

### NEFT FRAKSIYALARI TƏRKİBİNİN MÜASİR ANALİZ ÜSULLARI İLƏ TƏDQIQI

#### 4.1. Neft və neft məhsullarının tərkibinin xromatoqrafik üsulla tədqiqi

Xromatoqrafiya – qeyri-mütəhərrik fazadan arasıkəsilmədən keçən komponentlərin, iki faza arasında paylanmasına əsaslanan fiziki-kimyəvi ayrılma və analiz üsuludur.

Yarpaqların xlorofil piqmentlərini təşkil edən müxtəlif rəngli maddələrin təcrübi olaraq öz tərkib hissələrinə ayrılma imkanı çoxdan məlumdur. Elə buradan da xromatoqrafiya metodu və ya rənglərin qeyd olunma adı meydana çıxmışdır.

Yarpaqlardan alınmış mayeni (xlorofil piqmentləri) şüşə boruya doldurulmuş adsorbent üzərindən keçirdikdə həmin mayenin tərkibini xarakterizə edən müxtəlif rəngli təbəqələr əmələ gəlir və həmin təbəqələr arasında məsafə vaxtdan asılı olaraq artır. Nəticədə, çıxışda rənglərin sayı qədər fraksiya toplamaq olur. Sonralar bu üsul rəngsiz mayələrin tərkibinin analizi üçün də tətbiq edildi.

Hazırda xromatoqrafiyanın müxtəlif əlamətlərinə görə təsnif edilmiş bir çox növü məlumdur:

I. Ayrılmanın əsasını təşkil edən hadisənin təbiətinə görə fərqlənən adsorbsion, paylanma, çökmə xromatoqrafiya növləri;

a) *adsorbsion xromatoqrafiya* – ayrılacaq maddələrin bərk adsorbent səthində adsorbsiya olunmalarının müxtəlif olmalarına əsaslanır;

b) *paylanma xromatoqrafiya* – ayrılan maddələrin mövcud iki maye, yaxud maye və qaz fazaları arasında udulmalarının paylanma əmsallarının müxtəlif olmalarına əsaslanır;

v) *çökmə xromatoqrafiya* – ayrılan maddənin reaktiv (çökdürücü) ilə çöküntü əmələ gətirərək tədqiq edilən sistemdən ayrılmasına əsaslanır.

II. İstifadə olunan fazanın aqrebat halına görə xromatoqrafiyanın təsnifatı daha geniş yayılmışdır. Fazaların aqrebat halına görə xromatoqrafik metodların aşağıdakı növləri vardır:

–qeyri-mütəhərrik faza maye (paylayıcı) (adsorbent üzərinə hopdurulmuş), mütəhərrik faza qaz (qazdaşıyıcı) götürülürsə onda buna paylayıcı qaz-maye xromatoqrafiya deyilir (QMX). Belə xromatoqrafiyanın temperaturu proqramlaşdırılmış kalonkalı, kapilyar kalonkalı variantları vardır;

–mütəhərrik faza maye olduqda bu, paylayıcı maye xromatoqrafiya adlanır (PMX). Bu növ xromatoqrafiyanın kalonkalı, kağız xromatoqrafiya variantları da mövcuddur;

–qeyri-mütəhərrik faza bərk (adsorbent), mütəhərrik faza qaz götürülürsə (qaz-daşıyıcı) buna qaz-adsorbsion xromatoqrafiya (QAX) deyilir. Temperaturu proqramlaşmış kalonkalı xromatoqrafiya variantı məlumdur;

–mütəhərrik faza olaraq maye götürüldükdə buna maye adsorbsion xromatoqrafiya deyilir (MAX). Bu xromatoqrafiyanın da kalonkalı, iondəyişdirici, nazik təbəqəli variantları vardır.

III. Analizin aparılma metodikasına görə xromatoqrafiyanın frontal, elyuent, sıxışdırıcı variantları da məlumdur.

Neft-kimya və neft emalı sənayesində, eləcə də üzvi sintezdə xromatoqrafiyanın başqa növlərinə nisbətən qaz-maye xromatoqrafiyadan daha çox istifadə olunur. Qaz-maye xromatoqrafiya 1952-ci ildə Ceymson və Martin tərəfindən kəşf olunmuşdur. Bu metod aşağıda göstərilən üstünlüklərə malikdir:

a) yüksək ayırma və həssaslığa malik olub onlarla, yüzlərlə komponentdən ibarət mürəkkəb qarışığı qısa müddətə analiz edir. Qaz-maye xromatoqrafda nəzəri boşqabların sayı təxminən  $10^6$  (kapilyar kalonkalarda) olur;

b) metod yüksək həssaslığa malikdir. Tədqiq olunan qarışığın tərkibində  $10^{-10}\%$  mikroqarışığı belə təyin etmək olur;

v) analiz üçün az miqdar nümunə kifayət edir (0,1 mq);

q) analiz üçün az vaxt sərf olunur, ekspres üsul hesab olunur;

d) həssaslığı yüksək olan xromatoqraflarda analizin orta nisbi səhvi 2% olur;

e) xromatoqraf cihazı çox sadədir və s.

**4.1.1. Benzin fraksiyası tərkibinin tədqiqi üsulları.** Neft çoxlu sayda üzvi maddələrin qarışığından ibarət olduğundan onun kimyəvi tərkibinin analizi çox çətinidir. Hazırda neftin düz distilləsindən, eləcə də neft və neft məhsullarının emalından alınan benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi qaz-mayə xromatoqrafiya metodu ilə təyin edilir, çünki benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi neftin kimyəvi tərkibi ilə müqayisədə xeyli sadədir. Qaynama başlanğıcından 180-200°C temperatura qədər qaynayan benzin fraksiyasının tərkibi karbohidrogenlərdən (parafin, naften, aromatik) və molekulunun tərkibində 5-dən 10-a qədər karbon atomu saxlayan heteroatomlu birləşmələrdən ibarətdir.

Düz distillə benzinlərinin tərkibini təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin və eləcə də heteroatomlu birləşmələrin nisbəti ilkin neftin tərkibindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir.

Neft məhsullarının termokatalitik emalından alınan katalizatdan ayrılan benzin fraksiyasının tərkibində yuxarıda göstərilən sinif birləşmələrdən başqa, olefin, az miqdar asetilen və dien sıra birləşmələr də olur.

Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi iki məqsəd üçün təyin edilir:

- 1) fərdi komponent tərkibinin təyini;
- 2) qrup tərkibinin təyini.

Fərdi komponent tərkibinin təyini üçün fraksiya xromatoqrafik analizə uğradılır. Sonra isə alınan xromatoqrammanın identifikasiyası aparılaraq fraksiyanı təşkil edən maddələrin hər birinin miqdarı hesablanır. Qrup tərkibinin təyində isə benzin fraksiyasını təşkil edən ayrı-ayrı sinif karbohidrogenlərin (parafin, naften, aromatik) miqdarı təyin edilir. Əgər fraksiya düz distillə benzini deyilsə onda onun tərkibində olan olefinlərin də miqdarı təyin edilir.

Benzinin fərdi komponent tərkibinin təyini üçün qaz-mayə

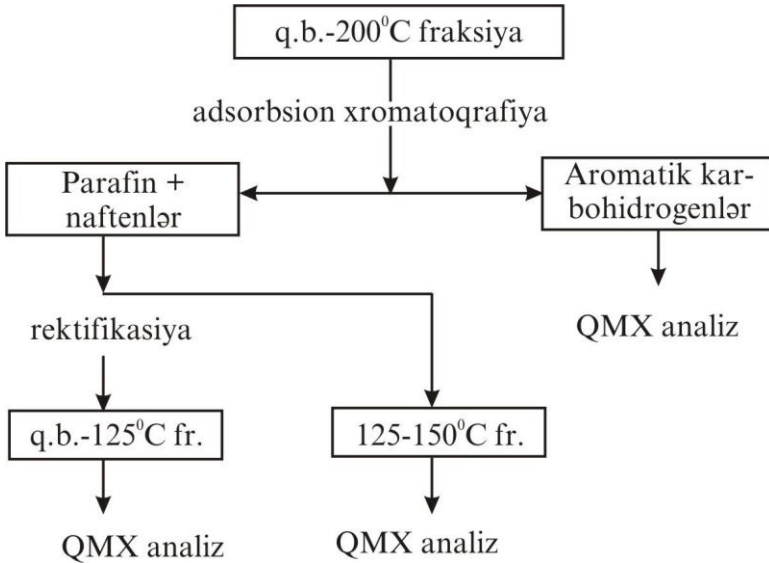
xromatoqrafiyadan geniş istifadə edilir. Xromatoqrafik analiz zamanı nəticələrin düzgün alınması qeyri-mütəhərrik fazanın və dəqiq ayrılmanı təmin edən şəraitin düzgün seçilməsindən asılıdır. Uyğun fazanın və şəraitin (kalonkanın diametri və uzunluğu, temperatur, qazdaşıyıcının sürəti və s.) düzgün seçilməsi fraksiyanı təşkil edən komponentlərin yüksək dəqiqliklə ayrılmasını təmin edir.

Qaynama temperaturu geniş intervalda (qaynama başlanğıcı  $-180^{\circ}\text{C}$ ) olan benzinin analizi dəyişən temperatur şəraitində aparılır. Yəni sistemin temperaturu əvvəlcədən nəzərdə tutulmuş proqram üzrə artır. Analizin bu cür aparılması komponentlərin çox dəqiq ayrılmasına və eləcə də analiz vaxtının azalmasına səbəb olur. Analiz sistemdə temperaturun sabit saxlanması ilə aparıldıqda isə fraksiyanın tərkibini təşkil edən komponentlər dəqiq ayrılmır. Bu şəraitdə kiçik intervalda qaynayan fraksiyaların analizi aparılır. Eyni vaxtda temperatur və qazdaşıyıcının sürətinin proqramlaşması ilə analiz aparıldıqda isə daha keyfiyyətli xromatoqramma alınmaqla yanaşı, analiz müddətini daha da azaltmaq olur.

Hazırda müxtəlif intervalda qaynayan düz distillədən alınan benzin fraksiyalarının fərqi karbohidrogen tərkibinin təyini üçün bir neçə xromatoqrafik analiz üsulu işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə A.L.A.Petrovun işləyib hazırladığı üsuldən daha geniş istifadə olunur. Ümumiyyətlə, bu fraksiya çox mürəkkəb qarışıq olub müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərdən ibarətdir. Fraksiyanın tərkibinə 200-ə qədər karbohidrogen daxil olur. Analiz aşağıda göstərilən sxem (şəkil 37) üzrə aparılır. Əvvəlcə neft düz distillə edilərək qaynama başlanğıcından  $200^{\circ}\text{C}$ -yə qədər qaynayan fraksiya toplanır. Sonra toplanmış fraksiya silikogel üzərindən keçirilir. Yəni adsorbsion xromatoqrafiya metodu ilə parafin və naften sıra karbohidrogenlər aromatik sıra birləşmələrindən ayrılır. Aromatik karbohidrogen qarışığının tərkibi kapilyar kalonka ilə təmin olunmuş qazmaye xromatoqrafda analiz olunur. Parafin-naften sıra karbohidrogenlərdən ibarət olan qarışıq isə nəzəri boşqablarının sayı 25-50 olan rektifikasiya kalonunda distillə edilərək q.b.-

125°C və 125-150°C-ə qədər qaynayan iki fraksiyaya ayrılır. Sonra isə hər iki fraksiya ayrı-ayrılıqda kapilyar kalonkalı xromatoqrafda analiz edilir.

Yuxarıda göstərilən sxem üzrə analizi aşağıdakı şərtlər daxilində yerinə yetirmək olar. Qaz-maye xromatoqraf daxili diametri 0,25-0,3 mm, uzunluğu 50 və ya 100 m olan metal (mis və ya paslanmayan polad) kapilyar kalonka, alovla ionlaşma detektoru ilə təchiz olunmalıdır. Qazdaşıyıcı kimi azot, helium, arqon, hidrogendən istifadə etmək olar. Kapilyar kalonkanın daxili səthinə qeyri-mütəhərrik faza kimi skvalan (2,6,10,15,19,23-heksametiltetrakozan) hopdurulur. Skvalanın asetonunda 20%-li məhlulu xüsusi qurğunun köməyi ilə kapilyar kalonkaya doldurulur. Sonra isə kalonka analizin aparıldığı temperaturda olan termostata yerləşdirilərək içərisindən qazdaşıyıcı buraxılır.



**Şəkil 37.** Qaynama başlanğıcı – 200°C olan fraksiyanın analiz sxemi.

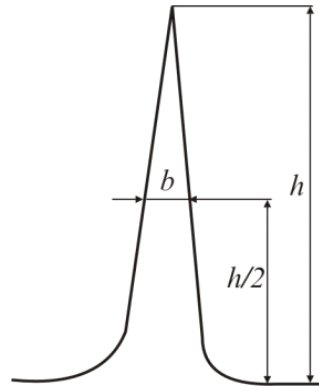
Ən vacib şərtlərdən biri də kalonkanın yüksək effektivə malik olmasıdır. Effektivlik isə nəzəri boşqabların sayı (NBS) ilə müəyyən edilir və 70°C-də qazdaşıyıcının sürəti 1-2 sm<sup>3</sup>/san götürülərək hər hansı karbohidrogenə görə aşağıdakı formula ilə hesablanır:

$$NBS = 5,54 \left( -\frac{t_R}{v} \right)^2.$$

Burada  $t_R$  – komponentin tutulma müddəti, mm və ya sm-lə;  $v$  – xromatoqrafik pikin hündürlüyünün yarı hissəsindəki eni, mm və ya sm-lə (şəkil 38).

