Nernst qonuniga asosan taqsimlanish koeffitsiyenti aniqlanadigan modda va berilgan sistema uchun doimiy kattalik bo'lib, moddalar konsentratsiyalariga bog'liq bo'lmaydi.

Martin va Sing 1941 yilda atsetillangan aminokislotalarning aralashmasini ikki suyuq faza orasida ajratish jarayonida taqsimlanish xromatografiyasining kolonkali turini birinchi bo'lib ochdilar va unga **taqsimlanish xromatografiyasi** deb nom berdilar. Keyin 1944 yilda Martin o'z xodimlari bilan bu maqsad uchun filtr qog'ozini ishlatib, bu usulning yangi varianti – **qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasini** taklif etdi. Hozirgi vaqtda taqsimlanish xromatografiyasining juda ko'p variantlari va ko'rinishlari mavjud.

Kolonkali suyuqlik-suyuqlik tavsimplanish xromatografiyasi o'zining eksperimental jihozlanishi bilan kolonkali suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasiga (VII bobga qarang) o'xshaydi. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasida moddalarning ajralishi, asosan, qattiq adsorbentlarda adsorbsiyalanish va desorbsiyalanish hisobiga borgan taqdirda, kolonkali taqsimlanish xromatografiyasida esa, ajralish, asosan, moddalarning ikki suyuq faza orasida taqsimlanish koeffitsiyentining farqiga bog'liq bo'lganligi sababli, u ekstraksiyaga (asosan, qarama-qarshi oquvchi ekstraksiyaga) juda yaqin.

Taqsimlanish xromatografiyasi organik va noorganik moddalarni, biologik obyektlarini ajratish va tahlil qilishda ion almashinish xromatografiyasiga (IX bobga qarang) qaraganda ancha katta ustunlikka (saylash xususiyatiga ega bo'lgan erituvchilarni tanlashning kengligi, eksperimental uskunasi oddiyliigi va boshqalar) egadir. Shuning uchun taqsimlanish xromatografiyasi boshqa ajratish va xromatografiyalash usullari bilan bigalikda xilma-xil murakkab analitik vazifalarni bajara oladi.



Kolonkali taqsimlanish xromatografiyasida harakatsiz suyuq fazaning qattiq tashuvchisi sifatida katta yuzaga ega bo'lgan quyidagi talablarga: suyuq fazada erimaydigan; harakatsiz fazani yaxshi tuta oladigan; harakatsiz fazani o'tkaza oladigan; ajratiladigan aralashma komponentlariga kimyoviy ta'sir ko'rsatmaydigan holatlarga javob beradigan turli xil inert moddalar ishlatilishi mumkin.

Qog'oz taqsimlanish xromatografiyasida harakatsiz suyuq fazaning qattiq tashuvchisi sifatida o'z g'ovaklari teshikchalarida harakatchan faza sifatida ishlatiladigan suyuqlikning ancha miqdorini saqlaydigan maxsus qog'oz ishlatiladi. Xromatografik jarayon vaqtida harakatsiz suyuq faza qattiq tashuvchi yuzasida u bilan ta'sirlashmaydigan yupqa qavat sifatida yotadi, ko'pincha suv va ayrim vaqt boshqa erituvchilar ishlatiladi. Agar qattiq tashuvchi sifatida gidrofil modda ishlatilsa, unda harakatsiz suyuq faza rolida suv, harakatchan faza rolida organik erituvchilar ishlatiladi. Masalan: polyar moddalar (aminokislotalar, piridin hosilalari va boshqalar) ajralishi kerak bo'lsa, unda qattiq tashuvchi sifatida: polyar moddalarni (suvni) yaxshi saqlay oladigan qog'oz, sellyuloza, silikagel ishlatiladi. Bunda harakatchan faza sifatida polyar bo'lmagan moddalar (uglevodorodlar) ishlatiladi.

Agar qattiq tashuvchi sifatida gidrofob modda ishlatilsa, unda harakatsiz suyuq faza sifatida polyar bo'lmagan moddalar (moylar, kerosin, benzol, parafin) ishlatiladi. Bunda harakatchan faza sifatida polyar organik moddalar va suv ishlatiladi. Masalan, yuqori moy kislotalarini ajratish uchun qattiq tashuvchi sifatida rezina kukuni, harakatsiz faza sifatida benzol, harakatchan faza sifatida metil spirti bilan suv ishlatiladi. Yuqori moy kislotalarining harakatsiz va harakatchan fazalar orasida taqsimlanishi turlicha bo'lganligi sababli, ular xromatogrammada turlicha tezlik bilan harakatlanadi va natijada, ajralish jarayoni amalga oshadi. Bu jarayonda fazalar orasidagi taqsimlanish koeffitsiyenti eng kichik bo'lgan komponent xromatogramma bo'ylab tez harakat qiladi va birinchi bo'lib kolonkadan chiqadi. Shuni ta'kidlash kerakki, yuqorida ko'rsatilgan suyuqlik-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasini ikki variantda: kolonkada va qog'ozda (yoki yupqa qavatda) amalga oshirish mumkin.

### *1. Kolonkadagi taqsimlanish xromatografiyasi*

Kolonkadagi taqsimlanish xromatografiyasining nazariy asoslarini Martin va Sinj ishlab chiqdilar va bu nazariya Fuks ishlarida ancha rivojlanib, yuzaga yoki qog'ozga tatbiq qilindi. Kolonkadagi ikki suyuqlik orasida taqsimlanish xromatografiyasi kolonkadagi adsorbsion xromatografiyaga o'xshaydi (VII bobga qarang), chunki taqsimlanish bilan bir qatorda, molekullararo Van-der-Vaals kuchlari ta'sirida

xromatografiyalanuvchi moddalarning erituvchilarda assotsiatsiya va dissotsiatsiyalanishi qattiq tashuvchining adsorbsion xususiyatlari natijasida taqsimlanish izotermsi chizig'i egrilanadi va xromatogrammadagi ajralayotgan komponentlarda "dumlar" hosil bo'lib, ajralishni yomonlashtiradi. Taqsimlanish xromatografiyasida eng asosiy omil moddalarning fazalar orasida taqsimlanish koeffitsiyenti hisoblanadi. Taqsimlanish koeffitsiyentiga turli omillar: ajratiladigan moddalar, erituvchilar, qattiq tashuvchining tabiati, temperatura va eksperimentni o'tkazish usuli hamda texnikasi ta'sir etadi. Taqsimlanish xromatografiyasi jarayonida sodir bo'ladigan sorbsiya va ion almashinish hodisalari nazariy jihatdan hisobga olinmasa ham bo'ladi. Taqsimlanish xromatografiyasining kolonkadagi turini o'tkazish uchun kolonkaga qattiq tashuvchi solinib, uning ustiga harakatsiz suyuq faza yuboriladi. Keyin kolonkaning yuqoridagi qismiga ajratiladigan aralashmaning namunasi berilib, u harakatchan suyuq fazaning oqimi bilan yuviladi. Bunda namunadagi komponentlar ikki o'zaro aralashmaydigan suyuq fazalar orasida taqsimlanib, kolonka bo'ylab turli tezlik bilan harakatlanadi va asta-sekin xromatogrammada komponentlarning ajralgan zonalari hosil bo'ladi. Xromatografik jarayon natijasida ajralgan moddalarning sifat va miqdor analizi kolonkali suyuqlik-adsorbsion xromatografiyada ko'rsatilgan usullar yordamida olib boriladi. Xromatografik ajratish jarayonida kolonkaga berilgan namuna tarkibidagi har bir komponent fizik-kimyoviy kuchlar ta'siri ostida turli tezlik bilan kolonka qavati bo'ylab siljiydi. Buning natijasida hosil bo'lgan xromatogrammada aralashma tarkibidagi moddalarning alohida zonalari bir-biriga bog'liq bo'lmasdan, alohida harakat qiladi. Tahlil uchun optimal sharoitlar tanlanib, aralashma tarkibidagi xar bir moddani ajratib olish mumkin.

Ajratiladigan moddalar zonalari harakatlarining farqi taqsimlanish xromatografiyasidagi ajralishning sharti hisoblanadi. Shuni ko'rsatish kerakki, kolonkali suyuqlik-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi amaliyotda kam ishlatiladi. Ammo taqsimlanish xromatografiyasining variantlari, masalan, qog'oz va yupqa qavatli taqsimlanish xromatografiyalari keng tarqalgan bo'lib, analitik kimyoda xilma-xil masalalarni yechishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Bunda – qattiq tashuvchi sifatida keng yuzaga ega bo'lgan qog'oz yoki yupqa qavat ishlatilgani sababli "yuza" xromatografiyasi deb ham aytiladi. Xromatografiya ushbu variantining nazariy va amaliy asoslarini ko'rib o'tamiz.

### *2. Qog'ozdagi taqsimlanish xromatografiyasi*

1944 yilda Martin va boshqalar ishlab chiqqan qog'ozdagi taqsimlanish xromatografiyasi organik va noorganik moddalarni analiz qilishning

rivojlangan va qulay mikroussullaridan biri bo'lib, juda keng qo'llanmoqda. Uning ustunligi shundaki, bajarilish texnikasi juda oddiy, o'ta sezgir (0,5 mkg.dan oz moddani seza oladi) va bir vaqtda juda ko'p alementlarni, aminokislotalar, alkaloidlarni, peptidlarni, qandlarni va boshqa moddalarning murakkab aralashmalarini aniqlashga imkon beradi. Hozirgi vaqtda qog'oz xromatografiyasining quyidagi turlari: yuqoriga, pastga, bir tomonga va ikki tomonga yo'naladigan, elektroforez va aylantirilgan faza usullari rivojlangan. Qog'oz xromatografiyasining yuqoridagi turlarining har biri o'z ustunliklariga ega bo'lib, eksperimentator tomonidan ular maxsus maqsadlar uchun ishlatilishi mumkin.

Qog'oz xromatografiyasida harakatsiz va harakatchan fazalarni qattiq tashuvchisi sifatida maxsus № 1,2,3,4-qog'ozlar ishlatiladi. Xromatografik qog'ozning nomeri oshib borishi bilan qog'oz strukturasi zichligi ham oshib boradi. Xromatografik qog'oz zichligining oshib borishi bilan uning yuzasida erituvchining harakati pasayib, analiz vaqti oshib boradi. Shuning uchun № 1,2 qog'ozlar "tez", № 3,4 va boshqalar esa "sekin" deb aytiladi. Xromatografik qog'oz kimyoviy toza bir jinsli, neytral bo'lishi kerak. Xromatografik ajratishni o'tkazish uchun ayrim hollarda qog'oz kimyoviy yo'l bilan ishlab tozalanadi. Masalan, sotiladigan xromatografik qog'ozni trilon-B, 8-oksixinolin, aminosirka kislotasi va boshqa reaktivlarning eritmalari bilan ishlaganda qog'ozdagi ionlarning komplekslari hosil bo'lib, ular yuvilganda ketadi /18-19/. Odatdagi xromatografik qog'ozning g'ovaklarida ~20-22% suv nomi bo'lib, analizni o'tkazish jarayonida harakatsiz fazaning rolini bajaradi. Xromatografik qog'ozni tayyorlash va analizni o'tkazish usuli qo'yidagilardan iborat:

Toza xromatografik qog'oz ma'lum o'lchovlarda (xromatografik kameraning kattaligi va maqsadga muvofiq) kesiladi va uning bir chetiga (3-5 sm start nuqtasiga) mikropipetka (8.1-rasm) yordamida namunaning (0,01-0,1 mg) eritmasi qo'yiladi. Namuna qurigandan keyin qog'ozning xromatografik kameradagi (8.2-rasm) erituvchiga namuna saqlagan uchini 1-2 sm botirib, vertikal joylashtiriladi. Kameraning havosi erituvchi bug'i bilan to'yinishini ta'minlash uchun, mahkam yopiladi. Agar erituvchi saqlagan idishcha (vannochka) kameraning pastki qismida joylashgan bo'lib, harakatchan faza qog'oz orqali pastdan yuqoriga qarab ajratiladigan moddalarni siljitib harakat qilsa, bunday xromatografiya *yuqoriga yo'naladigan* deb ataladi. Aksincha, agar erituvchi maxsus idishchaga solinib, kameraning yuqori qismida joylashtirilgan bo'lib, ajralish yuqoridan pastga qarab borsa, bunday xromatografiya *pastga yo'naladigan* xromatografiya deb ataladi. Xromatografik kamerada

ajratiladigan moddalar harakatsiz va harakatchan fazalar oralarida taqsimlanish koeffitsiyentlari  $K_R$ -ga muvofiq qayta taqsimlanadi va qog'oz bo'ylab turli xil tezlik bilan siljish natijasida bir-biridan ajraladi. Qog'oz xromatografiyasida taqsimlanish koeffitsiyenti  $K_r$  o'rnida zonaning siljishi  $R_f$  ishlatiladi.

8.3-rasmda xromatogrammada ajratilgan komponentlar  $R_f$  qiymatlarining hisoblash sxemasi ko'rsatilgan bo'lib, u x moddasi dog'i maydonining siljishi erituvchining oldingi oqimining siljishi masofalari nisbatlariga barobardir:

$$R_f = \frac{X}{X_f}$$

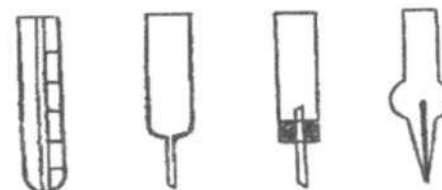
Bunda:  $R_f$  va  $K_r$  koeffitsiyentlari o'zaro bog'liq bo'lganliklarini hisobga olib, quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$K_P = \frac{S_n}{S_f} \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right)$$

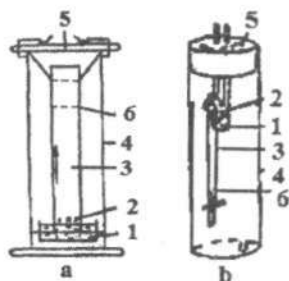
Eksperiment sharoitlari o'zgarmas bo'lganda  $R_f$  qiymatlari har bir modda uchun doimiy son bo'lib, u, asosan, xromatografik zonalarini identifikatsiya qilishda ishlatiladi. Adabiyotlarda turli xil erituvchilardagi ayrim aminokislotalar, kation va anionlarning  $R_f$  qiymatlari keltirilgan.

### 3. Ikki yo'nalishdagi taqsimlanish xromatografiyasi

Tarikbida yaqin xususiyatlarga ega bo'lgan va  $R_f$  qiymatlari shu sharoitda bir xil bo'lgan ko'p komponentli aralashmalarni ajratish uchun bitta erituvchi sistemasi va ajratish sharoitlarini tanlash ancha qiyin. Bunday sharoitda taqsimlanish koeffitsiyentlari turli xil bo'lgan ikki erituvchi sistemasi yordamida ketma-ket ajratish, ya'ni ikki yo'nalishdagi taqsimlanish xromatografiyasini qo'llash maqsadga muvofiq. Bunday maqsad uchun kvadrat o'lchamli 20x20, 30x30 yoki 40x40 sm qog'oz ishlatiladi.

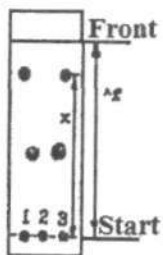


8.1-rasm. Taqsimlanish xromatografiyasida ishlatiladigan mikropipetkalar

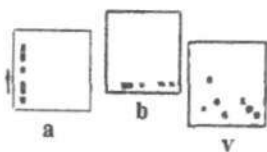


8.2-rasm. Qog'ozdagi taqsimlanish xromatogrammalarini hosil qilish kameralari.

a-yuqoriga yo'naladigan xromatogramma-larni olish kamerasi; b-pastga yo'naladigan xromatogrammalarni olish kamerasi; 1-erituvchilar idishi; 2-namunaning o'rni (start); 3-xromatografik qog'oz; 4-xromatografik kamera; 5-kameraning qopqog'i; 6-erituvchining oldingi oqimi (fronti).

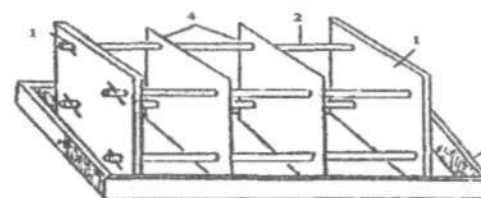


8.3-rasm. Qog'ozdagi xromatogrammalarda ajratilgan komponentlarning qiymatlarini aniqlash sxemasi. 1 va 2 - individual moddalar ("guvohlar"); 3 - ajratiladigan 1 va 2-moddalarning aralashmasi; X - ajratilgan moddaning dog'ini markazidan to boshlang'ich o'rnigacha (startgacha) bo'lgan masofasi;  $X_f$  - erituvchini oldingi oqimining (frontidan) to boshlang'ich o'rnigacha (startgacha) bo'lgan masofasi.



