

# **İNSTRUMENTAL ANALİZ METODLARI**

**DƏRSLİK**

**R.Ə. ƏLİYEVA  
S.R. HACIYEVA  
A.Q. HÜSEYİNLİ**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin Elmi-Metodiki  
Şurasının « Kimya və kimya texnologiyası » bölməsinin  
17 yanvar 2007-ci il tarixli 23 nömrəli protokolu ilə  
dərslik kimi təsdiq edilmişdir.*

**«Elm və təhsil»  
Bakı – 2010**

543  
264

*Elmi redaktorlar:* prof. E.I.Əhmədov  
dos. P.R.Məmmədov

*Rəyçilər:* prof. Ə.N.Qurbanov  
prof. Ö.M.Əliyev

**Dərslik Bakı Dövlət Universitetinin Tədris-Metodik  
Şurası tərəfindən nəşrə tövsiyyə edilmişdir**

R.Ə.Əliyeva, S.R. Hacıyeva, A.Q.Hüseyinli. İnstumental analiz metodları.  
Bakı, «Elm və təhsil», 2010 – 280 səh.

İnstumental analiz metodları dərsliyi ali təhsilli kadrların hazırlanması üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabda müasir dərs programına uyğun olaraq, ən önemli instrumental analiz metodları barədə yiğcam və əhatəli materiallar verilmişdir.

Dərslikdən program yükleri uyğun olan universitetlərin kimya, kimyatexnologiya, biologiya, tibb və əczaçılıq fakültələrinin tələbələri, magistrler, aspirantlar, elmi işçilər və müəllimlər istifadə edə bilərlər.

**ISBN 978-9952-8024-2-9**

© R.Əliyeva, S.Hacıyeva, A.Hüseyinli 2010

## ÖN SÖZ

*İnstrumental analiz metodları üniversitətlərin tədris prosesində əsas yerlərdən birini təşkil edir. Müasir texnikanın inkişafı və təkmilləşdirilməsi, yeni texnoloji proseslərin hazırlanması, sənaye, farmakoloji və qida məhsullarının keyfiyyətinə nəzarət, yüksək saflığa malik olan maddələrin alınmasında instrumental analiz metodlarını tətbiq etmədən həyata keçirmək mümkün deyil.*

*Sovet dönməndə ana dilimizdə olan kitablar yox dərəcəsindəydi. Ölkəmiz müstəqilliyini qazandıqdan sonra universitetlərimizdə ana dilimizdə yazılın kitabların sayı artmaqdadır. Tələbələrimizin əcnəbi dillərini yaxşı bilməmələrindən belə fənlərin yaxşı mənimsənilməsini çətinləşdirir. Ana dilində yazılın yeni kitablar tələbələr tərəfindən oxuduqlarında asanlıqla mövzuları anlayaraq öyrənmələrini yaxşı təmin edə bilir.*

*Ana dilimizdə yazılmış çoxlu sayıda dərsliklərin olmaması, tələbələrin hər hansı bir elmlə əlaqədar dərsi tam olaraq qavramaq və öyrənə bilmək üçün ədəbiyyatda çox sayıda əcnəbi dilində olan mənbələrdən istifadə etməkdə çətinlik çəkirlər. Cox təəssüf ki, instrumental analiz metodlarından dərs alan tələbələrimiz, müəllimlərin mühəzirələrindən başqa ana dilimizdə mənbə tapmamaqdadırlar. Ona görə də kimya, biologiya, əczaçılıq və mühəndislik fakültələrində instrumental analiz metodları fənnini alan tələbələr çox çətin qavrayır.*

*Bütün bunları nəzərə alaraq analiz metodlarını və cihazların çox sürətlə inkişaf etməsi ilə əlaqədar olaraq tələbələrimiz üçün çox önəmli olan instrumental analiz metodları dərsliyini ana dilimizdə yazmağa qərar verdik. Kitabi ana dilimizdə bütün tələbələrin asanlıqla anlaya biləcəyi bir şəkildə hazırladıq. Ona görə də kitabda gözdən qaçmış yanlışlıqlar və xətalar ola bilər.*

*Instrumental analiz metodları dərsliyinin yazılmasında,*

*instrumental analiz metodlarına aid çoxlu sayda kitablardan və məqalələrdən istifadə edilmişdir. Kitabda hər bir metodun qısa nəzəri əsasları, müasir cihazların iş prinsipləri və sxemləri, şəkillər və praktiki işlər verilmişdir.*

*Kitabın nəşrə hazırlanmasında əməyinə hörmətlə yanaş-  
dığımız Hüseyinli Telmana, Kamrana, Səbinəyə, Elşənə və əməyi  
olan hər kəsə təşəkkürlərimizi bildiririk.*

*AMEA-nın müxbir üzvü, prof. R.Ə.ƏLİYEVA  
prof. S.R.HACIYEVA  
dos. A.Q.HÜSEYİNLİ*

## BÖLME I

---

### ANALİTİK METODLARIN TƏSNİFATI

Analitik kimya maddə nümunələrinin kimyəvi tərkibini göstərən metodları tədqiq edən bir elmdir. Analitik kimya vəfsi olaraq atom və molekul haqqında məlumat verir və ya maddələrdəki funksional qrupları müəyyən edir. Miqdari olaraq isə bu birləşmələrin miqdari haqqında məlumat verir.

Analitik metodlar əsasən klassik və instrumental metodlar olaraq sinifləndirilir. Bu sinifləndirmə daha çox tarixi bir sinifləndirmədir. Bəzən klassik metodlar yaş-kimyəvi metodlar olaraq adlandırıllarkən, yüz ilə yaxın bir zamandır ki, instrumental metodlar bu metodları üstələməkdədir.

**Klasik metodlar.** Tətbiqi kimyanın ilk illərində, analizlərin çox hissəsi analizi təyin edilən nümunədəki birləşmələrin (analitlərin) çökmə, ekstraksiya və ya qovma metodlarından istifadə etməklə bir-birlərindən ayrılmaması şəklində təyin edilirdi.

Vəfsi analiz üçün ayrılan birləşmələr daha sonra uyğun reaktivlərə işlənib rəngləri, qaynama və ya ərimə nöqtələri, müxtəlif həllədicilərdə həll olmaları, qoxuları, optik xassələri və ya sindırma əmsali yolu ilə təyin edilə bilən hala gətirilirdi. Miqdari analiz üçün təyin edilən maddə miqdari qravimetrik və ya titrimetrik ölçmələrlə təyin edilirdi.

Qravimetrik analizdə, təyin edilən maddənin kütləsi və ya analizdən əldə edilmiş bir başqa birləşmənin kütləsi təyin edilirdi. Titrimetrik analizdə isə ölçməsi təyin edilən maddə ilə tamamən reaksiyaya girən standart bir reaktivin kütləsi və ya həcmi tapılırdı.

Klasik metodlar hələ də bir çox laboratoriyalarda təyin edilən maddələrin ayrılması və təyini üçün istifadə edilməkdədir. Ancaq zaman keçidkə bunların istifadəsi azalmaqda və yerlərini instrumental metodlar almaqdadır.

**Instrumental metodlar.** XX əsrin sonlarında kimyaçılar, analitik problemlərin həllində klassik metodlardan istifadə etməklə yanaşı, başqa xassələrə malik istifadə yollarını araşdırmağa başladılar. Beləliklə, təyin edilən maddələrin keçiricilik, elektrod potensialı, şüa absorbisiyası və ya emissiyası, kütlə-yük nisbəti, flüoressens kimi xassələrinin qeyri-üzvi, üzvi və biokimyəvi miqdari analizlərdə istifadə edilməyə başlandı. Bunların da içində xromatoqrafik və elektroforetik metodlar qovma,

ekstraksiya və çökdürmə metodlarının yerini alaraq vəsf və miqdarı təyinatlardan önce mürəkkəb nümunələrin birləşmələrinə ayrılmışında böyük rol oynadı. Ayırma və təyinat üçün istifadə edilən bu metodların hamısı instrumental metodlar olaraq adlandırıldı.

Instrumental metodların köməyilə aparılan təyinatlар yüz ildən çoxdur ki, məlumdur. Ancaq bunların kimyaçılar tərəfindən tətbiqindəki gecikmə, sadə və etibarlı cihazların olmaması üzündəndir. Əslində çağdaş instrumental metodların inkişafı elektron və kompyuter sənayesindəki inkişafdan asılıdır.

**Instrumental metodların tipləri.** Bü mübahisə üçün vəsf və miqdarı analizdə istifadə edilən fiziki və kimyəvi xassələrin diqqətə alınması əhəmiyyətli olacaqdır. Cədvəl 1.1-də instrumental analizdə əsasən istifadə edilən metodların xarakterik xassələrindən bir çoxu verilmişdir. Cədvəldə istənilən xassələrin bir çoxu təyin edilən maddənin ölçülü bilməsinə cavab verməsi üçün bir enerji mənbəyinə ehtiyac var. Məsələn, atom emissiya analiz metodunda qaz hələndə təyin edilən maddə atomlarını əmələ gətirmək üçün, əvvəlcə təyin edilən maddənin yüksək temperaturaya yüksəlməsi lazımdır. Daha sonra bu atomlar yüksək enerji səviyyələrinə kimi həyəcanlanırlar.

Həyəcanlanmış atomların verdiyi xarakterik elektromaqnit şüa cihaz tərəfindən ölçülür. Həyəcanlanma üçün istifadə edilən enerji mənbələri öncəki misalda olduğu kimi, ani bir temperatur dəyişməsi, spektrdən seçilən bir elektromaqnit şüa, elektrik xassələrindən birinin (potensial və ya yük) həyəcanlanması və ya maddənin təbiətində olan xassələr şəklində ola bilir.

Cədvəl 1.1-də görünən ilk altı xassənin təyin edilən maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsirdə olması ilə əlaqədar olduğuna diqqət edək. İlk beş xassədə, şüa enerjisi təyin edilən maddə tərəfindən əldə edilir. Bundan sonrakı beş xassə elektromaqnit şüası ilə nümunənin qarşılıqlı təsirdə olması nəticəsində meydana gələn dəyişiklikləri göstərir. Daha sonra dörd elektrik xassələrə malik olanlar göstərilmişdir. Son olaraq dörd fərqli xassələrə malik olanlar qrup halında verilmişdir. Kütlə/yük nisbəti, reaksiya sürəti, termiki xassələr və radioaktivlik.

Cədvəl 1.1-dəki ikinci sütun, müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələrə əsaslanan instrumental metodları verilmişdir. Instrumental və klassik metodlar arasından ən yaxşı metodların seçilməsini hər zaman asan olmadığını unutmamaq lazımdır. Instrumental metodlardan, ancaq bəziləri klassik metodlardan daha həssas ola bilir.

Bəzi birləşmələr və ya elementlər üçün müəyyən instrumental metodlar həssas olarkən, bəzi maddələrin təyinində qravimetrik və ya həcmi (volimetrik) klassik metodlar daha az xətaların olması ilə səciyyələnlərlər.

**Cədvəl 1.1. İnstrumental metodlarda istifadə edilən fiziki və kimyəvi xassələr**

Xarakterik xassələr	İnstrumental metodlar
Şüa emissiyası	Emissiya spektroskopiyası (X-şüaları, UB, görünən, elektron), Flüoressensiya, fosforessensiya və (lüminessensiya (x-şüaları, UB, görünən),
Şüa absorbsiyası	Spektrofotometr və fotometr, x-şüalar, UB, görünən, İQ; fotoakustik spektroskopiya; nüvə maqnit və elektron spin rezonans spektroskopiya
Şüa səpələnməsi	Turbidimetriya, nefelometriya; Roman spektroskopiya
Şüa sınması	Refraktometriya
Şüa difraksiyası	X-şüaları və elektron difraksiya metodları
Şüa istiqaməti (rodasiyası)	Polarimetriya; Optik rotar dispersiyası; Dairəvi dixroizm
Elektrik potensialı	Potensiometr, xronopotensiometr
Elektrik yükü	Kulonometriya
Elektrik cərəyanı	Amperometriya, Polyaroqrafiya
Elektrik müqaviməti	Konduktometriya
Kütlə	Qravimetriya
Kütlə/yük nisbəti	Kütlə spektrometriyası
Reaksiya sürəti	Kinetik metodar
Termiki xassələr	Termiki qravimetrik və titrimetrik, diferensial hesablama kolorimetriya; diferensial termiki analiz; termiki konduktometrik metodlar
Radioaktivlik	Aktivasiya və izotop seyrəltmə metodları

İnstrumental metodlarla hər zaman daha mürəkkəb və daha bahalı cihazların istifadə edilməsi şərt deyildir.

Doğrudan da cədvəl 1.1-də verilən qravimetrik analizdə istifadə edilən elektron tərəzi, cədvəldəki digər bəzi metodlarda istifadə edilənlərdən daha mürəkkəb və daha müasir bir cihazdır.

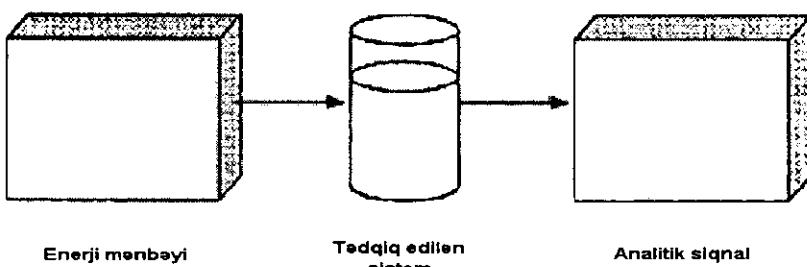
Daha öncə göstərildiyi kimi cədvəl 1.1-də verilən metodlara əlavə olaraq, bir-birinə yaxın və bənzər maddələrin ayrılmamasında istifadə edilən başqa metodlar da vardır.

Bu ayrılma metodlarının bir çoxu xromatoqrafiya və ya elektroforezə əsaslanır. Xromatoqrafik ayırmadan sonra analizin tamamlanması üçün cədvəl 1.1-də verilən metodlardan biri istifadə edilə bilir. Məsələn, termiki keçiricilik, ultrabənövşəyi və infraqırmızı absorbsiya, sindirma əmsalı və elektrik keçiriciliyi bu məqsədlə istifadə edilir.

## 1.1. Analiz üçün cihazlar

Kimyəvi analizdə istifadə edilən cihaz maddənin fiziki və kimyəvi xassələrində məlum olmayan xassələri insan tərəfindən anlaşılan hala gətirən bir alətdir. Buna görə də bir analitik cihaz işləyən sistem ilə tətbiqədici arasında əlaqə saxlayır. Təyin edilən maddədən informasiyanın alınması üçün öncə bir informasiyanın verilməsi lazımdır. Şəkil 1.1-də xəbərverici olaraq elektromaqnit şüa, elektrik, mexaniki və ya nüvə enerjisi ola bilər.

İnformasiya verilən, sistemdən miqdarı və təbiəti etibarı ilə fizika və kimyanın qanunları ilə izah edilə bilən cavab siqnalının maddədən çıxmاسını saxlayır. Alınan informasiya verilən ilə maddə arasındakı təsirdən sonra meydana gələn hadisəni əhatə edər. Məsələn, görünən sahədə dar bir şüa pikinin maddə üzərinə salınması və təyin edilən maddə tərəfindən şüanın adsorbsiyasının ölçülüməsi verilə bilir. Şüa şiddəti, nümunə ilə təsirdən öncə və sonra ölçülür. Bu şiddətlərin nisbəti nümunədəki təyin edilən maddə qatılığının bir ölçüsüdür.



Şəkil 1.1. İnsternal ölçmə prosesini göstərən blok diaqramı.

Ümumiyyətlə, analitik məqsədlə istifadə edilən cihazların bəziləri cədvəl 1.2-də verilmişdir. Ölçmə işlərində informasiyanın bir şəkildən başqa bir şəklə çevriləməsinə köməkçi olan bir çox rejim vardır. Bu rejimlərin necə işləmələrini anlatmaq üçün informasiyanın necə kodlandığını və ya xarakterik elektrik siqnal (potensial, gərginlik, yük) olaraq bir sistemdən digərinə necə keçildiyinin anlaşılması çox əhəmiyyətlidir. Şəkil 1.2-də informasiya sahələri xəritəsində göstərildiyi kimi onları elektrik və qeyri-elektrik olaraq təsnif edirlər.

**Qeyri-elektrik sahəsi.** Ölçmə işləmləri qeyri-elektrik sahələrdə başlayır və sona çatır. Məlum olan bir təcrübədəki fiziki və kimyəvi xassələr bu verilən sahələrdə tapılır. Bu xassələr arasında uzunluq, sıxlıq, kimyəvi birləşmə, şüa şiddəti, təzyiq kimi cədvəl 1.1-də göstərilənlər ola bilər. Qeyri-elektrik olmayan bir sahədə ölçmə aparmaq mümkünündür.

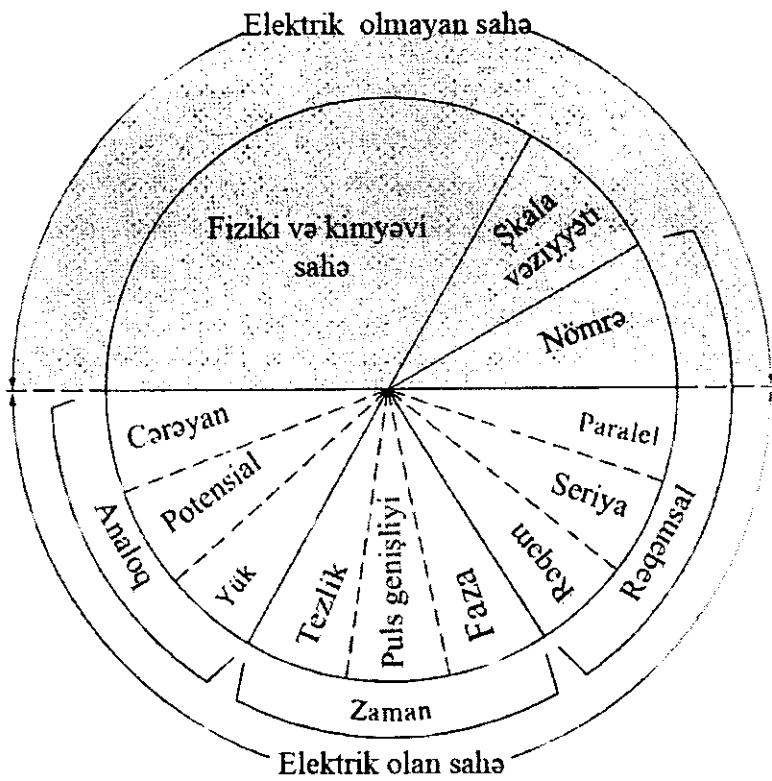
**Cədvəl 1.2. Bəzi cihaz birləşmələri**

Cihaz	Enerji mənbəyi	Analitik siqnal	Giriş çevirici	Çevrilmiş informasiyanın verilmə sahəsi	İnformasiyanın işlənməsi	Çıxan informasiyanı qeyd edən cihaz
Fotometr	Volffram lampa, şüşə filtr	Azalmış işiq dəstəsi	Fotosel	Elektrik cərəyanı	Ölçü şkalası	Cərəyan ölçən
Atom emissiya spektrometri	Alov	UB və ya görünən	Fotoçoxaldıcı sistem balonu	Elektrik potensialı	Yüksəldici	Yazıcı
Kulometrə	Cərəyan mənbəyi	Cərəyan	Elektrod-lar	Elektrik cərəyanı	Yüksəldici	Yazıcı
pH-metr	Nümunə şüşə elektrod	Hidrogen ionunun aktivliyi	Şüşə kalomel elektrodu	Elektrik potensialı	Yüksəldici	Rəqəmli vahid
X-şüaları toz difraktometri	X-şüaları balonu, nümunə	Dağılmış şüa	Fotoqraf lenti	Zahiri görüntü	Kimyəvi çevrici	Lentdə qara görüntü
Rəng müqayisədici	Günəş şüaları	Rəng	Göz	Optik sərhəd siqnalı	İnsan beyni	Gözlə rəng görmə

Məsələn, bərabər qollu bir tərəzi ilə maddənin kütləsini tapmaq üçün tərəzinin qəfəsindəki maddənin kütləsi ilə tərəzinin digər qəfəsindəki standart maddə kütləsini fərqləndirmək (müqayisə etmək) lazımdır. Maddənin kütləsini müəyyən etməkdə istifadə edilən məlumat, təcrübəni aparən şəxs tərəfindən kodlanır və kütlələri toplayaraq məlumatı təqdim edir.

Elektron cihazlar, bildiyimiz kimi əldə olan məlumatlara informasiyanı tətbiq edər və ya onları bir sahədən digər bir sahəyə çevirə bilərlər. Elektron cihazların olması və onların sürətli, çox sayıda mürəkkəb informasiyaların işləyə bilməsi səbəbiylə, elektron olmayan cihazların istifadə edilməsi ilə aparılan məlumatlar artıq keçmişdə qaldı. Buna baxmayaraq axtardığımız informasiya təyin edilən maddələrin xassələri ilə başlar və bir say ilə sona çatar. Bütün ölçmələrdəki məqsəd, son aldığımız sayılı qiymətin, təyin edilən maddənin fiziki və ya kimyəvi xassələrilə bir nisbətdə olmasıdır.

**Elektrikli sahələr.** İnfomasiyanın elektrik xassəsi olaraq kodlanma işləri (şəkil 1.2) analoq sahələr, zaman sahələri və qiymət sahələri olaraq gruppala ayrıılırlar.



**Şəkil 1.2.** Verilən sahələrin xəritəsi. Köləgeli sahə – elektrik olmayan sahədir. Aşağı sahə isə elektrik olan elektrik sahədir. Rəqəmli sahə hər iki sahəyə aiddir (*Banwell C.N. Fundamentals of Molekular Spectroskopy. London 1987 CA*).

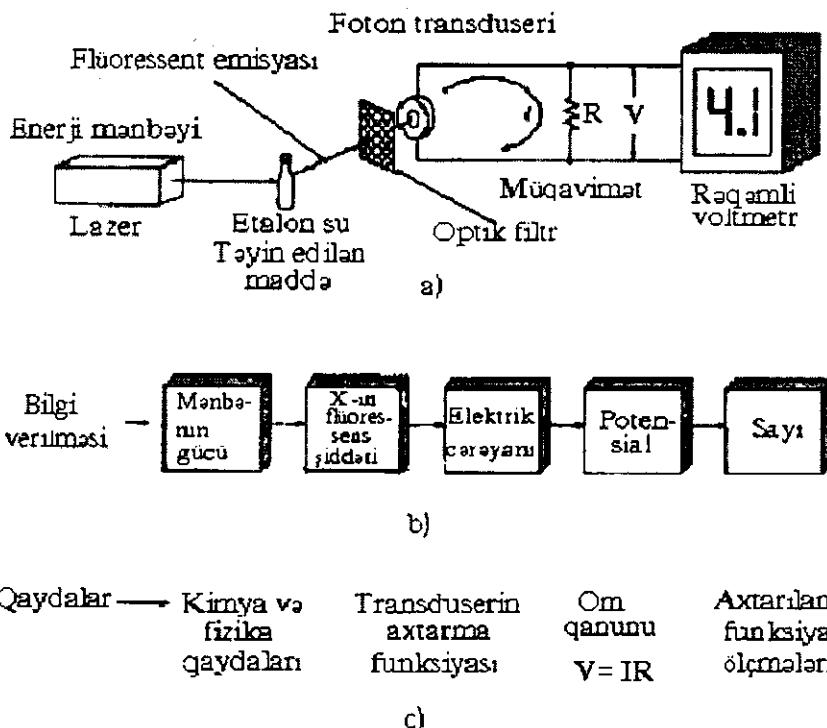
Qiymət sahə üç elektrikli sahə və bir qeyri-elektrik sahəsi olaraq dörd yerə ayrılır. Çünkü hər hansı bir görüntündə verilən qiymətlər elektronik olaraq kodlanar.

Ölçmə zamanı sahələrarası dönen seriyası olaraq göstərilir. Məsələn, şəkil 1.3-də çox az miqdarda ( $1 \mu\text{g}$ ) xinin standart nümunəsinin molekulyar flüoressens şiddətinin (sixlığının) ölçüməsi göstərilmişdir.