Nəzəri boşqabların sayı 50-70 min intervalında olduqda kalonkanın effektivliyi yüksək hesab olunur.

Tədqiq olunan fraksiyanın xromatoqrafik analizinin təhlili, yəni alınan xromatoqrammanın identifikasiyası üçün fərdi parafin və naften karbohidrogenlərdən və yaxud onların qarışığından istifadə olunur. Eyni zamanda hər bir karbohidrogen üçün ədəbiyyatda verilmiş saxlanma müddətindən



Şəkil 38. Xromatoqrafik pik.

istifadə etməklə də alınan xromatoqrammanın vəsfi identifikasiyası aparıla bilər. Fərdi karbohidrogenlərə görə identifikasiya aparmaq üçün, əvvəlcə hər bir maddənin ayrı-ayrılıqda xromatoqrafik analizi aparılır və onların saxlanma və ya çıxma müddəti təyin olunur. Sonra isə tədqiq olunan benzin fraksiyasının analizi aparılaraq xromatoqramması alınır. Alınan xromatoqrammada hər bir pikin çıxma müddəti fərdi karbohidrogenlərin çıxma müddəti ilə müqayisə edilərək nəticədə hər

pikin hansı birləşməyə aid olması müəyyən edilir.

Xromatoqrammanın vəsfi təhlili üçün parafin və naften karbohidrogenlərin qarışığından da istifadə edilir. Bu məqsədlə  $AlCl_3$  və ya  $AlBr_3$ -in iştirakı ilə n-oktan, izooktan, n-nonanın və naften karbohidrogenlərin izomerləşməsi aparılır. İzomerizat təmizləndikdən sonra xromatoqrafik analizə uğradılaraq komponentlərin xromatoqrammada çıxma ardıcılığı əldə edilir (cədvəl 4.1).

**Cədvəl 4.1**

**İzomerizatda karbohidrogenlərin xromatoqrafik təyini və çıxma ardıcılığı**

№№	Karbohidrogen	№№	Karbohidrogen
1	İzobutan	18	2,2,4-Trimetilpentan
2	n-Butan	19	n-Heptan
3	İzopentan	20	2,2-Dimetilheksan
4	n-Pentan	21	2,5-Dimetilheksan
5	2,2-Dimetilbutan	22	2,4-Dimetilheksan
6	2,3-Dimetilbutan	23	2,2,3-Trimetilpentan
7	2-Metilpentan	24	3,3-Dimetilheksan
8	3-Metilpentan	25	2,3,4-Trimetilpentan
9	n-Heksan	26	2,3,3-Trimetilpentan
10	2,2-Dimetilpentan	27	2,3-Dimetilheksan
11	2,4-Dimetilpentan	28	2-Metilheptan
12	2,2,3-Trimetilbutan	29	4-Metilheptan
13	3,3-Dimetilpentan	30	3,4-Dimetilheksan
14	2-Metilheksan	31	3-Metilheptan
15	2,3-Dimetilpentan	32	3-Etilheksan
16	3-Metilheksan	33	n-Oktan
17	3-Etilpentan		

İzomerləşmə reaksiyası aşağıdakı kimi aparılır.

Kolbaya 5-10 ml göstərilən bu və ya digər karbohidrogen tökülərək üzərinə 10% kütləyə görə təzə  $AlCl_3$  və ya  $AlBr_3$  əlavə edilir və otaq temperaturunda 20-24 saat müddətində saxlanır. İzooktan götürülən halda izomerləşmə reaksiyası üçün

6-8 saat kifayət edir. Reaksiyanı dayandırmaq üçün rəngsiz üst təbəqə başqa qaba keçirilərək 40%-li KOH məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Sonra yenidən üst təbəqə başqa qaba keçirilir, neytral reaksiyaya qədər su ilə yuyulur, qurudulur və distillə edilir. n-Oktanın izomerləşməsindən birli-, ikili-, üçlü- və eləcə də dördlü karbon atomu saxlayan ikiövzli birləşmələr alınır. İzomerləşmə prosesi zamanı alkilləşmə və dealkilləşmə kimi əlavə reaksiyalar da gedir və nəticədə az miqdar C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> və C<sub>9</sub> karbohidrogenlər də alınır.

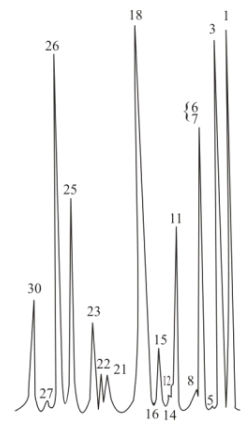
Naften karbohidrogenlərin izomerləşməsi AlBr<sub>3</sub> -ün iştirakı ilə 5-10 dəqiqə müddətində aparılır. İzomerizatin təmizlənməsi yuxarıda göstərilən qayda üzrə aparılır.

İzooktanın izomerləşməsindən alınan qarışıqın xromatoqramması 39-cu şəkildə verilmişdir.

Tədqiq olunan fraksiyanın (q.b.-125°C) tərkibi C<sub>9</sub>-a qədər karbohidrogenlərdən (parafin, naften) ibarət olur.

Analiz zamanı ola bilsin ki, qarışıqda olan karbohidrogenlərdən bəzilərinin nisbi saxlanma müddətləri eyni olduğundan (müəyyən temperaturda) xromatoqrafik piklər üst-üstə düşsün. Lakin müxtəlif temperaturlarda onların saxlanma müddətləri bir-birindən fərqlənə bilər. Buna görə də fraksiyanın xromatoqrafik analizi 30, 50, 70°C temperaturlarda aparılır.

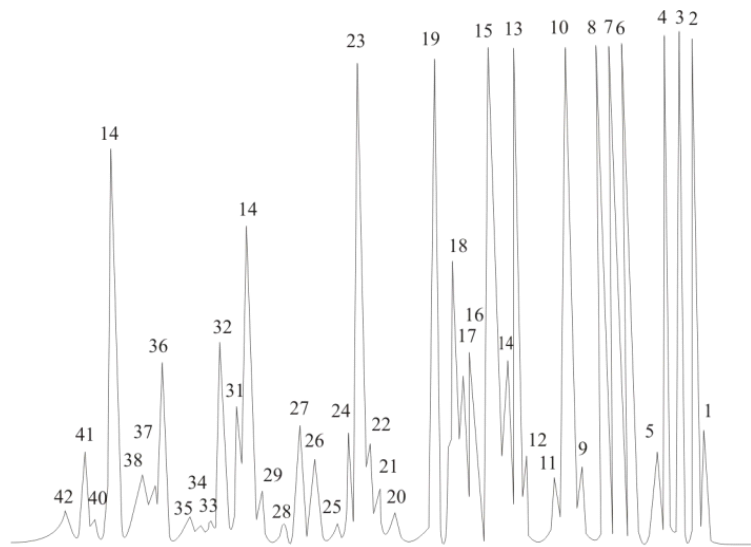
Götürülən fraksiyanın xromatoqrafda analizi zamanı kalonkanın temperaturu 30°C olduqda metiltsikloheksan, 1,1,3-trimetiltsiklopentan və 2,2-dimetilheksan eyni vaxtda çıxaraq bir xromatoqrafik piklə ifadə olunur. Lakin, kalonun temperaturu 70°C olduqda bu karbohidrogenlər üç xromatoqrafik piklə xarakterizə olunurlar. Belə misalları çox göstərmək olar. Buna görə də analiz



**Şəkil 39.** İzooktan izomerizatinin xromatoqramması



70°C-də aparılır. Temperatur dəyişməsi ilə karbohidrogenlərin çıxma ardıcılığı dəyişdiyinə görə analiz sabit temperaturda aparılır. Tədqiq olunan fraksiyanın (q.b.-125°C) 70°C temperaturda analizindən alınan xromatoqramma 40-cı şəkildə verilmişdir.



**Şəkil 40.** q.b.-125°C fraksiyasında olan parafin və naften karbohidrogenlərin xromatoqramması (q-mütəhərrik faza-skvalan; temperatur-70°C). 1-2-metilpropan; 2-n-butan; 3-2-metilbutan; 4-n-pentan; 5-2,2-dimetilbutan; 6-tsiklopentan+2,3-dimetilbutan+2-metilpentan; 7-3-metilpentan; 8-n-heksan; 9-2,3-dimetilpentan; 10-2,4-dimetilpentan+metilsiklopentan; 11-2,2,3-trimetilbutan; 12-3,3-dimetilpentan; 13-2-metilheksan+tsikloheksan; 14-2,3-dimetilpentan; 15-3-metilheksan+1,1-dimetilsiklopentan; 16-1,3-sis-dimetilsiklopentan+3-etilpentan; 17-1,3-trans-dimetilsiklopentan; 18-1,2-trans-dimetilsiklopentan; 19-n-heptan; 20-2,2-dimetilheksan; 21-1,2-sis-dimetilsiklopentan; 22-2,5-dimetilheksan+1,1,3-trimetilsiklopentan; 23-metilsikloheksan; 24-etilsiklopentan; 25-2,2,3-trimetilpentan; 26-1,2,4-trans, trans-trimetilsiklopentan+3,3-dimetilsikloheksan; 27-1,2,3-trans, trans-trimetilsiklopentan; 28-2,3,4-trimetilpentan; 29-2,3-dimetilheksan+2,3-metiletilpentan; 30-2-metilheptan; 31-4-metilheptan; 32-3-metilheksan; 33-3-etilheksan; 34-1,2,4-trans, sis-trimetilsiklopentan; 35-1,2,3-trans, sis-trimetilsiklopentan; 36-1,3-sis-dimetilsikloheksan; 37-1,1-dimetilsiklohek-

san+1,3-sis-metiletiltsiklopentan;38-1,3-trans-metiletiltsiklopentan+1,2-trans-metiletiltsiklopentan; 39-n-oktan; 40-1,2,3,4-trans, trans-tetrametilsiklopentan; 41-1,2-trans-dimetilsikloheksan; 42-1,3-trans-dimetilsikloheksan+1,4-sis-dimetilsikloheksan.

4.2-ci cədvəldə isə müxtəlif temperaturlarda aparılan xromatoqrafik analiz zamanı karbohidrogenlərin tutulma vaxtlarının qiymətləri verilmişdir.

**Cədvəl 4.2**

**Müxtəlif temperaturlarda C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> tərkibli parafin və naftenlərin nisbi tutulma vaxtlarının qiymətləri**  
(kalonun ölçüsü 50000 x 0,25 mm, faza-skvalan)

Karbohidrogen	Temperatur, °C		
	70	50	30
1	2	3	4
n-Propan	0,401	0,257	0,159
2-Metilpropan	0,435	0,301	0,186
n-Butan	0,465	0,332	0,221
2,3-Dimetilpropan	0,480	0,437	0,233
2-Metilbutan	0,571	0,455	0,342
n-Pentan	0,623	0,512	0,415
2,2-Dimetilbutan	0,732	0,637	0,555
Tsiklopentan			0,704
2,3-Dimetilbutan	0,850	0,797	0,721
3-Metilpentan			0,772
n-Heksan	1,000	1,000	1,000
2,3-Dimetilpentan	1,176	1,243	
Metilsiklopentan			1,273
2,4-Dimetilpentan	1,199	1,291	1,332
2,2,3-Trimetilbutan	1,298		1,435
Benzol	1,313	1,371	1,410
3,3-Dimetilpentan	1,463	1,606	1,745
2-Metilheksan	1,500	1,718	1,935
Tsikloheksan	1,517	1,657	1,785
2,3-Dimetilpentan	1,579	1,792	
1,1-Dimetilsiklopentan		1,817	2,005
3-Metilheksan	1,621	1,867	2,135
1,3-sis-Dimetilsiklopentan		1,967	2,235
3-Etilpentan	1,722	2,035	2,334

1	2	3	4
1,3-trans-Dimetiltsiklopentan	1,772		2,295
<b><i>Cădväl 4.2-nin davamü</i></b>			
1,2-trans-Dimetiltsiklopentan	1,801	2,083	2,360
n-Heptan	1,912	2,325	
2,2-Dimetilheksan	2,220		
1,2-sis-Dimetiltsiklopentan	2,296	2,738	
1,1,3-Trimetiltsiklopentan	2,338	2,832	
2,5-Dimetilheksan	2,393	2,958	
Metiltsikloheksan	2,405	2,903	
2,4-Dimetilheksan	2,435	3,047	
Etiltsiklopentan	2,517	3,117	
2,2,3-Trimetilpentan	2,561	3,195	
1,2,4-trans-, trans-Trimetiltsiklopentan	2,651	3,342	
3,3-Dimetilheksan	2,679	3,362	
1,2,3-trans-, trans-Trimetiltsiklopentan	2,813		
Toluol	2,830	3,495	
2,3,4-Trimetilpentan	2,924	3,645	
2,3-Dimetilheksan	3,017	3,910	
2,3-Metiletilpentan			
2,3,3-Trimetilpentan	3,075	3,953	
2-Metilheptan	3,102	4,132	
1,1,2-Trimetiltsiklopentan	3,110	4,135	
4-Metilheptan	3,168	4,205	
2,3-Dimetilheksan		4,320	
3-Metilheptan	3,219	4,410	
3-Etilheksan	3,422	4,480	
1,2,4-trans-, sis-Trimetiltsiklopentan	3,480	4,540	
1,2,3-trans-, sis-Trimetiltsiklopentan	3,569	4,645	
1,3-sis-Dimetiltsikloheksan	3,780	4,930	
1,4-trans-Dimetiltsikloheksan			
1,1-Dimetiltsikloheksan	3,850	4,995	
1,3-sis-Metiletiltsiklopentan			
1,2-trans-Metiletiltsiklopentan	3,916	5,187	
1,3-trans-Metiletiltsiklopentan			
1,1-Metiletiltsiklopentan	4,031	5,324	
n-Oktan	4,131		
1,2,3,4-trans-, trans-, trans-Tetrametiltsiklopentan	4,264		
1,2-trans-Dimetiltsikloheksan	4,337		
1,3-trans-Dimetiltsikloheksan	4,446		

1	2	3	4
1,4-sis-Dimetilsikloheksan			

Alınmış xromatoqrammanın identifikasiyasını aparmaq üçün etalon maddələrdən (n-heksan, n-heptan, n-oktan) istifadə edilir. Etalon maddələrin də eyni şəraitdə analizi aparılır və saxlanma müddətləri təyin edilir. Tapılmış saxlanma müddətləri parafin-naftən qarışığı üçün alınmış xromatoqrammanın pikləri ilə müqayisə edilir. n-Heksanın tutulma müddəti vahid qəbul edilərək xromatoqrammada olan bütün başqa piklərin də tutulma müddətləri tapılır. Alınan rəqəmlər 4.2-ci cədvəl ilə müqayisə edilərək qalan piklər də identifikasiya edilir.