8.4-rasm. Ikki yo'nalishdagi qog'oz xromatogrammasini olish kamerasi. a-birinchi erituvchida olti komponentdan iborat namunani ajratish xromatogrammasi (to'la ajralmagan namunadagi 6-ta komponent 3 dog'ta bo'lingan), b-olingan xromatogramma  $90^{\circ}\text{C}$  ga aylantirilgan, v-ikkinchi erituvchida xamma komponentlarni to'la ajratish xromatogrammasi (strelkalar bilai erituvchilar oqimining yo'nalishi ko'rsatilgan).

Ajratiladigan namuna to'rtburchak qog'ozni pastki chap burchagida 3-5 sm masofada joylashtiriladi (8.4a-rasm). Yuqoriga yo'nalish usulining hamma sharoitlarini saqlagan holda, xromatografik ajratish jarayoni kamerada olib boriladi. Harakatchan fazaning oldingi oqimi (fronti) qog'ozning yuqori chegarasiga yetganda ajratish jarayoni to'xtatiladi, xromatogramma olinib quritiladi va soat strelkasining yo'nalishiga qarshi  $90^{\circ}$  ga aylantirilib, boshqa erituvchi sistemasida ikkinchi marta xromatografiyalanadi (8.4b-rasm).



8.5-rasm. Ikki yo'nalishdagi xromatogrammaning bir nechtasini olish kamerasi (qopqog'i ko'rsatilmagan).

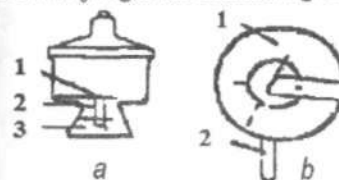
1-tayanch shisha plastinkalar; 2-tayanch plastinkalarga o'tkaziladigan shisha tayoqchalar; 3-erituvchilar solinadigan idish; 4-xromatogrammalar.

Harakatchan fazaning oldingi oqimi qog'ozning yuqori chegarasiga yetganda xromatogramma olinib quritiladi va moddalarning zonalari hosil qilinadi (8.4v-rasm). Bu usul yordamida maxsus kameralarda (8.5-rasm) birdaniga bir nechta xromatografik ajratishni o'tkazish mumkin.

#### 4. Aylanma (radial) taqsimlanish xromatografiyasi

Aylanma taqsimlanish xromatografiyasini olish jarayonida qog'ozdagi xromatogrammada ajralgan moddalarning halqasimon rangli zonalari hosil bo'ladi. Buning uchun xromatografik qog'oz kameraning o'lchoviga muvofiq halqa sifatida (8.6b-rasm) kesilib, o'rtasiga namuna qo'yiladi va namunani erituvchi oqimi bilan yuvish uchun xromatografik qog'ozning bir chetidan o'rtasigacha 2 mm kenglikka ega bo'lgan ingichka "piltacha" kesiladi va uning uchi erituvchi saqlagan idishning ustiga joylashtiriladi.

Odatda, xromatografik jarayon oddiy eksikatorlarda (8.6a,b-rasm) olib boriladi. Xromatografik qog'oz eksikatorning keng qismida joylashtirilib, uning tubidagi ingichka qismiga erituvchi solinadi. Xromatografik jarayon yakunida harakatchan fazaning oqimi qog'oz halqasining chetigacha borishi lozim. Shundan keyin qog'oz olinib quritiladi va undagi moddalarning zonalari reaktivlar ta'sirida yuzaga chiqariladi (proyavka). Bunda ajralgan moddalarning chiroyli rangdagi halqalari hosil bo'ladi.



8.6-rasm. Aylanma (radial) taqsimlanish qog'oz xromatogrammasini olish sxemasi: a-aylanma

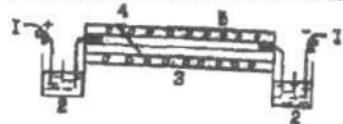
xromatogrammani olish kamerasi (eksikator); b-aylanma xromatogrammani olish uchun kesilgan qog'oz shakli; 1-xromatografik qog'oz; 2-qog'ozdan kesilgan piltacha; 3-erituvchi.

### 5. Elektroforetik taqsimlanish xromatografiyasi

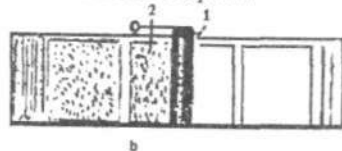
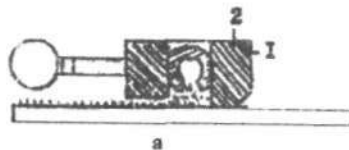
Yuqori molekulyar organik moddalarning ko'p komponentli aralashmalarini ajratishda oddiy qog'oz xromatografiyasi elektroforez bilan birgalikda olib borilishi yaxshi natija beradi. Bunda moddalarning ajratilishi bir tomondan ikki suyuq faza orasida komponentlarning taqsimlanishi farqiga bog'liq bo'lsa, ikkinchi tomondan, moddalarning elektr maydoni ta'sirida har xil tezlik bilan siljishiga bog'liqdir. Xromatografik qog'oz erituvchilar bilan ho'llangandan keyin uning o'rtasida ajratiladigan namuna joylashtiriladi va germetik kameradagi turli zaryadli elektrodlar orasiga ulanadi. Xromatografik jaryonni amalga oshirish uchun elektrodlar doimiy tok bilan bir vaqtda, ko'ndalang oqimda harakatchan faza beriladi (8.7-rasm). Ayrim vaqtda elektroforez bilan taqsimlanish xromatografiyasi RH-ini turli qiymatlarida ketma-ket o'tkazilganda yaxshi ajralish amalga oshadi. Olingan xromatogrammalar odatdagi qog'oz xromatografiyasidagi usullar bilan ishlanib, sifat va miqdor jihatdan tahlil qilinadi.

### 6. "Aylantirilgan fazalar" usulidagi taqsimlanish xromatografiyasi

Xromatografik qog'oz o'z tabiati bilan gidrofil bo'lib, o'z yuzasida polyar modda bo'lgan suvni harakatsiz faza sifatida yaxshi tuta oladi. Shuning uchun suvda yaxshi eriydigan moddalarni ajratish jarayonida harakatsiz faza sifatida suvni ishlatish maqsadga muvofiq.



8.7-rasm. Qog'ozdagi elektroforetik xromatogrammalarni olish asbobining sxemasi. 1-plastina elektrodleri; 2-elektrolit saqlagan idishlar; 3-sovutuvchi sistema; 4-xromatografik qog'oz; 5-isituvchi plita.



8.8-rasm. Xromatografik yupqa qavatni hosil qilish asbobi. a-yupqa qavatni hosil qilish asbobining ko'ndalang kesimi; b-shisha plastinkali ish shabloni; 1-silindr;

2-tashuvchi; 3-plastinkalar.

Demak, suvda yomon eriydigan moddalarni ajratganda harakatsiz faza sifatida suv o'rinda gidrofob moddalarni olish zarur bo'ladi. Buning uchun, odatda, qog'ozning gidrofil yuzasini gidrofob moddalarning eritmalari bilan ishlab, "aylantirilgan faza" hosil qilinadi. Ko'pincha qog'oz yuzasini aylantirilgan fazaga o'tkazish uchun parafinning efridagi 1% li eritmasi,

kauchukning benzoldagi 0,5% li eritmasi yoki o'simlik moyining efridagi 2% li eritmasi va boshqalar bilan qayta ishlanadi. Xuddi shunday qog'oz yuzasini atsetillash uchun sirka kislotani 90 ml ga 10 ml efir va 10 tomchi konsentrlangan kislota qo'shib tayyorlangan aralashma bilan bir soatga qog'ozga ishlov beriladi va suv bilan neytrallab quritiladi. Bunday ishlangan qog'ozlarda o'tkazilgan xromatografiya "aylantirilgan fazalar" usuli deb ataladi. Bunda harakatsiz faza sifatida polyar bo'lmagan moddalar (uglevodorodlar va boshqalar) ishlatilib, harakatchan faza sifatida polyar moddalar (suv) ishlatiladi. Boshqa bajariladigan hamma operatsiyalar odatdagi qog'oz xromatografiyasiga o'xshaydi.

### 7. Yupqa qatlamli taqsimlanish xromatografiyasi

Yupqa qatlamli xromatografiya (YUQX) N.M.Izmaylov va M.S.Shrayber tomonidan 1930 yilda birinchi marta shisha yuzasida bog'lanmagan alyuminiy oksidining yupqa qavatida dorivor o'simliklardan olingan alkaloidlar eritmasini ajratishda ishlatilgan edi. Yupqa qatlamli xromatografiya usuli o'zining amalga oshirish texnikasi bilan qog'oz xromatografiyasiga juda o'xshash bo'lib, qattiq tashuvchi rolda qog'oz o'rinda biror yuzadagi (shisha plastinka) yupqa qavat ishlatiladi. Tashuvchining yupqa qavatini plastinka yuziga quruq va ho'l (suspenziya holda) usulda hosil qilish mumkin. Ma'lum kattalikka ega bo'lgan plastinka (8.8-rasm) yuzasiga tashuvchining yupqa qavatini hosil qilib, start chizig'iga ajratiladigan aralashmaning namunasi qo'yiladi. Plastinkaning namuna saqlagan uchi harakatsiz va harakatchan fazaning eritmasiga botirilib, germetik kamerada xromatografik jarayon amalga oshiriladi. Yupqa qatlamli xromatografiyadagi boshqa qolgan hamma operatsiyalar oddiy qog'oz xromatografiyasiga o'xshaydi. Shuni e'tirof etish kerakki, yupqa qavatli xromatografiya qog'oz xromatografiyasiga qaraganda ayrim afzalliklarga ega. Masalan, yupqa qavat sifatida ko'p sonli tabiiy va sun'iy moddalarni tashuvchi sifatida ishlatish mumkin, hamda bu usul ekspressligi bilan ham farq qiladi.

### 8. Taqsimlanish xromatografiyasidagi erituvchilar va tashuvchilar

Taqsimlanish xromatografiyasini muvaffaqiyatli o'tkazilishi: erituvchilar sistemasi, tashuvchi va ajratiladigan moddalarning zonalarini sifat va miqdor jihatdan aniqlashni to'g'ri tanlashga bog'liq bo'ladi.

**Tashuvchilar.** Taqsimlanish xromatografiyasida ishlatiladigan tashuvchilar harakatsiz fazani yaxshi tutib, harakatchan faza va ajratiladigan moddalarga nisbatan neytral bo'lishi shart. Bunday talablarga: kraxmal, silikagel, kizelgur, sellyuloza, kremniy oksidi, talk, qog'oz va suniy polimerlarga o'xshash bir qator moddalar javob beradi. Tashuvchini tanlash, asosan, ajratiladigan moddalarning tabiatiga bog'liq bo'ladi.



Tashuvchini tanlashda uning gidrofob yoki gidrofil, kislotali yoki asosli ekanligini, yuzasining faolligini hisobga olish katta ahamiyatga ega. Bunday xususiyatlar tashuvchi yuzasining fizik-kimyoviy tabiati va uni tahlilga tayyorlash usuliga bog'liq. Taqsimlanish xromatografiyasida ko'pincha 95-99% paxta sellyulozasi saqlagan yuqori sifatli qog'oz ishlatiladi. Xromatografik qog'ozga quyidagi: 1) kimyoviy tozalik; 2) kimyoviy va adsorbsion inertlik; 3) bir tekislik va qalinlik; 4) xromatografik jarayonda erituvchilar harakatlanishining bir tekisligi ta'minlanishi kabi talablar qo'yiladi. Shu talablarga ko'ra xromatografik jarayonni boshlashdan oldin tashuvchilar sinchkovlik bilan tayyorlanishi va tartibga keltirilishi kerak. Adabiyotda va Internet sahifalarida taqsimlanish xromatografiyasida keng qo'llaniladigan tashuvchilarning xarakteristikalarini keltirilgan.

**Erituvchilar.** Taqsimlanish xromatografiyasida ajratilishning muvaffaqiyati qo'shimcha erituvchilar sistemasini to'g'ri tanlashga bog'liqdir. Bu, o'z navbatida, aralashmaning taqsimlanish koeffitsiyentiga bog'liqligini ko'rsatadi. Suyuq fazalarni tanlashda quyidagi qoidalarga rioya qilish shart: 1. Harakatsiz va harakatchan suyuq fazalar o'zaro aralashmasligi. 2. Tanlangan erituvchilar juftida aralashmadagi ajratiladigan komponentlarning taqsimlanish koeffitsiyentlari turlicha bo'lishi. 3. Ajratiladigan moddalar harakatsiz fazada yaxshi erishi (aks holda harakatchan fazaning oldingi oqimi yuvilib ketadi). 4. Erituvchilar sistemasi tarkibining xromatografiya jarayonida o'zgarishmasligi. 5. Erituvchilar sistemasi odam uchun zaharli bo'lmay, xromatografik qog'oz yuzasidan tez uchib ketishi lozim.

Misol sifatida odatdagi aralashmaydigan gidrofob va gidrofil suyuq fazalardagi ajralishni ko'rib chiqaylik. Taqsimlanish koeffitsiyentlari birdan ancha kichik bo'lgan gidrofil moddalar qattiq tashuvchi yuzasidagi gidrofil harakatsiz faza va gidrofob harakatchan fazalar orasida yaxshi ajraladi. Aksincha, taqsimlanish koeffitsiyentlari birdan katta bo'lgan gidrofob moddalar qattiq tashuvchi ("aylantirilgan faza"lar usuli) yuzasidagi gidrofob harakatsiz faza va gidrofil harakatchan fazalar orasida yaxshi ajraladi. Ayrim vaqt moddalarning dissotsiatsiyasini oshirish yoki kamaytirish uchun ikki komponentli fazalar sistemasiga ozroq uchinchi komponent (kislotasi yoki asos) qo'shiladi, bu esa ajralishni yaxshilaydi. Ajralishning sifati individual moddalarning xususiyatiga va ishlatiladigan erituvchilarning tabiatiga bog'liq. Erituvchilar ajratiladigan moddalar, hosil qiluvchi reagentlar va tashuvchi bilan o'zaro kimyoviy ta'sirlashmasliklari kerak va ajratilgan moddalarning  $R_f$  lari farqi 0,05 dan 0,85 gacha oraliqda bo'lishi maqsadga muvofiq.

Adabiyotda va Internet ma'lumotlarida keng qo'llaniladigan erituvchilar sistemasi va ularni ishlatilish sohalari ko'rsatilgan.

### 9. Xromatogrammalarning sifat va miqdor analizi

Xromatografik tahlilning oxirgi natijasini olish uchun aralashma tarkibidagi ajratilgan har bir komponentni sifat jihatdan identifikatsiya qilish va uning miqdorini hisoblash kerak. Faqat ayrim holatlardan (akratiladigan moddalar rangli bo'lganda) tashqari: xromatogrammadagi ajratilgan moddalarning maydonlari rangsiz bo'lganligi sababli ularning to'g'ridan to'g'ri xromatogrammadan kuzatib topib olish hamda ularni aralashmada bor-yo'qligini aniqlash qiyin bo'ladi. Shuning uchun olingan rangsiz xromatogrammalar turli xil kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar bilan ishlanib, ajralgan moddalarning xromatogrammadagi o'rinlari identifikatsiya qilinib, miqdoriy jihatdan hisoblanadi.

### 10. Xromatogrammalarning sifat analizi usullari

#### 1. Komponentlarning rangli maydonlarini hosil qilish usuli.

Buning uchun xromatogrammadagi komponentlarning rangsiz maydonlariga ular bilan rangli birikmalar beruvchi reaktivlarning eritmaları ta'sir etiriladi. Hosil qiluvchi reagent xromatogrammadagi ajralgan har bir modda bilan rangli dog'lar hosil qiladi va ularning ranglariga qarab identifikatsiyalash mumkin bo'ladi. Masalan, aminokislotalar yutilishini xromatogrammadan topib olish uchun ningidrinning atsetondagi eritmasi pulverizatoridan purkalganda turli rangdagi aminokislotalarning dog'lari hosil bo'ladi. Natijada, ularni qog'oz yuzasida oddiy ko'z bilan identifikatsiya qilish oson bo'ladi. Bunday hosil qilingan xromatogrammadan komponentlarni identifikatsiya qilish ikki usul bilan olib borilishi mumkin: 1) xromatogrammadagi komponentlarning alohida dog'lari kesib olinadi va zarur kimyoviy yoki fizik-kimyoviy usullar bilan miqdoriy jihatdan analiz qilinadi; 2) ayrim vaqt hosil qilingan komponentlarning dog'lari to'g'ridan-to'g'ri xromatogrammadagi o'rnida analiz qilinadi. Ikkinchi usul, odatda, xromatogrammadagi dog'larning ranglari har xil bo'lganda qo'llaniladi. Xromatogrammadagi komponentlarning rangiga qarab identifikatsiya qilish usuli ancha oddiy va qulay bo'lishiga qaramasdan, rangli dog'lar hosil qiluvchi individual reaktivlar kamligi sababli chegaralangan.