Analizin nəticələri sudakı xininin qatılığı şəkil 1.3-də göstərilən lazer şüası ilə həyəcanlanmadan sonra alına bilər. Şüa xinin molekulları ilə təsirdə olur və xininə məxsus spektral sahədə flüoressens emissiyasının əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Əmələ gələn şüanın şiddəti qatılıq ilə mütənasibdir. Xininin qatılığı ilə əlaqəsi olmayan şüa optik filtrlə uzaqlaşdırılır. Qeyri-elektrik sahələrdə alınan flüoressens şüanın şiddəti giriş transferləri (göndərmələri) adlı bir cihaz ilə elektrikli sahəyə çevrilərək kodlanır.

Təcrübədə istifadə edilən çevirici fototranzistor adlanır.



**Şəkil 1.3.** Flüorimetrin blok sxemi. (*Guilbault G.G. Practical Fluorescence. New York, Marsel 1990*):

- a) cihazın ümumi sxemi; b) cihazda müxtəlif verilən sahələri arasında məlumatın getmə istiqaməti; c) ölçmə sırasında verilən sahədə dönmə qaydaları .

Giriş tranzistoru sudan əldə edilən flüoressens şüası elektrikli sahədə şüa şiddəti ilə mütənasib olan elektrik cərəyanına ( $I$ ) çevrilir. Elektrikli çıxış ilə səthə verilən şüa şiddəti arasındaki riyazi əlaqə, tranzistorun çevirmə (dönmə) funksiyası adlanır.

Fototranzistordan alınan gərginlik,  $R$  müqaviməti üzərindən keçirilərək potensial ( $V$ ) əmələ gətirir. Om qanununa görə gərginlik ilə mütənasib olan bu potensial eyni zamanda flüoressens şüa şiddəti ilə də mütənasibdir. Son olaraq rəqəmsal voltmetr ilə potensial ölçülür və nümunədəki xinin qatılığı ilə mütənasib bir qiymət olaraq qeyd edilir.

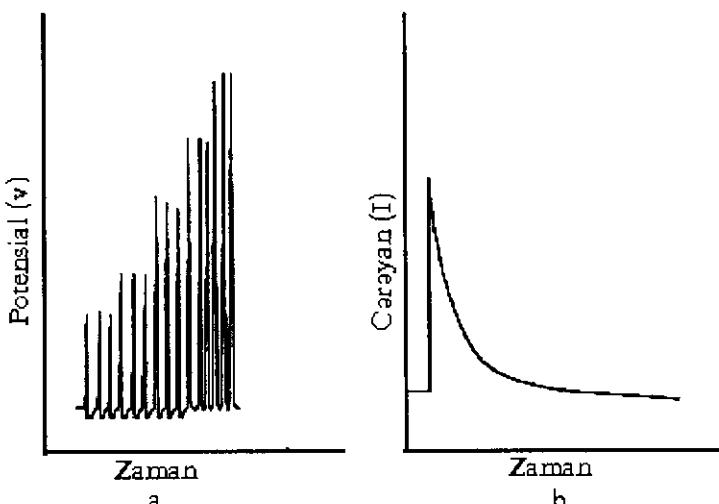
Voltmetrlər, alfa göstəricilər, elektrik motorları, kompyuter ekranları və daha bir çox bənzər cihazlar elektrikli sahədən gələn siqnalları, məlumatları qeyri-elektrik sahəyə çevirməsi üçün çıkış tranzistorları adlanırlar. Şəkil 1.3-də görülən flüorometrin rəqəmlı voltmetri, mürəkkəb

bir çıkış tranzistorudur. Potensialı, maye bir kristal üzerinde bir rəqəm halına çevrilir. Bu rəqəmlər cihazı istifadə edən şəxs tərəfindən oxunub qiymətləndirilir.

**Analoq sahələr.** Bu sahələrdəki informasiyalar volt, gərginlik, yük və ya güc kimi elektrik xassələri olaraq kodlanır. Bu qiymətlər şəkil 1.4-də verilmiş tipik analoq siqnallarda göstərildiyi kimi, genişlənmə zamana görə intensiv olar.

Şəkil 1.4-də verilən zamanın funksiyası olaraq qeyd edilmiş olmasına baxmayaraq, dalğa uzunluğu, maqnit sahə şiddəti və ya temperatur kimi dəyişikliklər uyğun şərtlər altında müstəqil dəyişən olabilir. Ölçülən fiziki və ya kimyəvi iki analoq siqnal arasındaki əlaqə nüvə maqnit rezonans spektroskopiyası, infraqırmızı spektroskopiya və diferensial termiki analiz kimi çox sayıda instrumental metodlar istifadə edilir və metodlarda sərfəlidir.

Şəkil 1.4 a-da içində qırmızı rəngli Fe ( $\text{SCN}$ )<sup>2+</sup> olan reaksiya qarışığının bir monoxromatik şüa mənbəyi olan fototranzistordan keçməkdədir. Nümunə qatılığı dəyişdikcə potensial dəyişməsi də müşahidə edilə bilər.



**Şəkil 1.4.** Analoq siqnallar (*Holler F.J. Mathcal Applications For Analytical Chemistry., Tokyo 1994*):

- Axıcı injeksiyalı analiz təcrübəsində fotometrik deteksiya sistemindən alınan cihaz cavabı;
- Pulslu bir şüa mənbəyindən şüanın fotokatoda düşməsi ilə fotoçoxaldıcıda meydana gələn gərginlik.

**Zaman sahələri.** Bu sahələrdə olan məlumatlar siqnal genişliyi olmása da siqnal dalgalanması zamanla dəyişməsi ilə yığılaraq toplanır.

Şəkil 1.5-də zamana qarşı bir analoq böyüklüğün qeyd edildiyi üç müxtəlif zaman sahəsi siqnalı göstərilmişdir. Bu siqnal təcrübədə əldə edilən siqnalın şəkildəki cizginin üzərində (HI) və ya altında (LO) olduğunu müəyyən etmək üçün istifadə edilir.

Şəkil 1.5-də üfiqi kəsikli cizgi sərhəd siqnalını göstərir. Sərhədin yuxarılarındakı hər siqnal HI ilə, altdakı siqnal isə LO ilə göstərilmişdir. Siqnalın HI-dən LO-ya keçidi və əksinə aralarında zaman əlaqələri daxil olan məlumatlardan ibarətdir.

Periodik siqnalları əmələ gətirən cihazlarda, vahid zamanda siqnalın dövr sayı tezlik, hər bir dövr üçün lazımi olan zaman da period adlandırılır. Tezlik sahəsində informasiyaların kodlandığı instrumental sistemlərə misal olaraq Raman spektroskopiyasını və neytron aktivizasiya analizini göstərmək olar.

Bu metodlarda fotonların detektora çatma tezlikləri təyin edilə bilən maddənin emissiya şiddəti və daha doğrusu qatılığı ilə mütənasibdir. Ard-arda iki LO və HI keçidləri arasındaki zaman period və bir LO-dan HI-yə; HI-dən LO-ya olan keçidlər arasındaki vaxt puls genişliyi adlanır.

**Rəqəmsal (dijital) sahələr.** Hesablama sahədə məlum olan informasiya iki səviyyəli sxem ilə kodlanır. İnfomasiya məlumatları bir lampa bir şüa emissiya diodu və ya bir açar kimi düşünülə bilər. Bu sistemlərin xassələri, hər birinin yalnız iki formada olmasıdır. Məsələn, lampalar və ya açar yalnız Açı-bağla (ON-OFF) şəklində işləyir. Səviyyə siqnalları da sadəcə HI və ya LO ola bilər.

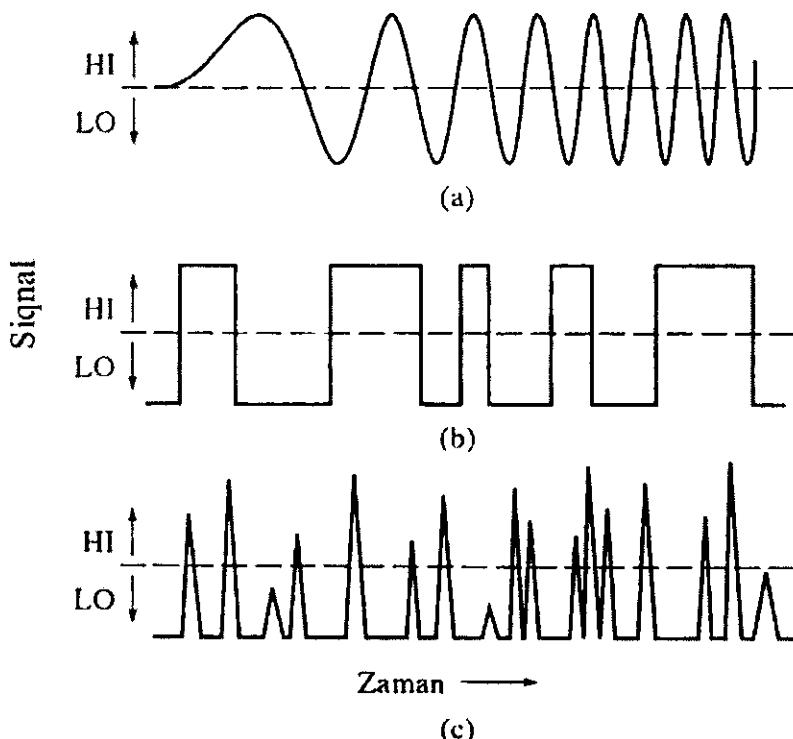
Açıların Açı-bağla prinsipini anlamaq asandır. Ancaq zaman sahəsindəki elektron siqnallar üçün HI və LO arasındaki fərqi anlaya bilmək üçün gözəl bir siqnal qəbul edilməsi lazımdır. Belə bir qəbul təcrübənin şərtləri və istifadə etdiyimiz sistemin xassələrindən asılıdır. Məsələn, şəkil 1.5 -də göstərilən siqnal bir nüvə reaktordakı pulslardır. Ölçmədə məqsəd, müəyyən bir zaman aralığında pulsların sayılması və şuanın şiddətinin ölçülülməsidir.

Kəsikli cizgi ilə göstərilən siqnal, həm çox kiçik siqnalları gözdən qaçırmamaq, həm də təcrübə ilə əlaqəsiz yüksək siqnalları atmaq üçün müəyyən bir səviyyədə seçilir.

Əgər siqnal, sərhəd siqnalını şəkildə olduğu kimi on dörd dəfə kəsərsə, o zaman on dörd dəfə nüvə hadisəsinin olması düşünülə bilər. Hadisələr sayıldıqdan sonra rəqəmlər hesablama sahəsində 14 sayı ilə kodlanır.

Şəkil 1.2-dəki (səh.10) rəqəm sahə xəritəsində deyildiyi kimi

rəqəmsal (dijital) sahə həm elektrikli, həm də qeyri-elektrik sahəyə keçir. Yuxarıdakı misalda olduğu kimi nüvə hadisələri bir elektron saygacı ilə toplanır və rəqəm olaraq interpretasiya edilir. Təcrübə aparan tədqiqatçı, görüntünü oxuyub qiymətləndirdiyi zaman ölçülən xassəni verən sayı yenə elektron olmayan sahədədir.



**Şəkil 1.5.** Zaman sahə siqnalları (*Holler F.J. Mathcal Applications For Analytical Chemistry, Sydney, Tokyo 1994*).

Nüvə hadisəsini təmsil edən hər HI-LO verilənləri bir informasiya parçasıdır və rəqəmsal sahədə təməl vahididir. Belə şəkildə toplanan rəqəmlər sayılan rəqəmsal rəqəm olaraq qəbul edilir. Məsələn, şəkil 1.5-a-dakı siqnal  $n=8$  sayına qarşı gəlir.

Çünki siqnalda səkkiz tam dönmə vardır. Şəkil 1.5 b-dəki siqnal  $n=5$  və şəkil 1.5 c-dəki siqnal isə  $n=14$ -ə qarşı gəlməkdədir. İformasiyanın bu şəkildə yerini dəyişməsi təsirli olmasına baxmayaraq çox məhsuldar deyildir. İformasiyanın kodlanmasında daha yaxşı yol rəqəm və əlifba rəqəmləri göstərmək üçün ikili sistemi istifadə etməkdən ibarətdir. Bu cür kodlanmanın necə aparılmasını anlamaq üçün şəkil 1.6-dakı siqnlara baxmaq kifayətdir.

Şəkildəki siqnalın rəqəm sayı, əvvəlki kimi  $n=5$  qiymətini təmsil etməkdədir. Siqnalı izləyib ossilyasiyaları sayaq. Verilən zaman, siqnalın dövr sayı ilə mütənasibdir. Şəkil 1.6-da olduğu kimi tək bir zaman aralığından beş dəfə uzun bir zaman aralığı lazımdır. Zaman aralıqları ardıcıl olaraq sıfırdan başlayaraq nömrələnmişdir.

İkili kodlama sistemində şəkil 1.6 b-dəki misalda göstərildiyi kimi, hər ardıcıl zaman aralığı üçün bir sayılan qiymət təyin edilir. Məsələn, sıfırınca zaman aralığı  $2^0=1$ , birinci zaman aralığı  $2^1=2$ , ikinci zaman aralığı  $2^2=4$  və s. şəklində göstərilir. Hər bir zaman aralığında yalnız siqnalın HI və ya LO olub-olmamasına qərar verməyimiz lazımdır. Əgər zaman aralığında siqnal HI isə bu aralığa qarşı gələn digər siqnallar toplanaraq əlavə edilir.

Şəkil 1.6.b-də 0 və 2 aralıqlarında siqnal HI-dir. Cəm:

$$1 \times 2^0 + 0 \times 2^1 + 1 \times 2^0 = 5$$

şəklində göstərilir. Beləliklə, sadəcə üç zaman aralığının olduğu kosmosda  $n=5$  sayı qeyd edilir.

Şəkil 1.6.a-dakı misalda eyni sayı tapmaq üçün beş zaman aralığına ehtiyac vardır. Bu sərhədli misalda ikili-kodlu rəqəmlər sayılan rəqəmlərdən iki dəfə çoxdur.

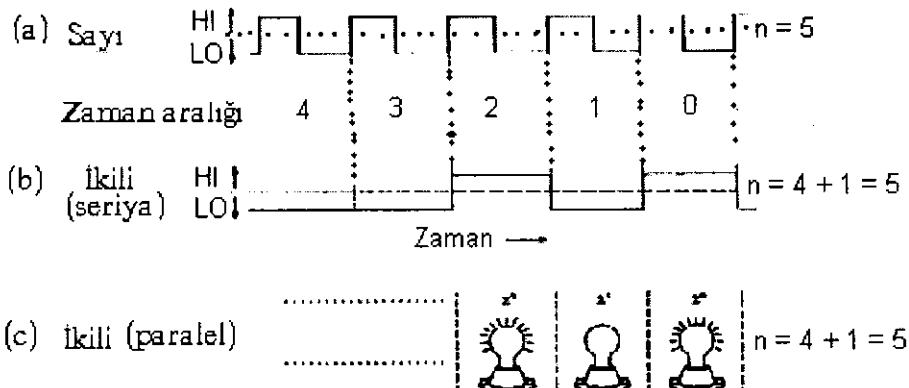
Daha maraqlı bir misal şəkil 1.6 a-dakı siqnalala bənzər  $n=10$  saylığında ikili kodlama sxemindəki LO HI-LO informasiyaları ikili qiymətləri 0-dan  $2^{10}=1024$  və ya 0000000000-dan 1111111111-a qədər göstərilməsinə imkan verir. Rəqəmlərdəki yaxşılaşma  $1024/10$  və ya təqribən 100 dəfə böyükdür.

Digər bir ifadə ilə, sayılan rəqəm sxemi 1024 sayısının göstərməsi üçün 1024 ədəd zaman aralığı işləməsinə məcbur edir. Halbuki ikili kodlama sisteminin səmərəli olmasının səbəbi ilə, bir çox rəqəmsal informasiya sistemdə kodlanaraq transfer edilir (göndərilir) və kodlama ləğv edilir. Tək bir keçid xəttində ikili sistimdə kodlanaraq göstərilən rəqəmlər seriyası kodlanmış ikili rəqəm və ya qısa olaraq seriya rəqəm olaraq adlanır. Seriya rəqəm keçidlərinə misal olaraq kompüter modemidir. Modem tək bir keçirici üzərindən telefon yolu ilə informasiyaları kompyuterlər arasında ötürün cihazdır.

Rəqəmlərin rəqəmsal (dijital) sahədə kodlanmasında daha aktiv bir metod şəkil 1.6 c-dən görünməkdədir. Burada üç ikili sayını göstərmək üçün, üç ampul istifadə edilmişdir.  $2^0=1$ ;  $2^1=2$  və  $2^2=4$ . Ancaq açarlar, tellər, şüa yayan diodlar və ya informasiya kodlaya bilən hər hansı bir elektron rejimdə istifadə edilə bilər.

Bu sxemdə  $AÇ=1$  və  $BAĞLA=0$  olaraq alınaraq, çevirici termin

birinci və üçüncü lampa AÇ, ikinci lampa BAĞLA vəziyyətində ikən say kodunu aradan qaldırısaq,  $n=4+0+1=5$  tapılır.



**Şəkil 1.6.** Üç fərqli halda sayıla bilən rəqəm göstərilməsi:

- a) seriya sayma rəqəmləri; b) ikili kodlanmış seriya rəqəmləri;
- c) paralel ikili rəqəm üç halda da rəqəm  $n=5$  sayını göstərir.

Analitik cihazlar və kompyuterlər içinde olan rəqəmlər, paralel rəqəm ilə yerini dəyişməklə işləyir. Halbuki komponentlərdən kompyuterlərə və ya bir cihazdan başqa bir cihaza informasiya verilməsi (daşınması) vəziyyətində, uzun məsafə daşınması vacibdir. Bu vəziyyətdə paralel daşma iqtisadi tərəfdən səmərəli olmaz. Belə vəziyyətlərdə modemlər və ya daha müasir və ya sürətli seriya rəqəm yerini dəyişmə sistemləri istifadə edilir.

## 1.2. Detektorlar, tranzistor, alqılıayıcılar

Detektorlar, tranzistorlar və alqılıayıcılar anlayışlı terminləri çox zaman eyni mənada istifadə etməklə bərabər aralarında bir az da olsa fərq vardır. Üç termindən ən əsası olan detektor termini təzyiq, temperatur, elektrikli yük, elektromaqnit şüa, nüvə şüa, hissəciklər və ya molekullar kimi parametrlərdən birinin ətrafındakı dəyişmələri əhatə edən, qeyd edən və ya göstərən bir mexaniki, elektrikli və ya kimyəvi rejimi ifadə edir.

Bəzən bütün cihazlar üçün detektor termini istifadə edilir. Instrumental analizdə detektor kəlməsi yuxarıda aparılan tanımaq çərçivəsində istifadə ediləcək, detektor sistemi ifadəsi isə fiziki və ya kimyəvi xassələri göstərən və ya qeyd edən bütün cihazlar üçün keçərli

olacaqdır. Buna bir misal olaraq, maye xromatoqrafiyadan çıxan mayedə olan maddələri göstərmək və ya qeyd etmək üçün istifadə edilən ultrabənövşəyi detektoru deyə bilərik.

Tranzistor termini isə qeyri-elektrik sahəsindən informasiyanı elektrikli sahəyə və ya tərsinə çevirən rejimlər üçün istifadə edilir. Fotodiodlar, fotoçoxaldıcılar və səthinə düşən şüa şiddəti ilə mütənasib olaraq gərginliyi və ya potensial əmələ gətirən digər elektron fototədəktorlar, çevircilərə misaldır.

*Alqılıyıcı (sensor)* termini də geniş bir mənada istifadə edilir. Alqılıyıcılar, kimyəvi seçici bir tanıma fazası ilə əlaqəli tranzistordan ibarətdir.

*Kvars kristal mikrotərəzi* əsasən maraqlı və öyrədici bir alqılıyıcıdır. Bu cihaz kvarsın pyezoelektrik xassələrindən istifadə etməklə hazırlanmışdır. Kvars mexaniki olaraq deformasiya olduğu zaman, səthində elektrik potensialı əmələ gətirir.

Kristalın səthinə potensial uyğunlaşlığı zaman, kvars kristal deformasiyaya uğrayır. Bir kristal uyğun bir elektrik dövrəsinə bağlanırsa, kristalın kütləsi sabit bir tezlikdə rəqs edir. Bunun üçün kütlə sabit qalmalıdır.

Bəzi kristalların bu xassələri pyezoelektrik təsiri adlanır. Kvars kristalların bu xassəsindən istifadə edərək bir çox dəqiq və həssas analitik cihaz istehsalında istifadə edilən müasir həssas saatların, sayıcıların, tezlik ölçənlərin əsasını əmələ gətirir.

Bir kvars kristali bəzi molekülləri seçici olaraq absorbiya edən bir polimer ilə örtülürsə, moleküller absorbiya olunduğunda kütlə artır və bununla bağlı olaraq kristalın rezonans tezliyi azalır. Səthdən molekulalar uzaqlaşdıqca kristal orijinal tezliyinə dönür. Dəyişən kütlə  $\Delta M$  ilə tezlik dəyişməsi,  $\Delta F$  arasında əlaqə aşağıdakı formulla verilir:

$$\Delta F = \frac{CF^2 \Delta M}{A} \quad (1)$$

burada  $M$ -kristal kütlə,  $A$ -səthi sahə,  $F$ -tezlik,  $C$ -mütənasiblik sabitidir.

Yuxarıdakı bərabərlik kristalın tezliyinin həssas bir şəkildə ölçüləməsi halında, kristalın kütləsində meydana gələn kiçik dəyişmələrin ölçülə bilməsini göstərir.

*Çıxdı - oxuma qaydaları.* Çıxdı-oxuma qaydası bir elektrik sahəsindəki informasiyanın bir insan tərəfindən anlaşıla bilməsidir. Yəni informasiyanı bu sahəyə çevirən tranzistordur.

Tranzistordan gələn siqnali fərqli yollarda çıxdı-oxuma qaydalarında görmək mümkündür; katod şüa balonunun şayının sayılı və ya qrafik

şəklində çıxdısi, sayılı göstərgədə bir çox rəqəmlər, metrik cihazda bir qələmin rejimi, yazı kağızında çizilən şəkillərdir. Bəzi vəziyyətlərdə çıxıdı-oxuma qaydası analitik qatılığı doğru qiymətləndirməyə imkan verir.

**Cihazlarda mikrohissələr və kompyuterlər.** Çağdaş analitik cihazlar artıq müxtəlif informasiya çeviricilərlə təchiz edilmişdir. Bu çeviricilər arasında işləyən yüksəldicilər, integrallar, analoq-dijital (analoq-rəqəmsal), (rəqəmsal-analoq) dijital-analoq çeviricilər, saygacalar, mikrohissələr və kompyuterləri misal olaraq göstərmək olar.

Bu cihazların güclərini və imkanlarını anlaya bilmək üçün istifadə edənin, bunların necə işlədikləri və funksiyaları haqqında informasiya alması lazımdır.

### **1.3. Analitik metodların seçilməsi**

Cədvəl 1.1-dən göründüyü kimi bir analizin aparılması üçün çox sayıda müxtəlif metodlar vardır. Bunların arasından hər hansı birinin seçilməsi olduqca çətindir.

**Problemin müəyyən edilməsi.** Ağlılı bir metod gerçəkləşdirə bilmək üçün analitik problemin açıq bir şəkildə təyin edilməsi əsasdır. Belə bir təyin üçün aşağıdakı sualların cavablandırılması lazımdır:

1. Doğruluq nə olmalıdır?
2. Nə qədər nümunə mövcuddur?
3. Nümunədəki təyin edilən maddə qatılığı hansı aralıqdadır?
4. Nümunədəki hansı maddələr təyinata təsir edə bilər?
5. Nümunə matrisinin fiziki və kimyəvi xassələri nələrdir?
6. Necə ədəd nümunə analiz ediləcəkdir?