Xromatoqrama tam identifikasiya edildikdən sonra tədqiq edilən qarışığın tərkibini təşkil edən komponentlərin miqdarı aşağıda göstərilən metodlarla hesablanır.

**Daxili standart metodu.** Bu metodda tədqiq olunan fraksiyanın üzərinə istənilən elə bir standart maddə əlavə edilir ki, onun piki analiz zamanı xromatoqrammada olan bütün piklərdən ayrılınsın. Sonra isə qarışıqda olan istənilən komponentin faizlə qatılığı aşağıdakı düstur vasitəsi ilə hesablanır:

$$C = \frac{S'_i}{S'_{ST}} \cdot P \cdot 100.$$

Burada  $S'_i$  – komponentin pikinin sahəsi;  $S'_{ST}$  – standart maddənin pikinin sahəsi; P – standart maddənin çəkisinin analiz edilən nümunənin çəkisinə olan nisbətidir.

Pikin sahəsi oturacağı ilə hündürlüyünün hasilinin yarısına bərabərdir.

**Daxili normallaşma metodu.** Qarışıqda olan hər hansı komponentin miqdarı onun pikinin götürülmüş sahəsinin bütün piklərin sahələrinin cəminə olan nisbəti ilə hesablanır.

$$C_i = \frac{S'_i}{\sum S'_i} \cdot 100$$

Burada  $S'_i$  - komponentin gətirilmiş sahəsi, yəni pikin sahəsinin  $S_i$  düzəliş əmsalına  $K$  vurma hasilini göstərir.

Xromatoqrammanın miqdarı hesablanmasında başqa metodlardan da istifadə edilir.

**Rektifikasiya ilə ayrılmış 125-150°C fraksiyasının analizi.** Bu fraksiyanın tərkibi əvvəlki fraksiyadan daha mürəkkəbdir. Çünki bu fraksiyanın tərkibində 9 karbon atomu olan bütün karbohidrogenlər olur. Belə karbohidrogenlərdən termodinamiki daha davamlı, miqdarca çox olan birləşmələrin miqdarı təyin edilir.

Bu fraksiyanın (125-150°C) analizi 80 və 106°C temperaturalarda yuxarıda göstərilən kalonda aparılır. Həmin şəraitdə *n*-nonanın izomerləşmə məhsulu xromatoqrafik analizə uğradılır. İzomerizatin xromatoqrammasında olan piklərin identifikasiyası 41-ci şəkildə verilmiş xromatoqrama və 4.3-cü cədvəldən istifadə etməklə aparılır. Fraksiyanın üzərinə *n*-oktan və *n*-nonan əlavə edilərək xromatoqramması çəkilir. Eyni şəraitdə çəkilmiş xromatoqrama izomerizatin xromatoqramması ilə müqayisə edilərək fraksiyanın tərkibində olan parafinlərin pikləri identifikasiya edilir. Naften karbohidrogenlərinin piklərinin identifikasiya edilməsində isə 4.4 və 4.5-ci cədvəllərdə verilmiş karbohidrogenlərin çıxma ardıcılığından istifadə edilir.

4.4 və 4.5-ci cədvəllərdən göründüyü kimi bir çox karbohidrogenlər xromatoqrafik analiz zamanı ayrılmır, yəni onların pikləri üst-üstə düşür. Ona görə də bəzi hallarda onların miqdarı birgə hesablanır. Lakin, bəzi ayrılmayan komponentlərin fəza izomerlərinin tarazlıq nisbətlərinə əsaslanaraq onların ayrı-ayrı miqdarı hesablanır. Məsələn, 1,2,3,4-tetrametiltsiklopentanın 327°C-də qarışıqda tarazlıq nisbəti faizlə aşağıdakı kimi olur:

trans, trans, trans	– 53,7
trans, sis, trans	– 12,0
trans, trans, sis	– 24,8
sis, sis, trans	– 5,8

sis, sis, trans	– 3,4
sis, sis, sis	– 0,3

**Cədvəl 4.3**

**125-150°C fraksiyalarının tərkibində olan C<sub>9</sub> parafinlərin nisbi tutulma müddətləri**  
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, n-nonanın nisbi tutulma müddəti vahid qəbul olunur)

Karbhidrogen	Kalonun t <sup>0</sup> -u, °C		Karbhidrogen	Kalonun t <sup>0</sup> -u, °C	
	80	106		80	106
n-Oktan	0,507	0,622	3,3-Dimetilheptan	0,653	0,748
2,3,5-Trimetilheksan	0,554	0,672	2,3-Dimetilheptan	0,733	0,804
2,2-Dimetilheptan	0,564	0,672	4-Etilheptan	0,752	0,825
2,3-Dimetilheptan	0,582	0,685	4-Metilheptan	0,770	0,825
2,4-Dimetilheptan	0,596	0,700	2-Metilheptan	0,780	0,832
3,6-Dimetilheptan	0,606	0,700	3-Etilheptan	0,793	0,846
2,5-Dimetilheptan	0,624	0,720	3-Metiloktan	0,812	0,860
3,5-Dimetilheptan	0,634	0,727	n-Nonan	1,000	1,000

**Cədvəl 4.4**

**125-150°C fraksiyasında olan parafin və naften karbhidrogenlərinin çıxma ardıcılığı**  
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, temperatur – 80°C)

Pikin №si	Karbhidrogen
1	2
1	n-Oktan
2	1,2,3,4-trans, trans, trans-Tetrametiltsiklopentan
3	1,2-trans-Dimetiltsikloheksan
4	1,3-trans-Dimetiltsikloheksan+1,4-sis-dimetiltsikloheksan
5	2,3,5-Trimetilheksan
6	2,2-Dimetilheptan+1,1,2,4-trans-tetrametiltsiklopentan+1,1,3,4-sis-tetrametiltsiklopentan+izopropiltsiklopentan
7	2,4-Dimetilheptan
8	2-Metil-4-etilheksan
9	2,6-Dimetilheptan
10	1,1-Dimetil-3-etiltsiklopentan
11	2,5-Dimetilheptan

1	2
---	---

*Cədvəl 4.4-ün davamı*

12	3,5-Dimetilheptan+propiltsiklopentan+1,2,3,4-trans, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
13	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan
14	1,2,3,4-sis, trans, trans-Tetrametiltsiklopentan+3,3-dimetilheptan
15	Etiltsikloheksan
16	1,4-trans-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
17	1,1,3-Trimetiltsikloheksan+1,4-trans-dimetil-3-sis-etiltsiklopentan+1,3-sis-dimetil-1-etiltsiklopentan
18	1,3,5-sis,sis-Trimetiltsikloheksan+1,1,4-trimetiltsikloheksan+1,3-trans-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
19	1,2-trans-Dimetil-3-trans-etiltsiklopentan
20	2,3-Dimetilheptan
21	4-Etilheptan+1,2,3,4-sis,sis, trans-tetrametiltsiklopentan
22	3,4-Dimetilheptan
23	4-Etilheptan+1,2,3,4-sis, trans, sis-tetrametil-tsiklopentan
24	2-Metiloktan
25	3-Etilheptan+1,3,5-sis, trans-trimetiltsikloheksan+1,2,4-trans, sis-trimetiltsikloheksan + bitsiklo [3,3,0] oktan
26	3-Metiloktan+1-metil-3-sis-izopropiltsikloheptan
27	Təyin olunmamışdır
28	1,4-sis-Dimetil-2-sis-etiltsiklopentan+1,4-sis-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan+bitsiklo [3,2,1] oktan
29	1,2-trans-Dimetil-3-sis-etiltsiklopentan
30	1,2-sis-Dimetil-3-trans-etiltsiklopentan+1,2,4-trans-trans-trimetiltsiklopentan+tributiltsiklopentan+1,2-sis-dimetil-4-trans-etiltsiklopentan
31	1-Metil-2-trans-propiltsiklopentan
32	1,2,3-trans, trans-Trimetiltsikloheksan+1-metil-3-sis-propiltsiklopentan+1,2-trans-dimetil-1-etiltsiklopentan
33	1-Metil-3-trans-propiltsiklopentan+1,2,4-sis, sis-trimetiltsikloheksan
34	1,2,4-sis, trans-Trimetiltsikloheksan+1,1,2-trimetiltsikloheksan
35	1,2-trans-Dimetiltsiklopentan+izobutiltsiklopentan+1,1,3,5-trans-tetrametiltsikloheksan
36	1-Metil-3-sis-etiltsikloheksan+1,3-sis-dietiltsiklopentan+1,3-trans-dietiltsikloheksan
37	1-Metil-4-trans-etiltsikloheksan+n-nonan



## Cədvəl 4.5

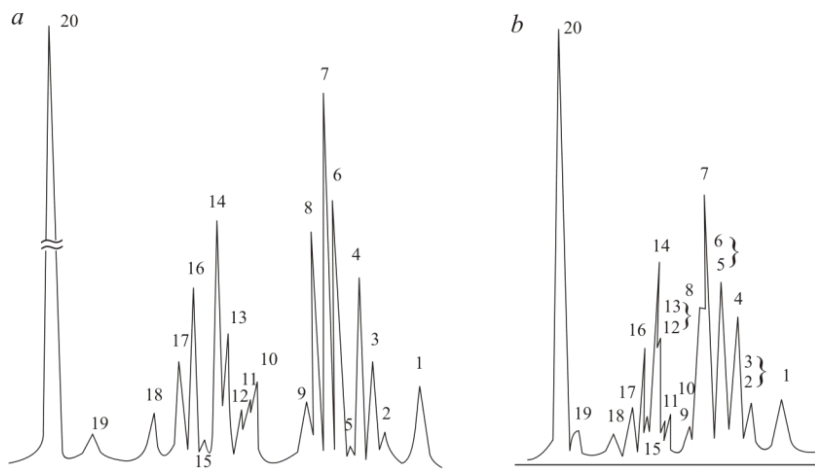
**125-150<sup>0</sup>C fraksiyasında olan parafin və naften  
karbohidrogenlərinin çıxma ardıcılığı**  
(qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, temperatur - 106<sup>0</sup>C)

Pikin Nəsi	Karbohidrogen
1	2
1	n-Oktan
2	1,2,3,4-trans, trans, Tetrametiltsiklopentan
3	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan+1,3-trans-dimetiltsikloheksan+1,4-sis-dimetiltsikloheksan+2,3,5-trimetilheksan+2,2-dimetilheptan
4	2,4-Dimetilheptan+1,1,2,4-sis, trans-tetrametiltsiklopentan
5	1,1,3,4-sis-tetrametiltsiklopentan+izopropiltsiklopentan
6	2,6-Dimetilheptan+2-metil-4-etilheksan
7	2,5-Dimetilheptan
8	3,5-Dimetilheptan+1,1-dimetil-3-etiltsiklopentan
9	3,3-Dimetilheptan+propiltsiklopentan+1,2,3,4-trans, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
10	1,2-sis-Dimetiltsikloheksan+1.2,3,4-sis, trans, trans-tetrametiltsiklopentan
11	Etiltsikloheksan
12	1,4-trans-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,4-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan
13	1,1,3-Trimetiltsikloheksan+1,1,4-trimetiltsikloheksan+1,3,5-sis, sis-trimetilheksan+1,2-trans-dimetil-4-trans-etiltsiklopentan+1,3-sis-dimetil-1-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-trans-etiltsiklopentan
14	2,3-Dimetilheptan+1,2-trans-dimetil-3-trans-etiltsiklopentan+4-etilheptan
15	3,4-Dimetilheptan+4-metiloktan+1,2,3,4-sis, trans, sis-tetrametiltsiklopentan
16	2-Metiloktan
17	3-Etilheptan
18	3-Metiloktan+1,3,5-sis, trans-trimetiltsikloheksan+1, 2, 3, 4 - sis, sis, trans-tetrametiltsiklopentan
19	1,2,4-trans, sis-Trimetiltsikloheksan
20	1-Metil-3-sis-izopropiltsiklopentan+bitsiklo [3,3,0]oktan
21	1,4-sis-Dimetil-2-trans-etiltsiklopentan+1,3-trans-dimetil-2-sis-etiltsiklopentan

1	2
---	---

*Cədvəl 4.5-in davamı*

22	1,2-trans-dimetil-2-sis-etilsiklopentan
23	1,2-sis-Dimetil-3-trans-etilsiklopentan+1,2-sis-dimetil-4-sis-etilsiklopentan+1,2-trans-dimetil-4-sis-etilsiklopentan+üçlü-butilsiklopentan
24	1,2,4-trans, trans-trimetilsikloheksan+1-metil-2-trans-propilsiklopentan
25	1-Metil-3-sis-propilsiklopentan+1,2-trans-dimetil-1-etilsiklopentan
26	1-Metil-3-trans-propilsiklopentan+1,2,3-trans, trans-trimetilsikloheksan
27	1,2,4-sis, sis-trimetilsikloheksan+1,2,4-sis, trans-trimetilsikloheksan+izobutilsiklopentan+1,1,2-trimetilsikloheksan+n-nonan
28	1-Metil-3-sis-etilsikloheksan+1,3-trans-dietilsiklopentan
29	1-Metil-4-trans-etilsikloheksan



**Şəkil 41.** n-Nonanın izomerizatının xromatoqramması (qeyri-mütəhərrik faza-skvalan). a - analiz temperaturu-80°C; b - temperatur-106°C, 1-n-oktan; 2-2,3,5-trimetilheksan; 3-2,2-dimetilheptan; 4-2,4-dimetilheptan; 5-2,4-metiletilheksan; 6-2,6-dimetilheptan; 7-2,5-dimetilheptan; 8-3,5-dimetilheptan; 9-3,3-dimetilheptan; 10-2,3-dimetilheptan; 11-4-etilheptan; 12-3,4-dimetilheptan; 13-4-metiloktan; 14-2-metiloktan; 15-etilheptan; 16-3-metiloktan; 17-19-C<sub>10</sub> parafinləri; 20-n-nonan.