**2. Kafillar usuli.** Agar xromatogrammadagi ajratilgan komponentlarni hosil qiluvchi reaktivlar bilan rangli dog'larni bir-biridan farqi identifikatsiya qilish uchun yetarli bo'lmasa, unda kafillar (olingan qarzar) usulini ishlatish maqsadga muvofiq. Ma'lumki, aniqlanadigan moddalarning  $R_f$  koeffitsiyentlari doimiy sharoitlarda o'zgarishmas bo'lib, aralashmada boshqa moddalarning bo'lishiga bog'liq emas. Bunga asoslanib, xromatogrammadagi start chizig'iga namunaning yonida aralashmadan axtarilayotgan va borligi taxmin etilayotgan moddaning toza namunasi (standart) qo'yiladi. Xromatografik jarayon tamom bo'lgandan keyin hosil qiluvchi reagent

ta'sirida namunadagi dog' bilan standart modda dog'ining  $R_f$  larini solishtirib, taxmin etilgan modda aralashmada bor yoki yo'q ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Bu usul ancha oddiy va qulay bo'lishiga qaramasdan, aralashmada borligi taxmin etiladigan hamma moddalarning toza standartlari bo'lmaganligi sababli chegaralangan.

**3.  $R_f$ -koeffitsiyentlarining solishtirish uchuli.** Bu usul aniq o'zgarmas sharoitlarda noma'lum aralashmani va uning tarkibida borligi taxmin qilingan komponentlardan tayyorlangan sun'iy aralashmani xromatografik ajratishga asoslangan. Ajratish natijasida olingan har ikkala xromatogrammalardagi komponentlarning  $R_f$  qiymatlari o'lganib, bir-biriga solishtiriladi. Har ikkala xromatogrammalardagi  $R_f$  qiymatlari bir xil bo'lgan komponentlarning bitta modda ekanligi ma'lum bo'ladi. Bunday identifikatsiyalashni bajarish uchun shunday sharoitlarda olingan boshqa adabiyotdagi standart  $R_f$  natijalaridan ham foydalanish mumkin.

Bu usulning afzalligi shundaki, kafil sifatida ishlatiladigan toza moddalar bo'lmagan taqdirda ham ko'p moddalarni identifikatsiya qilish mumkin.

**4. Fizik-kimyoviy usullar.** Xromatogrammadagi ajratilgan dog'larni identifikatsiya qilish uchun kimyoviy usullar bilan fizik va fizik-kimyoviy usullarni qo'shib olib borish yaxshi natija beradi.

Agar xromatogrammadagi dog'larga ultrabinafsha yorug'ligidagi lyuminesensiya va radiofaol izotoplarning nurlari berilsa, xira va ularning izlari miqdorlari yaxshi identifikatsiyalanadi. Xromatogrammadagi lyuminesensiyalanuvchi moddalarni topish uchun E.M.Brubergning past bosimli simob-kvars lampali lyuminesensiyalanadigan ekranidan iborat maxsus ultraxemiyokopi ishlatiladi. Radiofaol moddalar tutgan xromatogrammani identifikatsiya qilish uchun Geyger-Myuller schetchigi ishlatilishi mumkin. Dog'larni identifikatsiya qilishning bu usulida qimmatbaho uskunalarni ishlatish talab etiladi.

#### **11. Xromatogrammani miqdoriy analiz qilish usullari**

Xromatografik analizning oxirgi va ko'pincha hal qiluvchi qismi, identifikatsiya qilingan dog'lar tarkibidagi moddalarni miqdoriy jihatdan aniqlash hisoblanadi. Demak, miqdoriy analiz xromatografik jarayonning eng mas'uliyatli operatsiyasi bo'lib, olingan natijalarning qanchalik to'g'ri ekanligi tanlangan hisoblash uslubining aniqligiga bog'liq bo'ladi. Yuzada olingan xromatogrammaning miqdoriy analizini ikki guruhga bo'lish mumkin: identifikatsiya qilingan dog'larni to'g'ridan-to'g'ri xromatogramma yuzasida hisoblash; dog'larni xromatogramma yuzasidan yuvib olib, analiz qilish.

**1. Dog'larning maydonini hisoblash usuli.** Ma'lumki dog'larning maydonlari va ular ranglarining quyugligi xromatografiyalanadigan moddalarning miqdoriga bog'liq. Agar xromatografik qog'ozga har xil miqdor modda saqlagan namunalarni tushirsak, unda hosil bo'lgan dog'larning maydoni  $S$  har bir dog' tarkibidagi modda konsentratsiyasining logarifmiga proporsionaldir:

$$S = a \ln c + b$$

Bunda:  $a$  va  $b$  – empirik konstantalar;  $C$  – analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi. Bu usulda miqdoriy analizni bajarish uchun xromatografik qog'ozning start chizig'ida o'lgangan va ma'lum tartibda miqdori oshib boradigan bir necha namuna qator qo'yilib, o'zgarmas sharoitlarda xromatografiyalanadi. Hosil bo'lgan dog'larning maydonlari turli usullar (planimetrik, dog' maydonini xromatogrammadan kesib olib tarozida tortish va boshqalar) bilan aniq o'lganib, hisoblash grafigi ordinasiga  $Ig c$  va absissaga  $S$  qo'yiladi. Grafigidagi olingan natijalardan foydalanib, noma'lum aralashma tarkibidagi dog'larning maydonlari aniqlanadi va miqdoriy jihatdan hisoblanadi. Shuni takidlash kerakki, dog' maydonining kattaligi faqat konsentratsiyaga bog'liq bo'lmay, namunani kiritish usuliga, xromatografik qog'ozning sifatiga, temperatura va boshqa sharoitlarga ham bog'liqdir. Yuqorida ko'rsatilgan sharoitlar hisobga olinganda, xato kamayib, solishtirma xato 5-10% dan oshmaydi.

**2. Dog' rangining quyugligini hisoblash usuli.** Ma'lumki, xromatogrammada hosil bo'lgan dog' rangining quyugligi undagi modda konsentratsiyasiga bog'liqdir. Bog' maydoni rangining quyugligi densitometrik usul bilan to'g'ridan-to'g'ri fotometrlanadi. Turli xil konsentratsiyali namunalarning tahlilidan olingan natijalardan foydalanib, hisoblash grafigi tuziladi va undan turli dog'larning konsentratsiyalari hisoblab topiladi.

**3. Ko'zaki (vizual) solishtirish usuli.** Dog' maydoni rangining quyugligi, undagi modda konsentratsiyasiga proporsional ekanligini hisobga olib, xromatogrammadagi dog'larning ranglari maydonini ko'z yordamida bir-biriga solishtirish yo'li bilan aralashmaning yarim miqdoriy analizini o'tkazish mumkin. Buning uchun chegarali suyultirish usulini qo'llash maqsadga muvofiqdir. Analiz qilinadigan modda eritmasi har safar suyultirilib, to' rangi yo'qolguncha xromatografiyalanadi. Keyin  $S = \frac{a}{n}$  ( $n$ -suyultirish) formula bo'yicha eritmadagi modda miqdori aniqlanadi.

**4. Yuvish (eklyusiyasi) usuli.** Bunda xromatogrammadagi aniqlangan moddaning dog'i turli usullar (ekstraksiya, selektiv erituvchilar bilan ketma-ket yuvish) bilan miqdoriy jihatdan to'la yuvilib yig'iladi. Olingan elyuat miqdoriy jihatdan qulay fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilinadi. Bu usul ancha mehnat talab qilishiga qaramasdan aniq hisoblanadi.

## IX bob. Ion almashinish xromatografiyasi

Oxirgi yillarda boshqa xromatografik usullar bilan bir qatorda, ion almashinish jarayonlari turli noorganik va organik birikmalar aralashmalarini preparativ ajratish va analitik aniqlashda keng qo'llanilmoqda. Ion almashinish mexanizmi eritmada bo'lgan ionlarni ionitdagi ionlar bilan stexiometrik almashinishiga asoslangan. Ion almashinish xromatografiyasida harakatsiz faza sifatida tarkibidagi ionlarni eritmada ionlarga almashtira oladigan moddalar – *ionitlar* ishlatiladi. Bunda xromatografik ajratish jarayoni eritma tarkibidagi turli xil ionlarning almashinish konstantalarining qiymatlari bir xil emasligi natijasida turlicha yutilish qobiliyatidan kelib chiqadi. Ion almashinish xromatografiyasida ham, adsorbsion xromatografiyaga o'xshash frontal, siqib chiqarish va hosil qilish usullari qo'llaniladi.

Analiz natijasidagi egri chiziqni tuzganda absissa o'qiga kolonkadan chiqayotgan filtratning millilitrlari hajmi, ordinata o'qiga esa – filtratning ayrim porsiyalaridagi chiqayotgan ionlarning milligramm ekvivalentlari miqdori qo'yiladi. Olingan xromatogrammadagi egri chiziqda ajratilgan aralashmaning alohida komponentlariga to'g'ri keladigan va ionlarning yutilishi oshib borishiga bog'liq bo'lgan piklarning qatori hosil bo'ladi (9.1-rasm). Bunda ion almashinish xromatografiyasining hamma ko'rinishlarida ionit bilan eritma orasida ko'p marta takrorlanadigan almashinish jarayoni sodir bo'ladi. Bu esa har qanday xromatografik jarayonni xarakterlaydigan asosiy belgidir. Almashinadigan ionlarning zaryadlariga ko'ra ionitlar: kationitlarga va anionitlarga bo'linadi. Fan va texnikada kation va anion almashtirish xromatografik jarayonlari keng ishlatiladi. Shunday ionitlar ham borki, ular sharoitga qarab kation yoki anion almashtira oladi va amfoter xususiyatga ega.

Ion almashinish jarayonining umumiy sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:

a) kation almashinish:



b) anion almashinish:



Bunda: R – polimer radikali (karkas); An<sup>-</sup> va Kt<sup>+</sup> karkasdagi ionogen guruxlar (karkasning zaryadini aniqlovchilar); Na<sup>+</sup> va OH<sup>-</sup> qarama-qarshi ionlar.

Ion almashinishning sifat va miqdoriy xarakteristikasi xromatografiyalanayotgan ionning tabiatiga va zaryadiga hamda eksperimentni

o'tkazish sharoitlariga (temperatura, erituvchiga, eritma pH va boshqalarga) bog'liq bo'lib, ular ionitlarni texnikada va sanoatda keng qo'llanilishiga asos bo'ladi. Ionitlar tajribada amaliy jihatdan ishlatilganda qarama-qarshi ionning nomi ko'rsatilishi maqsadga muvofiq. Masalan, agar berilgan ionitning qarama-qarshi zaryadi H<sup>+</sup> ionlari bo'lsa, unda kationit vodorod formasida (H<sup>+</sup> formada) deb hisoblanadi. Shunga o'xshash berilgan ionitning qarama-qarshi zaryadi Cl<sup>-</sup> ionlari bo'lsa, unda anionit xlor formasida (Cl<sup>-</sup> formada) deb hisoblanadi. Faraz qilinadiki, ionit chambarakdagi kuchlar yoki valentlik kuchlari bilan bog'langan karkasdan iborat bo'lib, karkas manfiy yoki musbat zaryadlarga ega va u almashinadigan ionlarning qarama-qarshi zaryadlari bilan baravarlashadi, shuning uchun, umuman olganda, ionit neytral zarrachadir (9.2-rasm). Karkas zaryadini neytrallaydigan harakatchan ionlar qarama-qarshi ionlar deb ataladi. Masalan, harakatchan A ionini saqlagan ionitni boshqa tipdagi V ionini saqlagan eritmaga tushirsak, unda A ionlari ionit yuzasidan eritmaga o'ta boshlaydi va aksincha, V ionlari aniq ekvivalent miqdorda eritmada ionit yuzasiga ko'cha boshlaydi. Bu qarama-qarshi jarayon to muvozanat qaror topguncha davom etadi va ion almashinishning muvozanat konstantasiga to'g'ri keladigan A va V ionlari o'zaro almashinadi.

Ionit yuzasidagi teshiklarda qarama-qarshi ionlardan tashqari erituvchi va erigan moddalar ham bo'ladi. Shuning uchun ionit yuzasida ion almashinish jarayoni bilan bir qatorda, ionitni erituvchi ta'sirida ko'pchilik ketishi, eritmada moddalarni ionitga yutilishi natijasida (karkas zaryadiga o'xshash ionlarni – kationlarni) uning yuzasiga kelib qo'nishi mumkin. Demak, ionit yuzasidagi qarama-qarshi ionlarning umumiy miqdori faqat karkas zaryadiga bog'liq bo'lmasdan kationlarning miqdoriga ham bog'liqdir. Bunday faraz qilingan ion almashinishning modeli ionitlarning eng muhim xususiyatlarini ifoda etadi va almashinishning aniq stexiometrik jarayon ekanligini tushuntirib beradi. Keltirilgan sxema qarama-qarshi ionlarning ionit va eritma orasida statik taqsimlanishiga asoslangan va unda karkas bilan kationlarning o'zaro ishtirok etmasliklarini ko'rsatib beradi. Turli xil qarama-qarshi ionlarning ionit va eritma orasida statik taqsimlanishi natijasida sodir bo'lgan muvozanat ikki faza orasidagi ionlar konsentratsiyalarining nisbatlari bir xil bo'lishini ta'minlashi lozim. Haqiqatda esa bu shart bajarilmaydi va natijada, ion almashinish jarayonida xohlagan ionni eritmada to'la ajratib olishga muvaffaq bo'linadi. Buning asosiy sabablari qo'yidagilardan iborat:

1. Zaryadlangan karkas bilan turli xil qarama-qarshi zaryadlangan ionlar oralaridagi o'zaro elektrostatik ta'sirlanish kuchlari bir xil emas, bunda ionlar zaryadlarining kattaligi ancha ta'sir ko'rsatadi.



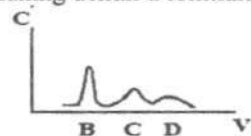
2. Elektrostatik kuchlar bilan bir qatorda ajratiladigan ionni, uning atrofidagi muhit bilan o'zaro ta'sirlanish kuchlari ham katta rol o'ynaydi. Bu kuchlar eritma bilan ion orasida katta farq qiladi.

3. Katta o'lchovli qarama-qarshi zaryadli ionlar statik sabablarga ko'ra kichik teshikli ionlarga almashina olmaydi. Yuqorida ko'rsatilgan va boshqa qator sabablar asosida bir xil ionlarning yaxshi almashinishi, boshqalarning esa almashinmasligi ionitlarning selektivligini aniqlaydi va amaliyotda katta ahamiyatga ega.

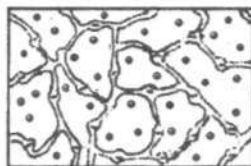
Odatdagi ion almashinish jarayonida ionit bilan eritma orasida muvozanat qaror topadi. Bu ionit va eritma sistemasi orasida sodir bo'ladigan muvozanat holatini tekshirish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lganligi sababli hozirgi vaqtda ko'p sonli tekshirishlarning manbai bo'lib kelmoqda.

### 1. Ionitlarning almashinish sig'imlari

Ionitlarning almashinish sig'imi (AS) katta amaliy ahamiyatga ega, shuning uchun u ionitlarning zarur xususiyatlaridan biri hisoblanadi.



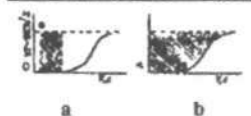
9.1-rasm. Elyuentli ion almashinish xromatografiyasi



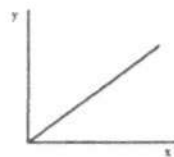
9.2-rasm. Ionitning tuzilish sxemasi.

⊕ – Almashinadigan ionlarning zaryadlari;

⊖ – Ionit karkasidagi manfiy zaryadlar.



9.3-rasm. Ionit almashinish hajmining sxemasi. a-dinamik almashinish hajmi; b-to'la dinamik almashinish hajmi.



9.4-rasm. Ion almashinishining izotermasi. x-eritmadagi ionlar konsentratsiyalarining muvozanatdagi nisbatlari; y-qattiq fazadagi ionlar konsentratsiyalarining muvozanatdagi nisbatlari.



9.5-rasm. Laboratoriyalarda ishlatiladigan ion almashtirish kolonkasining sxemasi

Ionitning sig'imi qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan ionlarning ma'lum miqdorini biriktira olish qobiliyati bo'lib, u ionlanadigan guruhlar soniga bog'liq bo'ladi va 1 gramm quruq yoki 1 ml ho'l ionitga baravar bo'lgan milligramm ekvivalentlar soni bilan ifodalanadi.

Berilgan ionitning to'la almashinish sig'imi (TAS) doimiy qiymat bo'lib, almashinadigan ionlarning soni bilan aniqlanadi. Mutlaq sharoitlarda to'la almashinish sig'imi ma'lum miqdordagi ionitning holatiga va qarama-qarshi zaryadli ionlarning tabiatiga bog'liq bo'lmaydi, ammo real sharoitlarda qator taassurotlarga bog'liq bo'ladi, shuning uchun tajribada almashinish sig'imini aniqlashdagi sharoitlar, albatta, ko'rsatilishi shart.