Analiz üçün nə qədər zaman və diqqətin olmasının bilinməsi ilə əlaqədar olaraq 1-ci sualın cavabı çox önemlidir. 2 və 3-cü sualların cavabları ilə metodun həssaslığı və işlənəcək qatılıq aralığı göstərilir. 4-cü sualda cavab seçicilikdir. 5-ci sualın cavabı da əhəmiyyətlidir. Çünkü cədvəl 1.1-dəki bəzi analitik metodlar əsasən sulu məhlullara tətbiq edilir. Bəzi metodlar qaz nümunələrinə daha asanlıqla tətbiq edilir. Bəzi metodlar isə bərk nümunələr üçün uyğundur.

İqtisadi tərəfdən baxıldığında işlənəcək analiz sayının bilinməsi çox əhəmiyyətlidir (sual 6).

Əgər işlənəcək analizin sayı çox isə, cihaz, metodu təkmilləşdirmək və dərəcələmək üçün (attestasiya) daha çox zaman və pul xərclənə bilər. Digər tərəfdən yalnız bir neçə analiz işlənəcəksə, sadə, fəqət daha çox zaman alan bir metodun istifadə edilməsi əhəmiyyətli olur.

**Cihazların aparıcı (performans) xassələri. Rəqəmli ölçülər.** Bir analitik problemin həll olmasında instrumental metodun kifayət edib- etməməsinə qərar verilməsində istifadə ediləcək miqdarı performans ölçüləri cədvəl 1.3-də verilmişdir.

Xarakterik olaraq rəqəmli ölçmə adı verilən saylarla bizi analitik metodlar arasında seçmə imkanı verir.

Cədvəl 1.3-də verilən rəqəmli ölçülər tədqiq ediləcəkdir. Metod seçimində digər xassələr aşağıdakı kimidir:

- 1 – sürət; 2 – asanlıq; 3 – tədqiqatının yüksək mütexəssiliyi;
- 4 – qiymət və cihazın asanlıqla alınması; 5 – analizin qiyməti .

**Doğruluq.** Eyni yolla əldə edilən təcrübədə alınan rəqəmlərin arasındaki uyğunluq dərəcəsinə analitik rəqəmlərin doğruluq və ya dəqiqlik adı verilir. Dəqiqlik eyni zamanda sistematik və ya təsadüfi (qeyri-müəyyən) xətaların bir ölçüsüdür.

#### Cədvəl 1.3. Analitik metod seçmə üçün sayılı ölçmələr

Nº	Performans xassələr	Rəqəmli ölçmə
1	Dəqiqlik	Mütləq standart kənara çıxma Nisbi standart kənara çıxma Varyasiya əmsalı, varyans
2	Kənara çıxma	Mütləq və sistematik xəta, nisbi sistematik xəta
3	Həssaslıq (hissetmə)	Dərəcəli hissetmə, analitik hissetmə
4	Təyin sərhəddi	Şahid standart kənara çıxmanın üç misli +şahid
5	Qatılıq aralığı	Miqdari qatılıq sərhədindən (LOQ) doğru qatılıq sərhəd aralığına (LOL)
6	Seçicilik	Seçicilik əmsalı

Dəqiqlik üçün rəqəmli ölçülər mütləq standart kənara çıxma, nisbi standart kənara çıxma, variasiya və variasiya əmsalıdır. Bu terminlər cədvəl 1.4-də verilmişdir.

**Kənara çıxma (Bias).** Kənara çıxma aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$\text{bias} = \mu - X_i \quad (1.1)$$

$\mu$  – nümunə içindəki təyin edilən maddənin qatılığı üçün təpən orta qiymət,  $X_i$  – isə nümunədəki həqiqi qatılıqdır.

Kənara çıxmanın təyini üçün qatılığı məlum olan bir və ya bir neçə standart etalon maddənin analizinin aparılması lazımdır.

**Cədvəl 1.4.** Analitik metodların doğruluğu üçün ölçmələr

Nö	Terminlər	*
1	Mütləq standart kənara çıxma, S	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$
2	Nisbi standart kənara çıxma (RSD)	$RSD = \frac{S}{\bar{X}}$
3	Orta qiymətdən standart kənara çıxma, Sm	$Sm = \frac{S}{\sqrt{N}}$
4	Variasiya əmsalı, CV	$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
5	Variasiya	$S^2$

\*  $X_i$  - i-ci ölçmənin rəqəmli qiyməti;  $\bar{X}$  - N ölçmənin orta qiyməti  $\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$  - ə bərabərdir.

Ancaq bu tip analizin nəticələri həm sistematik, həm də təsadüfi (rasqalə) xətalara yol verir. Əgər çoxlu sayda analiz aparılırsa, məlum olan bir inanılma səviyyəsində orta qiyməti tapmaq mümkündür. Bu orta qiymət ilə standart etalon maddə içindəki qatlıq arasındaki fərq kənara çıxmışdır.

Bir standart nümunə ilə 20 təkrar analizi aparmaq praktik mümkün deyilse, kənara çıxmanın varlığı və ya yoxluğu məlum bərabərliklər hesablanı bilər.

**Həssaslıq.** Bir cihaz və ya bir metodun həssaslığı, təyin edilən maddə qatlığında kiçik fərqləri ayıra bilmək qabiliyyətinin bir ölçüsüdür. Həssaslığı iki faktor izah edir: dərəcəli əyrinin bucaq əmsalı və ölçmə cihazının dəqiqliyi və ya təkrarlılığı.

Hər hansı iki metodun dəqiqliyi bərabər olarsa, dərəcəli əyrinin bucaq əmsalı olan metod daha həssasdır. Eynilə əgər iki metodda da düz xəttin bucaq əmsalı bərabər isə, daha yaxşı dəqiqliyi olan metod daha həssasdır.

IUPAC (International Union Pure and Applied Chemists) tərəfindən qəbul edilən həssaslığın miqdarı tanınması dərəcəli əyrinin həssaslığı olaraq qəbul olunmuşdur. Dərəcəli qrafikin həssaslığı ölçmənin aparıldığı qatlığa qarşı gələn nöqtədə dərəcəli əyrinin bucaq əmsalıdır. Analitik kimyada istifadə edilən dərəcəli qrafiklərin bir çoxları düzdür və aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$S = mc + S_{bl} \quad (1.2)$$

S-ölçülən siqnal, c- təyin edilən maddə qatılığı,  $S_{bl}$ -kor təcrübə üçün təpişan cihazın siqnalı (düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçanın qiymətidir), m-düz xəttin bucaq əmsalıdır.  $S_{bl}$ , düz xəttin y oxunu kəsdiyi nöqtədir. Bu cür əyrilərdə dərəcəli qrafikin həssaslığı qatılıqdan asılı deyildir. Daha doğrusu m ifadəsinə bərabərdir.

Dərəcəli qrafikin həssaslığı hər ölçmənin dəqiqliyini nəzərə almaqda rəqəmli bir ölçüdür. Analitik həssaslıq  $\gamma$  üçün aşağıdakı bərabərliyi Mandel və Stiehler təklif etmişlər:

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (1.3)$$

m-dərəcəli əyrinin bucaq əmsalı,  $S_s$ -ölçmənin standart kənara çıxmasıdır. Analitik həssaslığın çatışmayan cəhəti, onun  $S_s$  qatılığı ilə dəyişdiyi üçün analitik həssaslığın qatılıqdan asılı olmasıdır.

**Müşahidə edilən sərhəd.** Məlum olan bir etibarlı intervalda təyin edilən maddənin ən kiçik qatılığı və ya kütləsi müşahidə edilən sərhəd olaraq qəbul edilir. Bu müşahidə edilən sərhəd analitik siqnalın böyüklüyü fonun siqnalındaki statistik kənara çıxmaya nisbətindən asılıdır.

Digər bir ifadə ilə analitik siqnal təsadüfi xətalardan əmələ gələn gurultu siqnalındaki kənara çıxmanın kədəfə qədər böyük olmadığı anda, analitik siqnalı, məlum olan bir dəqiqliklə görmək mümkün deyil. Müəyyən edilə bilən ən kiçik analitik siqnal ( $S_m$ ), orta qiymətə sahid siqnalı ( $\bar{S}_{bl}$ ) ilə onun standart kənara çıxmاسının kədəfə cəminə bərabər olaraq alınır. Yəni:

$$S_m = \bar{S}_{bl} + K_{sbl} \quad (1.4)$$

Təcrubi olaraq 20-30 təcrübə ilə  $S_m$  təpişir. (1.4) bərabərliyindən istifadə edərək  $S_m$ , müşahidə edilən sərhəd olaraq  $C_m$  aşağıdakı bərabərliklə hesablanıa bilər:

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (1.5)$$

Müşahidə edilən sərhədlə əlaqədar olaraq Lonq və Vinefordner  $k=3$

alınmasını təklif etmişlər.

**Misal 1.** Alov emissiyası ilə aparılan qurğuşunun təyinində alınan rəqəmlər ilə ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə edərək aşağıdakı tənliyə uyğun bir dərəcəli əyri qurulmuşdur.

$$S = 1,12 C_{Pb} + 0,312$$

Nö	Qatılıq, ppm Pb	Təkrar sayı	Orta qiymət, S	S
1	10.00	10	12.6200	0.1500
2	1.00	10	1.1200	0.0250
3	0.00	24	0.0296	0.0082

Bərabərlikdə  $C_{Pb}$  ppm olaraq qurğuşun qatılığını, S isə qurğuşun emissiyası cizgisinin nisbi şiddətini göstərməkdədir. Alınan təkrar edilən təcrübə rəqəmləri aşağıda göstərilmişdir: Buna görə aşağıdakılari hesablayın:

- a) dərəcəli əyrinin həssaslığı;
- b) 1 və 10 ppm Pb üçün analitik həssaslığı;
- c) müşahidə edilən sərhəddi.

**Həlli:**

- a) cədvəldən dərəcəli əyrinin həssaslığı g (m) düz xəttin bucaq əmsalıdır. Yəni  $m = 1,12$ .
- b) 10 ppm-də  $\gamma = m/S_s = 1,12/0,15 = 7,5$ ;  
1 ppm-də  $\gamma = 1,12/0,025 = 45$ .
- c) (1.4) tənlikdən istifadə edərək:

$$S_m = 0,0296 + 3 \times 0,0082 = 0,054.$$

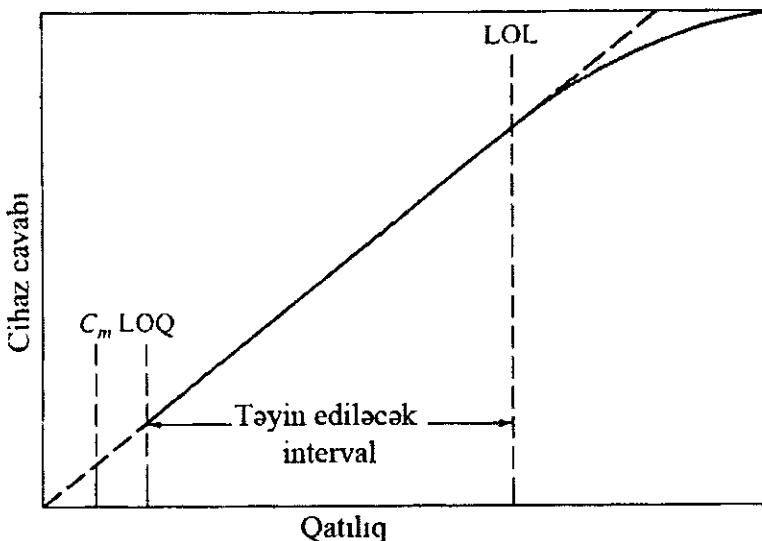
Hesablaşdırıqdan sonra (1.5) bərabərliyində yerinə qoymalarsa

$$C_m = \frac{0,054 - 0,0296}{1,12} = 0,022 \text{ ppm Pb taparıq.}$$

**Təyinat intervalı.** Analitik metodun təyinat aralığı şəkil 1.7-də göstərilmişdir. Bu aralıq təyin edilə bilən ən kiçik qatılıqdan (LOQ), dərəcəli əyrinin doğruluğundan kənara çıxma göstərdiyi (doğruluq sərhədi və ya LOL) qatılığa qədər olan aralığını təşkil edir. Ən kiçik müşahidə edilə bilən sərhədi, ümumiyyətlə, kor təcrübə və təcrübədə təqdim edilən standart kənara çıxmanın on misli, yəni  $10 S_{bl}$  olaraq əldə edilir.

Bu nöqtədə nisbi standart kənara çıxma 30%-ə yaxındır. Bu xəta

qatılıq arttıkça sürətlə azalır. Müşahidə edilə bilən sərhəddə nisbi standart kənara çıxma 100 %-dir.



**Şəkil 1.7.** Analitik metodun təyin aralığı  $LOQ =$  miqları ölçmə sərhədi;  
 $LOL =$  doğrunun cavab sərhədi.

**Seçicilik.** Analitik metodların seçiciliyi, nümunə matrisində olan digər maddələrin təyinata təsirini xarakterizə edir. Təəssüf ki, digər maddələrin iştirakı ilə müstəqil bir maddəni təyin etmə metodu yoxdur.

Maneçilik törədən ionların təsirini ən aza endirmək üçün müxtəlif yollarla qarşısı alınır. Məsələn, A təyin edilə bilən maddəni və maneçilik törədə bilən B və C maddələrini təşkil edən bir nümunə olduğunu göz önünə alaq.  $C_A$ ,  $C_B$  və  $C_c$  üç maddənin qatılığı;  $m_A$ ,  $m_B$  və  $m_c$  olar. Bunların dərəcəli əyrilərinin həssaslıqları isə cihaz şıqnalının cəmi (1.3) bərabərliyinin dəyişdirilmiş bir şəkli ilə ifadə edilə bilər:

$$S = m_A C_A + m_B C_B + m_c C_c + S_{bl} \quad (1.6)$$

Metodun A üçün seçicilik əmsalını B-yə görə ifadə edək

$$K_{B,A} = m_B / m_A \quad (1.7)$$

Beləliklə, seçicilik əmsalı, metodun B və A maddələrinə görə nisbi cavabını tamamlaya bilər. A-nın C-yə görə seçicilik əmsalı da bənzər şəkildə aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$K_{C,A} = m_C / m_A \quad (1.8)$$

Yuxarıdakı bərabərlikləri (1.4) tənlikdə yerinə yazsaq, aşağıdakı bərabərliyi ala bilərik:

$$S = m_A (C_A + K_{B,A} C_B + K_{C,A} C_C) + S_1 \quad (1.9)$$

Seçicilik əmsalları sıfırdan başlayaraq birdən daha böyük qiymətlərə qədər dəyişən bir aralıqda ola bilər. Təcrübədə təyin edilən maddə siqnalında azalma olması halda, əmsalın neqativ qiymət almasına gətirib çıxara bilər. Yəni yuxarıdakı misalda B maddəsinin varlığı (1.7) bərabərlikdəki  $S$  - də azalmaya səbəb olduğu üçün  $m_B$  və  $m_{B,A}$  neqativ qiymətlər ala bilər.

**Misal 2.**  $K^+$ ionu üçün seçici elektrodun  $Na^+$ ionuna görə seçimlik əmsalı 0,052 olaraq hesablanmışdır. Aşağıdakı qatılıqlarla  $Na^+$  ionu olan  $3,00 \cdot 10^{-3}$  M  $K^+$ ionu məhlulunda  $K^+$  ionunun təyini üçün nisbi xətanı tapın.

a)  $2,00 \cdot 10^{-2}$  M; b)  $2,00 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2,00 \cdot 10^{-4}$  M. Fon məhlullar üçün  $S_{bl}$ -in qiymətinin sıfır olduğunu qəbul edin.

**Həlli:**

a) (1.9) bərabərlikdən:

$$S = m_K^+ (C_K^+ + K_{Na^+} C_{Na^+}) + 0$$

$$S/m_K^+ = 3,00 \cdot 10^{-3} + 0,052 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2} = 4,04 \cdot 10^{-3}$$

Əgər  $Na^+$  ionu olmasa idi  $S/m_K^+ = 3,00 \cdot 10^{-3}$  tapılırdı  $C_K^+$  ionundakı nisbi xəta  $S/m_K^+$  ionundakı nisbi xəta ilə bərabər olacaqdır. Buna görə də

$$E_{rel} = \frac{4,04 \cdot 10^{-3} - 3,00 \cdot 10^{-3}}{3,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 35\% .$$

Eynilə

$$b) E_{nisbi} = 3,5\%; c) E_{nisbi} = 0,35\%$$

## **1.4. İnstrumental metodların dərəcəli qrafikləri**

İki metoddan başqa bütün analitik metodlar üçün dərəcəli əyri lazımdır. Dərəcələnmə, ölçülən analitik siqnal ilə təyin edilən maddə qatılığı arasındaki əlaqənin aşkarə çıxdığı bir prosesdir. Bu iki metod gravimetrik və kulometrik metodlardır. Bu metodlarda ölçülən xassə ilə təyin edilən maddə qatılığı arasındaki əlaqə, bilinən fiziki sabitlərdən dəqiq bir şəkildə hesablana bilər.

Ən çox istifadə edilən üç dərəcələnmə metodu, dərəcəli əyrinin hazırlanması və istifadəsi, standart əlavə etmə metodu və daxili standartlar metodudur. Dərəcəli əyri metodunda, təyin edilən maddə qatılığı dəqiq olaraq məlum olan bir neçə standart məhlul cihaza verilir və cihazın verdiyi cavab qeyd edilir. Normal olaraq cihazın cavabı kor təcrübə (şahid təcrübə) məhlulun hazırlanmasından sonra istifadə edilir.

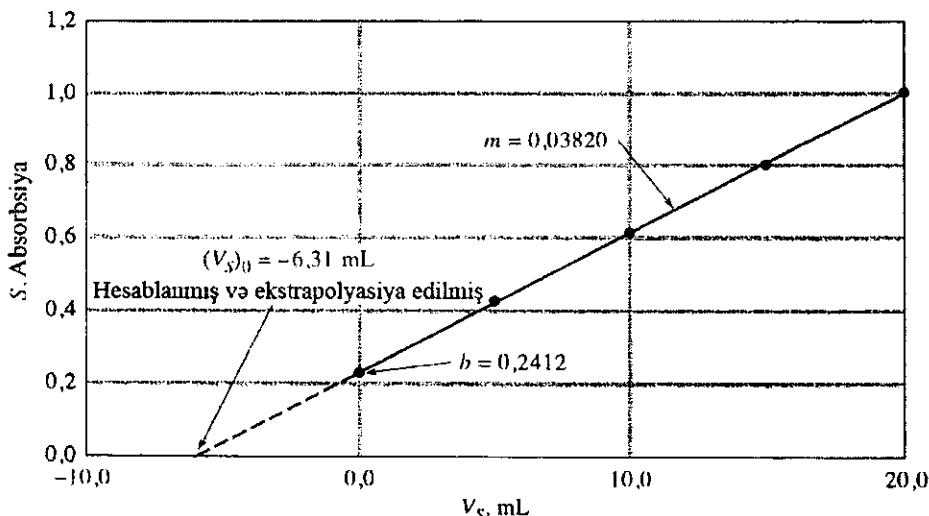
İdeal olaraq təyin edilən maddə məhlulu, nümunənin təyin edilən maddə xaricindəki bütün birləşmələrini təşkil etməlidir. Sonra təyin edilən maddə qatılığına qarşı alınan cihazın cavabı qrafikə keçirilir. Şəkil 1.8-də tipik bir dərəcəli əyri göstərilmişdir. Şəkil 1.8-dən göründüyü kimi qatılığı məlum olmayan bucaq əmsalı (m) və kəsilmə nöqtəsi (b) və ya ekstrapolyasiya ilə hesablana bilər.

Bələ əyrlərə işçi əyrisi və ya analitik əyri adları da verilə bilər. Bu misalda olduğu kimi məlum olan bir qatılıq aralığında, ümumiyyətlə, düz xətlək göstərən əyrlər alınırlar. Çünkü bunlar düz olmayan dərəcəli əyrlərə görə daha az xəta erirlər. Ancaq bəzi hallarda düz olmayan əyrlər əldə edilə bilər. Bu əldə qatılıq ilə detektor cavabı arasında daha doğru bir əlaqə qura bilmək üçün daha çox sayıda dərəcələnmə rəqəmləri olmalıdır. Dərəcəli əyridən ən kiçik kvadratlar metodu ilə nümunə qatılıqları doğru olaraq hesablana bilir.

**Standart əlavə etmə metodları.** Matrisin təsirinin çox olduğu mürəkkəb nümunələrin analizində standart əlavə etmə metodları əsasən çox əhəmiyyətlidir. Matris termini – bir analitik nümunəni əmələ gətirən müxtəlif birləşmələrin hamısını ifadə etmək üçün istifadə edilən bir sözdür. Müxtəlif standart əlavə metodları vardır. Ən çox istifadə edilən metodlarda, eyni miqdarda alınan nümunələrə artan nisbətlərdə standart əlavəsi tökülr. Ölçmə aparmadan önce məhlullar məlum olan bir həcmə qədər durulaşdırılır.

Nümunə miqdarının az olduğu halda, məlum olan bir miqdardan nümunə üzərinə artan nisbətlərdə standart əlavəsi töküle bilər. Ölçmələr standart məhlulda hər bir əlavədən sonra nümunə ilə standart məhlulla ayrı-ayrı aparılır. Standart əlavə etmə metodlarının müxtəlif hallarında nümunə matrisi hər bir əlavədən sonra eyni olur. Yalnız bir fərq ondadır

ki, təyin edilən maddə qatılığı və ya təyin edilən maddə artığının əlavə edildiyi hallarda qatılıq fərqli olur. Reaksiya qarışığının digər bütün birləşmələri də eynidir. Çünkü standartlarda eyni miqdarda nümunə vardır.



**Şəkil 1.8.** Standart əlavə etmə metodu üçün dərəcəli qrafik.

Təyin edilən maddə qatılığı  $C_x$  olan bir nümunə məhlulundan  $V_x$  həcmində bir neçə məhlul alaqlı. Bunların həcmi  $V_1$  olan ölçülü kolbalarda olduğunu düşünək. Hər kolba qatılığı  $C_s$  olan standart təyin edilən maddə məhlulundan  $V_s$  həcmində əlavələr tökürlür. Uyğun reaktivlərdən tökdükdən sonra məhlullar cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Məhlulların cihazla ölçmələri işlənir və  $S$  cavabları qeyd edilir. Cihaz cavabı qatılıqla mütənasib olduğu halda aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik:

$$S = \frac{kV_s C_s}{V_1} + \frac{kV_x C_x}{V_1} \quad (1.10)$$

Burada  $k$ -mütənasiblik sabitidir.  $S$  ifadəsi  $V_s$ -in funksiyası olaraq

$$S = mV_s + b$$

qrafiki ilə göstərilən bir tənlikdir,  $m$ -düz xəttin bucaq əmsalı,  $b$ -kəsmə nöqtəsidir.

$$m = \frac{kC_s}{V_1} \quad \text{və} \quad b = \frac{kV_x C_x}{V_1}$$

Belə bir qrafik şəkil 1.8-də verilmişdir.

Ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə edərək  $m$  və  $b$  hesablanır.  $C_x$  isə bu iki qiymətin nisbətindən və məlum olan  $C_s$ ,  $V_x$  və  $V_s$  qiymətlərindən tapılır:

$$\frac{b}{m} = \frac{kV_x C_x / V_1}{kC_s / V_1} = \frac{V_x C_x}{C_s}$$

və ya

$$C_x = \frac{b C_s}{m V_x} \quad (1.11)$$

$C_x$  standart kənara çıxma  $C_s$ ,  $V_s$  və  $V_1$ -dəki  $m$  və  $b$  ifadəsinə görə qeyri-müəyyənlik fərz edilir. Sonra da nisbi variasiya  $(S_c/C_x)^2$ ,  $m$  və  $b$ -dəki nisbi variasiyaların cəmi yazılır.

$$\left(\frac{S_c}{C_x}\right)^2 = \left(\frac{Sm}{m}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2$$

$Sm$  və  $Sb$  uyğun olaraq düz xəttin bucaq əmsalı və kəsişmə nöqtəsindəki standart kənara çıxmışdır. Bunun kvadrat kökünü alsaq aşağıdakı ifadəni ala bilərik.

$$S_c = C_x \sqrt{\left(\frac{Sm}{m}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2} \quad (1.12)$$

Başqa bir yaxınlaşma ilə qrafiki əllə çizib əyrinin düz hissəsinə şəkil 1.8-də kəsikli xətlərlə göstərildiyi kimi ekstrapolyasiya etməkdən ibarətdir. Əlavə edilən standartın həcmi ilə (sıfır) düz xəttin X-oxunun kəsmə nöqtəsindəki həcm ( $V_x)_0$  arasındaki fərq, nümunədəki təyin edilən maddə miqlarına ekvivalent olan standart həcmidir. Ayrıca X oxunun kəsmə nöqtəsi cihazın sıfır cavabına uyğun deyil. Onun üçün aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik.

$$S = \frac{kV_s C_s}{V_1} + \frac{kV_x C_x}{V_1} = 0 \quad (1.13)$$

(1.13)-cü bərabərliyin həllindən  $C_x$  hesablaması olar:

$$C_x = -\frac{(V_s)_0 C_s}{V_x}$$

**Misal 3.** Təbii su nümunəsindən alınan 10 ml məhlullar 50,00 ml-lıq ölçü kolbalarına tökülür. 11,1 ppm  $Fe^{3+}$  olan standart məhluldan tam 0,00; 5,00; 15,00 və 20,00 ml hər bir ölçü kolbasına əlavə edilir. Sonra hər məhlula tiosianat ionunun artığı tökülərək qırmızı rəngli  $Fe(SCN)^{3+}$  kompleksi əmələ gətirir. Məhlullar cizgiyə kimi durulaşdırıldıqdan sonra hər bir məhlul üçün kolorimetrdən uyğun olaraq 0,240; 0,437; 0,621; 0,809 və 1,009 (S) cavabları alınır.

- a) su nümunəsindəki  $Fe^{3+}$  ionunun qatılığı nə qədərdir?
- b) düz xəttin bucaq əmsalı və kəsmədəki standart kənara çıxma ilə  $Fe^{3+}$  ionu qatılığının standart kənara çıxmاسını hesablayın.

**Həlli:**

a) bu problemdə  $C_s=11,1$  ppm,  $V_x=10,0$  ml,  $V_1=50,00$  ml-dir. Rəqəmlərin şəkil 1.8-dəki kimi qrafiki, dəmirin qatılığı ilə cihaz cavabı arasında düz xətt olduğunu göstərir.

Şəkildəki düz xəttin tənliyini  $S=mV_s+b$  ilə hesablaması olar.  $m=0,03820$  və  $b=0,2412$  tapılır, yəni  $S=0,03820 V_s + 0,2412$  bərabərliyini yazmaq olar. Bu qiyməti (1.11) bərabərliyində yerinə yazsaq aşağıdakı ifadəni taparıq.

$$C_x = \frac{0,2412 \times 11,1}{0,03820 \times 10,00} = 7,01 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Aldığımız bu qiymətlər qrafikdən ekstrapolyasiya ilə də tapıla bilər. Ekstrapolyasiyada sıfır cavaba uyğun gələn reaktivin həcmi 6,31 ml olur. Buradan da əsas məhluldakı təyin edilən maddə qatılığı aşağıdakı tənliklə hesablanıa bilər.

$$C_x = -\frac{(V_s)_0 C_s}{V_x} = \frac{6,31 \times 11,1 \text{ ppm}}{10,00} = 7,01 \text{ ppm } Fe^{3+}.$$

b) (1.20 və 1.21) bərabərlikləri düz xəttin bucaq əmsalı və kəsmədəki standart kənara çıxmalarını verə bilər, yəni  $S_b=3,8 \cdot 10^3$  və  $Sm=3,1 \cdot 10^{-4}$ . Bunları (1.12) tənliyində yerinə yazsaq aşağıdakı ifadəni alarıq.

$$S_C = 7,01 \sqrt{\left( \frac{3,82 \cdot 10^{-3}}{0,2412} \right)^2 + \left( \frac{3,07 \cdot 10^{-4}}{0,0382} \right)^2} = 0,12 \text{ ppm } Fe^{3+}$$

Vaxta və nümunəyə qənaət etmək üçün, standart əlavə etmə metodu yalnız iki məhlul ilə də aparıla bilər. Və məhlulun həcmində standart məhlul bir və ya iki nümunəyə əlavə edildiyini düşünək, bu zaman aşağıdakı ifadələri alarıq.

$$S_1 = \frac{kV_x C_x}{V_1} \quad \text{və} \quad S_2 = \frac{kV_x C_x}{V_1} + \frac{kV_s C_s}{V_1}$$

Burada  $S_1$  və  $S_2$  analogi olaraq (uyğun olaraq) durulaşdırılmış nümunə və durulaşdırılmış nümunələr + standart üçün təpilən analitik siqnallardır. İkinci bərabərliyi birinciyyə bölbüb qruplaşdırısaq aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik.

$$C_x = \frac{S_1 C_x V_x}{(S_2 - S_1) V_x}$$

### 1.5. Ən kiçik kvadratlar metodu

Olduqca çox analitik metodlarda ölçülən böyüklükler y-nin bir seriya standartın məlum qatılığı  $x$ -in funksiyası olaraq qrafikə keçirilməsi ilə əldə edilən dərəcəli əyrisinə əsaslanır. Şəkil 1.9 hidrokarbon nümunələrinə izooktanın xromatoqrafik təyini üçün çəkilmiş tipik bir dərəcəli əyrini göstərir.

Şaquli ox (asılı dəyişən) izooktan üçün xromatoqrafik pik altında qalan sahədir və üfüqi ox (sərbəst dəyişən) izooktanın mol nisbətidir. Tipik olaraq istənilən əyri bir düz xəttə yaxınlaşır. Ancaq bütün rəqəmlərin, ölçü zamanında təsadüfi xətaların olması ilə əlaqədar olaraq tam düz xətt üzərinə düşməyə bilər.

Bu səbəbdən nöqtələrdən keçən ən yaxşı düz xətt çəkməyi bacarmalıyıq. Belə bir düz xətti çəkməyin ən münasib yolu ən kiçik kvadratlar metodudur. Ən kiçik kvadratlar metodunun tətbiq edilməsində, pik sahəsi ( $y$ ) və təyin edilən maddə qatılığı ( $x$ ) arasındaki əlaqə üçün ən yaxşı modelin aşağıdakı bərabərlikdə verildiyi kimi bir düz xətt olduğunu

fərz edək.

$$y = mx + b$$

Burada  $m$  düz xəttin bucaq əmsalı,  $b$  isə ordinat parçasıdır (kəsmə nöqtəsi). Bucaq əmsalı və ordinat parçası modelin parametrləridir.

Ayrıca, düz xətdən nöqtələrin hər birindəki kənara çıxmanın sahə ölçmələrindəki xətadan əmələ gəldiyini və  $x$ -in qiymətində hər hansı bir xəta olmadığını, yəni standart məhlulların qatılıqlarının tam olaraq məlum olduğu müəyyən edilir. Dərəcəli qrafikdə hər nöqtə üçün düz xətdən kənara çıxma artıq qəbul edilir.

Ən kiçik kvadratlar metodu ilə əldə edilən düz xətt, bütün nöqtələrin hamısı üçün artıqların kvadratlarının cəmini ən aza düşürən (endirən) bir düz xətdən ibarətdir. Uyğun olaraq  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  və  $S_{xy}$  kimi üç xassə arasındaki əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (1.14)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad (1.15)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \quad (1.16)$$

Burada  $x_i$  və  $y_i$  hər bir verilən rəqəm nöqtəsinin koordinatları,  $N$  – dərəcəli əyrinin hazırlanmasında istifadə edilən rəqəm cütlərinin sayı,  $\bar{x}$  və  $\bar{y}$  isə dəyişənlərin orta qiymətləridir.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}.$$

$S_{xx}$  və  $S_{yy}$ -nin  $x$  və  $y$ -nin ayrı-ayrı qiymətləri üçün orta qiymətdən kənara çıxmanın kvadratlarının cəmidir. (1.14), (1.15), (1.16)-ci bərabərliklərdə sağda göstərilən ekvivalent ifadələr hesablayıcı kalkulyator istifadə edilməsi ilə çox uyğun ifadələr alınır.  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  və  $S_{xy}$  ifadələrindən altı lazımlı xassə hesablanır:

1. Düz xəttin bucaq əmsalı ( $m$ )

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{yy}}, \quad z \chi \quad (1.17)$$

## 2. Kəsmə nöqtəsi (b)

$$b = \bar{y} - m \bar{x} \quad (1.18)$$

3. Reqresiya ilə əlaqəli standart kənara çıxma və ya hesabın standart xətası ( $y_c - mx - b$ ) qiyməti:

$$S_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (1.19)$$

## 4. Bucaq əmsalının standart kənara çıxması ( $S_m$ ):

$$S_m = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}} \quad (1.20)$$

## 5. Kəsmə nöqtəsinin standart kənara çıxması ( $S_b$ ):

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = S_y \sqrt{\frac{1}{N - \frac{\sum x_i^2}{\sum x_i^2}}} \quad (1.21)$$

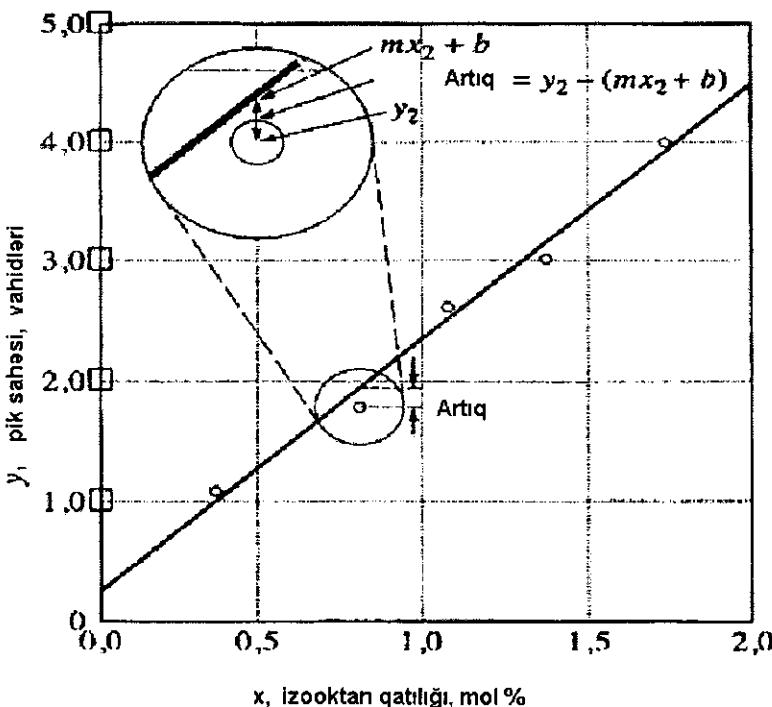
6. Rəqəmlərin ən kiçik kvadratlar parametrlərindən əldə edilən analitik nəticənin standart kənara çıxması ( $S_c$ ):

$$S_c = \frac{S_y}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (1.22)$$

(1.22) bərabərliyində, N nöqtəsi olan bir dərəcəli əyri istifadə edildiyində M təkrarlı analiz seriyasının orta qiymətindən  $\bar{y}_c$  standart kənara çıxmanın hesablanması saxlayır.  $\bar{y}$ -nın N ədəd dərəcələnmə rəqəmləri üçün y-in orta qiyməti olduğunu bilirik.

**Misal.** Aşağıdakı cədvəl 1.5 -in ilk iki sütununda verilən və

Şəkil 1.9-da göstərilən təcrübə nəticələrinin ən kiçik kvadratlar analizini aparın.



Şəkil 1.9. Hidrokarbon nümunələrində izooktanın xromatoqrafik təyini üçün dərəcəli qrafik (Heinz – Helmut Perkampus. UV-VIS Spectroscopy and its applications. New York 1992).

$x_i^2$ ,  $y_i^2$  və  $x_i$ ,  $y_i$ -nin hesablana bilən qiymətləri cədvəlin 3, 4 və 5-ci sütunlarında, onların cəmi də hər bir sütunun sonlarında verilmişdir. Hesablanan qiymətlərdə olan rəqəmlərin sayının bir hesablama kalkulyatoru və ya kompyuterdə əldə edilən maksimum sayı qədər olduğuna və hesablama tamamlanana kimi yuvarlama işlərini aparmaq lazımdır.

Verilənləri (1.14), (1.15) və (1.16) tənliklərdə yerinə yazsaq aşağıdakı ifadələri ala bilərik:

$$S_{xx} = \frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{N} = \frac{6,90201 - (5,365)^2}{5} = 1,14537$$

$$S_{yy} = \frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}{N} = \frac{36,3775 - (12,51)^2}{5} = 5,07748$$

$$S_{xy} = \frac{\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N} = \frac{15,81992 - 5,365 \cdot 12,51}{5} = 2,39669$$

$$b = \frac{12,51}{5} - 2,0925 \cdot \frac{5,365}{5} = 0,2567 = 0,26$$

ifadələrini əldə etmək olar.

Beləliklə, ən kiçik kvadratlar metodunda düz xətt üçün olan bərabərlik aşağıdakı kimi yazılı bilər:

$$y = 2,09x + 0,26$$

**Cədvəl 1. 5.** Xromatoqrafik analiz metodu ilə hidrokarbon qarışığında izooktan təyini üçün dərəcəli qrafik

İzooktan, mol, $x_i$	Pik sahəsi, $y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
0.352	1.09	0.12390	1.1881	0.38368
0.803	1.78	0.64481	3.1684	1.42934
1.080	2.60	1.16640	6.7600	2.80800
1.380	3.03	1.90440	9.1809	4.18140
1.750	4.01	3.06250	16.0801	7.01750
-----	-----	-----	-----	-----
$\Sigma 5,365$	$\Sigma 12,51$	$\Sigma 6,90201$	$\Sigma 36,3775$	$\Sigma 15,81992$

- p, q, r-in standart kənara çıxmaları uyğun olaraq  $S_p$ ,  $S_q$ ,  $S_r$  olan təcrübi dəyişənləridir.

Bu qiymətləri (1.17) və (1.18)-də yerinə yazsaq, (1.19) bərabərliyindən standart kənara çıxmaşı aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:

$$S_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N-2}} = \sqrt{\frac{5,07748 - (2,0925)^2 \cdot 1,14537}{5-2}} = 0,144 = 0,14$$

(1.20) bərabərliyindən əyrinin standart kənara çıxması hesablanır.

$$S_m = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}} = \frac{0,144}{\sqrt{1,1437}} = 0,13.$$

Kəsmə nöqtəsinin standart kənara çıxması (1.21) tənliyindən hesablanı bilir:

$$S_b = 0,144 \sqrt{\frac{1}{5 - (5,365)^2 / 16,90201}} = 0,16.$$

## BÖLME II

### ANALİTİK NƏTİCƏLƏRİN QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

**Təkrarlıq.** Bu nəticələrin təkrarlanması ifadə edir. İki və daha çox təkrarla əldə edilən ölçmə nəticələrinin sayılan qiymətlərinin aralarındaki yaxınlığıdır. Ümumiyyətlə, bir analitik metodun təkrarlığı, ölçmələrin təkrarlanması nəticəsində asanlıqla tapılı bilər.

Standart kənara çıxma, variasiya və variasiya əmsali terminləri ölçmələrin təkrarlanmasıyla analiz nəticələrinin təkrarlığının əldə edilməsində çox istifadə edilir.

**Doğruluq.** Doğruluq təcrubi nəticələrinin həqiqi qiymətə yaxınlığını ifadə edir. Bütün analiz ölçmələri xətalı olur və yalnız həqiqi (gerçək) qiymətə yaxın bir qiymət verir.

Doğruluq nisbi bir termindir. Çünkü bir metodun doğruluq dərəcəsi elm adamının ehtiyaclarına və analitik problemlərin çətinliyindən asılıdır. Məsələn, milyardda 10 hissə civə olan bir balıq nümunəsindəki civənin doğru qiymətini  $\pm 10\%$  və ya milyardda bir hissə kənara çıxma ilə nəticələr verə bilən analitik metod, normal ölçmələrdə diqqətə alınır. Bunun əksinə 20 % civə olan boyadakı civənin qatılığını  $\pm 10\%$  kənara çıxma ilə yekunlaşdırıa bilən analiz qəbul olunmur, yəni yalnız nəticə olaraq bilinir.

Doğruluq mütləq xəta və ya nisbi xəta terminləriylə izah edilir. Az sayda təkrar analizlə alınan nəticələri, orta qiymətin mütləq xətası  $E_a$  ilə ifadə etmək olar.

$$E_a = \bar{x} - x_i \quad (2.1)$$

burada  $x$  – ölçmədən alınan xassənin qəbul edilən qiymətidir. Doğruluğun nisbi xəta ilə izahı çox faydalıdır:

$$\text{Nisbi xəta} = \frac{\bar{x} - x_i}{x_i} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Nisbi xəta əsasən yuxarıda göstərildiyi kimi yüzdə olaraq ifadə edilir. Bəzi hallarda nisbi xətanı mində bir hissə (ppt) olaraq hesablamaq üçün bölmə qiyməti 1000-ə vurulur. Çox duru məhlulların qatılıqlarının

ifadə edilməsində milyonda hissə (ppm) uyğun bir vahiddir. Milyonda hissə olaraq hesablama aparıllarkən, duru sulu məhlulların sıxlıqlarının  $\sim 1.00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$  qəbul edilir.  $1 \text{ ppm} = 1.00 \text{ mgL}^{-1}$  olduğundan

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{həll olan maddənin kütləsi (g)}}{\text{məhlulun həcmi (L)}} =$$

$$= \frac{\text{həll olan maddənin kütləsi (g)}}{\text{məhlulun həcmi (L)}} \cdot 10^{-6} \text{ ppm}$$

$$C_{\text{ppb}} = \frac{\text{həll olan maddənin kütləsi (g)}}{\text{məhlulun həcmi (L)}} =$$

$$= \frac{\text{həll olan maddənin kütləsi (g)}}{\text{məhlulun həcmi (L)}} \cdot 10^{-9} \text{ ppb}$$

burada  $C_{\text{ppm}}$  - milyonda hissə qatılığını,  $C_{\text{ppb}}$  isə milyardda hissə qatılığını ifadə edir. Burada iki tip xətanı diqqətə almaq lazımdır.

1. Təsadüfi və ya səbəbi məlum olmayan xətalar;
2. Sistematik və ya səbəbi məlum olan xətalar.

Təkrar ölçmələrin bir seriyasının cəminin xətası bu iki xətanın cəmidir:

$$E_a = E_r + E_s \quad (2.3)$$

Burada  $E_r$ -təsadüfi xəta,  $E_s$ - isə sistematik xə tadır.

**Təsadüfi xətalar.** Eyni nümunə üzərində nə zaman analitik ölçmə aparılırsa aparılsın, nəticədə bir rəqəm səpələnməsi əldə edilir. Analizlərin sayı 50 ölçmələrdən də daha çox ola bilər. Təkrarlanan təcrübələrdən alınan nəticələr əsasən Qaus və ya normal xəta əyrisi olaraq adlandırılır.

Qaus əyrisi ilə göstərilən tezlik səpələnməsi aşağıdakı xassələrə malikdir.

1. Ən çox əldə edilən nəticə verilən seriyasının orta qiyməti olan  $\mu$  qiyməti.
2. Bu orta qiymətə görə nəticələrin səpələnməsi simmetrikdir.
3. Mərkəzi orta qiymətdən kiçik kənara çıxmaların tezliyi böyük kənara çıxmala rəsədə daha çoxdur.
4. Sistematik xətaların olmadığı halda verilənlərin böyük seriyasının orta qiyməti doğru qiymətə yaxınlaşır.

**Cədvəl 2.1. Təkrarlanan absorbsiya ölçmələri**

Təcrübə	Absorbsiya, A	Təcrübə	Absorbsiya, A	Təcrübə	Absorbsiya, A
1	0.488	18	0.475	35	0.476
2	0.480	19	0.480	36	0.490
3	0.486	20	0.494*	37	0.488
4	0.473	21	0.492	38	0.471
5	0.475	22	0.484	39	0.486
6	0.482	23	0.481	40	0.478
7	0.486	24	0.487	41	0.486
8	0.482	25	0.478	42	0.482
9	0.481	26	0.483	43	0.477
10	0.490	27	0.482	44	0.477
11	0.480	28	0.491	45	0.486
12	0.489	29	0.481	46	0.478
13	0.478	30	0.469**	47	0.480
14	0.471	31	0.485	48	0.483
15	0.482	32	0.477	49	0.483
16	0.483	33	0.476	50	0.479
17	0.488	34	0.483		
Orta qiymətdən böyük qiymət = 0.482					
Standart kənara çıxma = 0.0056					

\* Ən böyük qiymət

\*\* Ən kiçik qiymət

Bu dörd xassə analizdəki təsadüfi xətaların sıfır yaxınlaşdırılmasıının mümkün olduğunu ifadə edir. Kiçik bir seriyanın analizinin orta qiyməti üçün təsadüfi xəta  $E_r$  aşağıdakı bərabərlikdəki kimi yazılır.

$$E_r = \bar{X} + \mu$$

Ölçmələrin sayının 20 və ya 40-a çatdırılması halında, məlum sayıda olan rəqəm seriyasının orta qiyməti sürətlə həqiqi orta qiymətə yaxınlaşa bilir. Beləliklə, aşağıdakı misalda göstərildiyi kimi, bəzi hallarda yalnız bir rəqəmli və ya kiçik bir rəqəm seriyasının orta qiymətindəki təsadüfi xətaları hesablaya bilərik.

**Misal.** Bir analizdə 10 ppm Fe(III) ilə tiosianat ionlarının artığı olan sulu məhlullarından alınan qırmızı məhlulların spektrofotometrdə ölçülən 50 təkrar ölçməsində alınan optiki sıxlığının orta qiyməti 0,482-dir (cədvəl 2.1).

Bu orta qiymətin 50 ölçməyə aid olduğu üçün təsadüfi xətanın sıfır olduğu qəbul edilir. Ona görə də həqiqi orta qiymət:

- a) 50 ölçməldən birinin optiki sıxlığı 0,480;

b) 50 ölçmələrdən üçünün optiki sıxlıqlarının 0.488; 0.480; 0.486 orta qiyməti üçün təsadüfi xətanı hesablayın.

### Həlli

a) burada yalnız  $x_2$  üçün təsadüfi xəta:

$$E_r = x_2 - \mu = 0.480 - 0.482 = -0.002$$

b) üç absorbsiya təcrübəsinin orta qiyməti:

$$\bar{x} = \frac{0.488 + 0.480 + 0.486}{3} = 0.485$$

Bu ifadə (2.4) bərabərliyində yerinə yazılırsa

$$E_r = \bar{x} - \mu = 0.485 - 0.482 = +0.003$$

**Sistematik xətalar.** Sistematik xətalar məlum olan bir qiymətə malikdir. Sistematik xətalar ölçmə zamanı kənara çıxmaga səbəb olur. Orta qiymət həqiqi qiymətə ( $x_i$ ) bərabər olduğundan bir A metodу ilə aparılan analizdə  $\mu_A = x_i$ , başqa bir B metodу ilə aparılan analizdə  $\mu_B$  kənara çıxma vardır, yəni

$$\text{kənara çıxma} = \mu_B - x_i = \mu_B - \mu_A \quad (2.5)$$

Sistematik xətalar üçdür: cihaz xətaları, tədqiqatçı xətaları və metod xətaları.

**Analizdə rəsqualə (qeyri müəyyən və ya məlum olmayan) xətalar.** Ölçmə sisteminin həssaslığı artdıqca rəsqualə və ya məlum olmayan xətalar da artar. Bu xəta fiziki və ya kimyəvi ölçmələr zamanı idarə edilməyən mənbələrdən əmələ gəlir.

Rəsqualə xətaya bir çox amillərin təsiri vardır. Lakin bu xətaların heç biri öz-özünə müəyyən edilməyəcək qədər kiçik və ölçülməzdır. Çünkü hər bir məlum olmayan xətanın ümumi təsiri, təkrar aparılan seriya ölçmələrinin analizində orta qiymət ətrafında rəsqualə xətanın paylanmasına səbəb olur.