Ayrı pik kimi çıxan 1,2,3,4-trans, trans, trans-tetrametil-tsiklopentanın miqdarını bilərək onun başqa karbohidrogenlərə birgə çıxan bütün izomerlərinin miqdarını təyin etmək olar.

**Düz distillə benzinindən ayrılan aromatik karbohidrogenlərin analizi.** Əvvəldə qeyd olunduğu kimi maye-adsorbsion xromatoqrafiya metodu ilə ayrılmış aromatik karbohidrogenlər də yuxarıda göstərilən ölçüdə kapilyar kalon ilə təchiz edilmiş qaz-maye xromatoqrafda analiz edilir. Burada qeyri-mütəhərrik maye faza olaraq polietilenqlikol, dibutilterefalat, trikrezilfosfat və s. kimi polyar birləşmələrdən istifadə edilir. Qaz-daşıyıcının sürəti 3-3,5 sm<sup>3</sup>/dəq., analiz zamanı kalonkanın temperaturu 100°C götürülür.

Alınmış xromatoqrammanın identifikasiyası fərdi aromatik karbohidrogenlərdən istifadə edilməklə aparılır. 4.6-cı cədvəldə C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> aromatik karbohidrogenlərin iki qeyri-mütəhərrik faza üzərində nisbi tutulma müddətləri verilmişdir.

**Cədvəl 4.6**

**Müxtəlif qeyri-mütəhərrik fazalarda C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> aromatik karbohidrogenlərin nisbi tutulma müddətləri**

Karbohidrogen	Qaynama temperaturu, °C	Q-mütəhərrik faza	
		Polipropilen	Polietilen
1	2	3	4
Benzol	80,01	0,16	0,23
Toluol	110,6	0,37	0,41
Etilbenzol	136,2	0,74	0,70
p-Ksilol	138,3	0,80	0,73
m-Ksilol	139,1	0,82	0,76
o-Ksilol	144,4	1,00	1,00
İzopropilbenzol	152,4	1,10	0,92
n-Propilbenzol	159,2	1,41	1,14
1-Metil-3-etilbenzol	161,3	1,53	1,24
1-Metil-4-etilbenzol	162,0	1,53	1,25
1,3,5-Trimetilbenzol	164,7	1,75	1,39
1-Metil-2-etilbenzol	165,2	1,77	1,57
Üçlü-bütübenzol	169,2	1,77	1,34
İzobutilbenzol	172,8	1,90	1,36

1	2	3	4
İkili-butilbenzol	173,3	2,02	1,43
1,2,4-Trimetilbenzol	169,3	2,09	1,75
1-Metil-3-izopropilbenzol	177,1	2,30	1,61
1-Metil-2-izopropilbenzol	178,8	2,55	1,96
1,2,3-Trimetilbenzol	176,1	2,68	2,44
1,3-Dietilbenzol	181,0	2,76	2,05
1-Metil-3-propilbenzol	182,5	2,87	1,97
1-Metil-4-propilbenzol	183,5	2,91	1,99
1-Butilbenzol	183,5	2,94	2,08
1,4-Dietilbenzol	183,8	2,95	1,94
1,2-Dietilbenzol	183,5	3,09	2,32
1,3-Dimetil-5-etilbenzol	183,8	3,20	2,12
1-Metil-2-propilbenzol	184,0	3,23	2,37
1,4-Dimetil-2-etilbenzol	186,9	3,60	2,62
1,3-Dimetil-4-etilbenzol	188,4	3,76	2,73
1,2-Dimetil-4-etilbenzol	189,8	3,92	2,86
1,3-Dimetil-2-etilbenzol	190,0	4,08	3,21
1,2-Dimetil-3-etilbenzol	193,9	4,64	3,66
1,2,4,5-Tetrametilbenzol	196,0	5,28	3,92
1,2,3,5-Tetrametilbenzol	197,9	5,53	4,17
1,2,3,4-Tetrametilbenzol	205,0	6,95	5,62

Xromatoqrafik analiz zamanı kalonun temperaturu 100°C götürülür.

Beləliklə, neftin düz distilləsindən alınan q.b. -200°C intervalında qaynayan fraksiyanın tərkibini təşkil edən fərdi karbohidrogen tərkibi vəsfi və miqdarı təyin edilmiş olur. Həmin fraksiyanın tərkibində olan heteroatomlu birləşmələrin təyini barədə əvvəldə məlumat verilmişdir.

Əvvəldə qeyd olunduğu kimi neft məhsullarının termiki emalından alınan benzin fraksiyasının tərkibi düz distillədən alınan benzindən xeyli fərqlənir. Buna görə də termiki və katalitik krekinqdən alınan benzinlərin fərdi karbohidrogen tərkibinin analizi düz distillədən alınan benzin üçün yuxarıda göstərilən analiz üsulundan fərqli aparılır.

**4.1.2. Termiki və termokatalitik çevrilmədən alınan benzin fraksiyasının (q.b.-180°C) fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini.** Neft məhsullarının termiki və termokatalitik

çevrilməsindən alınan benzin fraksiyasının tərkibində parafin, naften, aromatik karbohidrogenlərdən başqa müxtəlif quruluşlu doymamış birləşmələr də olur. Neft məhsullarının emalından alınan bu benzinlərin fərdi karbohidrogen tərkibinin təyini üçün bir çox sxemlər işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə son vaxtlar aşağıda göstərilən analiz sxemindən daha çox istifadə olunur. Analiz sxemi 42-ci şəkildə verilmişdir.

Əvvəlcə tədqiq olunan nümunə rektifikasiya kalonunda dörd fraksiyaya ayrılır:

I fr. q.b.-100°C,

II fr. 100-120°C,

III fr. 120-150°C,

IV fr. 150°C-q.s\*.

Birinci fraksiyanın tərkibi qaz-maye xromatoqrafda analiz edilir. Analiz kapilyar kalon və alovla-ionlaşma detektoru ilə təchiz olunmuş istənilən xromatoqrafda aşağıda göstərilən şəraitdə aparıla bilər.

Kapilyar kalonun materialı – uzunluğu 120 m, diametri 0,25 mm olan mis ya paslanmayan polad, qeyri-mütəhərrik faza-skvalan, kalonun temperaturu 55°C, daşıyıcı qaz-helium, daşıyıcı qazın verilmə sürəti – 100 sm<sup>3</sup>/dəq, kalonun çıxışında təzyiq – 0,15 MPa götürülür.

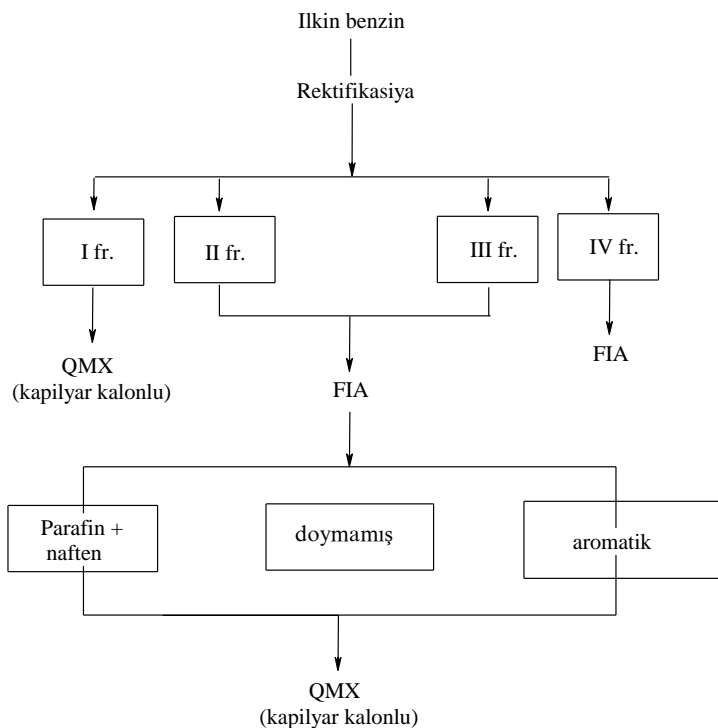
İkinci və üçüncü fraksiyaların tərkibi çox mürəkkəb olduğundan həmin fraksiyalar qaz-maye xromatoqrafik analizdən əvvəl qrup tərkibinə, yəni, parafin+naften, aromatik və doymamış birləşmələrə ayrılır (analiz sxeminə bax). Sonra ayrılmış hər bir qrup karbohidrogenləri, yuxarıda göstərilən şəraitdə (təzyiq və temperatur müstəsna olmaqla) xromatoqrafik analizə uğradılır.

İkinci fraksiyanın analizində kalonun temperaturu 70°C, kalonun çıxışında təzyiq 0,21 MPa; üçüncü fraksiyanın doymuş və doymamış hissələrinin analizində kalonun temperaturu 80°C, aromatik hissəsinin analizində isə 90°C, kalonun çıxışında təzyiq isə 0,21 MPa götürülür.

---

\* q.s. – qaynama sonu

Dördüncü fraksiyanın tərkibi daha mürəkkəbdir. Buna görə də bu fraksiyanın FİA və yaxud anilin nöqtəsi metodu ilə yalnız qrup tərkibi öyrənilir. Göstərilən metodlar kitabın sonrakı bəhsində verilir.



**Şəkil 42.** Termiki və termokatalitik krekiq benzininin analiz sxemi

### ÇALIŞMALAR

1. Xromatoqrafiya nəyə deyilir?
2. Rəngsiz maddələrin xromatoqrafik analizinə əsas verən nə olmuşdur?
3. Xromatoqrafik analizi hansı əlamətlərinə görə təsnif etmək olar?

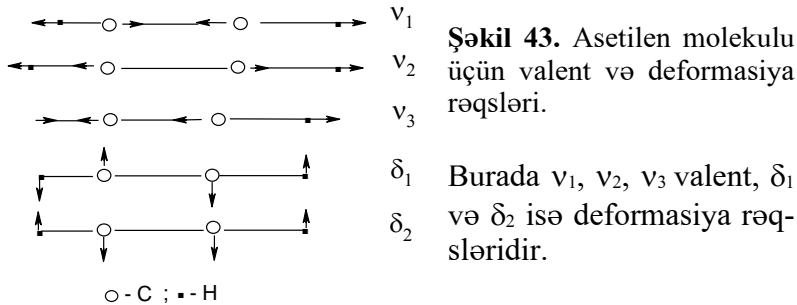
4. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibinin analizində xromatoqrafiyanın hansı növündən daha çox istifadə olunur?
5. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi haqqında nə deyə bilərsiniz?
6. Termokatalitik prosesdən alınan benzinlə düz distillə benzini arasında fərq nədən ibarətdir?
7. Benzin fraksiyasının kimyəvi tərkibi hansı məqsədlər üçün təyin olunur?
8. Geniş intervalda qaynayan benzin fraksiyasının analizi hansı şəraitdə aparılır?
9. A.I.A.Petrovun düz distillədən alınan benzinin analizi üçün hazırladığı sxemi çəkin.
10. Skvalanın kimyəvi formulu necədir?
11. Nəzəri boşqabların sayı hansı formul ilə təyin olunur?
12. Xromatoqrammanın identifikasiyası üçün hansı üsullardan istifadə olunur?
13. Xromatoqrammanın miqdarı təhlili üçün hansı metodlardan istifadə olunur?
14. Termiki və termokatalitik çevrilmədən alınan benzin fraksiyasının xromatoqrafik analiz sxemini çəkin.
15. Aromatik karbohidrogenlərin xromatoqrafik analizində qeyri-mütəhərrik faza kimi hansı maddələrdən istifadə olunur?

## **4.2. İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya**

Elektromaqnit spektrlərində müşahidə olunan  $5000-200 \text{ sm}^{-1}$  oblastı molekulda atomların rəqslərini xarakterizə edir. Təcrübi olaraq göstərilən oblast iki metodla tədqiq olunur: infraqırmızı (İQ) spektroskopiya və kombinasiya səpilmə (KS) spektroskopiyası. Bu spektrlərin təbiəti bir-birindən kəskin fərqlənir. İQ-spektroskopiyada molekulda atomların rəqsi hərəkətindən, KS-spektroskopiyasında isə molekulun polyarizasiyasından istifadə olunur.