Statik sharoitlarda aniqlangan almashinish sig'imi dinamik sharoitda olingan almashinish sig'imidan farq qiladi. Dinamik almashinish sig'imi ikki ko'rsatkich bilan xarakterlanadi: dinamik almashinish sig'imi (DAS) va to'la dinamik almashinish sig'imi (TDAS). Bunda DAS deb, kolonkadan chiqayotgan eritma tarkibida aniqlanadigan ionning paydo bo'lishiga to'g'ri keladigan sig'imga aytiladi. TDAS deb, kolonkadagi ionitning almashinadigan ionlari eritmadagi ionlar bilan to'la almashinib, kolonkaga berilayotgan eritma konsentratsiyasining kolonkadan chiqayotgan eritmaning konsentratsiyasiga baravarlashgan sig'imiga aytiladi. 9.3a-rasmda grafik holda DAS ko'rsatilgan bo'lib, u to'g'ri burchakning maydopi bilan aniqlanadi, uning asosida (absissa o'qiga) eritma hajmi (litrlarda), balandligida (ordinata o'qiga) almashinadigan ionning konsentratsiyasi (mg-ekv./litrd) qo'yilgan. 9.3b-rasmda DTAS ko'rsatilgan bo'lib, u egri chiziqning ustidagi maydoni bilan aniqlanadi va uni integral sifatida ifodalash mumkin.

$$S_{aM} b N = \int_0^b y dx (3)$$

9.3-a rasmdagi chizilgan maydonlarni solishtirish, TDAS ning DAS dan katta ekanligini ko'rsatadi.



## 2. Ion almashiniv muvozanati

Ion almashiniv jarayonlari kinetik qonuniyatlar asosida statik va dinamik sharoitlarda tekshiriladi. Statik ion almashiniv xromatografiyasini amalga oshirish uchun ajratilishi zarur bo'lgan ion saqlagan idishdagi eritmaga ionit kirgiziladi, bunda ionit bilan eritma orasida ionalmashiniv boshlanadi va bu jarayon muvozanat sodir bo'lgunga qadar davom etadi. Buning natijasida shunday vaqt keladiki, ionit yuzasidagi almashina oladigan ionlar eritmadagi ionlar bilan stexiometrik ravishda o'rin almashadi va bu ionlarning almashiniv muvozanat konstantasining qiymatiga muvofiq sodir bo'ladi. Demak, ionlar miqdoriy jihatdan to'la bir fazadan ikkinchi fazaga o'tmasdan ma'lum nisbatlarda ikki faza orasida taqsimlanadi. Ionlarni miqdoriy jihatdan to'la bir fazadan ikkinchi fazaga o'tkazib ajratib olish uchun, kolonkada dinamik ion almashiniv xromatografiyasini amalga oshirish zarur. Buning uchun xromatografik kolonkaga ionit solinib, uning ustidan asta-sekin analiz qilinadigan ionning eritmasi o'tkaziladi va harakatsiz hamda harakatchan fazalar orasida ionlarning taqsimlanishi natijasida ajratish amalga oshiriladi. Bunda muvozanat eritmadagi ionlar konsentratsiyasi va tarkibiga bog'liq bo'ladi. Ionlarning almashiniv reaksiyasi aniq stexiometrik tartibda amalga oshadi.

Ion almashiniv reaksiyasi bilan bir vaqtda, ionitni eritma ta'sirida bo'kish jarayoni, adsorbsiya, dissotsiatsiya darajalari o'zgarishi va boshqalar sodir bo'ladi.

Ion almashiniv muvozanati turli xil tabiatdagi kuchlarning birga ta'sir etishi natijasida sodir bo'ladi. Ion almashiniv jarayonining muvozanati massalar ta'siri qonuni asosida tekshiriladi. Masalan, eritma tarkibidagi bir valentli  $V^+$  ionini ionitdagi  $A^+$  ioniga almashirish reaksiyasi quyidagicha boradi:



Massalar ta'siri qonuniga asosan quyidagicha yoziladi:

$$\frac{[\boxed{RAn^-} B^+][A^+]}{[\boxed{RAn^-} A^+][B^+]} = K_{A,B} \quad (5)$$

yoki

$$\frac{[\boxed{RAn^-} B^+][A^+]}{[\boxed{RAn^-} A^+][B^+]} = K_{A,B} \frac{[B^+]}{[A^+]}; \quad \frac{[\overline{B^+}]}{[\overline{A^+}]} = K_{A,B} \frac{[B^+]}{[A^+]}; \quad (6)$$

bunda:  $K_{A,V}$  – ion almashiniv konstantasi;  $[A^+]$  va  $[B^+]$ ,  $A^+$  va  $B^+$  – ionlarning qattiq fazadagi konsentratsiyalari;  $[A^+]$  va  $[V^+]$  – shu ionlarning eritmadagi konsentratsiyalari.

Shunga o'xshash ikki valentli ionning bir valentli ionga almashiniv reaksiyasi:



Massalar ta'siri qonuniga binoan, quyidagicha izohlanadi:

$$\frac{[\overline{B^{2+}}]}{[\overline{A^+}]^2} = K_{A,B} \frac{[B^{2+}]}{[A^+]^2} \quad (8)$$

Shunday yo'l bilan hisoblangan ion almashiniv konstantalari ionitlarning almashirishga moyilligini miqdoriy jihatdan ifodalaydi va ion almashiniv izotermasining shakli bilan xarakterlanadi (4-rasm).

Amaliyotda ion almashinivning 3 holati sodir bo'ladi: agar  $K_{AV} > 1$  bo'lsa, almashiniv ancha to'la boradi; agar  $K_{AV} < 1$  bo'lsa, almashiniv ancha kam bo'ladi va agar  $K_{AV} = 1$  bo'lsa, almashiniv o'rtacha muvozanatda bo'ladi.

Almashinivga qatnashayotgan ionlarning faolligini hisobga olib, ion almashiniv konstantalarining qiymatlarini quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin:

$$K_a = \frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_A} \cdot \frac{a_B}{a_A} \quad (9)$$

Bunda:  $\bar{a}$  – ionitdagi ionlar faolligi;  $a$  – eritmadagi ionlar faolligi.

Bu tenglamada  $\bar{a}$  va  $a$  larning tajribada o'lchash mumkin bo'lgan qiymatlarga aylantirish uchun qattiq fazani mollar sonini  $x$  va eritmaning konsentratsiyasini  $C$  bilan ifodalab, ularga muvofiq faollik koeffitsiyentlari  $\gamma_A$  va  $\gamma_B$  berilsa:

$$K_a = \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_A} \cdot \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \cdot \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad (10)$$

Faollanish koeffitsiyentining qiymatlari suyultirilgan eritmalar uchun spravochniklarda berilgan, juda suyultirilgan eritmalar uchun uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Bunda almashiniv konstantasi tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{A,B} = \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_A} \cdot \frac{c_A}{c_B} \quad (11)$$

Yuqoridagilarni hisobga olib, 9.11 tenglama qiymatlari 9.10 tenglamaga qo'yilsa,

$$K_a = K_{A,B} \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad (12)$$

hosil bo'ladi.

Adabiyotlarda almashinish jarayonini xarakterlaydigan bir qator empirik va nazariy asoslangan tenglamalar keltirilgan. Ion almashinish statikasini B.P.Nikolskiyning tenglamasi ancha to'g'ri ifodalaydi:

$$\frac{a_1^{-\frac{1}{z_1}}}{a_2^{-\frac{1}{z_2}}} = K_{1,2} \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}} \quad (13)$$

bunda:  $z_1$  va  $z_2$  – almashinadigan ionlarning zaryadlari;  $K_{1,2}$  – ion almashinish konstantasi.

Bu tenglama (9.13) faqat quyidagi hollarda ishlatilishi mumkin:

1. Bir ion ikkinchi ionga almashtirilganda, ionitning sig'imi o'zgarmasa.
2. Sistemadagi ionlar o'zaro va karkas bilan kimyoviy ta'sirlashmasa (almashingan ionlarni faollik koeffitsiyentlari birga teng).
3. Sistemada adsobsiyalangan ionlar bo'lmaganda.
4. Ionlar ionitning mikrostrukturasiga kirib, almashinishga to'sqinlik qilmasa (ionit teshiklariga qaraganda ion zarrachalarining o'lchamlari ancha kichik).

Eritmadagi ion almashinish konstantalarini aniqlashda dinamik ion almashinish xromatografiyasi katta amaliy ahamiyatga ega. Xromatogrammadagi egri chiziqda kolonkadagi ionit orqali o'tkazilgan eritma hajmidan maksimal konsentratsiyaning paydo bo'lishi bilan almashinish konstantasi orasidagi bog'lanish quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$K = \frac{V_{\max} [H^-]^z}{q^z \cdot V} \quad (14)$$

Bunda:  $V_{\max}$  – xromatogrammadagi maksimumga to'g'ri keladigan eritmaning hajmi, ml;  $[H^-]$  – kolonkani yuvish uchun ishlatiladigan kislota, eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi mg-ekv/ml;  $z$  – yuviladigan ionning zaryadi;  $q$  – yutilgan ionning miqdori, mg-ekv/ml;  $V$  – tajriba uchun olingan ionit namunasining shishgan hajmi, ml.

Adabiyotdagi individual ionlarning statik sharoitlarda almashinishini tushuntiradigan qator ishlar shuni ko'rsatadiki, bunday oddiy jarayonlarda ham ion almashinishning miqdoriy qonuniyatlari aniqlanmagan. Ion almashinish jarayonida sodir bo'ladigan kinetik va sorbsion masalalarga bag'ishlangan ishlar mavjud. Kinetik tadqiqotlar sorbsion jarayonlar tezligi qonuniyatlarini, sorbentlarning strukturalarini, ionlarning almashinish sharoitlarini ko'rsatib beradi. Shu jumladan, ionitlar bir-biridan o'z

xossalari bilan farq qiladi, shuning uchun har bir ion almashinish jarayonining o'z tezligi va sharoitlari mavjuddir.

Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, har bir ionit yuzasida almashinadigan ionlarning yupqa qavati bo'lib, ular eritmadagi ionlar bilan diffuziya qonuniyatlari asosida stexiometrik ravishda almashinadi va bu yupqa qavat ionit bilan eritma orasida diffuziyalanish devori sifatida muvozanat konstantasini vujudga keltiradi. Agar eritma bilan ionit orasidagi diffuziya tezligi bir-biriga teng bo'lsa, unda ion almashinish jarayonining hajm birligida sodir bo'lishi aylanma shakldagi zarrachalar uchun diffuziya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$F = 1 - \frac{\sigma}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 \tau}{r^2}\right) \quad (15)$$

Bunda:  $F = q\tau/q^\infty$  – vaqt birligida  $n$ -qavat orqali o'tib aylanma shakldagi zarrachaga yutilgan moddaning muvozanatdagi modda miqdoriga nisbati;  $D$  – ionitdagi diffuziya koeffitsiyenti,  $\text{sm}^2/\text{sek}$ ;  $\tau$  – vaqt, sek;  $r$  – zarrachalar radiusi, sm.

Tenglama asosida ionitning eritma bilan vaqt birligida o'zaro ta'sirlanishida sodir bo'ladigan diffuziya koeffitsiyentini hisoblash mumkin.  $D$  doimiy qiymat bo'lganligi sababli, ion almashinishining tezligi diffuziya tezligiga bog'liq ekanligini ko'rsatadi.

Nazariy xromatografiya va sorbsiya dinamikasining asosiy vazifalaridan biri shundaki, xromatogrammadagi egri chiziqning chiqish tenglamasini yaratishdir, ya'ni kolonka orqali o'tgan moddaning miqdorini kolonkadan chiqqan modda konsentratsiyasiga nisbatan aniqlashdir. Xromatogrammaning chiqish egri chizig'i tenglamasini chiqarish uchun odatda, kolonkaning material balansi tenglamasi bilan ion almashinish yoki sorbsiya kinetikasi tenglamalarini boshlang'ich va chegara sharoitlarida birgalikda yechishdan olish mumkin. Kinetik tenglamaning murakkabligi sababli bu yo'l bilan olingan natijalarga qaraganda boshqa usullardan foydalangan qulay. Masalan, dinamikaning boshlang'ich bosqichi uchun (frontning hosil bo'lish bosqichida) chiqish egri chizig'i qavatlar bo'ylab hisoblash usuli yoki differensial tenglamalarni yechish yo'li bilan osongina olish mumkin.

Differensial tenglamalar yordamida chiqish egri chizig'ini hisoblash uchun kolonkali material balansi tenglamasi bilan birga ion almashinish yoki sorbsiya kinetikasining tenglamasini yechish kerak. Kolonkadagi ionit qavatlari bo'ylab chiqish egri chizig'ini hisoblash uchun ion almashinish izotermasining tenglamasi ishlatiladi. T.B.Gapon va E.N.Gaponlar qavatlar bo'ylab hisoblash usulini muvozanatdagi ion almashinish xromatografiyasi uchun qo'llashgan. V.V.Rachinskiy bu usulni molekulyar va ion

almashinish xromatografiyalardagi chiqish egri chizig'ini hisoblashda ishlatib, bir zaryadli ionlarning o'zgarimas sharoitlarda dinamik almashinish sig'imlarini nazariy jihatdan hisobladi va uning ko'p zaryadli ionlarning almashinishida qo'llanilishini ko'rsatdi.

Qavatlar bo'ylab hisoblash usulining matematik nazariyalari qator ishlarda rivojlantirildi va kolonkadagi elementar qavatlarda moddalar maydoni kengayishi sabablari tushuntirildi.

### 3. Ionitlarning olinishi va ishlatilishi

Juda ko'p xil materiallar yer, tuproq, tog' jinslari va boshqalar ion almashtirish xususiyatlariga ega bo'lib, ular elementlarning tabiatda va tirik dunyoda tarqalishida katta rol o'ynaydi. Tarixda ion almashinishining bizning eramizga qadar 3 ming yil ilgari ishlatilganligi haqida, ya'ni Mor chashmasining tuzli suvi tog' jinslari va qum qavatlaridan o'tganda "mo'jizali" o'zgarib, ichiladigan suvga aylanishi haqida yozilgan. Aristotel ham dengiz suvining qum qavatidan o'tib, o'z tarkibidagi tuzlarini yo'qotishini ko'rsatgan edi. O'tgan asrning o'rtalarida Uey va Tompson yer tuzlarining eritmalar bilan o'zaro ta'sirlashishida ionlar almashinishi sodir bo'lishini aniqlagan.

Keyinchalik ion almashinish jarayonlarini tadqiqot qilish sohasida qator olimlari J.Libix, N.Zolomonov, I.Ivanov, R.Lamberg, K.Gedroys va boshqalar bu sohaning katta ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatgan. Bu jarayonlar tarixida R.Gans - tabiiy va sun'iy seolitlarni sanoatda ishlatilishining asoschisi.

Sun'iy ion almashtiruvchi modda tuzilishi ko'ndalang bog'langan polimer bo'lib, almashinadigan yoki ionlanadigan guruhlariga ega: masalan:  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH_3Cl$  yoki  $-N(CH_3)_3Cl$  va boshqalar. 9.1-jadvalda organik ionitlarning reaksiyalarda qatnashadigan guruhlari va qarama-qarshi ionlari keltirilgan.

9.1-jadval

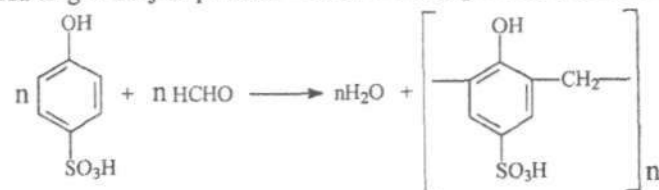
Ayrim ionitlarning almashinish jarayonida qatnashadigan xarakterli guruhlari

| Kationitlar   |                         |                   | Anionitlar    |                         |                   |
|---------------|-------------------------|-------------------|---------------|-------------------------|-------------------|
| Ionogen guruh | Karkasga bog'langan ion | Qarama-qarshi ion | Ionogen guruh | Karkasga bog'langan ion | Qarama-qarshi ion |
| $-SO_3H$      | $-SO_3^-$               | $H^+$             | $-NH_3Cl$     | $-NH_3^+$               | $Cl^-$            |
| $-COOH$       | $-COO^-$                | $H^+$             | $=NH_2Cl$     | $=NH_2^+$               | $Cl^-$            |
| $PO(OH)_2$    | $-PO_3^{2-}$            | $2H^+$            | $\equiv NOH$  | $\equiv N^+$            | $OH^-$            |
| $-AsO_3H_2$   | $-AsO_3^{2-}$           | $2H^+$            | $=SOH$        | $=S^+$                  | $OH^-$            |

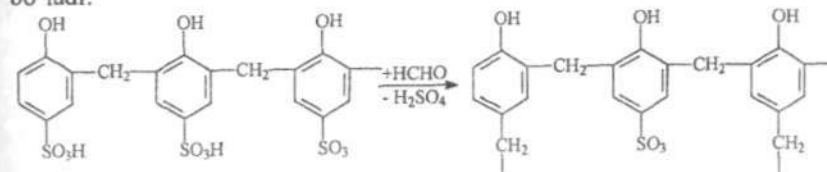
Ko'p sonli ko'ndalang bog'lar (24%) saqlagan ionitlar erituvchi kira olmaydigan zich tuzilishga ega bo'ladi. Shuning uchun eritmadagi ionlar bunday ionitlarning ichiga kira olmaydi va almashinish faqat ionit zarrachalarining yuzasida sodir bo'ladi. Demak, bunday ionitlarning almashinish sig'imlari juda kichik.