Müəyyən edilməyən kiçik xətaların necə əmələ gəlməsini vəsf olaraq qiymətləndirmək olar. Analizdə xətanın cəmi, sadəcə kiçik olan dörd rəsqualə xətanın birləşməsiylə əmələ gəlməsini fərz etsək, o zaman hər xətanın bərabər bir ehtimalla meydana gəldiyini görərik. Ona görə də bu xətaların hər birinin son nəticəsini sabit bir miqdarda, yəni  $\pm U$  qədər artmasını və ya azalmasını qəbul etmək olar.

**Cədvəl 2.2. Bərabər böyüklükdə olan dörd rəsqałə (qeyri- müəyyən) xətaların mümkün olan kombinasiyaları**

Məlum olmayan kombinasiyalar	Rəsqałə xətaların böyüklüyü	Kombinasiya sayı	Nisbi tezlik
+U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub>	+ 4U	1	1/16 = 0.0625
-U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub>	+ 2U	4	1/16 = 0.2500
-U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> -U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub> -U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> +U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> -U <sub>4</sub> +U <sub>4</sub>	0	6	1/16 = 0.3750
+U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> -U <sub>1</sub> +U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> -U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> +U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub> -U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> +U <sub>4</sub>	- 2U	4	1/16 = 0.2500
-U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> -U <sub>3</sub> -U <sub>4</sub>	- 4U	1	1/16 = 0.0625

Cədvəl 2.2 – də bu dörd xətanın orta qiymətdən kənara çıxmasını vermək üçün, belə xətaların birləşə bildiyi bütün mümkün ola bilən kombinasiyaları verilmişdir. Cədvəl 2.2 – nin dördüncü sütununda olan 16 sayı məlum olmayan kombinasiyaların cəmidir. Yəni kombinasiyalarda ola biləcək sayı bu kombinasiyalardan birinin əmələ gəlməsi ehtimalıdır.

Cədvəldə +4U qədər kənara çıxması üçün sadəcə bir kombinasiya, +2U qədər kənara çıxma üçün dörd kombinasiya və 0U qədər kənara çıxma isə altı kombinasiya olduğuna diqqət etsək, o zaman neqativ xətaların da eyni olmasını görərik. 1: 4: 6 : 4:1 nisbətləri hər bir böyüklükdəki kənara çıxmanın ehtimalının bir ölçüsünü verir.

Analiz nəticəsindəki rəsqałə və ya qeyri müəyyən xətalar statistik metodlar ilə qiymətləndirilir. Daha doğrusu, analitik nəticələrin statistik analizi, rəsqałə xətaların Gauss əyrisindən əhəmiyyətli dərəcədə kənara çıxması ilə ola bildiyindən, normal paylanma göstərən rəsqałə xətalara görə müəyyən edilir.

## 2.1. Statistikada istifadə edilən bəzi terminlər

Analiz nəticələrinin statistik olaraq qiymətləndirilməsində, laboratoriya da alınan təkrar təcrübə nəticəsində sərhədsiz sayda nümunələrdən əldə edilən sonsuz sayda nəticələrin az xəta ilə olduğu qəbul edilir. Statistikada verilənlərin sonsuz sayına bu verilənlərin populyasiyası adını vermişlər.

**Populyasiya orta qiymət ( $\mu$ )**, bu ifadə bir nümunə seriyasının populyasiya orta qiyməti və ya gerçək orta qiymət olaraq aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=0}^N x_i}{N} \quad (2.6)$$

**Populyasiyanın standart kənara çıxma ( $\sigma$ ) və populyasiya variasiyası ( $\sigma^2$ )**. Populyasiyanın standart kənara çıxmazı və populyasiya variasiyası, nəticələrin bir populyasiyasının təkrarlılığının statistik istiqamətdən önemli bir ölçüsüdür. Populyasiyanın standart kənara çıxmazı aşağıdakı bərabərlikdə verilmişdir.

$$\sigma = \sqrt{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (2.7)$$

Hesablamalarda sadəcə standart kənara çıxmanın kvadratı ( $\sigma^2$ ) olaraq verilən variasiyaya görə analizin təkrarlılığının olması pozitiv hal kimi qəbul edilir. Çünkü variasiyalar toplana bilirlər. Bir sistemdəki təsadüfi xətaların  $n$  qədər müstəqil nəticəsi varsa, cəm variasiya aşağıdakı kimi yazılır:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (2.8)$$

burada  $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_n^2$  alınan nəticələrin müstəqil variasiyasıdır.

**Nümunə orta qiymət ( $\bar{x}$ )**. Nümunə orta qiymət sərhədli bir verilənlər seriyasının arifmetik orta qiymətidir.  $N$ -in sərhədli sayı olmasına görə,  $\bar{x}$  əsasən populyasiya orta qiyməti  $\mu$ -dən bir az və ölçülən xassənin həqiqi qiymətindən fərqlidir.

**Nümunə standart kənara çıxması ( $s$ ) və nümunə variasiyası ( $s^2$ ).** Çox sayıda verilənlərdən əmələ gələn nümunə üçün standart kənara çıxma ( $s$ ) aşağıdakı tənliklə hesablanıa bilir.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \bar{x})}{N-1}} \quad (2.9)$$

Nümunə standart kənara çıxmının (2.9) bərabərliyi ilə verilən populyasiyanın standart kənara çıxmasının fərqləri üçdür. Birincisi, iki termin arasındaki fərqi vurğulamaq məqsədilə  $\sigma$  simvolu yerinə  $s$  istifadə edilmişdir.

İkincisi, həqiqi orta qiymət  $\mu$  yerinə nümunə orta qiymət  $\bar{x}$  yazılmışdır. Sonuncusu isə məhrəcdə  $N$  yerinə sərbəstlik dərəcəsi sayını göstərən  $N-1$  yazılmışdır.

**Nisbi standart kənara çıxma (Relative standart deviation) RSD və variasiya əmsalı ( $V\Theta$ ).** Nisbi standart kənara çıxmalar mütləq standart kənara çıxmalaşa görə daha çox mənalıdır. Bir verilən nümunənin nisbi standart kənara çıxması aşağıdakı bərabərliklə hesablanıa bilər:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 10^2 \quad (2.10)$$

burada  $Z=2$  olduğunda, nisbi standart kənara çıxma yüzdə olaraq,  $Z=3$  olduqda isə mində hissə olaraq hesablanır. Yüzdə olaraq verilən nisbi standart kənara çıxma, eyni zamanda verilənlər üçün variasiya əmsalı ( $V\Theta$ ) olaraq aşağıdakı bərabərlikdəki kimi yazılır.

$$V\Theta = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2.11)$$

Verilənlərin populyasiyası ilə əlaqədar olaraq (2.10) və (2.11) bərabərliklərdəki  $S$  və  $\bar{X}$  yerinə  $\sigma$  və  $\mu$  istifadə edilir.

**Misal.** Bir kağız fabrikinin yaxınlığında havada  $SO_2$  qazı qatılıqları üçün aşağıdakı təkrarlanan rəqəmlər əldə edilmişdir (cədvəl 2.3): 1.96 ; 1.91 ; 1.88 ; 1.91 milyonda hissə (ppm). Bu verilənlər üçün:

- orta qiymət;
- nisbi standart kənara çıxma;
- variasiya əmsalını hesablayın.

**Cədvəl 2.3.Havada  $\text{SO}_2$  qazının nisbi kənara çıxması**

ppm $\text{SO}_2$		
N	$X_i$	$X_i^2$
$X_1$	1,96	3.8416
$X_2$	1,91	3.6481
$X_3$	1,88	3.5344
$X_4$	1,94	3.7636
	$\sum X_i = 7,69$	$\sum X_i^2 = 14,7877$

**Cavab:**

- a)  $\bar{x} = 7,69 / 4 = 1,9225 \approx 1,92 \text{ ppm SO}_2$ .
- b) Aşağıdakı bərabərlikdən istifadə edərək S-i hesablayaqla.

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N - 1}} \quad (2.12)$$

$$S = \sqrt{\frac{14,7877 - (7,69)^2 / 4}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{14,7877 - 14,7840}{3}} 0,035 \text{ ppm } \text{SO}_2$$

$$\text{c)} \quad V\varTheta = \frac{0,035 \text{ ppm}}{1,92 \text{ ppm}} \times 100 \% = 1,8 \%$$

## 2.2. Etibarlı sərhədlər (ES)

Hər hansı bir ölçmənin həqiqi və ya populyasiya orta qiyməti ( $\mu$ ) sabitdir. Bu məlum olmayan bir qiymət olaraq qalmaqdadır. Bununla yanaşı, bu orta qiymətin sərhədləri, sistematik xətaların olmadığı hallarda sərbəstlik dərəcəsi ilə populyasiya orta qiyməti gözlənə bildiyi bir aralıqda müəyyən edilə bilər. Buna etibarlı interval deyilir.

Tək ölçülən etibarlı interval üçün Z-in pozitiv və neqativ qiymətlər aldığı nəzərə alsaq aşağıdakı ifadə ilə Z-in standart kənara çıxmasını orta qiymətdən kənara çıxmama kimi açıqlamaq uyğundur:

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (2.13)$$

x-a görə bu bərabərliyin törəməsini alsaq:

$$dZ = \frac{dx}{\sigma} \quad (2.14)$$

oldə edilə bilər. (2.13) tənliyini qruplaşdırısaq ümumi bir ifadə almaq olar:

$$\mu \text{ üçün } ES = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (2.15)$$

Fərqli etibarlı interval səviyyələrindəki z -in qiyməti cədvəl 2.4 -də verilmişdir.

**$\sigma$ -nın bilinmədiyi halda etibarlı interval aralığı.** Ümumiyyətlə, bir kimyaçı,  $\sigma$ -nın doğrua yaxınlaşmasını almaq üçün həm zaman, həm də nümunə miqdarnın məhdud olduğu şərtlərdə yeni bir metodu istifadə etmək məcburiyyətindədir. Bu halda həm orta qiymət, həm də təkrarlıq ilə əlaqəli rəqəmlərin, tək bir təkrarlı ölçmə seriyasından hesablanması lazımdır.

**Cədvəl 2.4.** Z-nin fərqli qiymətləri üçün etibarlı interval səviyyələri

Etibarlı interval səviyyəsi, %	Z	Etibarlı interval səviyyəsi, %	Z
50	0,67	96	2,00
68	1,00	99	2,58
80	1,29	99,7	3,00
90	1,64	99,9	3,29
95	1,96		

Daha öncə göstərildiyi kimi kiçik bir verilənlər seriyasından hesablanan

S, önemli ölçüdə məlum olmayan qeyri-müəyyən ifadədir. Bu səbəblə  $\sigma$ -nın yaxınlaşması təmin edilmədiyində etibarlı interval genişlənməlidir. S-dəki dəyişə bilənləri hesaba almaq üçün aşağıdakı ifadə ilə verilən statistik parametri olan t-dən istifadə edək:

$$t = \frac{(x - \mu)}{s} \quad (2.16)$$

N sayda təkrar ölçmələr üçün orta qiymət  $\bar{x}$ -in etibarlı intervalı (2.15) bərabərliyinin aşağıdakı şəkildə yazılıması ilə hesablanı bilər.

$$\mu \text{ üçün } ES = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (2.17)$$

## 2.2. Etibarlı sərhədlər və etibarlı interval

Çox sayıda olan verilənlər üçün həqiqi qiymət ( $\mu$ ) heç bir zaman tam olaraq təyin edilə bilmir. Çünkü belə bir təyinat sonsuz sayda ölçmə aparmağa lazım gəlir. Bununla bərabər statistik nəzəriyyəsi, verilən ehtimal dərəcəsində, təcrubi olaraq təyin edilə bilən orta qiymət ( $\bar{x}$ ) ətrafında gerçək orta qiymət arasında qalan sərhədləri tapmamıza köməkçi olacaqdır. Bu sərhədlər etibarlı sərhədlər, bu sərhədlərin göstəridiyi aralıq etibarlı aralıq olaraq məlumdur.

Standart kənara çıxmadan əmələ gələn etibarlı aralıq böyüklüyü, S kəmiyyətini hansı doğruluqla hesablamaşıqsa, daha doğrusu standart kənara çıxmanın gerçək standart kənara çıxmaga ( $\sigma$ ) nə qədər yaxın olduğundan asılıdır.

S-nin  $\sigma$ -nin yaxşı bir yaxınlaşma olduğuna inanmaq üçün etibarlı aralığın S kəmiyyətinin sadəcə iki və ya daha çox təkrarlanması halında baş verə bilir.

Aşağıda verilmiş şəkil 2.1-də beş normal xəta əyrisinin seriyaları verilmişdir. Bu şəkillərin hər birində, nisbi tezlik, gerçək standart kənara çıxma vahidi ifadəsindən orta qiymətdən kənara çıxma olan Z böyüklüğünün (2.13 bərabərliyi) bir funksiyası olaraq qrafikə keçirilmişdir. Hər qrafikdəki kölgəli sahələr, əyrilərin solunda və sağında göstərilən  $-Z$  və  $+Z$  qiymətləri arasında qalmaqdadır.

Kölgəli sahələrdəki sayılar, Z-in bu qiymətləri arasında qalan əyrinin altındakı toplam sahənin faizidir. Misal üçün a əyrisinə göründüyü kimi, hər hansı bir Qauss əyrisinin altındakı sahənin  $50\% - 0.67\sigma$  ilə  $+0.67\sigma$  arasında qalmaqdadır. b əyrisində toplam sahənin  $80\% -$ nin  $-1.29\sigma$  arasında, c əyrisində toplam sahənin  $90\% -$ nin  $-1.64\sigma$  ilə  $+1.64\sigma$  arasında qaldığını əyani olaraq görmək olur. Bu cür əlaqələr, məlum bir ehtimalla  $\sigma$  malik olmaq şərtilə qəbul edilə bilir.

Məsələn, apardığımız hər 100 ölçmənin 90 ölçməsini gerçək ortalamənin ( $\mu$ )  $\pm 1.64\sigma$ -lıq aralığı arasında olduğunu qəbul etsək, o zaman etibar səviyyəsi  $90\%$  və etibar aralığı isə  $+Z\sigma \pm 1.64\sigma$  olacaqdır.

(2.17) bərabərliyini yenidən nizamlasaq, yalnız bir ölçmənin etibarlı sərhədləri (GS) üçün ümumi bir ifadə yaza bilərik. Yəni  $\mu$  üçün

$$ES = x \pm Z\sigma \quad (2.18)$$

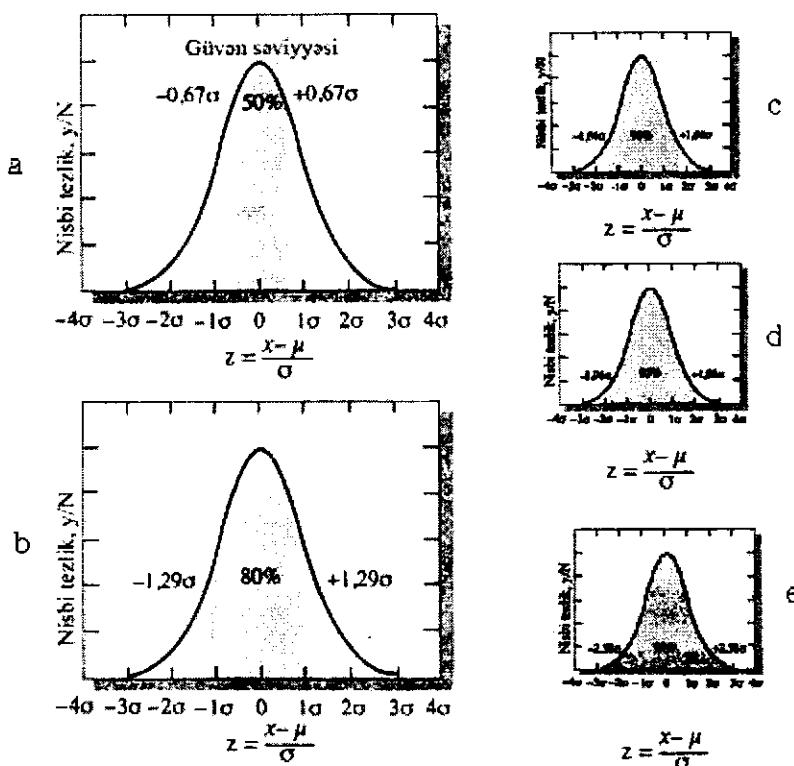
olur. N sayıda ölçmələrin orta qiyməti üçün,  $\sigma$  yerinə orta qiymətin standart xətası,  $\sigma/\sqrt{N}$  ifadəsini yazmaqla

$$Sm = S / \sqrt{N} \quad (2.19)$$

$\mu$  üçün etibar sərhədini almaq olar.

$$ES = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (2.20)$$

Müxtəlif etibarlı səviyyələri üçün Z-in qiymətləri cədvəl 2.4 -dən tapıla bilir.



Şəkil 2.1. Müxtəlif  $\pm Z$  qiymətləri üçün Qauss əyrisi altındaki sahələr  
(A.Skoog, M.West, J.Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 1996 )

**Misal:** Dənizdən gətirilən 7 balıq nümunəsindəki civənin miqdarı

qəbul edilə bilən hər hansı bir metodla təyin edilmişdir (cədvəl 2.5). Aldığımız nəticələrdən istifadə edərək təyin edilən metod üçün standart kənara çıxmazı hesablayın.

Aşağıdakı cədvəl 2.5 -dən istifadə etməklə  $a = 1.80 \text{ ppm Hg}$ , onun ortalama qiyməti  $1.67 \text{ ppm Hg}$  üçün hər hesablamada  $S \rightarrow \sigma = 0.1$  olduğunu qəbul edərək 80 və 95 % etibarlı sərhədlərini hesablayın.

Cədvəldən iki etibarlı səviyyəsi üçün  $Z=1.29$  və  $1.96$  olduğunu tapırıq. Tapdığımız ifadələr (2.20) bərabərliyində yerinə yazılırsa:

$$80\% \quad ES = 1.80 \pm \frac{1.29 \times 0.10}{\sqrt{1}} = 1.80 \pm 0.13;$$

$$95\% \quad ES = 1.80 \pm \frac{1.96 \times 0.10}{\sqrt{1}} = 1.80 \pm 0.20.$$

Bu hesablamalardan həqiqi orta qiymətin ( $\mu$ ) və sistematik xəta olmadiqda həqiqi qiymətin 80 %  $1.67$  və  $1.93 \text{ ppm Hg}$  arasında olduğuna zəmanət vermək olar. Üç ölçmə üçün :

**Cədvəl 2.5.** Balıq nümunələrdə cıvənin miqdarının təyini

Nümunə	Ölçülən nümunə sayı	Hg, ppm	Orta qiymət ppm Hg	Orta qiymətdən kənara çıxmaların kvadratları cəmi
1	3	1.80; 1.58; 1.64	1.673	0.0258
2	4	0.96; 0.98; 1.02; 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13; 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.06; 1.93; 2.12; 2.16; 1.89; 1.95	2.018	0.0611
5	4	0.57; 0.58; 0.64; 0.49	0.570	0.0114
6	5	2.35; 2.44; 2.70; 2.48; 2.44	2.482	0.0685
7	4	1.11; 1.15; 1.22; 1.04	1.130	0.0170
Ölçmələrin sayı =28				Kvadratları Cəmi = 0.2196

$$80\% \quad ES = 1.67 \pm \frac{1.29 \times 0.10}{\sqrt{3}} = 1.67 \pm 0.07;$$

$$95\% \quad ES = 1.67 \pm \frac{1.96 \times 0.10}{\sqrt{3}} = 1.67 \pm 0.11.$$

Beləliklə, həqiqi orta qiymət  $-1.60$  və  $1.74$  ppm Hg olması  $80\%$ -də,  $-1.56$  və  $+1.78$  ppm Hg arasında olması isə  $95\%$ -dir.

$\sigma$  məlum olmadığı halda etibarlı aralığını mövcud nümunə miqdarı ilə əlaqəli hesablamalarla qarşılaşa bilirik. Belə halda sadəcə orta qiymət deyil, eyni zamanda dəqiqliyi də hesablamaq üçün təkrarlana bilən ölçmələrdən bir seriya əmələ gəlməlidir. Öncədən göstərildiyi kimi, kiçik bir rəqəm seriyasından hesablanan  $\sigma$ , məlum deyildir.

Buna görə  $\sigma$ -nın təyini xətasız aparılmadığından etibarlı sərhədlər çox genişlənir. Standart kənara çıxmadakı dəyişə biləni hesablamalıqla çox önəmlı bir statistik parametrə olan  $t$  ifadəsini istifadə edirik.  $t$ ,  $\sigma$  yerinə  $S$  qoyularsa aşağıdakı ifadəni almaq olur:

$$t = \frac{x - \mu}{S} \quad (2.21)$$

(2.20) bərabərliyində olduğu  $Z$  kimi,  $t$  ifadəsi də etibarlı sərhəddən asılıdır.

Bununla yanaşı  $t$  ifadəsinin xaricində  $S$ -in hesablanmasında olan sərbəstlik dərəcəsi sayından da asılıdır. Cədvəl 2.6 -da bir neçə sərbəstlik dərəcəsi üçün  $t$  qiymətiləri verilmişdir.

Müxtəlif riyazi və statistikaya aid olan kitablarda daha böyük və informatik olan cədvəllər vardır. Sərbəstlik dərəcəsinin sayı sonsuza yaxınlaşdıqca,  $t \rightarrow Z$  ola bilir. Təkrarlana bilən  $N$  ölçmələrin orta qiymətləri ( $\bar{x}$ ) üçün etibarlı interval (2.20) tənliyinə bənzər bir şəkildə t-dən törədilə bilər.

**Misal.** Bir qan nümunəsində  $0.042; 0.045$  və  $0.038$  faiz metil spiriti tapılmışdır. Metodun dəqiqliyini bilmədiyimiz üçün  $S \rightarrow \sigma = 0.0025\% \text{ CH}_3\text{OH}$  olduğunu qəbul etsək orta qiymətdən  $95\%$  etibarlı intervalı hesablayın.

$$S = \sqrt{\frac{0.010609 - (0.126)^{\frac{2}{3}}}{3-1}} = 0.0025\% \text{ CH}_3\text{OH}.$$

$$\mu \text{ üçün } ES = x \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}} \quad (2.22)$$

Burada  $\bar{x} = 0.126/3 = 0.042$  olar. Cədvəl 2.6 -dan sərbəstlik dərəcəsi 2 və  $95\%$  etibarlı səviyyəsi üçün  $t = 4.30$  olduğu verilmişdir.

**Cədvəl 2.6. Müxtəlif ehtimal olan səviyyələr üçün t qiymətləri**

Sərbəstlik dərəcəsi	80 %	90 %	95 %	99 %	99.9 %
1	3.08	6.31	12.7	63.7	63.7
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
$\infty$	1.29	1.64	2.96	2.58	3.29

Beləliklə, 95 % etibarlı sərhəd üçün

$$ES = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} = 0.042 \pm \frac{4.30 \times 0.0025}{\sqrt{3}} = 0.042 \pm 0.0062\% \text{ CH}_3\text{OH}$$

$$\sum x_i = 0.042 + 0.045 + 0.038 = 0.126$$

$$\sum x_i^2 = 0.00353 + 0.00386 + 0.00312 = 0.010609$$

Eyni zamanda  $\sigma$  qiymətini tapdığımız üçün 95 % etibarlı sərhəd üçün

$$ES = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} = 0.042 \pm \frac{1.96 \times 0.0025}{\sqrt{3}} = 0.042 \pm 0.003\% \text{ CH}_3\text{OH}$$

## 2.4. Hipotez testində statistliyin istifadə edilməsi

Bir çox elmi və mühəndislik tədqiqat işlərində hipotez testinə əsaslanır. Buna görə də, müşahidəni izah etmək üçün farazi bir model

hazırlanır və onun keçərli olması təcrübə olaraq kontrol edilir. Bu təcrübələrdən aldığımız nəticələr modeli qəbul etməzsə o zaman bu model qəbul etmək olmaz.

Onun üçün yeni hipotez axtarmaq lazımlı olacaqdır. Əgər yaxınlaşma varsa farazi model əvvəlki təcrübələr üçün əsas ola bilir. Hipotez yetərliliyinə uyğun gəlirsə, ona uyğun gəlməyən nəticələr əldə edənə qədər faydalı bir nəzəriyyə olaraq qəbul edilir.