Fiziki tədqiqat metodu kimi İQ-spektroskopiyadan neft və neft məhsullarının tədqiqində geniş istifadə olunur. Məlum olduğu kimi, göstərilən oblastda müxtəlif struktur qruplarının valent və deformasiya rəqsləri müşahidə edilir. Valent və de-

formasiya rəqsləri simmetrik və asimmetrik olmaqla iki yerə bölünür. Şəkil 43-də asetilen molekulu üçün valent və deformasiya rəqsləri sxematik olaraq göstərilmişdir.



**Şəkil 43.** Asetilen molekulu üçün valent və deformasiya rəqsləri.

Burada  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  valent,  $\delta_1$  və  $\delta_2$  isə deformasiya rəqsləridir.

Metil qrupunun simmetrik və asimmetrik valent rəqsləri  $2872; 2962 \text{ cm}^{-1}$ , simmetrik və asimmetrik deformasiya rəqsləri  $1375; 1460 \text{ cm}^{-1}$  oblastında; metilen qrupunun C-H rabitəsinin simmetrik və asimmetrik valent rəqsləri  $2855; 2925 \text{ cm}^{-1}$ , deformasiya rəqsləri isə  $720; 730 \text{ cm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunur.

Aromatik fraqmentdə =C-H rabitəsinin valent rəqsləri  $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ , C=C rabitəsinin rəqsləri  $1580-1615 \text{ cm}^{-1}$  və  $1480-1515 \text{ cm}^{-1}$ ; =C-H rabitəsinin müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri  $675-870 \text{ cm}^{-1}$ , müstəvi rəqsləri isə  $1000-1250 \text{ cm}^{-1}$  udulma zolaqlarına malikdirlər. Aromatik həlqədə baş verən əvəzləmədən asılı olaraq müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri aşağıdakı kimi müşahidə edilir: mono-əvəzolunma  $670-710$  və  $730-770 \text{ cm}^{-1}$ ; 1,2-əvəzolunma  $735-770 \text{ cm}^{-1}$ ; 1,3-əvəzolunma  $760-800 \text{ cm}^{-1}$ ; 1,4-əvəzolunma  $800-850 \text{ cm}^{-1}$ .

Vinil qrupunun C=C, C-H rabitələrinin xarakterik valent rəqsləri  $1620-1670$  və  $3000-3160 \text{ cm}^{-1}$ ; =C-H rabitəsinin müstəvidən kənar deformasiya rəqsləri mono-, trans-əvəzolunmada  $890-1000 \text{ cm}^{-1}$ , sis-əvəzolunmada isə  $670-730 \text{ cm}^{-1}$  oblastlarında müşahidə olunur.

Udulma zolaqlarının intensivliklərini qiymətləndirmək üçün optiki sıxlıq ( $A_{\text{maks}}$ ), yaxud udulmanın maksimumunda



şüalanma ( $T_{maks}$ ), eləcə də inteqral intensivlik –  $A(v)dv$  anlayışlarından istifadə olunur.

Optiki sıxlıq aşağıdakı düsturun köməyilə hesablanır.

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = kd .$$

Burada  $k=0,4343$ ;  $d$  – küveytin qalınlığı;  $J_0$  – düşən monoxromatik işığın,  $J$  – nümunədən keçən monoxromatik işığın intensivlikləridir.

İnfraqırmızı spektroskopiyada bir sıra hallarda  $\ln J_0/J$ -nin qiymətindən istifadə olunur. Adətən bu qiymət inteqral intensivliyin hesablanmasında tətbiq edilir. İnteqral intensivlik  $\ln J_0/J - \nu(\text{sm}^{-1})$  koordinantlarında qurulmuş əyrinin sahəsindən tapılır.

Arenlərin miqdarını hesablamaq üçün  $C=C$  rabitəsinin  $\nu=1610 \text{ sm}^{-1}$  oblastında zolağının ( $S_1$ ), alkanların miqdarını hesablamaq üçün isə  $C-C$  rabitəsinin  $\nu=725 \text{ sm}^{-1}$  oblastında zolağının ( $S_2$ ) sahəsindən istifadə olunur.  $A=S_1/S_2$  nisbəti isə neftin aromatikləşmə dərəcəsini xarakterizə edir. Naftin strukturları İQ-spektrdə müşahidə olunmur. Parafin əsaslı neftlər üçün  $A<0,35$ , parafin-naftən əsaslı neftlər üçün  $0,3 \leq A \leq 0,5$ , naftən əsaslı neftlər üçün isə  $0,6 < A < 1,2$ ,  $1,2 \leq A \leq 3,5$  olur.

Yüksək temperaturlarda qaynayan parafin-naftən fraksiyasının struktur-qrup analizi üçün İQ-spektroskopiyasının tətbiqi «orta molekul»un fraqmentlərini miqdarı təyin etməyə imkan verir. Belə ki,  $720-780 \text{ sm}^{-1}$  sahəsindəki xarakterik udulma zolaqlarına görə müxtəlif uzunluqda olan alkil qrupundakı metilen qruplarının orta miqdarını hesablamaq olar.

İQ-spektroskopiyadan əldə olunan nəticələr benzinlərin fraqment tərkibi haqqında məlumat almağa, həm də oktan ədədini hesablamağa imkan verir. Udulma zolaqlarının intensivliklərinə görə metil, metilen, olefin, aromatik fraqmentlərinin miqdarı xarakterizə oluna bilər.

$700, 760, 790, 1490, 1510, 1600, 1650, 1370 \text{ sm}^{-1}$  analitik udulma zolaqlarının intensivlikləri öyrənilmişdir. Piklərin in-

tensivlikləri küveytin 1 sm qalınlığında, benzinin 1,2-1,8 mol/l effektiv qatılıq diapazonunda ölçülmüşdür. Hər bir nümunənin effektiv qatılığı  $C=\rho/M$  düsturu ilə hesablanır (burada,  $\rho$  - sıxlıq,  $M$  - şərti olaraq 100 q/mol qəbul olunmuş molyar kütlə). Nümunə məhlulları  $CCl_4$ -də hazırlanmışdır. Ölçülmələrin nəticələri cədvəl 4.7-də verilmişdir.

**Cədvəl 4.7**

**Benzinlərin İQ-spektrində analitik zolaqların pik intensivlikləri**

Nüm., №	$A_{760}$	$A_{790}$	$A_{1490}$	$A_{1510}$	$A_{1600}$	$A_{1645}$	$A_{1370}$	$A_{2870}$ - $A_{1370}$
1.	0,452	0,107	0,363	0,072	0,156	0,082	57,45	456,56
2.	0,511	0,102	0,347	0,201	0,161	0,016	57,19	457,78
3.	0,967	0,336	0,989	0,255	0,400	0,021	58,06	374,74
4.	1,090	0,459	1,171	0,356	0,514	0,026	55,9	310,02
5.	1,582	0,629	1,797	0,538	0,724	0,061	52,23	303,45
6.	0,834	0,301	0,918	0,292	0,449	0,036	52,79	348,97
7.	1,722	0,828	2,063	0,648	0,839	0,025	51,90	249,86
8.	0,484	0,242	0,310	0,087	0,210	0,552	49,60	401,23
9.	1,706	0,942	2,305	0,740	0,999	0,060	51,53	272,62
10.	1,135	0,599	1,557	0,462	0,706	0,041	55,70	317,34
11.	1,986	0,944	0,994	0,755	1,079	0,055	44,97	239,14
12.	0,322	0,064	0,034	0,019	0,107	0,026	57,04	483,56
13.	2,032	1,031	2,420	0,227	0,974	0,085	49,24	268,61
14.	0,378	0,043	0,246	0,035	0,157	0,027	59,3	472,04
15.	1,275	0,489	0,786	0,358	0,583	0,131	65,31	340,48
16.	0,321	0,054	0,212	0,035	0,108	0,054	64,21	470,81
17.	1,971	1,040	2,595	0,762	1,040	0,064	48,74	249,91

Olefin fraqmentlərin miqdarı  $1645\text{ sm}^{-1}$ , aromatik fraqmentlərin miqdarı isə  $1600, 1510, 1450, 760\text{ sm}^{-1}$  oblastlarında müşahidə olunan zolaqların pik intensivliklərinə uyğundur.

Metil qruplarının miqdarı 1370  $\text{sm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunan zolağın inteqral intensivliyindən təyin olunur. Metilen qruplarının miqdarı isə aşağıdakı düsturun köməyilə hesablanır:

$$x_{\text{CH}_2} = \frac{(A_{2870} - 1.124A_{1370})}{IC},$$

burada,  $l$  – küveytin qalındığıdır.

Benzinlərin oktan ədədini hesablamaq üçün aşağıdakı düstur təklif olunmuşdur.

$$O\Theta = b_1 + b_2A_{1490} + b_3A_{1370} + b_4A_{1645} + b_5A_{ar}$$

burada,  $b_1$ - $b_5$  – müvafiq struktur qruplarına təsiri xarakterizə edən əmsallar;  $A$  – müvafiq İQ-zolağın pik intensivlikləridir (məsələn,  $A_{1490}$  – metilen fraqmenti,  $A_{1645}$  – olefin fraqmenti,  $A_{ar}$ - aromatik fraqment,  $A_{1370}$  - metil fraqmentidir).

Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif udulma oblastları üçün  $b_1$ - $b_5$  əmsallarının qiymətləri verilmişdir.

**Cədvəl 4.8**

**Müxtəlif udulma oblastları üçün  $b_1$ - $b_5$  əmsallarının qiymətləri**

Zolaq, $\nu$ , $\text{sm}^{-1}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
760	40,53	-2,36	0,3	14,46	16,22
790	30,07	8,66	0,57	22,05	-
1510	34,21	-3,29	0,48	19,79	41,30
1600	40,12	-3,69	0,36	13,97	31,80

Nəticələrin təhlili göstərir ki, 760  $\text{sm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunan pik intensivliyindən hesablanmış oktan ədədinin qiyməti daha dəqiq hesab olunur.

**Misal:** Cədvəl 4.7-də verilmiş 5-ci, 10-cu və 17-ci nümunələr üçün oktan ədədinin qiymətini hesablayaq.

Bunun üçün cədvəl 4.7 və cədvəl 4.8-dən düsturda göstərilən kəmiyyətlərin qiymətlərini yerinə qoyub O.Ə.-ni

hesablamaq lazımdır.

Nümunə 5:

$$O\Theta = 40,53 + (-2,36) \cdot 1,797 + 0,3 \cdot 52,23 + 14,46 \cdot 0,061 + 16,22 \times \\ \times 0,724 = 40,53 - 4,24 + 15,67 + 0,88 + 11,74 = 64,58$$

Nümunə 10:

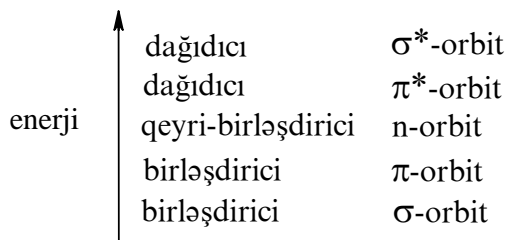
$$O\Theta = 40,53 + (-2,36) \cdot 1,557 + 0,3 \cdot 55,70 + 14,46 \cdot 0,041 + 16,22 \times \\ \times 0,706 = 40,53 - 3,67 + 16,71 + 0,59 + 11,45 = 65,61$$

Nümunə 17:

$$O\Theta = 40,53 + (-2,36) \cdot 2,595 + 0,3 \cdot 48,74 + 14,46 \cdot 0,064 + 16,22 \times \\ \times 1,040 = 40,53 - 6,12 + 14,62 + 0,93 + 16,87 = 66,83$$

### 4.3. Ultrabənövşəyi spektroskopiya

Molekulda elektron keçidləri nəticəsində baş verən dəyişikliklər spektrin 1000-10000 Å<sup>0</sup> udulma oblastında müşahidə olunur. Üzvi birləşmələrdə belə udulmalar birqat, doymamış rabitələrin valent elektronlarının (σ- və π-elektronlar) və heteroatomun sərbəst elektronlarının (n-elektronlar) keçidləri nəticəsində baş verir. Bu elektronlar fərqli enerjilərə malik olduğundan onlar müxtəlif dalğa uzunluqlarında həyəcanlanırlar. Üzvi maddə molekullarında elektronların enerji səviyyələrinin ardıcılığı aşağıdakı kimidir.



Göründüyü kimi, birləşdirici π-orbitin enerjisi birləşdirici σ-orbitin enerjisindən böyükdür. Dağıdıcı orbitlər üçün isə bu əksinədir. Belə ki, σ\*-orbitin enerjisi π\*-orbitin enerjisindən çoxdur.

Birləşdirici orbitdən uyğun dağıdıcı orbitə keçid  $N \rightarrow V$  kimi işarələnir və buna  $\sigma\text{-}\sigma^*$ ,  $\pi\text{-}\pi^*$  keçidləri aiddir.  $\sigma\text{-}\sigma^*$  keçidinin baş verməsi üçün daha çox enerji tələb olunduğundan, baş verən udulma zolağı vakuum ultrabənövşəyi oblasta ( $<170\text{nm}$ ) düşür. Bu səbəbdən, doymuş sıra karbohidrogenləri analiz etmək üçün daha mürəkkəb quruluşa malik cihazlar tələb olunur.

$\pi\text{-}\pi^*$  keçidinin baş verməsi üçün az enerji lazım olduğundan udulma spektrin uzun dalğaya malik hissəsində baş verir. n-Elektronları isə dağıdıcı  $\pi^*$ -,  $\sigma^*$ - orbitlərinə keçmə qabiliyyətlərinə malikdirlər və  $N \rightarrow Q$  kimi ifadə olunur. n- $\pi^*$  keçidinə uyğun udulma zolağının intensivliyi, başqa keçidlərlə müqayisədə çox azdır. n- və  $\pi$ -elektronları olmayan üzvi birləşmələrdə yalnız  $\sigma\text{-}\sigma^*$  keçidi mümkün olur.