Ko'ndalang bog'lar zichligi ancha kam bo'lgan ionitlar toza erituvchini yutib shishadi. Almashinadigan ion bunday ionitni ichki tirqishlariga oson kira oladi va ion almashinish jarayonida hamma ionogen guruhlar qatnashadi, natijada, ionitning almashinish sig'imi katta bo'ladi. Lekin ko'ndalang bog'lanishlari juda kam bo'lgan ionitlar ko'p erituvchini o'ziga yutadi va erishi mumkin, shuning uchun ham katta ahamiyatga ega emas. Organik ionitlarni sintez qilishda turli xil monomerlarning polimerlanishi yoki polikondensatsiyalanishi reaksiyalaridan foydalaniladi.

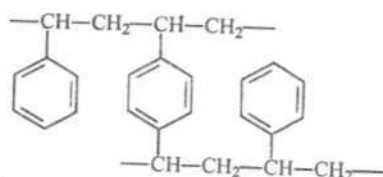
Polikondensatsiya reaksiyasi yordamida ko'pincha polifunksional smolalar sintez qilinadi va aksincha, polimerizatsiya reaksiyasi yordamida monofunksional smolalar hosil bo'ladi. Bu reaksiyalarni shunday sharoitlarda o'tkazish kerakki, olingan polimer molekulasining zanjiri ko'proq tarmoqlangan bo'lsin va bir-biri bilan "ko'priklar" yordamida bog'lansin. Masalan, n-fenolsulfokislota va formadegid reaksiyasi natijasida to'g'ri zanjirli polimer - fenolformaldegid kationiti hosil bo'ladi:



Keyin fenol va formaldegid molekulari miqdorining nisbatlariga ko'ra ko'ndalang bog'liq ko'p zarrali polikondensatsiya mahsulotlari hosil bo'ladi:



Polimerizatsiya reaksiyasi yordamida ionit olish uchun stiroil bilan divinil-benzolning sopolimerlanish reaksiyasi ishlatiladi:



Divinilbenzolning miqdorini o'zgartirish bilan ko'ndalang bog'lanishlarning sonini tartibga solish mumkin.

Sanoatda va analitik kimyoda ionitning selektiv ta'sirlanish xususiyati katta ahamiyatga ega bo'lib, u ionit molekulasining strukturasi va ionlarning tanlab yutilish qobiliyatiga bog'liq. Shunga ko'ra ma'lum ionitlarni sintez qilish mumkinki, unda bir xil ionlar yutilganda, ikkinchi xil ionlar umuman yutilmasin. Masalan, hozirgi paytda oldindan rejalashtirilgan xususiyatlarga ega bo'lgan "ionit elaklari" sintez qilinganki, ularda katta molekulari noorganik moddalar oson ajraladi. Selektiv xususiyatga ega bo'lgan ionitlarni sintez qilishda, ularning molekulariga komplekslar hosil qiladigan ionogen guruhlar kiritiladi.

#### 4. Ionitlarning klassifikatsiyasi

Ionitlarni umumiy holda ikki guruhga: organik va noorganik ionitlarga bo'lish mumkin. Ularning har biri, o'z navbatida, sun'iy va tabiiy ionitlarga bo'linadi.

Tabiatda uchraydigan mineral ionitlarga: seolitlar, dala shpatlari, tuproq va slyudasimon, glaukonitlar va boshqa kation almashtiruvchi ionitlar kiradi. Apatitlar tabiatda eng ko'p tarqalgan tipik kationitlarga kiradi. Ularning eng muhim sinflari adabiyotlarda keltirilgan va tabiiy mineral ionitlar hamda ularning almashinish sig'implari 9.2-jadvalda keltirilgan.

Sun'iy noorganik ionitlarga umumiy formulasi  $Al_2O_3 \times nSiO_2 \times Na_2O \times pH_2O$  bo'lgan alyumosilikatlar asosida olingan permutitlar kiradi. Ularning kimyoviy barqarorligi va almashinish sig'implari juda kichik. Shuning uchun ular amaliyotda katta ahamiyatga ega emas.

Tabiiy organik ionitlarga juda ko'p moddalar: torf, toshko'mirlar, tuproqlar misol bo'ladi, bu moddalar kichik almashinish sig'imiga va kimyoviy-mexanik barqarordir. Bulardan faqat sulfotoshko'mirlar muhim ahamiyatga ega.

9.2-jadval

#### Tabiiy mineral ionitlar va ularning almashinish sig'implari

| T.№ | Ionitlar nomi                                                                        | Maksimal almashinish sig'imi, mg-ekv/g. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1.  | Qattiq, uch qirrali, chambarakli ionitlar:                                           |                                         |
|     | Analsit: $Na[AlSi_2O_6] \times H_2O$<br>Shabazit: $Ca, Na_2[Si_2AlO_6] \times 6H_2O$ | 0,50<br>4,00                            |
| 2.  | Strukturasi qavatli seolitlar:                                                       |                                         |
|     | Stilbit: $(Na_2, Ca)[AlSiO_8]_2 \times 6H_2O$                                        | 3,20                                    |
| 3.  | Strukturasi tolali seolitlar                                                         |                                         |
|     | Natrolit: $Na_2[AlSi_3O_{10}] \times H_2O$                                           | 5,30                                    |
| 4.  | Strukturasi qavatli tuproqsimon minerallar:                                          |                                         |
|     | Montmorillonit: $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2] \times H_2O$                                 | 1,00                                    |
|     | Beydellit: $Al_2[(OH)_2AlSi_3O_9OH] \times 4H_2O$                                    | 1,00                                    |
| 5.  | Slyudalar va ularning o'zgarish maxsulotlari                                         |                                         |
|     | Glaukonit:<br>Siderit:                                                               | 0,20<br>1,25                            |

Sun'iy organik ionitlar kislotali (kationitlar) yoki asosli (anionitlar) xususiyatga ega bo'lgan yuqori molekulyar organik smolalarni o'z ichiga oladi, ular amaliy xromatografiyada keng qo'llaniladi. Hozirgi paytda turli xil ion almashtiruvchi smolalar katta miqdorda ishlab chiqarishga joriy qilingan. Adabiyotlarda keng ishlatiladigan smolalarning xarakteristiklari keltirilgan.

#### 5. Ion almashinishni amalga oshirish usullari va asboblari<sup>13</sup>

Xromatografiyada ion almashinish jarayonini muvaffaqiyatli amalga oshirish uchun: kolonka, ionit va tahlilning optimal sharoitlarini tanlash katta ahamiyatga ega. Kolonkadagi devor effektini yo'qotish uchun bir xil o'lchamga ega bo'lgan ionit zarrachalarini ishlatish maqsadga muvofiqdir. Kolonkaning balandligi, diametri va ionit zarrachalari diametrining nisbatlari taxminan 200:40:1 kabi bo'lishi kerak.

Xromatografik kolonka sifatida (9.5-rasm), odatda, pastki qismida jo'mragi bo'lgan shisha trubkalar (byuretkalar) ishlatiladi, ular ionit bilan to'ldiriladi. Bunda kolonkani vertikal holatda joylashtirish, uni ionit bilan bir tekisda to'ldirish, harakatchan faza sifatida ishlatiladigan yuvuvchi eritma oqimini to'g'ri boshqarish katta ahamiyatga ega bo'ladi.

Kolonkadan yuvilib chiqayotgan harakatchan faza tarkibidagi moddalar sifati va miqdorini bilib olish uchun maxsus asboblari ishlatiladi,

<sup>13</sup> Штигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. -М.: Изд-во МГУ, 1980, 218стр.



ularning sxemalari suyuqlik xromatografiyasidagi uskunalarga o'xshashdir (VII bobga qarang). Analiz qilinayotgan ionlar (moddalar) rangli bo'lsa, ular kolonkadan yuvilmasdan ionit qavatida ranglariga qarab tahlil qilinadi. Kolonkadan chiqayotgan harakatchan faza tarkibidagi ionlarning sifat va miqdorini bilish uchun ko'pincha kimyoviy usullar bilan bir qatorda, fizikaviy va fizik-kimyoviy analiz usullari ishlatiladi.

Ionitlarni analizga tayyorlash va analizni amalga oshirish usullari katta ahamiyatga ega.

#### 6. Kationitlarni tayyorlash

Kationitning texnik namunasi maydalanadi va 0,5-0,25 mm diametrga ega bo'lgan zarrachalari elakdan o'tkaziladi. Xromatografik ion almashtirish jarayonini amalga oshirish uchun olingan ionitning namunasi stakanda besh hajm osh tuzining eritmasida bo'kishi uchun 24 soat davomida saqlanadi. Bo'kkan kationit yuzasidagi osh tuzining eritmasi dekantatsiya yo'li bilan olib tashlanadi va  $N^+$  formaga keltirish uchun 5% li xlorid kislova eritmasi bilan 5 marta yuviladi. Undan keyin kationit neytral muhitga kelgunicha distillangan suv bilan yuviladi, kationit filtrlanadi, quritiladi va ishlatish uchun kolonkaga joylanadi.

#### 7. Anionitlarni tayyorlash

Anionitning texnik namunasi maydalanadi va 0,5-0,25 mm diametrga ega bo'lgan zarrachalari elakdan o'tkazib olinadi va kationitga o'xshash 24 soat osh tuzi eritmasiga quyiladi, keyin anionit 2% xlorid kislova eritmasida saqlanadi va undan so'ng anionit to  $Cl^-$  ionlari yo'qolguncha ( $AgNO_3$  bilan tekshiriladi) suv bilan yuviladi va  $ON^-$  formaga kelguncha 10% ishqor eritmasi bilan ishlanadi, shundan so'ng neytral sharoitga kelguncha (fenolftalein bilan tekshiriladi) distillangan suv bilan yuvilib quritiladi va ishlatiladi.

Agar shu usul bilan tayyorlangan anionit kelajakda ishlatilsa, yopiq bankada distillangan suv ostida saqlanadi. Tajribada ishlatilgan kationit va anionitni qayta ishlatish uchun uni yuqoridagi usullar yordamida qayta tayyorlash mumkin.

#### 8. Ion almashinish xromatografiyasining analitik kimyoda ishlatilishi

Ion almashinish jarayonlari hozirgi vaqtda sifat va miqdor jihatdan rudalar, minerallar, qotishmalar, kimyoviy va oziq-ovqat sanoati mahsulotlari, turli suvlar, atrof muhitni ifloslantiruvchi manbalar va boshqalarni analiz qilishda keng ishlatiladi.

Analitik kimyoda ion almashtirish jarayonlarining keng ishlatiladigan sohasi ionlar aralashmalarini ajratish, metallar va ularning qotishmalari tarkibini analiz qilish, suvlar va boshqa mahsulotlarni ionsizlantirish yoki tozalash deb hisoblash maqsadga muvofiqdir. Bunda ion almashtirishni biror ma'lum bo'lgan kationlarni va anionlarni sifat yoki miqdoriy aniqlash usullari bilan birgalikda qo'shib olib borilganda muvaffaqiyatga erishish mumkin.

#### X bob. Cho'ktirish xromatografiyasi

Cho'ktirish va ion almashtirish xromatografiyasi o'zaro juda yaqin bo'lib, har ikkala jarayonda ham ikki faza orasida ion almashinish reaksiyalari sodir bo'lganligi sababli xemosorbuion xromatografiya turiga mansubdir.

E.N.Gapon va T.B.Gapon 1948 yilda o'zlariga qadar bo'lgan M.S.Svet, N.A.Tananayev, N.Lizegang va boshqalarning ishlariga asoslanib, cho'ktirish xromatografiyasiga asos soldilar. Bu usul K.M.Olshanova, V.M.Shemyakin, V.V.Rachinskiy, A.A.Lure kabi olimlar ishlarida rivojlantirildi.

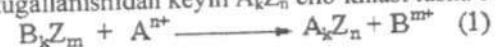
Cho'ktirish xromatografiyasi xromatografik kolonka ichidagi yoki plastinka (qog'oz) yuzasidagi yupqa cho'ktiruvchi qavat bilan eritma tarkibidagi ajratiladigan ionlarning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan cho'kmalar eruvchanligining turli-tumanligiga asoslangan. Eritmaning cho'ktiruvchi qavat bo'ylab harakat qilishi jarayonida cho'kmaning ko'p marta erib ketishi va qaytadan hosil bo'lishi xromatografik jarayonning xarakterli xususiyati bo'lib, uning oddiy kimyoviy guruhlariga ajratib cho'ktirish usulidan prinsipial farqi shundadir. Cho'kmalarning ko'p marta hosil bo'lishi va erib ketishi holatining takrorlanishi kolonka qavati bo'ylab moddalar eruvchanligiga nisbatan ketma-ket joylashishiga va xromatogrammaning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Bunda yomon eriydigan cho'kmalar eruvchan cho'kmalarni siqib chiqarib, kolonkada ketma-ket joylashadi va eng yaxshi eruvchan cho'kma kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi.

K.M.Olshanova fikriga binoan, eritmadagi ionlar bilan kolonka ichidagi qattiq faza tarkibidagi cho'ktiruvchining o'zaro ta'siri orasida muvozanat yuzaga keladi. Bunda hosil bo'lgan cho'kmalarning kolonkada ketma-ket joylashishi, xromatogrammaning olinish usuliga bog'liq bo'ladi. Cho'ktirish xromatogrammalarini ikki usul bilan olish mumkin:

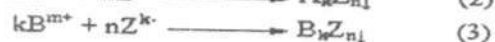
1. Cho'ktiruvchi kolonkadagi harakatsiz qattiq faza tarkibida bo'lib, cho'ktiriladigan ionlarning eritmasi unga asta-sekin quyiladi;

2. Cho'ktiriladigan ionlar kolonkadagi harakatsiz qattiq faza tarkibida bo'lib, cho'ktiruvchi ion eritmasi unga sekin-asta quyiladi.

Birinchi usulda, agar  $A^{n+}$  va  $B^{m+}$  ionlarni saqlagan eritmaning namunasini cho'ktiruvchi  $Z^k$  saqlagan kolonkaga quyganimizda ular orasidagi ta'sir natijasida  $A_kZ_n$  va  $B_kZ_m$  cho'kmalar tushadi. Bunda faraz qilamiz,  $B_kZ_m$  ga qaraganda  $A_kZ_n$  ancha yomon eriydigan cho'kma. Shuning uchun birinchi navbatda  $A_kZ_n$  tushishi boshlanadi va  $A^{n+}$  ionlari to'la tushishi tugallanishidan keyin  $A_kZ_n$  cho'kmasi tusha boshlaydi.



Shunday qilib, kolonkaning ustki qismida yomon eruvchan cho'kma –  $A_k Z_n$  – joylashib, undan keyin –  $B_k Z_n$  pastda yotadi. Bundan ko'rinib turibdiki, agar eritmada bir necha turdagi ionlar bo'lsa, ular birin-ketin eruvchanlik ko'paytmalariga (EK) nisbatan joylashadi. Demak, cho'kmalarning xromatogrammada joylashish ketma-ketligini moddalarning EK ga binoan aniqlash mumkin. Masalan, yuqorida ko'rib o'tilgan ikki ionning eritmasini xromatografiyalaganda kolonkada quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:



Bunday hosil bo'lgan cho'kmalarning faollanish ko'paytmalari (FK) olingan ionlarning FK lariga baravardir:

$$\frac{AK_{A_k Z_n}}{AK_{B_k Z_m}} = \frac{a^k A^{n+} \cdot a^n Z^{k-}}{a^k B^{m+} \cdot a^m Z^{k-}} \quad (4),$$

bunda:  $aA^{n+}$ ,  $aB^{m+}$ ,  $aZ^{k-}$  olingan  $-aA^{n+}$ ,  $-aB^{m+}$  va  $-aZ^{k-}$  ionlarning faolliklari; n, m, k – shu ionlarning valentliklari.