Təcrübə nəticələri nəzəri modelindən ehtimal edilə bilən nəticələr ilə nadir halda tam olaraq üst-üstə düşür. Sonuc olaraq, elm adamları və mühəndislər əsasən sayılan bir fərqli, bütün ölçmələrdə var olan sadə bir rasqalə xəta, ya da ölçmə zamanı hesablamalardakı bir sistematik xəta olub olmadığını müəyyən etməliyik. Bütün bunlara baxmayaraq bəzi statistik testlər çox faydalıdır.

Bu cür testlər, qarşılaşdırılan sayılan böyükliklərin həqiqətdə eyni olduğunu qəbul edən bir Null hipotezi məlumdur. Null hipotezi statistikada gözlənə bilən iki böyüklüyün eyni olduğunu ifadə edir. Beləliklə, rasqalə xətanın bir nəticəsi olaraq ortaya çıxan və gözlənə bilən fərqlərin ehtimalı statistik nəzəriyyədən hesablanır.

Əgər gözlənə bilən fərq 100 dəfədə (5 % ehtimal səviyyəsi) 5 dəfə hesablanan fərqdən daha böyük və ya bərabərsə, Null hipotezi şübhəli olaraq düşünülür və bu fərqli onəmli olduğuna qərar verilir. Ancaq burada istənilən dəqiqlik və doğruluqdan asılı olaraq,  $1/100$  və ya  $10/100$  kimi digər ehtimal olan səviyyələrdən də istifadə edilə bilir.

Bildiyimiz kimi kimyaçıların çox-çox istifadə etdiyi test növləri aşağıdakılardır:

1. Bir analizin ortalaması ( $\bar{x}$ ) ilə gerçək qiymət olduğuna inanılan  $\mu$ ;
2. İki analiz seriyasından əldə edilən  $\bar{x}_1$  və  $\bar{x}_2$  orta qiymətləri;
3. İki ölçmə seriyasından əldə edilən  $S_1$  və  $S_2$  və ya  $\sigma_1$  və  $\sigma_2$  standart kənara çıxmaları;
4. Kiçik bir verilənlər seriyasının standart kənara çıxması. S-in böyük bir verilənlər seriyasının standart kənara çıxması  $\sigma$  ilə qarşılaşdırılmasından ibarətdir.

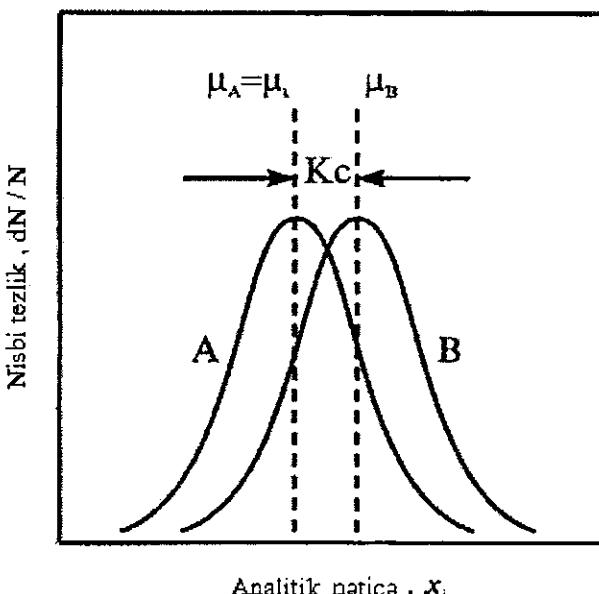
## 2.5. Təcrübədə alınan orta qiymət ilə həqiqi qiymətlərin qarşılaşdırılması

Bir analitik metodun kənara çıxmاسını tapmaq üçün ən yaxşı yol, bu metodу doğru olaraq məlum olan bir nümunənin analizində istifadə etməkdən ibarətdir.

Analitik metoddakı kənara çıxma şəkil 2.2 - dəki iki əyri ilə göstərilmişdir. Bu şəkil, eyni nümunənin eyni böyüklükdə rasqalə xətalara malik olan iki analitik metod ilə analizdə təkrarlana bilən ölçümə nəticələrinin tezlik paylanması göstərir.

Metodda A-nın kənara çıxmazı görünmür. Buna görə də çox sayıda ölçmələrin orta qiyməti,  $\mu_A$   $X_i$ -nin həqiqi qiymətini göstərə bilir. Metod B-nin bir sistematik xətası və ya kənara çıxmاسını göstərir. Bu kənara çıxma aşağıdakı kimi ifadə edilə bilir.

$$\text{kənara çıxma} = \mu_A - X_i = \mu_B - \mu_A \quad (2.23)$$



Şəkil 2.2. Kənara çıxmanın göstərilməsi.

Kənara çıxmanın seriyadakı bütün verilənlərə eyni şəkildə təsir etdiyi üçün həm pozitiv, həm də neqativ qiymətlər ala bilir.

Təyin edilən qatılığı tam olaraq məlum olan bir nümunənin analiz edərək kənara çıxmanın tapılması üçün aparılan, təcrübədə alınan orta qiymətin ( $\bar{x}$ ), şəkil 2.2 - dən göründüyü kimi qəbul edilən qiymətdən ( $x_i$ ) fərqli olma ehtimalı yüksəkdir. Buna görə bu fərqli rasqalə xətanın nəticəsi kimi, ya da sistematik xəta kimi olduğuna diqqət edilməlidir. Belə bir problemin statistik olaraq tədqiqində,  $\bar{x} - x_i$ , fərqi, rasqalə xəta səbəbindən əmələ gələn fərqlə qarşılıdır.

Əgər axtarılan fərq seçilə bilən bir ehtimal səviyyəsi üçün

hesablanan qiymətdən daha kiçiksə,  $\bar{x}$  və  $x_i$ -nin eyni olduğunu ifadə edən Null hipotezi qəbul edilir. Bununla yanaşı bu ifadədə heç bir sistematik xətanın olmadığını demek olmaz.

Sistematik xəta olsa belə müəyyən edilməyəcək qədər kiçik olduğunu göstərə bilir. Əgər  $\bar{x} - x_i$ , gözlənən və ya kritik qiymətdən önemli dərəcədə böyük olarsa, o zaman fərqli gerçək olduğunu və sistematik xətanın önemli olduğunu qəbul edə bilərik.

Null hipotezinin rədd edilməsi üçün kritik qiymət, (2.20) bərabərliyinin yenidən yazılıması ilə hesablanır.  $x_i = \mu$  olduğunu qəbul etsək o zaman

$$\bar{x} - x_i = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}} \quad (2.24)$$

Burada, N – təcrübədəki təkrarlanan ölçmələrin sayıdır. Əgər  $\sigma$ -da qəbul edilə bilən bir yaxınlaşma əldə edilərsə, t yerinə Z və S yerinə  $\sigma$  yazılırsa, (2.24) bərabərlik dəyişdirilə bilir.

**Misal:** Qaz yağında kükürdü ekspress (sürətlə) təyin etmək üçün, tərkibində 0.0615 % kükürd olduğu nümunədə analiz aparılır. ( $x_i = 0.0615$ ). Nəticədə  $S=0.056; 0.059; 0.0575$  və  $0.0595$  olaraq əldə edilmişdir. Bu verilənlər metodda kənara çıxma olub olmadığına göstərilməsini hesablayın?

### Həlli

$$\sum x_i = 0.056 + 0.059 + 0.0575 + 0.0595 = 0.232$$

$$\bar{x} = 0.232 : 4 = 0.058 \% S$$

$$\bar{x} - x_i = 0.058 - 0.0615 = -0.0035 S$$

$$\sum x_i^2 = 0.003136 + 0.003481 + 0.003306 + 0.003540 = 0.013463$$

$$S = \sqrt{\frac{0.013463 - (0.232)^2}{4-1}} = \sqrt{\frac{0.000007}{3}} = 0.001527$$

Cədvəl 2.6-dan 95 % etibarlı səviyyəsi və sərbəstlik dərəcəsi 3 üçün  $t=3.18$  tapdıqdan sonra aşağıdakı kimi hesablama aparırıq.

$$\frac{t \cdot S}{\sqrt{4}} = \frac{3.18 \times 0.001527}{\sqrt{4}} = \pm 0.0024$$

Əgər eyni hesablamanı 99 % etibarlı səviyyəsindəki pozitiv qiymətini istifadə edərək aparsaq, o zaman aşağıdakı ifadənin qiymətini ala bilirk

$$\frac{t \cdot S}{\sqrt{4}} = \frac{5/84 \times 0.001527}{2} = \pm 0.0045$$

Buna görə də nəticələr arasında heç bir fərqli olmadığını deməyiniz, 100 qərardan yalnız birində yanlış ola bilir.

## 2.6. İki təcrübə orta qiymətinin qarşılaştırılması

Kimyəvi analizin nəticələrinə görə iki maddənin eyni olub-olmamasını təyin etmək üçün hər zaman tez-tez istifadə edilir. Tədqiqatçı eyni analizin iki seriyasının orta qiymətinin arasındaki bir fərqli həqiqi olub-olmadığına, nümunələrin fərqli olub olmadığına və ya bunların iki seriyadakı rasqalə xətaların sadə nəticələrin olub-olmadığına qərar verməlidir.

Bunu göstərmək üçün birinci nümunəni  $N_1$  dəfə aparılan analizin orta qiymətinin  $\bar{x}_1$  və eyni metodla ikinci nümunənin  $N_2$  dəfə aparılan analizin orta qiymətinin isə  $\bar{x}_2$  olduğunu düşünək. Əgər verilənlər eyni yolla tapılıbsa, o zaman iki ölçmə seriyasının standart kənara çıxmasının eyni olduğunu qəbul etmək etibarlıdır.

Bu halda (2.26) bərabərlik bir serianın nəticələrinin orta qiymətinin, yəni verilənlərin həqiqi orta qiyməti  $x$ , ilə deyil, ikinci bir serianın orta qiyməti ilə qarşılaşdırılaraq dəyişdirilir. Belə halda, iki nümunənin eyni olduğu və nəticələrdəki gözlənən fərqli ( $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ ) rasqalə xətaların nəticəsi olduğu Null hipotezinə müraciət edə bilirik. Bu hipotezin statistik olaraq yoxlanması üçün (1.26) bərabərliyi aşağıdakı şəkildə dəyişdirmək mümkündür.

Öncə  $x$ , yerinə  $\bar{x}_2$  yazsaq, o zaman bərabərliyin sol tərəfi və iki orta qiymətlər arasındakı say fərqi ( $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ ) olur. (2.19) bərabərliyindən  $\bar{x}_1$  orta qiymətinin standart kənara çıxması bizə məlum olduğundan

$$S_{m1} = \frac{S_1}{\sqrt{N_1}} \quad \text{və} \quad S_{m2} = \frac{S_2}{\sqrt{N_2}}$$

olur. Ortalamalar arasındaki  $d = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$  fərqliqin varyansı,  $S_d^2$  aşağıdakı tənliklə yazıla bilər.

$$S_d^2 = S_{m1}^2 + S_{m2}^2$$

Bu bərabərlikdə  $S_d$ ,  $S_{m1}$  və  $S_{m2}$  ifadələrinin qiymətləri yerinə qoyularsa o zaman aşağıdakı ifadə

$$\left( \frac{S_d}{\sqrt{N}} \right)^2 = \left( \frac{S_{m1}}{\sqrt{N_1}} \right)^2 + \left( \frac{S_{m2}}{\sqrt{N_2}} \right)^2$$

alına bilir. Toplanmış standart kənara çıxmanın ( $S_T$ ), həm  $S_{m1}$ , həm də  $S_{m2}$  ifadələrinin fərz olduğunu qəbul etsək, aşağıdakı tənlikləri ala bilərik.

$$\left( \frac{S_d}{\sqrt{N}} \right)^2 = \left( \frac{S_T}{\sqrt{N_1}} \right)^2 + \left( \frac{S_T}{\sqrt{N_2}} \right)^2 = S_T \left( \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \right)$$

$$\frac{S_d}{\sqrt{N}} = S_T \left( \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \right)$$

Bu ifadə (2.24) bərabərliyində yerinə yazılırsa aşağıda verilən tənliyi əldə edə bilirik.

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t \cdot S_T \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (2.25)$$

Tənliyin sağ tərəfinin sayılı qiyməti, istənilən özəl etibarlı səviyyəsi üçün verilən  $t$  ifadəsini istifadə etməklə hesablama aparıla bilir. Cədvəl 2.6 -dan  $t$ -nin tapılması istifadə ediləcək sərbəstlik dərəcəsi sayı  $N_1 + N_2 - 2$  olur.

Əgər təcrübə fərqi  $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$  hesablanan qiymətdən daha kiçik isə, Null hipotezi rədd edilə bilməz. Yəni orta qiymətlər arasında mühüm bir fərq yoxdur.  $t$ -dən hesablanan qiymətdən daha böyük olan təcrubi fərq, orta

qiymətlər arasında çox önəmli bir fərq olduğunu göstərir. Əgər  $\sigma$  yaxşı bir yaxınlaşma ilə alınırsa (2.25) bərabərliyində t yerinə Z, S yerinə isə  $\sigma$  yazılaraq dəyişdirilə bilir.

**Misal:** İki şərab çəninin müxtəlif mənbələrdən gəlmədiklərini təyin etmək üçün analiz aparılmışdır. 1-ci çəndə 6 analizdən  $\bar{x}_1 = 10.65\%$  etanol, 2-ci çəndə isə dörd analizin ortalaması  $10.53\%$  etanol təyin edilmişdir. On analizin toplam S qiyməti 0.060 alınmışdır. Şərablar arasında fərqi təyin edin.

Analizdə, 8 sərbəstlik dərəcəsi (10-2) üçün t ifadəsini istifadə etsək, 2.25 tənliyini tətbiq etsək, 95% etibarlı səviyyəsində aşağıdakı bərabərliyi alarıq.

$$\pm tS \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm 2.31 \times 0.060 \sqrt{\frac{6+4}{6 \times 4}} = 0.089\%$$

Apardığımız fərq isə aşağıdakı kimi olar.

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 10.65 - 10.53 = 0.12\%$$

0.10 qədər olan fərqlər rasqalə xətadan əmələ gəlir. Buna görə 95% etibarlı səviyyəsində şərabın etanol təyinində şərablar arasında fərqi olduğu təyin edilmişdir. Yəni çənlər fərqli mənbələrdən alınmışdır.

## 2.7. Ölçmələrin dəqiqliyinin qarşılaşdırılması. F testi

F testi iki ölçmə seriyasının dəqiqliyini qarşılaşdırmaq üçün sadə bir metoddur. Nümunələr, rasqalə xəta mənbələrinin eyni olduğu qədər bir-birinə bənzədiyi halda, verilən seriyaların eyni nümunədən əldə edilməsinə ehtiyac yoxdur.

F testi də Null hipotezinə dayanaraq dəqiqlərinin də eyni olduğunu göstərir. İki ölçmə varyanslarının nisbəti olaraq ifadə edilən F böyüklüyü, iki ölçmə seriyasının dəqiqlikləri arasında önəmli bir fərq olmazsa, hesablama aparılaraq F testinin gözlənən maksimum qiyməti ilə qarşılaşdırılır.

Təcrübə olaraq F qiyməti, ehtimal olan cədvəllərdən tapılan kritik qiyməti keçərsə, iki standart kənara çıxmanın eyni olduğu Null hipotezini statistik hesablamaq lazımdır. Aşağıda verilən cədvəl 2.7-də 5% ehtimal səviyyəsində F testi üçün kritik qiymətləri verilmişdir.

Əgər iki ölçmənin standart qiymətləri eyni olarsa, o zaman bu qiymətlər 100 dəfədən sadəcə 5 dəfə asılı olur. Bir çox riyazi kitablarda ehtimal olan səviyyələri üçün verilmiş F qiymətləri olan cədvəlləri görə

bilərsiniz.

F testi iki sualın cavabının tapılmasında istifadə edilə bilər. Şəkil 2.2-də metod A-nın metod B-dən daha dəqiq olub - olmadığının iki metodun dəqiqlikləri arasında fərq olub olmadığını ortaya çıxmasını üzə çıxara bilir. Bu tətbiqlərin birincisi üçün, daha dəqiq olduğu bilinən metodun varyansı hər zaman bölünəndə, daha az dəqiq metodunda isə bölənə yerləşdirilir.

**Misal:** Qaz qarışığindakı karbon monooksidin təyini üçün standart metodla N=100 ölçməsindən sonra 12 sərbəstlik dərəcəsi ilə 0.105 ppm CO standart kənara çıxmaya malik olmuşdur. Dəyişdirilmiş başqa bir metodla 12 sərbəstlik dərəcəsi ilə 0.07 ppm CO və 0.06 ppm CO standart çıxma alınmışdır. Hər iki axırıncı metodun əsas (orijinal) metoddan önəmli dərəcədə daha dəqiq olmasını izah edin.

Bu məqsədlə dəyişdirilmiş son iki metodla alınan varyansları bölünənə yazmaqla birinci dəyişiklik üçün

$$F_i = \frac{S_{\text{std}}^2}{S_i^2} = \frac{(0.105)^2}{(0.07)^2} = 2.25$$

**Cədvəl 2.7. 5 % səviyyəsində F testi üçün kritik qiymətlər**

Sərbəstlik dərəcəsi (bölgənən)	Sərbəstlik dərəcəsi (bölgən)						
	2	3	4	5	6	20	$\infty$
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	3.87	3.67
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.12	1.84
$\infty$	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.57	1.00

İkinci dəyişiklik üçün isə aşağıdakı ifadələr əldə edilir

$$F_i = \frac{(0.105)^2}{(0.06)^2} = 3.06$$

Standart işləm aparmaq üçün  $S \rightarrow \sigma$  və bölgən üçün sərbəstlik dərəcəsi sonsuz olaraq ola bilir. Beləliklə, F testi üçün kritik qiymət 2.30 olduğundan (cədvəl 2.7) birinci dəyişiklik üçün F qiyməti 2.30-dan daha kiçikdir. Ona görə də ikinci dəyişiklik önəmli dərəcədə daha dəqiq

görünür.

İkinci dəyişikliyin birincidən nə dərəcədə daha yaxşı olub olmadığını üzə çıxarmaq maraqlıdır. F testi belə bir fərqli olmadığını göstərir. Yəni:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(0,07)^2}{(0,06)^2} = 1,36$$

alınır. Belə halda F testi üçün kritik qiymət 2.69 -a bərabərdir.

## 2.8. Böyük xətalar. Q testi

Bir verilən seriya, orta qiymətdən olduqca fərqli görünən kənara çıxan bir nəticə verdiyi zaman, o nəticəni saxlamaq və ya atmaq üçün bir qərar verilməlidir. Şübhəli bir nəticənin atılması üçün kriteriyanın seçilməsində diqqətli olmaq lazımdır.

Şübhəli ölçmənin atılmasını çətinləşdirən bir standart analiz edilərsə, gözlənilməyən və verilənlərin orta qiymətdən artıq təsiri olan nəticələrin saxlanma risqini edərik.

Əgər dəqiqlik bir təcrübə nəticəsinin atılmasını asanlaşdırısaq, analiz seriyasına aid olan ölçmələri atmaq olar. Beləliklə də nəticələrdə bir kənara çıxma əldə edə bilərik.

Q testi sadə və çox geniş istifadə olunan bir statistik testidir. Bu testdə şübhəli olan nəticə ( $x$  şübhəli) və ona ən yaxın qonşu  $x_n$  son nəticə arasındaki fərqli mütləq qiyməti,  $Q_{təcrübə}$  ni aparmaqla analiz seriyasının hamısının yayılmasına bölünür.

$$Q_{təcrübə} = |x_{\text{şüp}} - x_n| / W \quad (2.26)$$

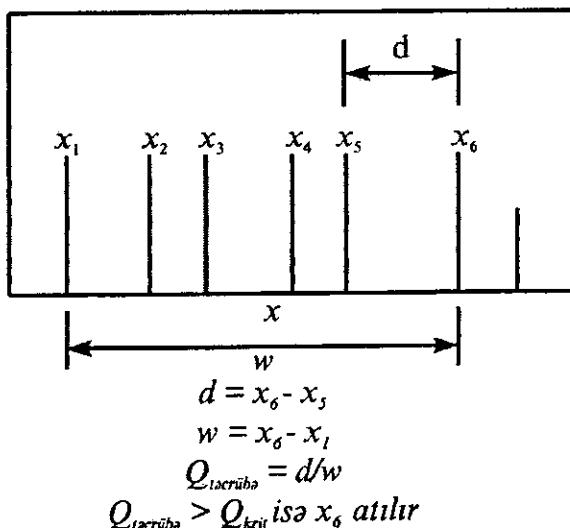
Sonra bu nisbət cədvəl 2.8-dən tapılan atılma qiyməti  $Q_{\text{krit}}$  ilə qarşılaşdırılır. Əgər  $Q_{təcrübə}$   $Q_{\text{krit}}$ -dan daha böyük olarsa, o zaman şübhəli qiymət etibarlı səviyyə dərəcəsində atila bilir (şəkil 2.3).

**Misal:** Mineral nümunəsinin analizində 30.25; 37.00; 31.04; 31.08 və 31.29 % CaO tapılmışdır. Son rəqəm normal görünməməkdədir. Bu qiyməti saxlamaq və ya atmaq lazımdır ?

**Həlli:**

31.29 və 31.08 arasındaki fərq 0.21 %-dir. Yayılım (31.29-30.25) isə 1.04 % olacaqdır. Buradan aşağıdakı ifadə əldə edilər.

$$Q_{\text{tecrube}} = \frac{0.21}{1.04} = 0.20$$



Şəkil 2.3. Kənara çıxa bilən qiymətlər üçün Q testi.

Beş ölçmə üçün 90 % etibarlı səviyyəsində  $Q_{\text{krit}}$  0.64 -dür. O zaman  $0.20 \leq 0.64$  olduğundan kənara çıxan qiyməti saxlamalıyıq.

Cədvəl 2.8. Atılma nisbətində Q testi üçün kritik qiymətlər \*

Gözlənən sayı	Q <sub>krit</sub> . (Q <sub>tecr</sub> > Q <sub>krit</sub> ) isə atla bilir		
	90 % etibarlı səviyyə	95 % etibarlı səviyyə	99 % etibarlı səviyyə
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

A.Skoog , M.West, J.Holler. Fundamentals of Analytical Chemistry. 1996.

## 2.9. Təyin sərhədlərinin hesablanması

Bir ölçmə zamanı təyin sərhədlərinin hesablanması üçün (2.25) bərabərliyindən istifadə edilə bilir. Burada bir çox kor təcrübədən

standart kənara çıxma hesablanır. Təyin edilə biləcək ən kiçik miqdar,  $\Delta X_{\min}$  aşağıdakı bərabərliklə hesablanıa bilir.

$$\Delta X_{\min} = \bar{x}_1 - \bar{x}_b > t s b \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (2.27)$$

Burada, b alt indeks olaraq kor təcrübədə təyinatları göstərir.

**Misal:** DDT-nin analizi üçün istifadə edilən metod, pestisit olmayan yarpaq nümunələrində aşağıdakı nəticələr alınmışdır: 0.1; 0.5; 0.4; -0.3; 0.4; 0.6  $\mu\text{g ml}^{-1}$  DDT. İşlənmiş metodun təyin sərhədlərini 99 % etibarlı səviyyəsində olduğundan:

- a) bir analiz üçün ;
- b) beş analizin ortalaması üçün hesablayın.