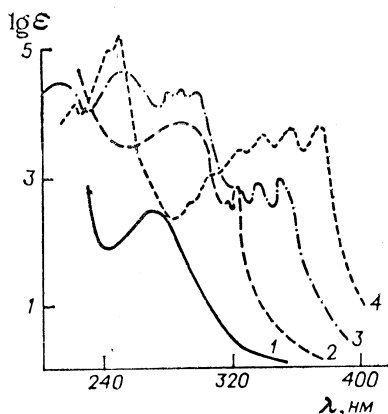
Elektron spektrlərində udulma zolaqları dalğa uzunluğu və udulmanın intensivliyi anlayışları ilə xarakterizə olunur. Udulma zolağının intensivliyi elektron keçidi ehtimalı ilə təyin edilir və zolağın maksimumunda molyar udulma əmsalının ( $\epsilon_{\text{maks}}$  və ya  $\lg\epsilon_{\text{maks}}$ ) qiymətilə ölçülür.

Ultrabənövşəyi spektroskopiyaya metodundan da neft və neft məhsullarının analizində istifadə olunur. Bu zaman orta ultrabənövşəyi oblastda ( $\lambda=190\text{-}400\text{nm}$ ) udulma spektrlərindən istifadə edilir. Göstərilən oblast intervalında polien və aromatik sıra karbohidrogenlərinin analizinin aparılması mümkün olur. Qalan sinif birləşmələr ultrabənövşəyi oblastda «şəffaf» hesab edilir.

Neftin termiki emalı zamanı polien və aromatik sıra karbohidrogenlər əmələ gəldiyindən, analizdən qabaq onların bir-birindən ayrılması tələb olunur. Arenlərin ultrabənövşəyi spektri şəkil 44-də verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi monotsiklik, bitsiklik, xətti-kondensləşmiş politsiklik, qeyri-xətti kondensləşmiş politsiklik arenlərin UB-spektrləri bir-birindən fərqlənirlər. Monotsiklik arenlər üçün udulmanın maksimumu  $250\text{-}275\text{nm}$ -də, bitsiklik arenlər üçün isə  $275\text{-}290\text{nm}$ -də intensiv,  $310\text{-}330\text{nm}$  oblasında

iki yanaşı pik müşahidə olunur.



**Şəkil 44.** Ultrabənövşəyi sahədə əsas növ aromatlərin udulma əyriləri. 1-monotsikliklər; 2-bitsikliklər; 3-qeyri-xətti kondensləmiş politsikliklər; 4-xətti kondensləmiş politsikliklər.

Müxtəlif növ aromatik həlqələr üzrə orta spektral nəticələr əsasında benzol ( $S_b$ ), naften ( $S_n$ ) və fenantren ( $S_f$ ) sırası karbohidrogenlərin miqdarını (kütlə %-lə) hesablamaq üçün tənliklər alınmışdır.

$$S_b = 0,184K_{198} - 0,025K_{230} - 0,045K_{255} - 0,002K_{270} - \\ - 0,111K_{338} + 0,854K_{375} - 0,320K_{435}$$

$$S_n = -0,011K_{198} + 0,159K_{230} - 0,025K_{255} - 0,020K_{270} - \\ - 0,101K_{338} - 0,255K_{375} + 0,022K_{435}$$

$$S_f = -0,001K_{198} - 0,001K_{230} + 0,391K_{255} - 0,121K_{270} + \\ + 0,023K_{338} - 6,312K_{375} + 0,710K_{435}$$

burada,  $K_{198}$ ,  $K_{230}$ ,  $K_{255}$ ,  $K_{270}$ ,  $K_{338}$ ,  $K_{375}$ ,  $K_{435}$  – tədqiq olunan fraksiyaların 198, 230, 255 və s. uyğun analitik dalğa uzunluqlarında xüsusi udulma əmsallarıdır,  $l/(q \cdot sm)$ .

Neft fraksiyalarında antrasen, piren, xrizen karbohidrogenlərinin, həmçinin də perilenin miqdarını hesablamaq üçün də uyğun tənliklər tərtib olunmuşdur. Aromatik karbohidrogenlərin analizində daha çox işlədilən izooktan əvvəlcədən silikagel üzərində təmizlənir.

#### 4.4. Kütlə- və xromato-kütlə srekroskopiyası

Kütlə-spektroskopiyasından 1940-cı ildə ilk dəfə olaraq yüngül neft fraksiyalarının analizində istifadə olunmuşdur. 1959-cü ildə yüksək ayırdetmə qabiliyyətli kütlə spektrometrlərinin istehsal olunması yaxın kütləyə malik heteroatom, karbohidrogen ionlarının bir-birindən ayrılmasını, eləcə də metodun orta və ağır neft fraksiyalarında tətbiq olunmasını təmin etdi.

Kütlə spektrometri əsasən aşağıdakı hissələrdən ibarətdir: analiz olunan maddə molekulunu ionlaşdıran mənbə; ionları bir-birindən ayıran analizator; analiz olunan maddəni ionlaşdırıcı mənbəyə daxil edən sistem; kütlə spektrini qeyd edən sistem; lazım olan vakuumu yaradan sistem.

Tədqiq olunan neft fraksiyası ionlaşdırıcı kameraya qaz halında verilir. Molekulun ionlaşması və dissosiasiyası elektron zərbələrinin təsiri altında baş verir. Maddənin üzərinə ionlaşdırıcı elektronlar közərmiş katodun köməyilə göndərilir. Elektronlar anod tərəfindən cəzb olunaraq molekulu ionlaşdırma qabiliyyətinə malik kinetik enerji əldə edir. Əmələ gəlmiş müsbət yüklü ionlar ionlaşma zonasından çıxarılır və elektron-optik sistemin köməyilə sürətləndirilir. Daha sonra ionlar elektromaqnitin maqnit sahəsinə doğru hərəkət etdirilir. İonlar kollektorda neytrallaşdırılır, elektrometrik gücləndiricidə onların cərəyan axını yaradılır və elektron potensiometrində kütlə spektri qeyd olunur.

İonların əmələ gəlməsi, onların selinin istiqamətləndirilməsi və bir-birindən ayrılması yüksək vakuumin hesabına həyata keçirilir.

İonlaşmanın digər metodlarından da istifadə olunur: analiz olunan maddə molekulu ilə ionların, yaxud həyəcanlandırılmış metastabil qaz-reaktorların ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  və s.) qarşılıqlı təsirdən kimyəvi ionlaşma; xüsusi elektrodların köməyilə yaradılmış yüksək qeyri-bircins elektrik sahəsində ionlaşma və s.

Ancaq yüksək (70 eV) və aşağı (10-13eV) enerjili elek-

tronlarla həyata keçirilən klassik ionlaşma metodu daha geniş yayılmışdır. Elektronların enerjisi karbohidrogenlərin ionlaşma potensialını üstələyir. Bu alkanlar üçün 10-13, alkenlər üçün 9-10, alkilbenzol karbohidrogenləri üçün 8,5-9,5 və politsiklik arenlər üçün 8eV-dan azdır. Ona görə də karbohidrogen molekulu ilə elektron seli toqquşduqda ionlaşma baş verir. Belə ki, valent elektronlarının qopması hesabına molekulyar ion əmələ gəlir. Əmələ gəlmiş molekulyar ionun dissosiasiyası aktivləşmiş aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə stabil birləşmələrin alınması istiqamətində gedir. Molekulların ionlaşması tez bir anda ( $10^{-15}$ s), parçalanması isə buna nisbətən uzun vaxt ( $10^{-6}$ - $10^{-10}$  s) ərzində baş verir.

Molekulun elektron zərbələrinə qarşı davamlığı, parçalanmayan molekulyar ionların ( $W_M$ ) nisbi miqdarı ilə xarakterizə olunur:

$$W_M = \frac{I_{mol}}{I_{mol} + \sum I_{qel}}$$

Burada  $I_{mol}$  və  $I_{qel}$ -molekulyar və qəlpə ionlarının miqdarıdır.

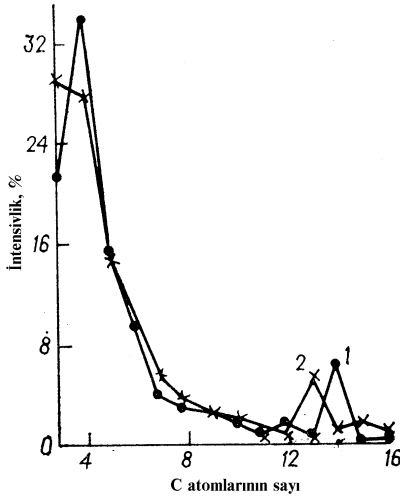
Əmələ gələn ionların quruluşu və onların intensivliyi molekulların quruluşundan vəsfi asılıdır. Dissosiativ ionlaşma zamanı əmələ gələn qəlpə ionlarının kütləsini molekulun quruluşuna əsasən qabaqcadan söyləmək mümkündür. Yaxud da əksinə, əmələ gələn qəlpə ionlarının kütləsinə görə tədqiq olunan birləşmənin tərkibinə hansı struktur elementlərinin daxil olmasını demək olar.

Analiz olunan birləşmənin quruluş xüsusiyyətlərinin molekulyar ionun parçalanmasına təsirini ionların intensivliyinin karbon atomlarının sayından asılılıq əyrisi ilə xarakterizə etmək olar (şəkil 45).

Şəkildə heksadekan (1) və 2-metilpentadien (2) üçün paylanma əyrisi göstərilmişdir. Heksadekan üçün əyrinin maksimumu  $C_4H_x^+$  olduqda yaranır, sonra isə piklərin intensivliyinin molekulyar iona qədər azalması baş verir. Əyridə istənilən

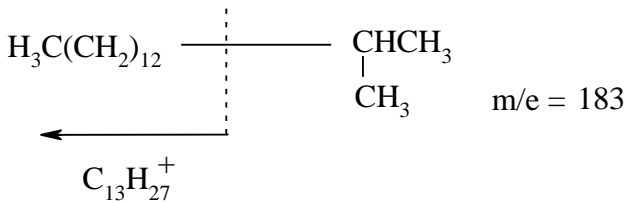


maksimumun əmələ gəlməsi molekulda əvzedicinin olmasını



**Şəkil 45.** İonlarda karbon atomlarının sayına görə tam ion axınına nisbətən piklərin intensivliklərinin paylanma əyriləri. 1-heksadekanın kütlə spektri; 2-2-metilpentadekanın kütlə spektri

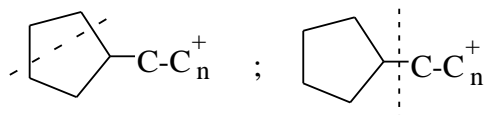
göstərir. Məsələn, 2 vəziyyətində metil qrupunun olması əyridə  $(M-C_3H_x)^+$  ionuna məxsus maksimumun əmələ gəlməsinə səbəb olur. 2-Metilpentadekanın dissosiasiyasında maksimum  $C_{13}H_{27}^+$  ionları üçün qeyd olunur. Bu da C-C rabitəsinin qırılma enerjisinin az olması ilə əlaqədardır.



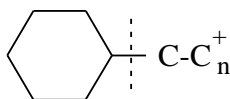
Alkanların molekulyar ionları davamsızdırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, şaxəli alkanlar n-alkanlarla müqayisədə daha az davamlıdırlar. Məsələn, tetradekan və 2-metiltridekan üçün  $W_M$ -in qiyməti 1,34 və 0,38%-dir.

Tsikloalkanlar alkanlarla müqayisədə elektron zərbələrinə qarşı daha davamlıdırlar. Beşüzvlü alkanların ionlaşması zama-

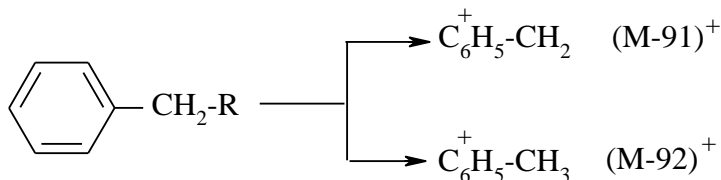
nı kütlə ədədi (M-28)<sup>+</sup> olan intensiv və kütlə ədədi (M-70)<sup>+</sup> olan az intensiv iki pik əmələ gəlir.



Altüzvlü tsikllər üçün (M-83)<sup>+</sup> piki xarakterikdir.



Aşağı ionlaşma potensialına malik olduğundan aromatik karbohidrogenlər asanlıqla ionlaşırlar. Lakin molekulyar ionların parçalanması nisbətən zəif gədir. Belə ki, benzol üçün  $W_M = 33\%$ , xrizen üçün  $W_M = 48\%$ -dir. Alkilbenzollarda parçalanmanın ən ehtimal olunan istiqaməti  $\beta$ - əlaqə üzrə olub, bu zaman hidrogenin miqrasiyası da baş verir:



Mürəkkəb qarışıqların kütlə spektrlərində molekulun quruluş fraqmentləri ilə təyin olunan ion qruplarını (parafinlər üçün -  $C_nH_{2n+1}^+$  ion piki, alkanlar üçün  $C_nH_{2n-7}^+$  və s.) ayırmaq olar.

Kütlə spektroskopiyası metodu ilə benzin fraksiyasında n-alkanların, izoalkanların, tsikloalkanların, tsiklopentan-, tsikloheksan karbohidrogenlərinin, alkilbenzolların, indanın, tetralinin, alkilnaftənlərin, asenaftilenlərin, difenilin, flüorenin, fe-

nantrenin, antrasenin və benzotiofenin miqdarı təyin edilir. Kütlə spektroskopiyasının köməyilə həm də həlqənin kondensləşmə dərəcəsi, əvəzedicinin orta uzunluğu, orta əvəzlənmə dərəcəsi və s. kimi quruluş xüsusiyyətlərini də qiymətləndirmək mümkündür.