Cho'ktiruvchi ionning faolligi –  $aZ^{k-}$  – bir kolonka uchun o'zgarmas bo'lganligi sababli uni qiymatlarini tenglamadan chiqarib tashlanishi va -n- va -m- valentliklari hisobga olingan holda:

$$\frac{(AK_{A_k Z_n})^m}{(AK_{B_k Z_m})^n} = \frac{a^{km} \cdot A^{n-}}{a^{kn} \cdot B^{m-}} \quad (5)$$

Tenglamadan foydalanib, agar ionlarning valentliklari va hosil bo'lgan cho'kmalarning EK lari ma'lum bo'lsa, kolonkadagi xromatogrammada cho'kmalarning joylashish ketma-ketligini hisoblash mumkin. Kolonkaning yuqori qismini eruchanligi eng kichik bo'lgan cho'kma egallasa, pastki qismini esa eruvchanligi katta bo'lgan cho'kma egallaydi. Bunda cho'ktiruvchining konsentratsiyasi kolonkadagi cho'kmalarning joylashishi tartibiga ta'sir etmaydi. Shunga o'xshash ajratiladigan ionlar konsentratsiyalarining nisbatlari ham cho'kmalar ketma-ketligi tartibiga uncha ta'sir ko'rsatmaydi. Ammo biror ion konsentratsiyasining juda oshib ketishi boshqa ionlar cho'kmasining tartibiga kam bo'lsa-da ta'sir ko'rsatadi va ajralishni qiyinlashtiradi. Xromatografik kolonka qavatida tushayotgan cho'kmalarning EK lari qancha farq qilsa, ajralish shuncha yaxshi bo'ladi. Xromatografik jarayonda har bir cho'kmaning hosil bo'lishi yoki erib ketishi ionlarning aralashmadagi konsentratsiyalariga ta'sir ko'rsatadi. Nazariy jihatdan biror ionning cho'kishini to'la deb

hisoblash uchun uni eritmada qolgan konsentratsiyasi 0,1% dan ko'p bo'lmasligi shart. Masalan, xromatografiyalanadigan eritmada  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ag^+$  ionlarining konsentratsiyalari 0,1 g-ion/l bo'lganda, ular gidroksilarning cho'kmalari kolonkada ajraladimi? Agar bu ionlar gidroksidlarining EK lari:  $Cu(OH)_2=5,6 \cdot 10^{-20}$ ,  $Co(OH)_2=2,0 \cdot 10^{-16}$ ,  $Ag(OH)=2,0 \cdot 10^{-6}$  bo'lishini e'tiborga oling.

Bu masalani yechish uchun, avval, mis va kobalt gidroksidlari cho'kmalari tushayotganda bir-biridan shu konsentratsiyada ajralish-ajralmasligini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$[A^{n-}] = \sqrt[km]{\frac{(\partial K_{A_k Z_n}) [B^{m-}]^{nk}}{(\partial K_{B_k Z_m})^m}} \quad (6)$$

bunda: k=1; n=2; a=2 bo'lganda

$$[Cu^{2-}] = \frac{5,6 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}}{2,0 \cdot 10^{-16}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/l} \quad (7)$$

Bu natija boshlang'ich konsentratsiya 0,028% ni tashkil etadi. Demak, nazariy jihatdan mis va kobalt gidroksidlarining maydonlari ajralishi lozim.

Agar 10.6 tenglama asosida k=1; n=2; a=1 bo'lganda, eritmada  $Co^{2+}$  ionlarining konsentratsiyasi cho'kma tushayotganda:

$$[Co^{2+}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-2}}{(2,0 \cdot 10^{-8})^2} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ g-ion/l} \quad (8)$$

Bu natija boshlang'ich konsentratsiya 5% ni tashkil qiladi. Demak,  $Cu^{2+}$  va  $Ag^+$  cho'kmalarning iaydonlari to'la ajrala olmaydi. Yuqoridagi misol shuni ko'rsatadiki, xromatografik kolonkaning yuqori qismida mis gidroksidining cho'kmasi va undan keyin kobalt va kumush gidroksidlarining cho'kmalari bir maydonda to'la ajrala olmaydigan holatda tushadi.

Shunisi qiziqarliki, bu nazariy hisoblardan olingan natijalar tajribada tasdiqlanadi.

### 1. Cho'kmalarning olinishi va bog'lanishi

Cho'ktirish xromatogrammalarini ikki usulda: qattiq fazaning ishtirokisiz suyuq fazalar o'zaro ta'sirida va suyuq fazaning kolonka, qog'oz va yupqa qavatdagi qattiq faza bilan o'zaro ta'sirida olish mumkin. Yaxshi ajralgan cho'ktirish xromatogrammalarini olish uchun hosil bo'lgan cho'kmal o'z o'rinlarida barobar joylashishlari va turg'un

bo'lishlari shart. Aks holda, hosil bo'lgan cho'kmalar harakatchan suyuq faza oqimi ostida o'z joylaridan siljib, pastga oqadi va aralashmadagi ionlarning ajralishi yomonlashadi.

Cho'kmalarning hosil bo'lgan o'rinlarida barqaror turishlari va mustahkam bog'lanishlari, kolonka ichidagi moddalar orasidagi kuchlar tabiatiga va hosil bo'layotgan xromatogrammaning turiga bog'liq bo'ladi. Birinchi usulda suyuq fazalar orasida hosil bo'lgan cho'kmalarning kristallari tashuvchi yuzasida, kimyoviy va mexanik ta'sirlashish natijasida bog'langan bo'ladi.

Ikkinchi usulda cho'kmalar qattiq va suyuq fazalar orasida hosil bo'lib, Van-der-Vaals kuchlari yoki sorbsion tortilishi natijasida bog'lanadi. Kolonkada hosil bo'lgan cho'kmalarning bog'lanishiga qattiq tashuvchining tabiati, uning disperslik darajasi, sorbsion sig'imi, cho'ktiruvchining tabiati va konsentratsiyasi ta'sir etadi. Chunki cho'ktiruvchi va hosil bo'ladigan cho'kmalarning erituvchilarda eruvchanligi xromatogrammaning shakllanishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Cho'ktirish xromatografiyasida ishlatiladigan erituvchilarni tanlay bilish katta ahamiyatga ega, chunki erituvchini almashtirish yordamida kolonkadagi ayrim cho'kmalarni yuvib olish va boshqalarini esa o'z o'rnida qoldirish mumkin bo'ladi. Shuni ta'kidlash lozimki, olingan cho'ktirish xromatogrammalari ko'p vaqt mobaynida turib qolishi turli hodisalar ta'sirida buziladi. Shunday hodisalarning oldini olish uchun hosil qilingan xromatogrammalarni analiz vaqtlari 3-5 minutdan oshmasligi zarur.

## 2. Cho'ktirish xromatografiyasini o'tkazish texnikasi

Cho'ktirish xromatografiyasini kolonkada yoki qog'ozda o'tkazish mumkin. Uni kolonkada o'tkazganda, odatda, kolonkaning balandligi 100-150 mm; va diametri 4-5 mm bo'lishi qulaydir. Eng mas'uliyatli vazifa bu – qattiq tashuvchining 0,1-0,02 mm o'lchamli zarrachalarini tayyorlash va unga cho'ktiruvchini "quruq" va "ho'l" usul bilan aralashtirib kolonkaga solishdir. "Quruq" usul bilan xromatografik jarayonni o'tkazish uchun qattiq tashuvchiga ma'lum miqdorda olingan cho'ktiruvchini qo'shib, kolonka quruq holda to'ldiriladi, oson bo'lganligi sababli "quruq" usul tajribada keng qo'llaniladi.

Tayyorlangan kolonkaga analiz qilinadigan ionlar aralashmasining namunasi solinib, tegishli erituvchi bilan yuviladi, bunda ma'lum sharoitlar yaratilganda ajratiladigan ionlarning cho'kmalari kolonkada ketma-ket hosil bo'lib bog'lanadi. Agar hosil bo'lgan cho'kmalarning EK lari birbiridan katta farq qilsa, unda xromatogrammada cho'kmalarning alohida maydonlari hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan cho'kmalar yaqqol farq qiladigan rangga bo'yalgan bo'lsa, unda moddalarning sifat analizini ko'z bilan

qarab amalga oshirish mumkin. Ammo, agar hosil bo'lgan cho'kmalar rangsiz bo'lsa, unda ularni rangli qilish uchun kolonka orqali ma'lum reaktivlarning eritmaları orqali o'tkazish mumkin yoki kolonkadan cho'kmalarni ketma-ket yuvib chiqarib, kimyoviy, fizikaviy yoki fizik-kimyoviy analiz usullari bilan aniqlash mumkin. Miqdoriy analiz qilish uchun, odatda, cho'kmalarning maydonlari o'lchanadi, chunki cho'kmalarning maydoni cho'ktirilgan ionning konsentratsiyasiga bog'liq ekanligini e'tiborga olib, hisoblash grafigi tuziladi. Qog'ozdagi (yoki yupqa qavat) cho'ktirish xromatografiyasi ma'lum kattalikka ega bo'lgan qog'oz parchasida yoki shisha qavatda o'tkaziladi (VII bob). Shuning uchun oldin qog'ozga cho'ktiruvchi shimdiriladi. Adabiyotlarda ayrim zarur kation va anionlar uchun cho'ktirish xromatografiyasining sharoitlari keltirilgan. Shuni ko'rsatish kerakki, oxirgi yillarda cho'ktirish xromatografiyasining bir qator yangi turlari: diffuzion, cho'ktirish, oksidlanish va qaytarilish, adsorbsion-kompleks hosil qilish asosida cho'ktirish xromatografiyalari rivojlanmoqda.

Cho'ktirish xromatografiyasining bu yangi turlari analitik kimyoni ajratish masalalarini hal qilishga keng yo'l ochadi. Bu usul, asosan, toza moddalar ajratib olishda, siyrak va nodir elementlar kimyosi rivojiga katta hissa qo'shadi.

Ushbu darslikda mualliflar, o'z ilmiy ishlariga oid bo'lgan atsetilen spirtlarining xromatografiyasi to'g'risida to'xtalishni joiz deb bilishadi.


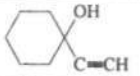
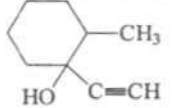
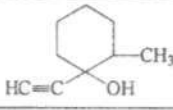
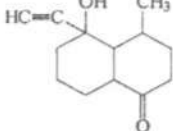
## Atsetilen spirtlarining xromatografiyasi

Atsetilen spirtlari va atsetilen diollarini ajratish uchun olimlar<sup>14</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ning yupqa qatlamli xromatografiyasini qo'llaydilar; yuzaga chiqaruvchi (proyavka) sifatida benzol va efir (2:3) aralashmasi ishlatilgan. Moddalarning zonalari J<sub>2</sub> bug'lari yoki UB-nurlari yordamida ochiladi. Ularning R<sub>f</sub>20 qiymatlari 10.1-jadvalda keltirilgan. Usul atsetilenni karbonil birikmalar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan atsetilen spirtlarini tahlil qilish uchun qo'llaniladi.

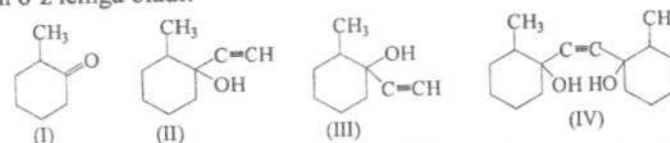
<sup>14</sup> Ахрем А.А., Кузнецова А.И., Титова Ю.А., Левина И.С. //Изд. АН СССР. Отд. хим.н. 1962. №4. –С.657-661.

10.1-jadval

## Atsetilen spirtlari va ularning molekulyar refraksiyalari

| №<br>t/r | Birikmalar                                                                                                                                            |                                                                      | R <sub>f</sub> |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
|          | Formulasi                                                                                                                                             | Nomlanishi                                                           |                |
| 1        | 2                                                                                                                                                     | 3                                                                    | 4              |
| 1        | HO(CH <sub>2</sub> )C≡CH                                                                                                                              | Propinilkarbinol                                                     | 0,46           |
| 2        | CH <sub>3</sub> CH(OH)C≡CH                                                                                                                            | Metil etinilkarbinol                                                 | 0,52           |
| 3        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)C≡CH                                                                                                             | Dimetiletinilkarbinol                                                | 0,51           |
| 4        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OH)C≡CH                                                                                             | Metil etiletinilkarbinol                                             | 0,62           |
| 5        | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)C≡CH                                                                                               | Dietiletinilkarbinol                                                 | 0,67           |
| 6        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(OH)C≡CH                                                                                            | Propil etinilkarbinol                                                | 0,60           |
| 7        | IZO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH(OH)C≡CH                                                                                                          | Izopropil etinilkarbinol                                             | 0,63           |
| 8        | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )(OH)C≡CH                                                                                       | Metilizopropilmetiletinil                                            | 0,66           |
| 9        | H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH(OH)C≡CH                                                                                                            | karbinol                                                             | 0,56           |
| 10       | (IZO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)C≡CH                                                                                           | Metilpropil etinilkarbinol                                           | 0,57           |
| 11       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OH)C≡CH                                                                                             | Diizopropiletinilkarbinol                                            | 0,65           |
| 12       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )OHC≡CH                                                    | Metilfeniletinilkarbinol                                             | 0,65           |
| 13       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OH)<br>C≡CH                                                    | Dihidrolinolool                                                      | 0,69           |
| 14       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C-<br>(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )OHC≡CH | Degidronerolidol                                                     | 0,71           |
| 15       |                                                                     | Siklopentiletinil-karbinol                                           | 0,56           |
| 16       |                                                                    | Siklogeksiletinil-karbinol                                           | 0,53           |
| 17       |                                                                    | Sis-2-metil-1-<br>etinilsiklogeksanol                                | 0,68           |
| 18       |                                                                    | Trans-2-metil-1-<br>etinilsiklogeksanol                              | 0,60           |
| 19       |                                                                    | 9-Metil-1-etinil-1-oksi-6-<br>keto-Δ <sup>5</sup> -oktagidronaftakin | 0,39           |

Ayniqsa, ushbu tahlil usulining imkoniyatlari va cheklovlari atsetilenni o-metilsiklogeksanon bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarni o'rganishda namoyon bo'ladi: reaksiya aralashmasi, shuningdek, stereoizomerlarning aralashmasidan iborat bo'lgan boshlang'ichi keton (I), ikkita izomer atsetilen spirtlari (II) va (III) glikol (IV) ni o'z ichiga oladi:



Silikon moyi bilan boyitilgan silikagelning yupqa qatlamida xromatografiya usuli ishda<sup>15</sup> atsetilen spirtlari uchun CH<sub>3</sub>COOH:H<sub>2</sub>O (7:3, 8:2, 9:1) sistemalari ishlatilgan. Usul atsetilen qatori moddalarning gidrogenlanishini nazorat qilish uchun ham ishlatiladi. Ushbu usul mualliflar tomonidan<sup>16</sup> vinil atsetilen spirtlarini aniqlash uchun ham ishlatilgan. Xromatogrammani yod bug'ida o'tkazilgan va R<sub>f</sub> qiymatlari 19 ta birikmalar uchun aniqlangan. Vinil atsetilen spirtlarining gidroksil guruhidagi H ba'zi bir radikal bilan almashtirilganda R<sub>f</sub> qiymati ikki barobarga oshganligi ko'rsatilgan.

Hozirgi kunga kelib, xromatograflarning kompyuterlashgan avlodlari va ularni mass-spektrometrlarga ulangan turlaridan xromatomasspektrolar yaratilib (Ilovaga qarang), ushbu analitik usul mukammalligining yanada oshishiga olib keldi.<sup>5-20</sup>

<sup>15</sup> Roomi M.W., Subtavam M.R., Achaya K.T. //J.Chromatogr. 1964. 16. №1. -C.106-110.

<sup>16</sup> Мелконян С.А., Григорян Л.Г., Жамагорян В.Н., Вартанян С.А. //Арм.хим.ж. 1966.19. №3. -C.199-202.



#### ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Березкин В.Г., Зокиров Н.З., Қобулов Б.Ж. Анализнинг хроматографик методлари. Самарқанд, "Морозов" нашриёти, 1980.
2. Jach Cases, Raymond P.W.Scott. Chromatography Theory. Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida, Georgetown University, Washington, D.C. and Birkbeck College, University of London, MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK-BASEL, 15.09.2016.
3. Основы аналитической химии. В двух книгах. /Под ред. Ю.А.Золотова. –М.: Высшая школа, 2004.
4. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. –М.: Изд-во МГУ, 1980.
5. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. –Воронеж: Водолей, 2004.
6. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. В 2-х томах. –М.: Наука, 2003.
7. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. –СПб.: Химиздат, 2005.
8. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. – М.: Наука, 1964.
9. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. Ч.1,2. –М.: Мир, 1980.
10. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. –М.: Наука, 1970. 204 с.
11. Руководство по капиллярному электрофорезу. / Под ред. А.М.Волощука. Научный совет по хроматографии. –М.: Наука, 1996.
12. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза "КАПЕЛ". СПб.: ООО "Веда", 2006.
13. Хроматографический анализ окружающей среды. Пер с англ. / Под ред. В.Г.Березкина. –М.: Химия, 1979.
14. Ахрем А.А., Кузнецова А.И., Титова Ю.А., Левина И.С. //Изд. АН СССР. Отд.хим.н. 1962. №4. –С.657-661.
15. Roomi M.W., Subtavam M.R., Achaya K.T. // J.Chromatogr. 1964. 16. №1. –С.106-110.
16. Мелконян С.А., Григорян Л.Г., Жамагорцян В.Н., Вартанян С.А. // Арм.хим.ж. 1966.19. №3. –С.199-202.
17. Кирсанов Н.Б., Сизоват И.А., Тяглов Б.В., Яненко А.С. // Биотехнология. 1995. №5-6. –С.41-43.

18. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. –М.: 1991. –С.338-339.

19. Система капиллярного электрофореза "Капель" исполнение "Капель-105" Руководство по эксплуатации. –СПб.: ООО "Люмекс", 2003.

20. Руководство пользователя "Мулти Хром для Виндовс". –М.: ЗАО "Амперсенд", 1993-2006.

21. Жуховицкий А.А. и др. // Доклады АН СССР, 1958. –с.1037.

22. Keulemans A.J.M et al. // J.Analyt.Chem.Acta. 1957. V.16, –B.29.

23. Ray H.R. // J.Application Chem. 1954, vol.4, b.21.

24. Gaiser R. Chromatographie in der Gasphase, Bd.IV, Manheim, 1965.

Internet saytlar:

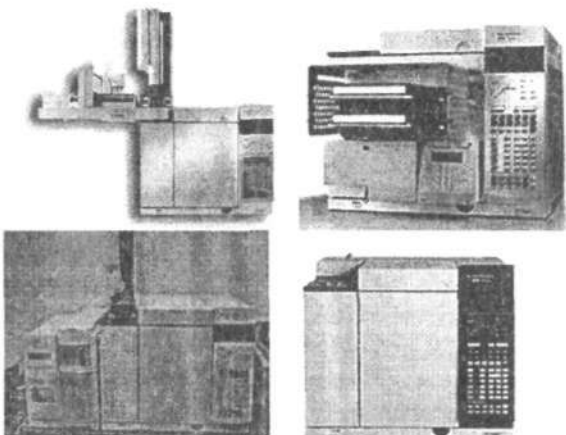
<http://www.edu-all.ru/pages/specall>

<http://www.astu.org/education/institutes>

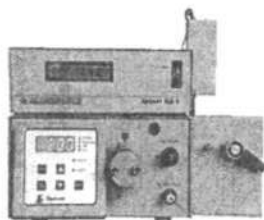
<http://www.rusoil.net/russian/science/book1>

<http://licenzirovanie.narod.ru/>

**ILOVALAR**  
**1. AGILENT 7890 GAZ XROMATOGRAFI**



**Gaz xromatografi  
Xromos GX-1000**



**Suyuqlik xromatografi Xromos JX-301**

**Xromatograf "Kristall-2000"**



**Portativ gaz xromatografi FGX-1**



**Xromatograf Kristall-5000**

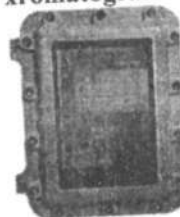


**Sanoat xromatografi PGC 90.50**



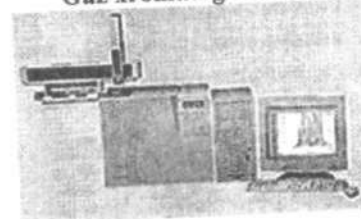
*GC 90.50*

**Sanoat gaz xromatografi "MAG"**

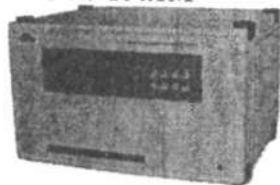


*C 90PG.50*

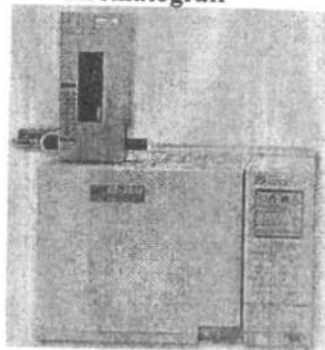
**Gaz xromatografi PR 2100**



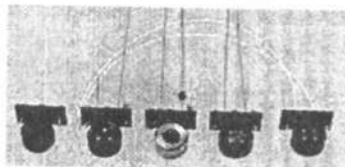
Spektrofotometrik detektor -  
UVV 104.1M



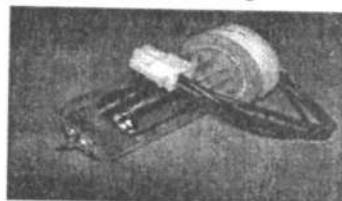
GC-2010 SHIMADZU  
Xromatografi



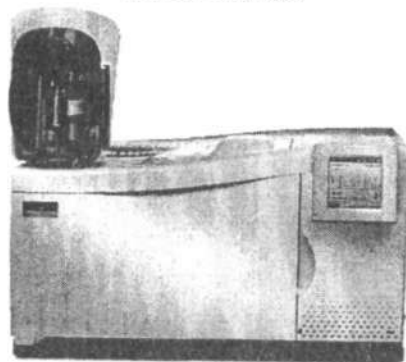
Optik kyuvetalar tiplari va  
xarakteristiklari



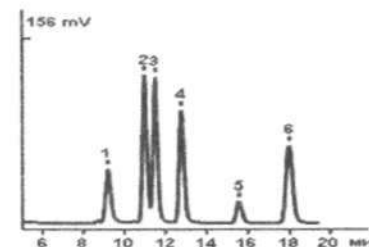
Deyteriyli lampa



GX Clarus 680



Eng yaxshi ajratilgan komponentlarga misol



Kolonka: Rezex ROA-Organic Acid

O'lchami: 300x7.8 mm

Hajm: 20,0 mkl

Harakatchan faza: 0,005 n sulfat kislotasi, izokratika

Sarf: 0.5 ml/min

Komponentlar: 1. Oksalat kislotasi, 2. Limon kislotasi, 3. Vino kislotasi, 4. Olma kislotasi, 5. Yantar + sut kislotalari, 6. Sirka kislotasi.

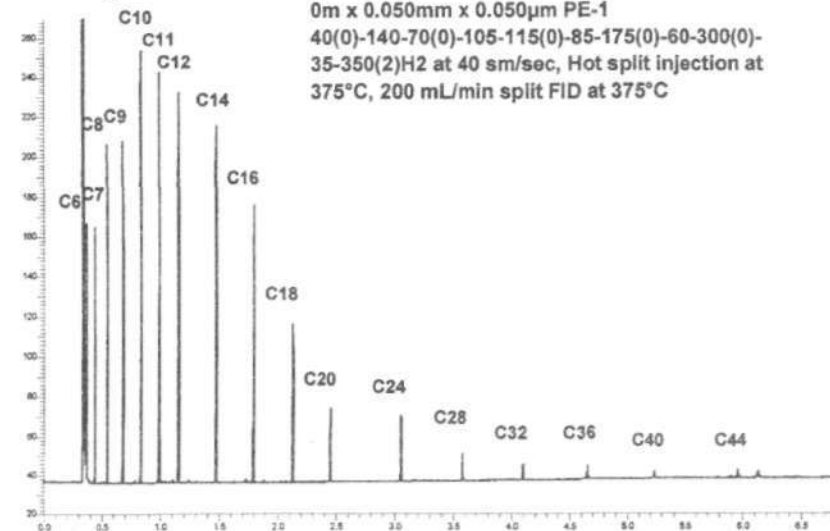
Uglevodorodlarning standart xromatogrammasi.

0m x 0.050mm x 0.050µm PE-1

40(0)-140-70(0)-105-115(0)-85-175(0)-60-300(0)-

35-350(2)H2 at 40 sm/sec, Hot split injection at

375°C, 200 mL/min split FID at 375°C



## Detektorlar

– issiqlik o'tkazish detektor.

Uning modifikatsiyalari:

**Oqimli** – gaz tashuvchi geliy bilan ishlashda;

**poludiffuzion** – gaz tashuvchi azot yoki argon;

**korroziyaga chidamli nikel qobiqda** – korroziya chaqiruvchi moddalar bilan ishlashda;

**mikro IO'D** – mikronasadkali va kapillyar kolonkalarda;



– termoion detektor. Azot va fosfor tutgan pestitsidlar uchun selektiv detektor;

– foto-ionizatsion detektor mono- va poliaromatik uglevodorodlar, ketonlar va aldegidlar uchun selektiv;

– alangali-fotometrik detektor fosfor- va oltingugurt tutganelementlarga selektiv;

– elektron-tutuvchi detektor. Xlor tutgan pestitsidlar va galogen tutgan birikmalar analizi uchun mo'ljallangan

**Geliyli ionizatsion detektor**  
"VICI" firmasi

– alangali-ionizatsion detektor – organik birikmalar analizi uchun universal hisoblanadi.



## "Xromatografiya" kursidan testlar

| Test savollari                                                               | Muqobil javob                                                | Muqobil javob         | Muqobil javob              | Muqobil javob                          |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------------|
| Birlamchi va ikkilamchi spirtlarni qanday sorbent yordamida ajratish mumkin? | Bor kislotasi                                                | Malein anhidridi      | Silikagel                  | Kaliy bixromat                         |
| Ketonlar aldegidlardan qanday sorbent yordamida ajratiladi?                  | Natriy borgidrid                                             | Borat kislotasi       | Litiy alyumogidrid         | Kadmiy atsetat                         |
| Harorat har 1°C oshishi bilan cho'qqi balandligi necha foizga oshadi?        | 1,5-4,1%                                                     | 5-10%                 | 10-12%                     | 20%                                    |
| Cho'qqi maydonining asosiy xatosi nimaga bog'liq                             | Moddalarning saqlanish vaqti                                 | Detektor sezgirligi   | Namuna o'lchami            | Sorbent selektivligi                   |
| Pik maydonini aniqlashda qanday usullardan foydalaniladi?                    | Planimetriya. Maydondagi modda miqdorini kesib olib aniqlash | Titrimetriya          | Konduktometriya            | Xromatografik zonalarni hajmini topish |
| Detektor sifatida .....ishlatiladi                                           | Katarometr                                                   | Simobli lampa         | Fonendoskop                | Mis nayi                               |
| Kalibrovkalash nima?                                                         | Tahlil qilinadigan moddaning absolyut miqdorini topish       | Masshtablash          | Millimetrovkaga chizish    | Pufak hosil bo'lishini kuzatish        |
| Ichki standartlash usuli nima?                                               | Standart modda qo'shilishi                                   | Gosstandart hujjati   | Normativ hujjatlar nusxasi | Gaz tezligini o'lchash                 |
| Sorbentlar nima sababdan suv bilan passivlashtiriladi?                       | Yuza qismida faol gidroksil guruhlar hosil qilinadi          | Asoslarga o'tkaziladi | Kislotaga o'tkaziladi      | Neytrallashtirish uchun                |
| Xromatografiya kim tomonidan kashf qilingan?                                 | Svet                                                         | Mendeleyev            | Kox                        | Laplas                                 |
| "Xromatografiya" so'zi nimani anglatadi                                      | Rangni yozish                                                | Rang ajratish         | Spektr olish               | Rangning surilishi                     |



|                                                  |                                                                         |                                      |                                 |                                    |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Dozator                                          | Namuna miqdori                                                          | Kiritish qurilmasi                   | Qo'shimcha moslama              | Chiqarish qurilmasi                |
| Xromatografik kolonka nima?                      | Ajratish moslamasi                                                      | Harakatchan faza                     | Trubkalar                       | Temir moslama                      |
| Xromatogramma nima?                              | Yutilish chiziqlari                                                     | Olingan diagramma                    | Egri chiziqlar                  | Kontur                             |
| Detektor signalining kattaligi nimani izohlaydi? | Tashuvchi gazdagi moddaning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionalligi | Modda miqdorini                      | Xromatogrammani to'g'riligini   | Olingan natijaning noto'g'riligini |
| Elyuirlanish jarayonini tushuntiring             | Yuvilish jarayoni                                                       | Chiqib ketish hodisasi               | Yutilish xossalari              | Kirib borish                       |
| Ajratish jarayoni qayerda sodir bo'ladi.         | Kolonkada                                                               | Detektorda                           | Karbyuratorda                   | Silindrda                          |
| Nazariy tovoq nima?                              | Tarelkalar                                                              | Kolonkalar ichidagi sorbent qavatlar | Distillyatorlar                 | Kolonka devorlari                  |
| Xromatografning samaradorligi                    | Kolonka uzunligiga bog'liq                                              | Xromatogrammaning balandligi         | Sifatiga                        | Rasmlarning aniqligi               |
| Drossel qanday vazifani bajaradi?                | Gaz sarfini aniqlaydi                                                   | Kirishdagi bosimni taqsimlaydi       | Adsorbsiya natijasini aniqlaydi | Chiqishdagi bosimni aniqlaydi      |
| Gaz sarfini qanday kuzatish mumkin?              | Sovun pufagi yordamida                                                  | Gaz bosimi asosida                   | Manometr yordamida              | Ossillografda                      |
| Dozator sifatida..... ishlatiladi                | Kalibrangan gaz jo'mraklari                                             | Kran                                 | Nasos                           | Detektor                           |
| Suyuq namunalar nima orqali kiritiladi?          | Shpris                                                                  | Voronka                              | Stakanda                        | Kran orqali                        |
| Qanday kolonkalarni bilasiz?                     | To'ldiriladigan, kapillyar va kapillyar to'ldiriladigan kolonkalar      | po'lat va shishali                   | Spiralsimon                     | Trubasimon                         |

|                                                                                           |                                                                                              |                                     |                                   |                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| Detektorni vazifasi                                                                       | Modda miqdorini elektr signaliga aylantiradi                                                 | Tokni o'lchash                      | Gazni taqsimlash                  | Bosimni aniqlash                          |
| Adsorbsiya                                                                                | Qattiq va suyuq moddalar yuzasida moddalar yutilishi                                         | Gazlarni yutilishi                  | Moddalarni yutilgan xajmi         | Hajmdagi gaz miqdori                      |
| Alkaloidlarni yupqa qatlamli xromatografiya yordamida ajratish kim tomonidan o'rganilgan? | Shrayder                                                                                     | Svet, Kox                           | Mendel                            | F.Romanov                                 |
| Saqlanish vaqti (uderjanie) nima bilan izohlanadi?                                        | Moddaning elyuatsiya vaqti                                                                   | Moddaning kolonkadagi vaqti         | Modda miqdori                     | Modda unumi                               |
| Nazariy tovoqlar nimani ifodalaydi?                                                       | Kolonka uzunligiga proporsional qiymat                                                       | Rektifikatsiya kolonkalari          | Tovoqlar soni                     | Kolonka ichidagi tovoqlar soni            |
| Xromatografiyaning vazifasi nima?                                                         | O'rganilayotgan aralashmani alohida komponentlarga ajratish                                  | Ajratish                            | Tahlil qilish                     | Adsorbsiya jarayonini o'rganish           |
| $R_f$ ni qanday tushunasiz?                                                               | Start chizig'idan dog markazigacha bo'lgan masofani, erituvchi bosib o'tgan masofaga nisbati | Erituvchi bosib o'tgan masofa       | Moddani adsorbsiyalanish masofasi | Erituvchi adsorbsiyalanishi               |
| Yupqa qatlamli xromatografiya turlari                                                     | Adsorbsion, ion almashinuv, taqsimlanish                                                     | Adsorbsion, oksidlanish-qaytarilish | Xemosorbsion, taqsimlanish        | Ion almashinuvi                           |
| Xromatografik plastinkada ajralish jarayoni nimaga asoslanadi?                            | Sorbentga yutilish moyilligiga                                                               | Ishlatiladigan sorbent faolligiga   | Moddani erituvchida erishiga.     | Erituvchini sorbentga adsorbsiyalanishiga |