**Həlli .** Əvvəlcə:

$$\sum x_i = 0.1 - 0.25 - 0.1 + 0.5 + 0.4 + 0.3 + 0.2 + 0.6 = 1.15$$

$$\sum x_i^2 = 0.01 + 0.0625 + 0.01 + 0.25 + 0.16 + 0.09 + 0.04 + 0.36 = 0.98$$

$$S = \sqrt{\frac{0.98 - (1.15)^2}{8-1}} = 0.16 \mu\text{g}$$

a) Bir tək analiz üçün,  $N_1=1$  və sərbəstlik dərəcəsinin sayı  $1+8-2=7$  olduğundan cədvəl 2.5-dən  $t=3.50$  ifadəsini taparaq hesablama aparınq.

$$\Delta X_{\min} > 3.50 + 0.16 \sqrt{\frac{1+8}{1 \cdot 8}} > 0.59 \mu\text{g} \text{ DDT}$$

Yəni  $0.59 \mu\text{g}$  DDT-dən böyük bir nəticə, bitki üzərində pestisit olduğunu göstərir.

b)  $N_1=5$  olduqda sərbəstlik dərəcəsinin sayı 11-dir. Buna görə  $t=3.11$  olduğundan aşağıdakı ifadəni yaza bilərik.

$$\Delta X_{\min} > 3.11 + 0.16 \sqrt{\frac{5+8}{5 \cdot 8}} > 0.28 \mu\text{g} \text{ DDT}$$

## 2.10. Kənara çıxma testi

Bir analitik metodun kənara çıxmazı əsasən tərkibi məlum olan bir və ya daha çox standart etalon material analiz etmək üçün təyin edilir. Hər ehtimala qarşı belə bir analizin təcrübi orta qiyməti  $\bar{x}$ , standart üçün verilən  $\mu$  həqiqi qiymətindən kənara çıxma verəcəkdir. Təcrübədə  $\bar{x} - \mu$ , hesablanan fərqdən böyüksə, kənara çıxmanın mövcudluğu mümkün deyildir.

Kənara çıxma üçün bu test, daha öncə müzakirə edilən t statistikasından irəli gəlir. Yəni (2.17) bərabərliyi aşağıdakı kimi yazılıa bilər:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (2.28)$$

Burada N, testlə istifadə edilən təkrar ölçmələrin sayıdır.  $\sigma$  -nın yaxınlaşması mümkünse, bərabərlikdəki t yerinə Z, və S yerinə isə  $\sigma$  yazılıa bilər.  $\bar{x} - \mu$  fərqiinin təcrübi qiyməti (2.28) bərabərliyindəki hesablanan  $\bar{x} - \mu$  qiymətindən böyük isə, metodun kənara çıxmasının olduğu mümkündür. Digər tərəfdən (2.28) bərabərliyindəki hesablanan qiymətin daha böyük olması halı da, kənara çıxma olmadığı ola bilər.

## BÖLME III

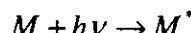
---

### ULTRABƏNÖVŞƏYİ VƏ GÖRÜNƏN SAHƏ MOLEKÜLYAR ABSORBSİYA SPEKTROSKOPİYASI

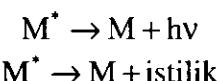
#### 3.1. Şüanın absorbsiyası

Spektroskopiyada absorbsiya, şəffaf mühitdə kimyəvi hissəciklərin elektromaqnit şüalarının müəyyən tezliklərin seçilməsi asılı olaraq şiddətinin azalması prosesini təyin edə bilər. Kvant nəzəriyyəsinə görə bu atom, ion və ya molekulun özünə məxsus enerji səviyyələri vardır. Bunların aşağı enerjili olanı əsas haldır.

Otaq temperaturlarında olduqca çox sayıda hissəciklər əsas haldə olur. Bu atom, ion və ya molekullar elektromaqnit şüası ilə təsirdə olduqda, göndərilən foton enerjisi bunların enerji səviyyələri arasındakı fərqə bərabər olduqda, absorbsiya hadisəsi gerçəkləşə bilər. Bu şərtlər daxilində fotonun enerjisi, əlaqəli atom, molekul və ya iona göndərilir. Onu həyəcanlanmış hal adı verilən daha yüksək enerji səviyyəsinə keçirir. M hissəciyinin həyəcanlanmış hala keçməsi aşağıdakı şəkildə göstərilir:

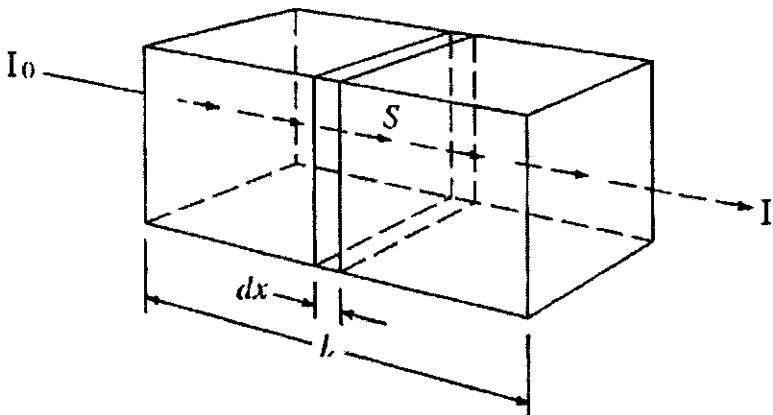


Atom, ion və ya molekul qısa bir müddətdən sonra ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$ s) həyəcanlanmış atom, ion və ya molekul yüksək enerjisini mühitdəki başqa hissəciklərə göndərərək əsas halına dönür. Buna relaksasiya (durulma) deyilir. Durulmaya uğrayan hissəciyin ətrafında zəif bir temperatur artmasına yol açan bu zaman aralığı aşağıdakı kimi ifadə edilir.



Absorbsiya olunan fotonların sayı, mühitdə adsorbsiya edən hissəciklərin sayı ilə düz mütənasibdir. Aşağıdakı şəkildə göstərilən absorblayıcı maddə (bərk, maye və ya qaz) blokuna baxaq (şəkil 3.1). İo intensivliyində, paralel və monoxromatik şüa, səthə perpendikulyar

olacaq şəkildə bu bloka girir,  $n$  ədəd absorpsiya edici hissəcik (atom, molekul və ya ion) olan,  $\ell$  qalınlığında maddədən keçdikdən sonra onların intensivliyi  $I$  qiymətinə düşür. İndi bu blokun,  $S$  sahəsinə və sonsuz kiçik  $dx$  qatılığına sahib kəsik parçasını fərz edək. Bu kəsik parçada,  $dn$  ədəd absorblayıcı hissəcik (atom, molekul, ion) olmaqdadır. Hər bir hissəcik üçün şüa fotonun yaxalandığı bir səth ola bilər. Daha doğrusu, bir fotonun bu səthdə tarazlıqda olması halında adsorbsiyanın olacağına şübhə yoxdur.



**Şəkil 3.1.**  $I_0$  şiddətindəki gələn şüanın,  $c \text{ mol. L}^{-1}$  absorpsiyaedici hissəcik olan məhlulda  $\ell \text{ cm}$  yol getdiqdən sonra şiddətinin azalması ( $I < I_0$ ).

Şəkildə görülən kəsiyə girməkdə olan şüa dəstəsinin intensivliyi  $I$ ,  $\ell \text{ cm}$ - ilk səthə gələn foton sayı ilə mütənasibdir.  $dI$  - 1 saniyədə bu kəsik parçasında ortaya çıxan intensivliyinin azalması,  $-dI / I$  absorpsiya edilən intensivlik kəsiri olduğu üçün bu nisbət fotonların orta yaxalanma (tutulma) ehtimalına bərabərdir.  $-$  işarəsi,  $I$  -nin azaldığını göstərir. Nəticədə aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{dS}{S}, \quad (3.1)$$

$dS$ -foton yaxalanma sahəsinin cəm sahəyə olan nisbətidir. Kəsik içindəki toplam absorpsiya olunan sahə, molekul sayıları ilə mütənasibdir. Yəni

$$dS = \alpha d n. \quad (3.2)$$

Burada,  $\alpha$  mütənasiblik əmsalıdır. Bu iki bərabərliklər birləşdirilərək

inteqralı alındığında aşağıdaki tənlik alınır.

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^n \frac{\alpha d n}{S} \quad (3.3)$$

Bu inteqralın həlli ilə

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha n}{S} \quad (3.4)$$

bərabərliyi əldə edilir. Bu ifadənin onluq loqarifmasını çevirib, kəsirin tərsi alınırsa, o zaman aşağıdakı tənliyi yaza bilərik.

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha n}{2.303 S} \quad (3.5)$$

burada n-şəkildəki blokda olan absorpsiya olunan hissəciklərin cəmidir. S-kəsik sahəsi, blokun  $\text{cm}^3$  ifadəsindən həcmi və cm ifadəsindən uzunluğu olduğu üçün

$$S = \frac{V}{L} \text{ cm}^2 \quad (3.6)$$

şəklində hesablana bilər. Bu qiyməti yuxarıdakı (3.3) bərabərliyində S yerinə yazılırsa aşağıdakı bərabərlik alınar.

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha n b}{2.303 V} \quad (3.7)$$

Bu bərabərlikdə  $n / V$ ,  $\text{cm}^3$  başına hissəcik sayılır və asanlıqla  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ifadəsindən qatılığa çevrilə bilər:

$$\text{mol sayı} = \frac{n \text{ hissəcik}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ hissəcik mol}^{-1}}$$

Buradan

$$C = \frac{n}{6.02 \cdot 10^{23}} \text{ mol} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{\text{V cm}^3} = \frac{1000 n}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ V}} \text{ mol L}^{-1}$$

alınar. Beləliklə, bu bərabərlik (3.7) ilə birləşdirilərsə

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{6/02 \cdot 10^{23} abc}{2.303 \cdot 1000} \quad (3.8)$$

bərabərliyini ala bilərik. Bu bərabərlikdəki sabitlərin hamısı, molar absorbsiya əmsalı adı ilə bilinən və  $\epsilon$  ilə ifadə edilən bir sabittir. Yəni

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.9)$$

bərabərliyi alınar. Ber qanunu adı ilə tanınan bu bərabərlikdə  $\log I_0/I$  ifadəsi absorbsiya adını alır və A ilə ifadə edilir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.10)$$

Absorbsiya ölçmələrində istifadə edilən bəzi önemli termin və simvollar cədvəl 3.1-də verilmişdir.

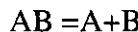
**Cədvəl 3.1.** Absorbsiya ölçmələrində istifadə edilən termin və simvollar

Termin və simvol	Tanıma	Digər adı və simvolu
İşıq gücü - $P_1 P_0$	Detektorun $1 \text{ cm}^2$ sahəsinə 1 saniyədədüşən işıq enerjisi (erq)	İşıq şiddəti - I, $I_0$
Absorbsiya - A	$\log P_0/P$	Optiki sıxlıq - D; Ekstinksiya - E
İşıq yolu uzunluğu - b		L, d
Keçiricilik - T	$I_0/I$	-
Qatılıq - C		-
Absorbsiya əmsali - a	$A/bc$	Sönmə əmsalı - k
Molar absorbsiya əmsali - $\epsilon$	$A/bc$	Molyar eksinksiya əmsalı

Ölçülən absorbsiya ilə qatılıq arasındaki əlaqənin keçərli olması bəzi şərtlərdən asılıdır. Bu şərtlərin saxlanmadığı hallarda Ber qanunundan kənara çıxmalar olur. Bu kənara çıxmaların ən əhəmiyyətlisi, qatılıq məhlullarla işləyərkən qarşılısan və Ber qanunundan neqativ kənara çıxmaya səbəb olan amillərdir.

Absorbsiya ilə qatılıq arasındaki əlaqə 0.01 M-dan daha duru məhlullarda molekullar arası təsirdən pozulur.

Absorbsiya edən hissəciklərin məhlullarda ayrılmə, birləşmə, polimerləşmə kimi reaksiyaları da Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur. Məsələn,



reaksiyası üçün, reaksiyaya girən maddənin tədqiq edildiyi dalğa uzunluğunda, reaksiya məhsullarının da işığı absorbsiya etməsi yenə də Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur.

Spektrofotometrik ölçmələrdə, nümunə məhlulunun absorbsiya etməsinin çox kiçik və ya çox böyük olduğu hallarda ortaya çıxacaq nisbi xəta böyük olur. Bu nisbi xətanın minimum olduğu aralıq Ber qanunundan çıxılaraq tapılı bilər. Xətanın minimum olduğu keçiricilik aralığının 20-65 % arasında olduğunu bilirik.

Bir tarazlıqda işığı absorbsiya etmə miqdalarının bərabər olduğu bir dalğa uzunluğunda tapılı bilər. Bu dalğa uzunluğuna izobestik nöqtə deyilir. Ölçmələrin bu dalğa uzunluğunda aparılması ilə, tarazlıqda bir hissəcikdən digərinə kecid olsa belə, Ber qanununa tabeçilik alınır. Tədqiq edilə bilən maddənin flüoressens xassəyə malik olması, eyni ilə qacaq işıq kimi təsir göstərər.

Ölcmə sırasında işığı absorbsiya edən hissəciklərin fotokimyəvi reaksiyaya girərək parçalanması da istənilməyən bir prosesdir. Hər iki hadisə A ilə C arasındaki düz xətdən kənara çıxmala səbəb olur. Maddənin tədqiq edildiyi həllədicinin dəyişdirilməsi ilə həm absorbsiyanın qiyməti, həm də  $\lambda_{\text{maks}}$  dəyişir. Temperatur dəyişmələri də ölçmələrdə xətalara səbəb olur.

Bir molekulun işığı absorbsiyası zamanı üç əsas hadisə gerçəkləşə bilər. Hər üç hadisədə də molekul daha yüksək bir enerji səviyyəsinə həyecanlanır. Molekulun enerjisindəki artma, absorbsiya olunan şuanın enerjisində bərabərdir. Bütün bunlar molekulun dönmə, rəqs və elektron enerji səviyyələri arasındaki keçidləri əmələ gətirir.

Bu keçidlərin nisbi enerjilərindəki artma, elektron >rəqs> dönmə sırası ilə olur. Bir molekulun dönmə enerji səviyyələri arasındaki keçidləri gerçəkləşdirmək üçün elektromaqnit spektrinin mikrodalğa sahəsindəki şüalardan istifadə edilmişdir.

Elektromaqnit şüalarının daha yüksək enerjili infraqırmızı (infrared) sahəsindən seçilən şüalar isə molekulun dönmə enerji səviyyələri ilə yanaşı, rəqs enerji səviyyələrinin də həyecanlanmasını göstərir. Daha da yüksək enerjili ultrabənövşəyi və görünən sahə şüalanmasının istifadə edilməsiylə dönmə və rəqsi enerji səviyyələri arasındaki keçidlərə bərabər elektron keçidlər də gerçəkləşə bilər. Elektron keçidlərin səbəbi,

Şuanın molekulundakı bəzi funksional qruplar tərəfindən absorbsiya olunmasıdır. Bir molekuldakı elektronlar dörd fərqli növə ayrılır:

1. Rabitədə iştirak etməyən dolu təbəqə elektronlar. Bunların həyəcanlanma enerjiləri çox yüksəkdir. Bunların görünən və ya UB (ultrabənövşəyi) sahə absorbsiyasına təsirləri olmaz;

2. Kovalent bir rabitə elektronları (siqma  $\sigma$  elektronları). Bu  $\sigma$  elektronlarında həyəcanlanması üçün daha yüksək enerjili şüa lazımdır;

3. Cütləşmiş rabitə əmələ gətirməyən xarici təbəqə elektronları ( $n$  elektronları). Bunlar siqma elektronlarına nisbətən daha zəif bağlanmış olduqları üçün UB və ya görünən sahə şüası ilə həyəcanlanma bilirlər;

4. İkili və üçlü rabitələrdə olan  $\pi$  orbitalı elektronları. Həyəcanlanmaları çox asanlıqla əmələ gələn bu elektronlar, UB və görünən sahədə gözlənə bilən keçidlərin böyük bir çoxunun əmələ gəlməsinə şərait yaradır.

Molekulada  $\sigma$  və  $\pi$  rabitə orbitlərindən başqa enerjiləri daha yüksək  $\sigma^*$  və  $\pi^*$  qarşı rabitə orbitləri də vardır. Şuanın absorbsiyası nəticəsində, elektron rabitə orbitlərindən və ya rabitə əmələ gətirə bilməyən  $n$  orbitallardan qarşı rabitə orbitalına keçər. Ən vacib keçidlər  $\pi \rightarrow \pi^*$  və  $n \rightarrow \pi^*$  keçidləridir. 200 nm-dən daha qısa dalğa uzunluqlarının istifadə edilməsi ilə də  $n \rightarrow \sigma^*$  keçidi əmələ gələ bilər.

Molekulda absorbsiya əmələ gətirən qrupa xromofor adı verilir. Özü işığı absorbsiya etmədiyi halda, absorbsiyanın şiddətini və dalğa uzunluğununu dəyişdirən qruplara isə auksroxom adı verilir.

Bir absorbsiya spektrində absorbsiya maksimumun daha uzun dalğa uzunluğuna sürüşməsinə bataxrom sürüşmə deyilir. Absorbsiya spektrində maksimumun daha qısa dalğa uzunluğuna sürüşməsinə isə gipsoxrom sürüşmə deyilir.

Cədvəl 3.2-də bəzi xromofor maddələrin maksimum absorbsiya dalğa uzunluqları ilə molyar absorbsiya əmsalları verilmişdir.

Bir molekulda qoşulmanın artması ilə  $\pi$  orbitalları bir-birləri ilə görüşdükləri zaman, qonşu orbitallar arasındaki enerji fərqi azalır. Bunun nəticəsində absorbsiya spektrində batoxrom sürüşmə və absorbsiya olunan şuanın şiddətində artma gözlənir. Absorbsiya şiddətinin belə artmasına hiperxrom, azalmasına isə hiporxrom adı verilir.

Ultrabənövşəyi və görünən sahə şüalanmasının metal kompleksi tərəfindən absorbsiya edilməsi nəticəsində, metal ionunun həyəcanlanması, lıqandın həyəcanlanması və yük göndərmə keçidi kimi keçidlər əmələ gəlir.

Kompleksdəki metal ionunun həyəcanlanması, molyar absorbsiya əmsalının çox kiçik olması analizə uyğun deyildir. İstifadə edilən

liqandların çoxunda isə yuxarıda toxunulan  $\pi \rightarrow \pi^*$  və  $n \rightarrow \pi^*$  keçidləri əmələ gələ bilər.

**Cədvəl 3.2.** Bəzi xromoforların  $\lambda_{\text{maks}}$  və  $\epsilon$  qiymətləri

xromofor	gruplar	$\lambda_{\text{maks}}$	$\epsilon_{\text{maks}}$	$\lambda_{\text{maks}}$	$\epsilon_{\text{maks}}$
Amin	-NH <sub>2</sub>	195	2800	-	-
Etilen	-C=C-	190	8000	-	-
Keton	-C=O	195	1000	270-285	18-30
Aldehid	-C=O	210	Yüksək	280-300	11-18
Nitro-	-NO <sub>2</sub>	210	Yüksək	-	-
Nitril-	-N=O	220-230	1000-2000	300-400	10
Azo-	-N=N-	285-400	3-25	-	-
Benzol	-C=C-	187	46700	202	6900
Naftalin	-C=C-	220	112000	275	5600
Antrasen	-C=C-	252	199000	375	790

Metal xelatlarının rəngindən yük göndərmə keçidləri cavabdehdir. Bu, elektronların metal ionundan liqandlara və ya liqandlardan metal ionlarına keçidi olaraq tamamlanır. Yük göndərən keçidləri molar absorbisiya əmsalları çox yüksək olan (50000-100000) keçidlərdir.

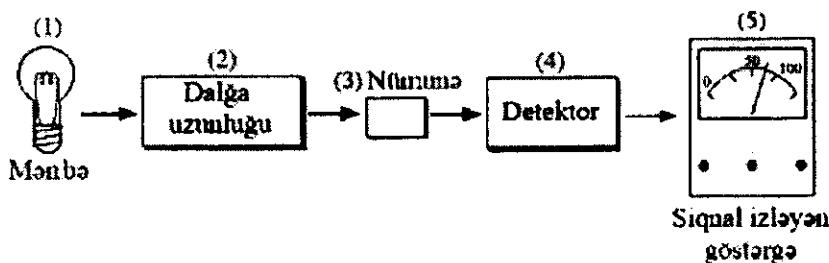
### 3.2. Ultrabənövşəyi (UB) və görünən sahə absorbisiya spektrofotometrləri

Şəkil 3.2-də sxematik olaraq göstərilən absorbisiya spektrofotometrin əsas hissələri (blokları) verilmişdir.

Görünən sahədə ən çox istifadə edilən işıq mənbəyi volfram lampasıdır. 350-3000 nm arası çox geniş bir aralıqda şüalanma verə bilən bu lampa, yaxın ultrabənövşəyi və infraqırmızı sahələrində də istifadə edilə bilər.

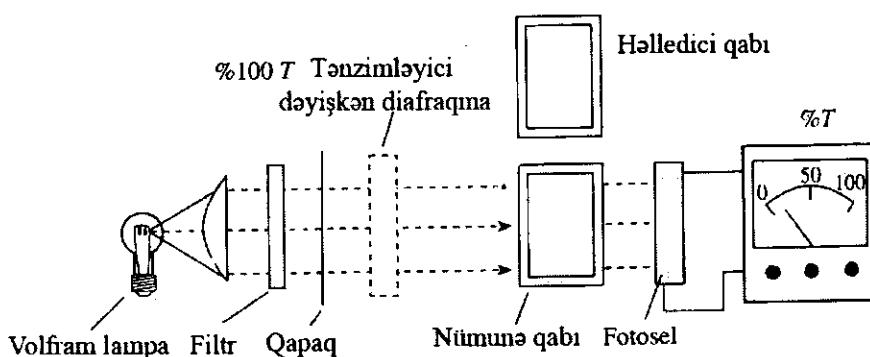
Ultrabənövşəyi sahədə isə, 185-375 nm arasında şüalanma verə bilən aşağı təzyiqlə hidrogen və deyterium boşalma lampaları istifadə edilir. Bu sahədə istifadə edilən işıq mənbəyi pəncərələrinin mütləq kvars olması lazımdır. Çünkü şüə ultrabənövşəyi şüəni keçirməz.

Şəkil 3.3-də görünən sahədə miqdarı ölçmələrdə istifadə edilən tek şüalı bir fotometrin sxemasi verilmişdir. Bu tip fotometrlər əsasən bir çox filtrlə birlikdə satılır. Filtirlərin hər biri görünən spektrin ayrı bir sahəsində şüəni keçirə bilir. Ümumiyyətlə, filtrin rəngi, analizi aparılan məhlulun rənginin tamamlayıcı rolunu oynayır.



**Şəkil 3.2.** Spektrofotometrin əsas blokunun sxemi (*Thomas L.C., Chamberlin G.J. Calorimetric Chemical Analytical methodis, London 1998*):

1-dalğa uzunluğu aralığında şüalanma edə bilən bir işıq mənbəyi; 2-istənilən dalğa uzunluğu pikini, lampanın davamsız spektrindən ayrılan bir monoxromator; 3-nümunə şüa enerjisini elektrik enerjisinə çevirən detektor; 4-detektorda 1-dalğa uzunluğu aralığında şüalanma edə bilən çıxan sıgnalı qeyd etmək üçün istifadə edilən qeydedici.



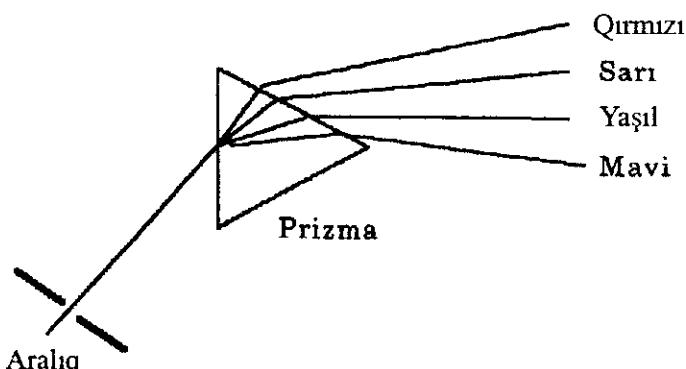
Cünki məhlullar, öz rənglərinin tamamlayıcısı olan dalğa uzunluğunu absorpsiya edə bilir. Eyni rəngdə birdən çox filtr varsa, təyin edilən məhlul ilə ən yüksək absorpsiya hansı filtr ilə alınarsa, o filtr istifadə edilməlidir.

Monoxromatik şüalanmayı fokuslamaq üçün mərcək (linza), aynaları istənməyən şüanın qarşısını almaq üçün giriş və çıkış aralıqları və mənbədən gələn polixromatik şüadan istənilən dalğa uzunluqlarını seçmək üçün bir ayırma olmalıdır. Ayırma olaraq prizmalardan istifadə edilir.