Alkenlər və tsikloalkanlar oxşar xarakterik piklər əmələ gətirir. Ona görə də nümunənin alkenlərlə birlikdə və alkenlər çıxarıldıqdan sonra kütlə spektrləri çəkilir.

Xromato-kütlə spektrometri özündə iki metodu - qaz, yaxud maye xromatoqrafiya və kütlə spektroskopiyasını cəmləşdirir. Belə ki, analiz olunan fraksiyalar xromatoqrafik metodla komponentlərə ayrılır, kütlə spektrometrinin köməyilə identifikasiya olunur. Xromato-kütlə spektrometri neftin fərdi komponentlərini və onların miqdarını təyin etməyə imkan verir.

Məlum olduğu kimi, qaz xromatoqrafda buxarlana bilən birləşmələrin analizi aparılır. Molekul kütləsi böyük olan maddələrin isə bu xromatoqrafların köməyilə analizi çətindir. Elə buna görə də son zamanlar maye xromatoqraf qoşulmuş xromato-kütlə spektrometrləri daha geniş yayılmışdır. Belə ki, bu xromatoqrafların köməyilə molekul kütləsi 50-dən 6000-ə qədər birləşmələri ayırmaq və kütləsinə əsasən quruluşlarını təyin etmək mümkündür.

Müasir maye xromatoqraflı kütlə spektrometrlərindən (MX/KS) biri Almaniyanın BRUKER firmasının istehsalı olan «Agilent» maye xromatoqrafi qoşulmuş və ion tələsinə malik «Esquire 6000» spektrometridir.

Adından göründüyü kimi MX-də ayrılma maye fazada polyarlıq prinsipi əsasında həyata keçirilir. Maddənin maye fazada yaxşı ayrılması üçün isə elyuentdən istifadə olunur. Elyuent olaraq əsasən spirtlərin və suyun müxtəlif nisbətlərdə qarışığından istifadə edilir. Başqa həlledicilərdən də istifadə olunması mümkündür.

Analizə başlamaq üçün nümunənin çox cüzi miqdarı kolonkaya şpris vasitəsilə daxil edilir. Kolonkaya daxil olan maddənin azot qazının yüksək təzyiqli və elyuentlərin kö-

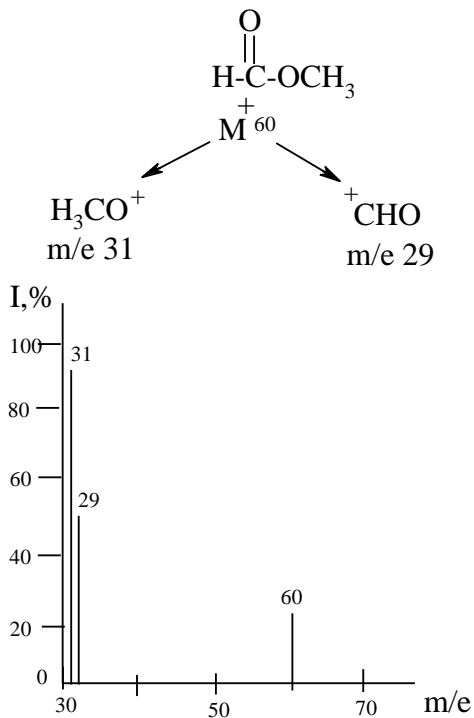
məyilə maye fazada ayrılması həyata keçirilir. Ayrılaraq koldan çıxan hər bir maddənin yumşaq şəraitdə ilkin olaraq molekulyar ionlaşması aparılır.

Alınmış molekulyar ion qaz axınında nazik kapilyardan keçirilərək vakuum sisteminə gətirilir. Vakuum sistemindeki ionlar linzanın köməyi ilə bir-bir istiqamətləndirilməklə dəlikdən ion tələsinə daxil edilir. Mövcud olan kütlə spektrometrlərindən BRUKER firmasının istehsalı olan bu spektrometrin üstünlüyü, əmələ gəlmiş ionların ion tələsində lazım olan müddətə qədər saxlanılmasının mümkün olmasından ibarətdir. Başqa bir üstünlük isə molekulyar ionun, yaxud ion qəlpəsinin hər birinin on bir dəfəyə qədər ( $MS^{11}$ ) bölünə bilinməsidir. Digər spektrometrlərin belə bir imkanı olmayıb, bölünməni bir-iki dəfə aparır və ion tələsi olmadığından əmələ gələn ionları özündə saxlaya bilmir. İonun tələdə uzun müddət qalmasının və on bir dəfəyə qədər bölünməsinin üstünlüyü, quruluşun açılması üçün lazım olan qədər tədqiqatların aparıla bilmə imkanının olmasıdır. Bütün bunlar maddənin quruluşunun dəqiq açılmasında əvəzsiz əhəmiyyətə malikdir.

Tələyə daxil olan ionların bölünməsi isə güclü radiotezlikli şüaların təsiri ilə həyata keçirilir. Son olaraq hər bir ion tələdən çıxarılaraq linzanın köməyi ilə istiqamətləndirilir və elektron qəbuledicidə kütlələri qeyd olunur.

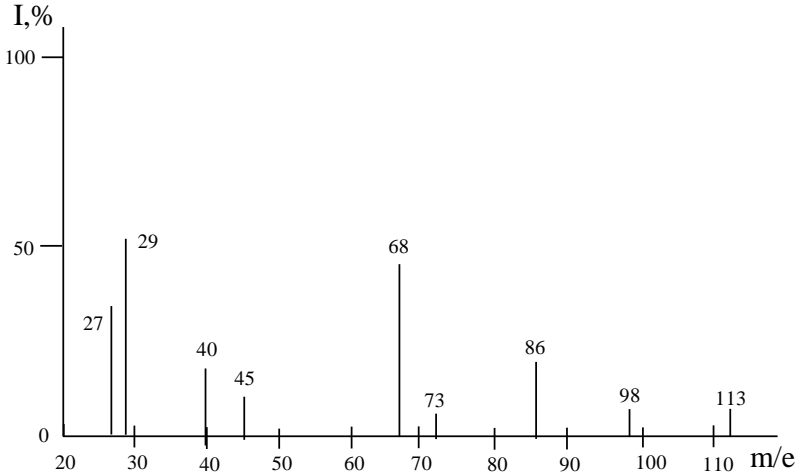
**Çalışma 1:** Spektri 46-cı şəkildə verilmiş birləşmənin brutto formulu  $C_2H_4O_2$ -dir. Elektron zərbəsi altında onun parçalanma sxemini verin.

**Həlli:** Spektrdə 60, 31, 29 ionları alınmışdır. Kütlə spektri cədvəllərindən  $m/e$  31 və 29-un metoksi və aldehid qruplarına aid olduğu müəyyən edilir. Brutto formuluna görə birləşmənin qarışqa turşusunun metil efiri olduğu məlum olur.



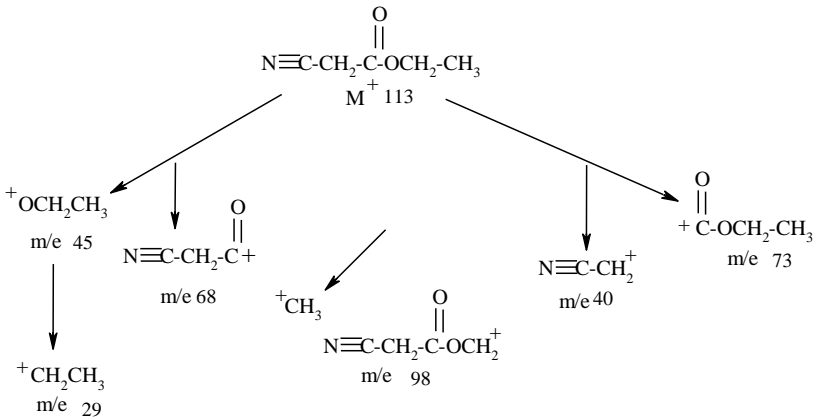
**Şəkil 46.** Brutto formulu  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  olan birləşmənin kütlə spektri.

**Çalışma 2:** Şəkil 47-də siansirkə turşusunun etil efirinin kütlə spektri verilmişdir. Spekrtdə alınmış piklərin hansı ionlara aid olduğunu müəyyən edin.

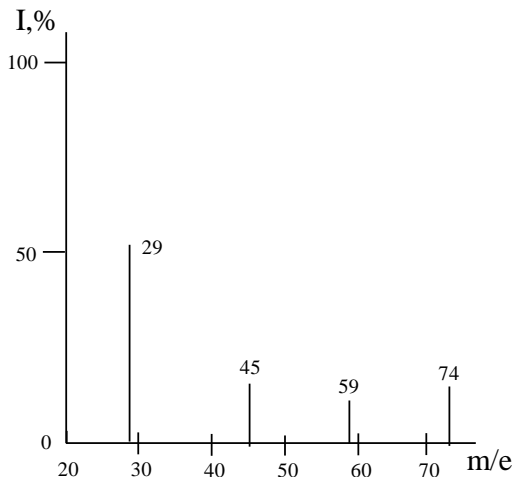


**Şəkil 47.** Siansirkə turşusunun etil efirinin kütlə spektri.

**Həlli:** Spekrtdə alınmış əsas piklərə (m/e 27, 29, 40, 45, 68, 113) görə siansirkə turşusunun etil efirinin parçalanma sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

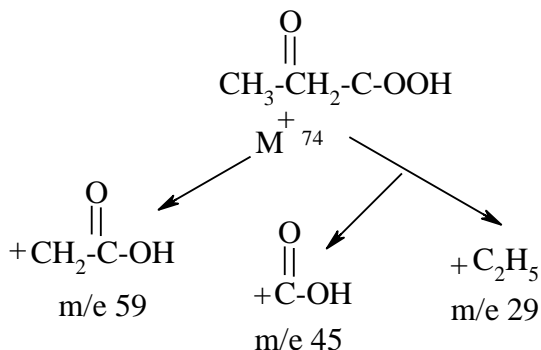


**Çalışma 3:** Brutto formulu  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  olan maddənin kütlə spektrində aşağıdakı piklər müşahidə olunur: m/e 74;59;45;29. Bu, hansı maddənin kütlə spektridir?



**Şəkil 48.** Brutto formulu  $C_3H_6O_2$  olan maddənin kütlə spektri.

**Həlli:** Kütlə spektri cədvəllərindən  $m/e$  29 pikinin  $C_2H_5$ -ə;  $m/e$  45 pikinin  $COOH$ -a aid və brutto formulun  $C_3H_6O_2$  olduğunu nəzərə alsaq, spektrin propion turşusuna məxsus olduğunu müəyyən etmiş olarıq.



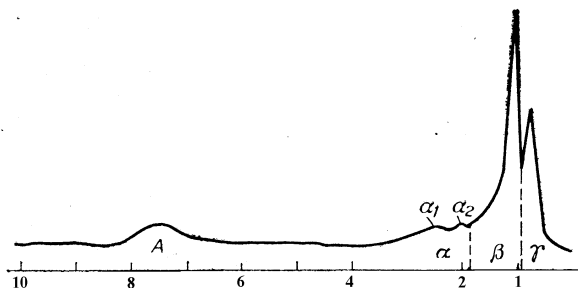
#### 4.5. Nüvə Maqnit Rezonansı (NMR) spektroskopiyası

Spektral analiz metodlarının tətbiqinin geniş yayılması müxtəlif quruluş fraqmentlərinin və funksional qrupların təyin

olunmasında əhəmiyyətli rol oynayır. Analiz metodları içəri-sində müasir impulsu nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektrometrləri xüsusi yerə malikdir. Adı çəkilən spektrometrlərin tədqiqat imkanlarının geniş olması onların praktiki tətbiq sahələrinin sayını xeyli artırmışdır. İmpulsu NMR-Furye spektrometrlərinin tətdiq sahələrindən biri də neft və neft məhsullarının analizidir. NMR metodu neftin üzvi tərkibi və onun miqdarı analizindən dəqiq məlumatlar almaq imkanına malikdir.

Neft və neft məhsullarının NMR-spektroskopiyası ilə tədqiqində  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , eləcə də digər müasir eksperimentlərdən istifadə olunur. NMR  $^1\text{H}$  spektri (şəkil 49) əsasən üç hissədən (aromatik, olefin və alifatik) ibarət olur.

Xüsusi həlledicilərdən və kompleksmələğətiricilərdən istifadə etməklə NMR  $^1\text{H}$  spektrlərini daha da informativ etmək mümkündür.



**Şəkil 49.** Neft fraksiyasının tipik  $^1\text{H}$  NMR- spektri

Alifatik hissənin özü də bir neçə yerə bölünür. Daha ətraflı cədvəl 4.9-da verilmişdir.

**Cədvəl 4.9**

**Neft və neft məhsullarının  $^1\text{H}$  spektrlərində müşahidə oblastları**

Kimyəvi sürüşmə	İşarələnmə	Siqnalların ayırd edilməsi
-----------------	------------	----------------------------



0.5-1.0	H <sub>γ</sub>	Aromatik həlqədən γ vəziyyətdə və daha uzaq metil qrupunun protonları. Doymuş birləşmələrin metil qruplarının protonları.
1.0-2.0	H <sub>β</sub>	Aromatik həlqədən β vəziyyətdə metil və daha uzaq metilen, metin qrupu protonları. Doymuş birləşmələrin metilen və metil qrupu protonları.
2.0-4.0	H <sub>α</sub>	Aromatik həlqəyə, heteroatoma, karbonil qrupuna α vəziyyətdə birləşmiş qrup protonları.
4.5-6.3	H <sub>ol</sub>	Olefin hissənin protonları.
6.3-9.0	H <sub>ar</sub>	Aromatik həlqənin protonları. Fenol hidroksili protonu.