|                                                                                                                     |                                                            |                                       |                               |                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| Sorbent qavatli qalinligi qanday bo'lishi shart?                                                                    | 0,15-0,25<br>0,5-0,76 mm                                   | 0,8-0,9<br>0,5-1,0 mm                 | 1,2-1,5<br>1,4-2,0 mm         | 2,1-2,2<br>mm                            |
| Mustahkamlangan va mustahkamlanmagan qavatlar qanday farqlanadi?                                                    | Gips va kraxmal bilan mustahkamlanish                      | Xromatografiyani oson amalga oshirish | Oraliq qavat bilan            | Yuvilish vaqti bilan                     |
| Nima sababdan silikagel ishlatishdan oldin qizdiriladi?                                                             | Siloksan bog'larni hosil qilish uchun                      | Suvdan qutilish uchun                 | Ishlatish oson bo'lishi uchun | Reaksiyon qobiliyatini pasaytirish uchun |
| YUQX qanday sorbentlarni qo'llash mumkin?                                                                           | Kizelgur, selluloza, silikagel, alyuminiy oksid            | Teflon, polietilen, polistiroil       | Organik oyna, shisha, tuproq  | Gips, kraxmal, bor                       |
| Xromatografik plastinkada erituvchi yuqoriga qanday kuch asosida harakatlanadi?                                     | Kapilyar kuchlar asosida.                                  | Adsorbsiya yordamida                  | Diffuziya yordamida           | Xemosorbsiya yordamida                   |
| Organik kislotalarni alyuminiy oksidi va silikagel xromatografiyalashda $R_f$ qanday o'zgaradi?                     | Molekulyar massa oshishi bilan ortib boradi                | $R_f$ kamayadi                        | Kam o'zgaradi                 | Aniqlash qiyin                           |
| Organik kislotalar poliamid sorbentlarda xromatografiyalashda $R_f$ qiymati qanday o'zgaradi?                       | Uglerod atomlari soni oshishi bilan $R_f$ qiymati kamayadi | Oshib boradi                          | Kam o'zgaradi                 | Aniqlash qiyinlashadi                    |
| Kislotalarni ajratishda qanday erituvchini tanlash lozim?                                                           | Etilatsetat-ammiak (2,5%)                                  | Benzol-atseton                        | Anilin-etilatsetat            | Benzol-ammiak (10%)                      |
| To'yinmagan karbon kislotalar izomerlarni $R_f$ lari qanday o'zgaradi?                                              | Trans forma uchun yuqori                                   | Sis forma uchun yuqori                | Ajratib bo'lmaydi             | Trans forma uchun past                   |
| Alyuminiy oksidida salitsil kislotasini salitsil efridan qaysi erituvchilarda ajratish yaxshi natijaga olib keladi? | Petroley efril-etilatsetat-sirka kislotasi 85:10:5         | Efir-sellozoly-benzol 75:15:10        | Atseton-benzol 30:70          | Ammiak (0,25%)-atseton - 90:10           |
| Mentol stereo izomerlarini kizelgurda qanday erituvchilar yordamida ajratish mumkin?                                | Benzol, benzol-metanol, metanol                            | Atseton, metanol, geksan              | Dietil efir, atseton, benzol  | Benzol, toluol, etanol                   |

|                                                                      |                                                                                                           |                                                                    |                                                              |                                           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Eritro va treo izomerlarni qanday sorbent yordamida ajratish mumkin? | Silikagel                                                                                                 | Alyuminiy oksid                                                    | Kizelgur                                                     | Poliamid                                  |
| Sefadeks G-25 va G-150 larni bir-biridan farqi nimada?               | Molekulyar massasida                                                                                      | Struktura tuzilishida                                              | Suvda bo'kishida                                             | Reaksiyon qobiliyati da                   |
| Aminlar xromatografiyasida qanday erituvchini tanlangan ma'qul?      | Benzol-etilatsetat (90:10)                                                                                | Efir-atseton (80:20)                                               | Geksan-xloroform (80:20)                                     | Benzol-etanol (50:50)                     |
| Oqsillar xromatografiyasida qanday sorbent ishlatiladi?              | Gidroksilapatit                                                                                           | Sefadekslar                                                        | Silikagel                                                    | Alyuminiy oksidi                          |
| Suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasi qanday jarayonlarga asoslangan? | Namuna tarkibidagi komponentlarning kolonkadagi qattiq adsorbent yuzasiga turlicha yutilishiga asoslangan | Komponentlarni suyuqlik bilan tez kolonkadan chiqishiga asoslangan | Moddaniy suyuqlikda yaxshi erishi natijasida tez ajralishiga | Suyuqlik qovush-qoqligini oshib borishiga |
| Adsorbent yuzasi qanday bo'lishi shart?                              | 30-800 m <sup>2</sup> /g                                                                                  | 1500 m <sup>2</sup> /g                                             | 300 m <sup>2</sup> /g                                        | 380 m <sup>2</sup> /g                     |
| Xromatografik kolonkadan moddalar chiqish tarkibi qanday?            | Sorbentga yomon adsorbsiyalanuvchi moddalar tez chiqadi                                                   | Yaxshi adsorbsiyalanuvchi moddalar tez chiqadi                     | Erituvchida yaxshi erishiga muvofiq                          | Erituvchida yomon erishiga muvofiq        |
| Florosil nima?                                                       | Kalsiy silikati+kremniy oksidi                                                                            | Magniy silikati+84% kremniy oksidi                                 | Kadmii ftorid+40% alyuminiy oksidi                           | Magniy oksidi+90% magniy silikat          |
| Xromatografiya tezligi nimaga bog'liq?                               | Tahlil qilinayotgan namuna molekulasini kolonkadagi nasadkaga yutilish vaqtiga                            | Detektor bergan tahlilga                                           | O'zi yozuvchi asboddagi xromatogrammalar                     | Gaz miqdori tezligiga                     |

| Suyuqlik va gaz xromatografiyasining asosiy farqi nimada?                                                                                                                                                                                                               | Suyuqlik xromatografiyasida gaz o'rnida suyuqlik ishlatiladi                                            | Farqi yo'q                                                                                             | Detektorlar bilan farqlanadi                                                                            | Kolonkalar bilan farqlanadi                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| YUQX amidopirin, butadion va dimedrollarni $R_f$ lari 0,05:0,60:0,95 kabidir. Tahlil qilinayotgan aralashmani xromatografiyalanganda start chizig'idan 4,8 sm va 4 mm oralig'ida ikkita dog' olindi, erituvchi esa 8,0 sm o'tgan. Eritmada qanday moddalar bor?         | Amidopirin va butadion                                                                                  | Amidopirin, butadion va dimedrol                                                                       | Butadion va dimedrol                                                                                    | Amidopirin va dimedrol                                                                                  |
| Agar urotropin va formaldegidni xromatografik plastinkada tarqalish koeffitsiyentlari 400 va 9,1 ga teng bo'lsa, qaysi modda uchun dog' balandligi katta                                                                                                                | $K_u > K_f$<br>formaldegid                                                                              | Urotropin                                                                                              | Bilmayman                                                                                               | Aniqlash qiyin                                                                                          |
| Pentan, geptan va oktan uchun gaz tashuvchi tezligi 45ml/min bo'lgandagi saqlanish hajmlari 27,51 va 72 mln.ni tashkil etganda 36 va 96 s. da ikkita cho'qqi (pik) olingan. U nimalarga mansub?                                                                         | Pentan, oktan                                                                                           | Pentan, geptan                                                                                         | Geptan, oktan                                                                                           | Bilmayman                                                                                               |
| Agar noma'lum komponentni 3 metrli kolonkada saqlanish vaqti 4 min 40 sek, cho'qqi kengligi uning yarim balandligida 2,8 s bo'lsa, N nazariy tovoqqa ekvivalent bo'lgan balandlikni toping.                                                                             | N=0,03                                                                                                  | N=0,06                                                                                                 | N=0,07                                                                                                  | N=0,1                                                                                                   |
| Xromatogrammada cho'qqi maydonlari 305, 508 va 122 mm <sup>2</sup> bo'lgan geksan, geptan va oktanni massa ulushlarini ichki normallashtirish usulida hisoblang. Nisbiy koeffitsiyentlari $f_{\text{geksan}}=0,96$ ; $f_{\text{geptan}}=1,00$ $f_{\text{oktan}}=1,05$ . | $\Omega_{\text{geksan}} 31,52\%$<br>$\Omega_{\text{geptan}} 54,69\%$<br>$\Omega_{\text{oktan}} 13,79\%$ | $\Omega_{\text{geksan}} 54,00\%$<br>$\Omega_{\text{geptan}} 43,00\%$<br>$\Omega_{\text{oktan}} 7,00\%$ | $\Omega_{\text{geksan}} 13,79\%$<br>$\Omega_{\text{geptan}} 54,69\%$<br>$\Omega_{\text{oktan}} 31,52\%$ | $\Omega_{\text{geksan}} 54,69\%$<br>$\Omega_{\text{geptan}} 31,52\%$<br>$\Omega_{\text{oktan}} 13,79\%$ |

| Additivlik sxemasi                                    | Elementlarni birga ta'sir etishi                                       | Gazni sxemaga ulash                          | Xromatografning umumiy sxemasi              | Kolonkani sxemasi asosida yig'ish           |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Ideal detektor                                        | Signali modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionalligini ko'rsatadi | Eng yuqori temperatura ham ishlaydi          | Eng sezgir elementlardan tashkil topgan     | Arzonligi bilan ajralib turadi              |
| Selektiv detektorlarni sanab o'ting?                  | Elektron tutish, alanga ionizatsion, galogenlar detektori              | Spektral                                     | Fotoemission                                | Avtomatik titrator                          |
| Xromatografda kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshirish | Kolonkadan oldin                                                       | *Kolonkadan keyin                            | Kolonka ichida                              | Sorbent yuzasida                            |
| Spirtlar qanday sorbentlarda yaxshi yutiladi?         | Gidridlar, bor kislotasi, selit-545                                    | Amidlar, angidridlar, silikagel              | Fosfat kislotasi, fosfor angidridi          | Siloksanlar, sefadeks-lar                   |
| Xromatografik zonadagi modda miqdori                  | $H_{\text{max}} + \mu_g + h + t = S$                                   | * $S = K_q \cdot h_{\text{max}} \cdot \mu_q$ | $H \cdot h_{\text{max}}$                    | $H_{\text{max}} = H$                        |
| Dreyf so'zining ma'nosi qanday?                       | Potensiometr nol nuqtasining 0 dan chapga yoki o'ngga surilishi        | Gazning katarometrdan chiqib ketishi         | Sovun pufagi yordamida gaz sarfini aniqlash | Adsorbent yuzasidagi yutilishning buzilishi |
| "Aut" nima?                                           | Analiz uchun toza                                                      | Analizni takrorlash                          | Avtomatik usulni takrorlash                 | Gazni dozirov-kalash                        |
| Gaz bosimini to'g'rilagich qanday qismlardan iborat?  | 2ta drossel, buraluvchi boshqaruv elementi                             | Kirish va chiqish tirqishlari                | Solenoidli element                          | Presslovchi moslama                         |
| Qanday detektorlarni bilasiz?                         | Oqimli va konsentratsion                                               | Yuqori bosimli                               | Yuqori temperaturali                        | Ionizatsion                                 |
| Detektor sezgirliqi qanday birlikda ifodalanadi?      | Mg/ml, rrm                                                             | Ml/ml, Paskal                                | l/mg, mm.s.ust.                             | Ml/mg                                       |
| Xlorofil necha rangni hosil qiladi?                   | 4                                                                      | 3                                            | 2                                           | 1                                           |

| Konsentrasiya bilan sezuvchanlik orasidagi muvozanat buzilsa, graduirovka chizig'i qanday o'zgaradi? | Egri chiziq hosil bo'ladi                                 | To'g'ri chiziq hosil bo'ladi                  | Cho'qqi hosil bo'ladi              | Barcha javoblar to'g'ri                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| Detektor sezuvchanligi nima?                                                                         | Moddalar konsentratsiyasi o'zgarishini payqash qobiliyati | Gaz miqdorini aniqlash xususiyati             | Elektr o'tkazuvchanligini aniqlash | Moddalarni bir-biridan ajratish          |
| Katarometrning vazifasi nima?                                                                        | Gaz oqimini issiqlik o'tkazuvchanligini aniqlaydi         | Gaz zichligini aniqlaydi                      | Gaz tarkibidagi moddalarni yoqadi  | Gaz bosimini saqlaydi                    |
| Ionizatsion detektor                                                                                 | Modda bug'ining ionlanishini tasdiqlaydi                  | Ion holatdagi moddalar reaksiyasini o'rganadi | Moddalarni radikalarga parchalaydi | Pik (cho'qqilar)ni yozadi                |
| Detektor simlari va o'lchamlari                                                                      | Volfram, platina – 0,025-0,125 mm                         | Mis, oltin – 0,1-0,2 mm                       | Po'lat, nixrom 0,03-0,1 mm         | Reniy, molibden 0,08-0,2 mm              |
| Xromatografik ajratish jarayoni vaqtini qanday qisqartirish mumkin?                                  | Yuza qavatli sorbent qo'llash                             | Gaz tashuvchi tezligini oshirish              | Erituvchini tanlash                | Jarayonni yuqori temperatura olib borish |
| Pernel tenglamasi nimani izohlaydi?                                                                  | Ikki moddani ajratishni                                   | Sorbent yutuvchanligini                       | Kolonka uzunligini                 | Gaz bosimini                             |
| Vermikulit nima?                                                                                     | Dimetilbenzol-ammoniy hosilasi                            | Betainlar                                     | Silikatlar                         | Piridin hosilalari                       |
| Harakatsiz suyuq faza klassifikatsiyasi kim tomonidan taklif etilgan?                                | Rorshnayder                                               | Svet                                          | Menshutkin                         | Snayder                                  |

## MUNDARIJA

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>KIRISH</b> .....                                                     | 3   |
| <b>I bob. Gaz xromatografiyasi asoslari</b> .....                       | 4   |
| <b>II bob. Gaz xromatografiyasi nazariyasining asoslari</b> .....       | 14  |
| <b>III bob. Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan asboblar</b> .....    | 28  |
| <b>IV bob. Gaz xromatogrammasida sorbentlar</b> .....                   | 51  |
| <b>V bob. Gaz xromatografiyasida sifat analizi</b> .....                | 70  |
| <b>VI bob. Gaz xromatografiyasida miqdoriy analiz</b> .....             | 81  |
| <b>VII bob. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi</b> .....              | 94  |
| 1. Kolonkali suyuqlik adsorbsion xromatografiya.....                    | 94  |
| 2. Adsorbentlar.....                                                    | 96  |
| 3. Suyuqlik adsorbsion xromatografiyaning ishlatilishi.....             | 100 |
| 4. Eksklyuzion xromatografiya.....                                      | 100 |
| 5. Kolonkali suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi.....                    | 103 |
| 6. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasining asbob-uskunalari.....        | 105 |
| 7. Namunani kirgizish qurilmasi.....                                    | 109 |
| 8. Kolonkalar.....                                                      | 110 |
| 9. Detektorlar.....                                                     | 111 |
| <b>VIII bob Taqsimlanish xromatografiyasi</b> .....                     | 117 |
| 1. Kolonkadagi taqsimlanish xromatografiyasi.....                       | 118 |
| 2. Qog'ozdagi taqsimlanish xromatografiyasi.....                        | 119 |
| 3. Ikki yo'nalishdagi taqsimlanish xromatografiyasi.....                | 121 |
| 4. Aylanma (radial) taqsimlanish xromatografiyasi.....                  | 123 |
| 5. Elektroforetik taqsimlanish xromatografiyasi.....                    | 124 |
| 6. "Aylantirilgan fazalar" usulidagi taqsimlanish xromatografiyasi..... | 124 |
| 7. Yupqa qatlamli taqsimlanish xromatografiyasi.....                    | 125 |
| 8. Taqsimlanish xromatografiyasida erituvchilar va tashuvchilar.....    | 125 |
| 9. Xromatogrammalarning sifat va miqdor analizi.....                    | 127 |
| 10. Xromatogrammalarning sifat analizi usullari.....                    | 127 |
| 11. Xromatogrammalarni miqdoriy analiz qilish usullari.....             | 128 |
| <b>IX bob. Ion almashinish xromatografiyasi</b> .....                   | 130 |
| 1. Ionitlarning almashinish sig'implari.....                            | 132 |
| 2. Ion almashinuv muvozanati.....                                       | 134 |
| 3. Ionitlarning olinishi va ishlatilishi.....                           | 138 |



|                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4. Ionitlarni klassifikatsiyasi.....                                       | 140        |
| 5. Ion almashinishni amalga oshirish usullari va asboblari.....            | 141        |
| 6. Kationitlarni tayyorlash.....                                           | 142        |
| 7. Anionitlarni tayyorlash.....                                            | 142        |
| 8. Ion almashinish xromatografiyasining analitik kimyoda ishlatilishi..... | 142        |
| <b>X bob. Cho'ktirish xromatografiyasi.....</b>                            | <b>143</b> |
| 1. Cho'kmalarni olinishi va bog'lanishi.....                               | 145        |
| 2. Cho'ktirish xromatografiyasini o'tkazish texnikasi.....                 | 146        |
| Atsetilen spirtlarining xromatografiyasi.....                              | 147        |
| <b>ADABIYOTLAR RO'YXATI.....</b>                                           | <b>150</b> |
| <b>ILOVALAR.....</b>                                                       | <b>152</b> |
| <b>Xromatografiyadan testlar.....</b>                                      | <b>157</b> |

**E.Turgunov  
B.J.Kabulov**

**KIMYODA ANALIZNING  
XROMATOGRAFIK USULLARI  
(O'QUV QO'LLANMA)**

**Muharrir M.A.Xakimov**

Bosishga ruxsat etildi 11.09.2017 y. Bichimi 60X84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Bosma tabog'i 10,5. Shartli bosma tabog'i 12,0. Adadi 200 nusxa.  
Buyurtma № 139. Bahosi kelishilgan narxda.  
"Universitet" nashriyoti. Toshkent, Talabalar shaharchasi,  
O'zMU ma'muriy binosi.

O'zbekiston Milliy universiteti bosmaxonasida bosildi. Toshkent,  
Talabalar shaharchasi, O'zMU.