Neft və neft məhsullarının NMR <sup>13</sup>C spektri isə əsasən iki hissədən (7-65 m.h. alifatik, 108-170 m.h. aromatik) ibarət olur. NMR <sup>13</sup>C spektrlərində siqnalların çıxma oblastı cədvəl 4.10-da verilmişdir.

#### Cədvəl 4.10

#### Neft və neft məhsullarının <sup>13</sup>C spektrlərində müşahidə oblastları

Kimyəvi sürüşmə	İşarələnmə	Siqnalların ayırd edilməsi
7-65	C <sub>al</sub>	Alifatik karbon atomları
108-118	C <sub>aü.oe</sub>	Efir oksigeninə nəzərən orto vəziyyətdəki üçlü aromatik karbon atomları.
110-130	C <sub>aü</sub>	Üçlü aromatik karbon atomları.
130-137	C <sub>ao.m</sub>	Metil əvəzolunmuş aromatik karbon atomları.
137-148	C <sub>ao.al</sub>	Alkil- və naftil əvəzolunmuş aromatik karbon atomları.
148-170	C <sub>ao.o</sub>	Fenol yaxud efir qrupu ilə əvəz olunmuş aromatik karbon atomları.
170-200	C <sub>k</sub>	Karbonil karbon atomları

NMR  $^{13}\text{C}$  spektrlərindən karbon atomlarının payını hesablamaq mümkündür. Üç- və dördəvəzlənmiş (uyğun olaraq,  $C_{\text{ar}}$  və  $C_{\text{ad}}$ ) aromatik karbon atomlarının payını aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablamaq mümkündür.

$$C_{\text{ad}} = \frac{1,02I_{\text{ad}} - 0,04I_{\text{aü}}}{I_{\text{ad}} + I_{\text{aü}}}$$

$$C_{\text{ad}} = \frac{1,04I_{\text{ad}} - 0,02I_{\text{aü}}}{I_{\text{ad}} + I_{\text{aü}}} C_{\text{ar}}$$

Burada,  $I_{\text{ad}}$  və  $I_{\text{aü}}$  – uyğun karbonların inteqral intensivlikləridir.

Dörd-, üç-, iki- və birəvəzolunmuş (uyğun olaraq,  $C_{\text{ü}}$ ,  $C_{\text{b}}$  və  $C_{\text{i+d}}$ ) alkil karbon atomlarının payı aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablanır:

$$C_{\text{ü}} = \frac{1,04I_{\text{ü}} - 0,34I_{\text{i+d}}}{I_{\text{ü}} + I_{\text{b}} + I_{\text{i+d}}}$$

$$C_{\text{b}} = \frac{1,02I_{\text{b}} - 0,006I_{\text{i+d}}}{I_{\text{ü}} + I_{\text{b}} + I_{\text{i+d}}} (1 - C_{\text{ar}})$$

$$C_{\text{i+d}} = \frac{1,04I_{\text{i+d}} - 0,04I_{\text{ü}} - 0,02I_{\text{b}}}{I_{\text{ü}} + I_{\text{b}} + I_{\text{i+d}}} (1 - C_{\text{ar}})$$

Burada,  $I_{\text{ü}}$ ,  $I_{\text{b}}$ ,  $I_{\text{i+d}}$  – uyğun karbonların inteqral intensivlikləridir.

Fraqment tərkibində buraxılan xətlər aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\varepsilon(C_{\text{ü}}) = 0,02C_{\text{ü}} + 0,16C_{\text{i+d}}$$

$$\varepsilon(C_{\text{b}}) = 0,02C_{\text{ü}} + 0,004C_{\text{i+d}}$$

$$\varepsilon(C_{\text{i+d}}) = 0,02(1 - C_{\text{ar}})$$

Cədvəl 4.11-də fraqment karbon tərkibinin parametrləri verilmişdir.

## Fraqment karbon tərkibinin parametrləri

Fraqment*	Diapazon	Siqnalların ayırd edilməsi
C <sub>aü</sub>	110-130	Üçlü aromatik karbon atomları
C <sub>ad</sub>	118-120	Dörtlü aromatik karbon atomları
C <sub>b.n</sub>	7-17	Metilen qrupu ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
C <sub>b.i</sub>	17-25	Metin qrupu yaxud aromatik həlqə ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
C <sub>ü</sub>	25-65	Metin qrupunun karbon atomları
C <sub>i+d</sub>	17-50	İkili və dörtlü alifatik karbon atomları
C <sub>d</sub>	25-50	Dörtlü alifatik karbon atomları

$$*C_b = C_{b.n} + C_{b.i}$$

Ağır neft fraksiyalarının struktur-qrup tərkibi NMR metodu ilə aşağıdakı tənliklərin köməyi ilə hesablanır. Struktur-qrup tərkibinin hesablanmasında element analizindən alınmış nəticələrə də istifadə olunur.

Aromatiklik faktoru –  $f_a$

$$f_a = \frac{C - \frac{H_{\alpha}^*}{x} - \frac{H_{\beta}^* + H_{\gamma}^*}{y}}{\frac{C}{H}}$$

yaxud

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C},$$

$$H_{\alpha}^* = \frac{H_{\alpha}}{H_C}; H_{\beta}^* = \frac{H_{\beta}}{H_C}; H_{\gamma}^* = \frac{H_{\gamma}}{H_C};$$

$$H_{ar} = \frac{H_{ar}}{H_C}; H_C = H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$$

Aromatik həlqədə əvəzolunma dərəcəsi –  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{\frac{H_{\alpha}^*}{x} + \frac{O}{H}}{\frac{H_{\alpha}^*}{x} + \frac{O}{H} + H_{ar}^*}$$

Aromatik nüvələrin sayı –  $m_{ar}$ :

$$m_{ar} = 2H_{ar} + 2H_{OH} + 2\frac{H_{\alpha}}{x_{or}} - C_{ar} + \frac{2B_{het}}{6C_{ar}^*},$$

$x$  – hər molekul üçün hesablanaraq tapılır.

Molekulda ümumi həlqələrin sayı –  $K_0$ :

$$K_0 = 0.5(z - C_{ar}) + D_{het},$$

$z$ -molekulda proton çatışmamazlıq dərəcəsi:  $z = 2C-H$

Aromatik həlqələrin sayı –  $K_{ar}$ :

$$K_{ar} = 0.25[C_{ar} - (2 - C_{ar}) m_{ar}] + C_{het}$$

Doymuş həlqələrin sayı –  $K_{doy}$ :

$$K_{doy} = K_0 - K_{ar}.$$

Aromatik nüvədə orta əvəzlənmə dərəcəsi –  $\sigma_{ar}$ :

$$\sigma_{ar} = \frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha} + H_{ar} + H_{OH}}.$$

Oktan ədədi mühərrik yanacağı olan benzinin əsas texniki göstəricilərindən biridir. Benzinin oktan ədədi, benzin qarışığı

komponentlərinin kimyəvi tərkibi (aromatik, olefin, parafin karbohidrogenlərinin miqdarı), ya da komponentlərinin qeyri-additiv əmsalları nəzərə alınmaqla hesablanır. Birinci üsulla yanacağın oktan ədədinin təyini analizin çətin və uzun, eləcə də dəqiqliyin aşağı olması ( $\pm 5$  OƏ vahidi) səbəbindən geniş tətbiq olunmur. İkinci metodda isə fiziki-kimyəvi göstəricilərinə görə benzinin fərdi tərkibinin təyin olunmasına ehtiyac vardır. Mühərrik metodu ilə oktan ədədinin təyini isə daha çətin üsul hesab olunur.

NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə oktan ədədinin təyini ən ekspress metod hesab olunur. Oktan ədədinin təyində  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrlərindən istifadə olunur.

$$\text{OƏ} = 95,71(\pm 2,1) - 60(\pm 4,95)\text{C}_i$$

Burada,  $\text{C}_i$  – ikili alifatik karbon atomlarının miqdarıdır.

Bundan başqa  $^1\text{H}$  spektrlərindən  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $\text{H}_{\text{ol}}$ ,  $\text{H}_\gamma$  hidrogen atomlarının payını bilməklə də oktan ədədini hesablamaq mümkündür.

Yanacaqların istismar xassələri onların kimyəvi tərkibi ilə xarakterizə olunur. Tərkibində doymamış karbohidrogenlər saxlayan yanacaqların, yağların və digər neft məhsullarının stabilliyi aşağı olur. Neft və neft məhsullarında olefin karbohidrogenlərinin miqdarını təyin etmək üçün müxtəlif metodlar mövcuddur. Bu metodlardan ən geniş yayılanı yodometrik (QOST 2070-82) üsuldür. Yod ədədinin asan təyin olunmasına baxmayaraq, bu metod bir sıra çatışmazlığa malikdir. Göstərilən çatışmazlıq əlavə və əsas reaksiyaların qeyri-miqdara gəlməsilə əlaqədardır.

$^1\text{H}$  NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə olefin karbohidrogenlərin miqdarını daha dəqiq müəyyən etmək mümkündür. Əvvəlcədən neft fraksiyalarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərinin xromatoqrafik analizlə identifikasiyası aparıldığından, məlum NMR metodu ilə olefinlərin miqdarı təyini universal üsul hesab olunmur.

Olefin karbohidrogenlərinin miqdarı aşağıdakı düsturların

köməyilə hesablanır.

$$P_{O_1} = \frac{100N \cdot M}{m}$$

burada, N – olefin fraqmentlərinin mol sayı; M – nümunənin orta molekul kütləsi; m – nümunənin kütləsidir.

Neft məhsullarının orta molekul kütləsinin təyində xətalara yol verildiyindən, onun olefin fraqmentinin molekul kütləsilə əvəzlənməsi məsləhət görülür.

$$M_{O_1} = 2 \cdot 12,01 + 1,008n$$

burada, n – olefin fraqmentində hidrogen atomlarının orta sayı; 12,01 və 1,008 – karbon və hidrogenin atom kütləsidir.

Olefin fraqmentinin mol sayı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$N = \frac{m_{HH_{O_1}}}{100 \cdot 1,008n}$$

burada, H – element analizində hidrogenin miqdarıdır.

NMR metodu ilə neft və neft məhsullarında olefin karbohidrogenlərin miqdarını hesablamaq üçün aşağıdakı düstur təklif olunmuşdur.

$$P_{O_1} = H_{O_1} H \left( \frac{24,02}{1,008n} + 1 \right)$$

NMR-spektroskopiyasının köməyilə termodiffuziya yolu ilə ayrılmış yağların molekullarında naften tsikllərini ( $K_n$ ) və saxələnmə indeksini ( $I_s$ ) təyin etmək mümkündür.

$$K_n = C \left[ 1 - 0,5 \left( \frac{H}{C} \right)_{ai} \right] + 1$$

$$I_{\text{ş}} = C(C_{\text{ü}} + C_{\text{d}})$$

Bu göstəricilərdən istifadə olunmaqla, termodiffuziya yolu ilə ayrılan yağların donma temperaturu aşağıdakı düsturun köməyi ilə hesablanır.

$$T_3 = 127,04 - 25,8(I_{\text{ş}} - 1,4K_n)$$

Baza yağlarının donma temperaturu və  $C_{\text{ar}}^*$  – struktur parametri aşağıdakı düsturlarla təyin olunur.

$$T_3 = -84,97 + 1590C_{\text{ar}}$$

$$C_{\text{ar}}^* = f_a^* - H_{\text{ar}} \left( \frac{H}{C} \right)_{\text{aü}}$$

Bütün texnoloji proseslərin hesablanması üçün neft və neft məhsullarının molekulyar kütləsindən istifadə olunur. Məlum metodlarla asfaltların molekulyar kütləsi hesablandıqda dəqiq nəticələrin alınması mümkün olmur. Buna səbəb ənənəvi məhlullarda belə, asfaltların assosiatlar əmələ gətirməsidir.

NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə asfaltların molekulyar kütləsini dəqiqliklə hesablamaq mümkündür.

$$M = \frac{100M_p C_p}{C_p[C] + H_{\text{ar}}[H]}$$

burada,  $C_p$  – periferik aromatik karbon atomlarının miqdarı;  $M_p$  – bir periferik karbon atomuna uyğun orta kütlədir.

$$C_p = C_{\text{ar}} + C_{\alpha}$$

burada,  $C_{\alpha}$  – əvəzlənmiş aromatik karbon atomlarıdır.

$$M_p = 12 \left[ 1 + H_{ar} \left( \frac{H}{C_p} \right) C \right]$$

Ağır neft məhsullarının hidrotəmizləmə proseslərində istifadə olunan katalizatorun aktivliyi (A) və krekinin effektivlik dərəcəsi (C) aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$A = \frac{\Delta(H_{arh} + H_{ark} + H_{arb})}{H_{arh} + H_{ark} + H_{arb}}$$

burada,  $H_{arh}$  – heteroaromatik,  $H_{ark}$  – kondensləşmiş aromatik,  $H_{arb}$  – bitsiklik aromatik sistemlərdə hidrogen atomlarının miqdarıdır.

$$C = \frac{\Delta H_M (H_{arh} + H_{ark} + H_{arb})}{H_M \Delta H_{arh} + H_{ark} + H_{arb}}$$

Burada,  $H_M$  – doymuş karbohidrogenlərin metil qruplarında hidrogen atomlarının miqdarıdır.