Elektromaqnit şüa, bir prizmadan keçdiyində prizmanın sindırma əmsalının havanın sindırma əmsalından fərqli olması səbəbiylə sınmaya uğrayır. Sindırma əmsalı dalğa uzunluğu ilə dəyişdiyi üçün, polixromatik şüa prizmadan keçdikdə qısa dalğa uzunluqlu şüaların uzun dalğa uzunluqlu şüalarına nisbətində daha çox sınmaga başlayırlar (şəkil 3.4).

Prizmaların hamısı ultrabənövşəyi və görünən sahədə dalğa uzunluğu aralığında istifadə edilə bilirlər. Ancaq ayırma gücləri dalğa uzunluğu ilə dəyişir. Görünən sahədə şüşə prizma və mərcəklər istifadə edilərkən, ultrabənövşəyi sahədə kvars prizma və mərcəklər istifadə edilməlidir.

Ultrabənövşəyi və görünən sahədə detektor olaraq istifadə edilən fotobalonlar, fotoemisiya bir katod və anoddan ibarətdir. Ultrabənövşəyi və görünən sahə fotonu katoda çarpdığında bir elektron qopur.

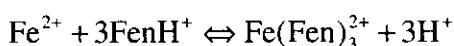


**Şəkil 3.4.** Görünən sahə şüasının prizmadan ayrıılması.

Bu elektronun anoda doğru gəlməsiylə əmələ gələn gərginlik böyüdülrək ölçülür. Ardıcıl yerləşdirilmiş çox sayıda elektroddan əmələ gələn fotoçoxaldıcılar bu sahədə geniş olaraq istifadə edilən bir başqa detektor növüdür.

Ultrabənövşəyi və görünən sahə absorbsiya spektroskopiya metodunda istifadə edilən cihazlar monoxromatik (tək) işıq yolu ilə və ya polixromatik (cüt) işıq yolu ilə hazırlanara bilər.

**Təcrübə 1. Təbii sularda dəmirin təyini.** Dəmir(II) ionu 1.10-fenantrolin ilə qırmızı rəngli davamlı bir kompleks birləşmə əmələ getirir:



Dəmir(II) ionu, 1.10-fenantrolin (Fen) liqandi ilə pH 3-9 arasında tamamilə reaksiyaya girməsi ilə anı olaraq rəngin əmələ gəlməsinə səbəb

olur. Dəmir duzlarının çökməsinin qarşısını almaq üçün reaksiya turş mühitdə aparılmalıdır.

### Cihaz və reaktivlər. Spektrofotometrlər.

*Standart dəmir(II) məhlulu:* 0.0702g dəmir(II) ammonium sulfat ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) duzu analitik tərəzidə çekilir və bir litirlik ölçü kolbasında su ilə həll edilir. Sonra 2,5 ml qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşusu əlavə edərək cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Bu məhlulun bir litrində 10.0 10 ppm dəmir vardır.

*1.10-fenantrolin məhlulu:* 100 ml suda 100 mg 1.10-fenantrolin monohidrat həll edilir. Lazım gələrsə zəif qızdırılır. Alınmış məhlul plastik bir qabda saxlanılır.

*Hidroksilamin hidroxlorid məhlulu:* 10 g  $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$  suda həll edilir.

**Analizin gedişi.** Beş ədəd 50 ml-lik ölçü kolbalarına standart dəmir(II) ionu məhlulundan 0.50; 1.00; 2.50; 5.00; 10.00 ml əlavə edilir. Hər kolbaya 1.0 ml hidroksilamin və 5.0 ml 1.10-fenantrolin məhlulu ilə qarışdırıldığında (bufer məhlul) qırmızı rəngli dəmir(II) 1.10-fenantrolin kompleksinin əmələ gəlməsi başlayır. Tam kompleks əmələgəlməni 15 dəqiqə gözlədikdən sonra məhlullar 50 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə qədər su ilə durulaşdırılır. Beləliklə, 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0 ppm-lik standart məhlullar hazırlanmış olur.

2.0 ppm-lik standart məhluldan istifadə edərək 400-700 nm arasında 20 nm aralıqlarla məhlulların absorbsiya spektrleri çıxarılır.  $\lambda_{\text{maks}}$  dəqiqliyin təyin edilir. İstifadə edilən Fe(II) ionu məhlulunun qatılığı dəmir(II) fenantrolin kompleksinin absorbsiyasının maksimum dalğa uzunlığında ölçülməsiylə molyar absorbsiya əmsali hesablana bilər.

**Dərəcəli qrafikin qurulması.** Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 0.1; 0.2; 0.5; 1.0 və 2.0 ppm dəmir (II) ionu məhlulları ilə  $\lambda_{\text{maks}}$  dalğa uzunlığında absorbsiyalar qeyd edilir. Alınan absorbsiya qiymətləri ilə qatılıq (ppm) arasında dərəcəli qrafik qurulur. Hər ölçmə üç dəfə təkrar edilir.

Qatılığı bize məlum olmayan bir nümunə məhluluna 1.0 ml hidroksilamin hidroxlorid, 5 ml 1.10-fenantrolin və 8 ml natrium asetat əlavə edərək 15 dəqiqliyə gözlədikdən sonra 50 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları ölçüldükdən sonra, dərəcəli qrafikə əsasən dəmirin miqdarı tapılır.

**Təcrübə 2. Qarışqda manqan və xromun təyini.** Bir məhlulda olan iki maddənin spektrofotometrik təyini, bu iki birləşmələrin bir-biriylə reaksiyaya girməməsi şərti ilə təyinat aparılmasına əsaslanmışdır. Bu birləşmələrin absorbsiyalarının cəmindən istifadə edərək təyinatı asanlıqla apara bilərik. Bir məhluldakı manqan və xromun qatılığı iki ayrı

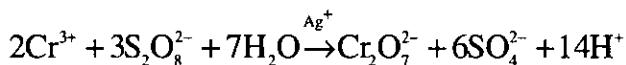
dalğa uzunluğunda absorbsiyalarının ölçülməsi aşağıdakı bərabərliklərin həll olması ilə hesablana bilər:

$$A_{\lambda_2} = \epsilon_{C_r, \lambda_1} b_{C_r} + \epsilon_{M_n, \lambda_1} b_{C_{Mn}} \quad (3.11)$$

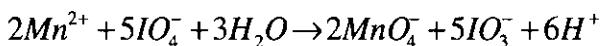
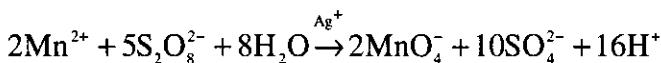
$$A_{\lambda_2} = \epsilon_{C_r, \lambda_2} b_{C_r} + \epsilon_{M_n, \lambda_2} b_{C_{Mn}} \quad (3.12)$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ionu üçün maksimum dalğa uzunluğu  $\lambda_1 = 440 \text{ nm}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  ionu üçün maksimum dalğa uzunluğu isə  $\lambda_2 = 545 \text{ nm}$ -dir.  $\text{MnO}_4^-$  ionu üçün 525 nm-də də şiddətli bir maksimum olmasına baxmayaraq 545 nm-in istifadə edilməsinin səbəbi, bu dalğa uzunluğunda  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ionunun daha az absorbsiya etməsindən asılıdır.

Məhlulda  $\text{Cr}^{3+}$  və  $\text{Mn}^{2+}$  ionları varsa, bunları  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  və  $\text{MnO}_4^-$  ionlarına qədər oksidləşdirmək lazımdır.  $\text{Cr}^{3+}$  ionunun oksidləşməsi üçün persulfatlardan istifadə edilə bilər.



$\text{Mn}^{2+}$  ionunun oksidləşməsi üçün persulfatdan başqa periyodatdan da istifadə etmək olar:



### Cihaz və reaktivlər. Spektrofotometr.

*0,02 M standart  $\text{MnSO}_4$  məhlulu.* 1.0 g  $\text{MnSO}_4$  duzu  $110^\circ\text{C}$ -də bir saat qurudulduğdan sonra soyudularaq 0.75 g nümunə analitik tərəzidə çəkilir. 250 ml -lik ölçü kolbasında həll edilərək distillə su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhluldakı  $\text{Mn}^{2+}$  ionunun qatılığı ppm olaraq hesablanır.

*0,017 M standart  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  məhlulu*  $120^\circ\text{C}$  temperaturda iki saat qurudulmuş  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  duzundan 2.50 g analitik tərəzidə çəkilir. 500 ml-lik ölçü kolbasında həll edilərək cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Məhluldakı xromun qatılığı ppm-lə tapılır.

*0,2 M  $\text{AgNO}_3$  məhlulu:* 0.2 g  $\text{AgNO}_3$  duzu 12 ml suda həll edilir.

**Analizin gedişi.** 100 ml-lik üç ölçü kolbaya standart  $Mn^{2+}$  məhlulundan 4.0; 8.0; 12 ml tökərək üzərlərinə ümumi həcm 50 ml olacaq şəkildə su töküür. Hər bir kolbaya 2-3 ml qatı  $H_2SO_4$  turşusu, 0.2 g bərk  $KIO_4$  əlavə edərək 10 dəqiqə qaynatıldıqdan sonra soyudularaq cizgiyə qədər distillə su ilə durulaşdırılır. Məhlulların absorbisiyaları 440 və 515 nm dalğa uzunluqlarında ölçülür.

**Dərəcəli qrafikin qurulması.** 50 ml-lik üç ölçü kolbaya 2.0; 4.0; 6.0 ml standart  $K_2Cr_2O_7$  məhlulu, 25 ml su və 2 ml qatı  $H_2SO_4$  tökdükdən sonra cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Hər bir məhlulun absorbisiyaları 440 və 515 nm dalğa uzunluqlarında ölçülür.

Hər iki məhlul üçün 440 və 545 nm-də alınan qiymətlərə görə absorbсиya ilə qatılıq (ppm) arasında qrafik qurulur. Ber qanununa görə bu düz xəttin bucaq əmsalı,  $k = \epsilon_b - ni$  verir. Yəni  $k$  qiymətləri bu bərabərliklərin köməyiilə hesablanıa bilər.

$$\begin{aligned} K_{Cr,440} &= A_{440}/C_{Cr} \\ K_{Cr,545} &= A_{545}/C_{Cr} \\ K_{Mn,440} &= A_{440}/C_{Mn} \\ K_{Mn,440} &= A_{440}/C_{Mn} \end{aligned}$$

Qatılıqları bilinməyən məhlul  $Mn^{2+}$  və  $Cr^{3+}$  və ya  $Cr_2O_7^{2-}$  ionlarından ibarətdir. Bu məhlul 100 ml-lik ölçü kolbasına töküür və həcmi cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır ( $A$  məhlulu).  $A$  məhlulundan 10 ml həcmi alınıraq üç ədəd 50 ml-lik ölçü kolbalarında hər birinə 2 ml qatı  $H_2SO_4$  turşusu məhlulundan 1.0 ml, 0.5 g  $K_2S_2O_8$  duzu əlavə edildikdən sonra 5 dəqiqə qaynadılır.

Məhlul soyuduqdan sonra 0.2 g  $KIO_4$  əlavə edilərək yenidən 5 dəqiqə qaynadılır. Məhlullar otaq temperaturasına qədər soyudulduqdan sonra distillə su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhlulların 440 nm dalğa uzunluğunda absorbisiyaları üç dəfə təkrar etməklə ölçülür və orta qiymət hesablanır.

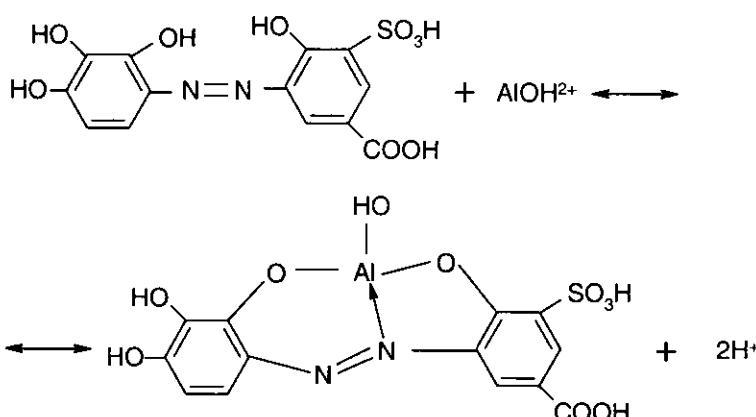
Eyni yolla 545 nm dalğa uzunluğunda məhlulların absorbisiyaları təkrarlanır. Yekunda  $Mn^{2+}$  və  $Cr^{3+}$  ionları üçün  $A_{440}$  və  $A_{545}$  qiymətləri əldə edilir. Dərəcəli qrafikə əsasən məhlullarda  $Mn^{2+}$  və  $Cr^{3+}$  ionlarının miqdəri hesablanır.

**Təcrübə 3. Aliminiumun spektrofotometrik təyini.** Seçici və həssas olan bu metod  $2,2^1,3,4$ -tetrahidroksi- $3^1$ -sulfo- $5^1$ -karboksiazobenzol (Tetrahidroksiazon SC) liqandanın  $Al(III)$  ion ilə rəngli kompleks birləşməsinin əmələ gəlməsinə əsaslanmışdır. Kompleks əmələgəlmə liqandda olan  $0,0^1$ -dihidroksi və azo-funksional analitik qrupların

hesabına baş verir.

Məhlulda tetrahidroksiazon SC liqandının ion tarazlığı qatı və duru mineral turşu və pH məhlullarından aslidir. Qüvvəli turş mühitdə azo qrup proton birləşdirdiyi üçün liqandın rəngi sarı, qələvi mühitdə isə OH<sup>-</sup> qruplarının dissosiyası nəticəsində qırmızı rəngə boyanır.

Tetrahidroksiazon SC liqandının funksional qrupları metal ionları ilə reaksiyanın əmələ gəlməsini təmin edirsə, bu qruplarla yanaşı analitik aktiv hidrofil sulfoqrupun olması praktik olaraq reaksiyanın mexanizminə təsir etmir. Ancaq liqand və kompleksin suda yaxşı həll olmasını təmin edir.



Analitik reaksiyanın əmələ gəlməsində Al(III) ionunun məhluldakı vəziyyəti kompleks əmələgəlməyə az da olsa təsir edir. Zəif turş mühitdə kompleks əmələgəlməyə tetrahidroksiazon SC liqandi ilə Al(III)-ün hidratlaşmış ionu Al(OH)<sup>2+</sup> reaksiyaya girir.

Kompleks əmələgəlmənin optimal pH-ı 5, optimal dalğa uzunluğu isə 490 nm-dir.

Al(III) ionu ilə tetrahidroksiazon SC liqandının əmələ getirdiyi kompleksə Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, qələvi və qələvi torpaq elementləri, NTE, fosfatlar, askorbin turşusu və s. maddələrin böyük miqdarları təyinata maneçilik törətmirlər. Fe<sup>3+</sup> ionu istənilən miqdarda təyinata mane olduğu üçün onun 1:300 miqdarı askorbin turşusu ilə pərdələnə bilər.

**Cizah və reaktivlər.** Spektrofotometr.

**Analizin gedisi.** 1 mg·ml<sup>-1</sup> standart aliminium ionu məhlulu hazırlamaq üçün 0.1000 g aliminium metalını analitik tərəzidə çəkib 100 ml-lik kimyəvi stekanda Pt katalizatorunun iştirakı ilə, zəif qaz lampası alovunda 6M hidroxlor turşusunda həll edib 100 ml-lik ölçü kolbasında su ilə durulaşdırılır (A məhlulu). 0,1 mg ml<sup>-1</sup> işçi məhlulu hazırlamaq

üçün A məhlulunu durulaşdırmaqla hazırlanır.

$1 \cdot 10^{-3}$  M qatılıqlı tetrahidroksiazon SC liqandı hazırlamaq üçün 0.1855 g liqanddan analitik tərəzidə çəkib 500 ml-lik ölçü kolbasında distillə suyunda həll edilir.

Ammonium-asetat bufer məhlulu və 0,1 M askorbin turşusu məhlullarından istifadə edilmişdir.

**Etalon məhlulların hazırlanması.** Bu məhlulları hazırlamaq üçün 25 ml-lik dörd ölçü kolbalarına 10.0; 20.0; 30.0; 40.0  $\mu\text{g}$  aliminium (III) ionu, 2 ml  $1 \cdot 10^{-3}$  M qatılıqlı tetrahidroksiazon SC liqandanın sulu məhlulu, 10 ml pH 5 məhlulu əlavə etdikdən sonra kompleksin pH-ı 5 tənzimlənir.

Sonra isə cizgiyə kimi pH 5 ilə durulaşdırılır. Məhlulların absorbsiyaları  $\ell=10$  mm qalınlıqlı küvetdə kor təcrübə fonunda 490 nm dalğa uzunluğunda ölçülür.

Kor təcrübə hazırlamaq üçün təyin edilən metal ionundan başqa bütün komponentlər 25 ml-lik ölçü kolbasında pH 5 ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

**Dərəcəli qrafikin qurulması.** Optimal dalğa uzunluğunda hazırlanan bütün etalon məhlulların absorbsiyaları kor təcrübə fonunda  $\ell = 10$  mm qalınlıqlı küvetdə ölçülür. Ölçmələr üç dəfə təkrar edilir. Orta qiymət tapılır. Absorbsiya ilə qatılıq arasında qrafik qurulur.

**Məhlulda aliminium miqdarının təyini.** Qatılığı bizi məlum olmayan bir nümunə məhluluna, əgər  $\text{Fe}^{3+}$  ionu varsa, 2 ml 0,1 M askorbin turşusu, 2 ml  $1 \cdot 10^{-3}$  M tetrahidroksiazon SC liqandının sulu məhlulu əlavə edilir. Sonra qarışığın pH -ı pH 5-ə tənzimləndikdən sonra, pH 5 bufer məhlulu ilə 25 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə kimi durulaşdırılır. Alınmış məhlulun absorbsiyası dərəcəli qrafik şərtlərində ölçülərək, dərəcəli qrafikə görə aliminium miqdarı tapılır.

**Təcrübə 4. İndikatorun  $pK_a$ -nın spektrofotometrik təyini.** Turşu-əsas indikatorlarının dissosiasiya sabiti,  $K_a$ , spektrofotometrik metodla təyin edilə bilər. Bu təcrübədə dissosiasiya sabiti təyin ediləcək olan metil qırmızı indikatorudur. Bu indikator sulu məhlulda aşağıdakı şəkildə ionlarına dissosiasiya edə bilir. Metil qırmızı indikatorunun quruluşu aşağıdakı kimiidir:

1. HMR və MR-in maksimum absorbsiya etdiyi dalğa uzunluğunun tapılması,  $\lambda_T$  və  $\lambda_s$ ;

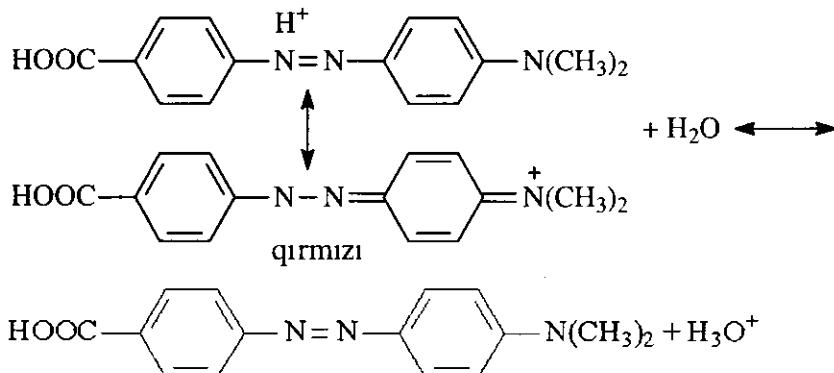
2.  $\lambda_T$  və  $\lambda_s$  dalğa uzunluqlarında HMR və MR<sup>-</sup> üçün dərəcəli qrafikin qurulması;

3. Məhlulda olan HMR və MR<sup>-</sup> miqdarlarının pH-dan asılı olaraq təyin edilməsi.

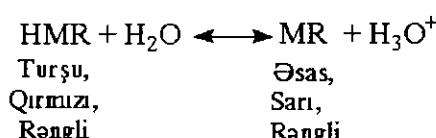
Müxtəlif pH-da eyni indikator qatılığını istifadə edərək,  $\lambda_T$  və  $\lambda_s$

dalğa uzunluqlarında ölçülen optiki sıxlığın qiyməti ilə aşağıda verilən tənliklərlə  $[HMR]$  və  $[MR^-]$  tarazlıq qatılıqlar hesablanır.

$$A_T = K_{T,HMR} [HMR] + K_{T,MR^-} [MR^-] \quad (3.14)$$



və ya



$$A_B = K_{B,HMR} [HMR] + K_{B,MR^-} [MR^-] \quad (3.15)$$

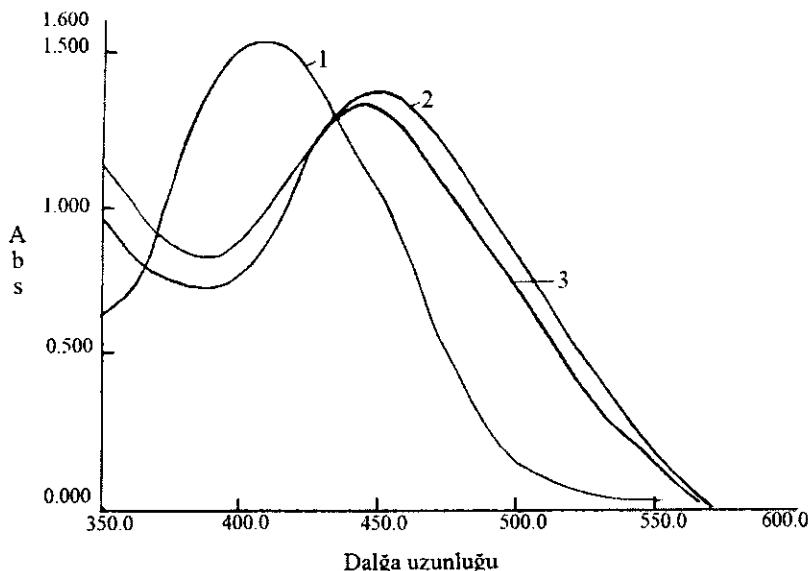
Bərabərliklərdəki k qiymətləri, qurulan dərəcəli qrafikin düz xəttinin bucaq əmsalıdır. Tapılan qatılığın qiyməti ilə hesablanan  $[MR^-]/[HMR]$  nisbəti (3.13) bərabərliyindən pKa hesablanır.

**Cihaz və reaktivlər.** Spektrofotometr; pH metr; İşçi məhlullar; Metil qırmızı 0,1 g təmiz metil qırmızı reaktiv 30 ml 95% ilk etil spirtində həll edilərək 50 ml ölçü kolbasında cizgiyə kimi durulaşdırılır (**A məhlulu**). Təcrübədə lazımlı olan indikator məhlulu A məhlulundan 2,5 ml alıb 50 ml -lik ölçü kolbasında 95 % -li etil spirtindən 25 ml əlavə edib su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır (**B məhlulu**); Natrium-asetat məhlulu 0,04 M və 0,01 M; asetat turşusu məhlulu 0,02 M; xlorid turşusu məhlulu 0,1 M və 0,01 M.

**Analizin gedisi.** 5 ml indikator məhlulu ilə 5 ml 0,1 M HCl turşusu məhlulu qarışdırılaraq 50 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə kimi durulaşdırılır (**C məhlulu**). Bu məhlulun pH 1-2-yə yaxındır. Yəni indikator tamamilə HMR formasındadır. Bu məhlulun adsorbsiya spektri

350-600 nm arasında ölçülür. Kor təcrübə olaraq su istifadə edilir. Optiki sıxlıqla dalğa uzunluğu arasındaki qrafikdə maksimum  $\lambda_T$  tapılır.

**D məhlulu.** 5 ml indikator məhlulu 10 ml 0.04 M natrium asetat məhlulları qarışdırılırlaraq 50 ml ölçü kolbasında cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Bu məhlulun pH-ı 8-ə yaxındır. Daha doğrusu indikator tamamilə  $MR^-$  formasındadır.



**Şəkil 3.5. Reaktivin optiki sıxlığının dalğa uzunluğundan asılılığı  
(A.Q.Huseyinli and R.A.Aliyeva. J.Anal.Sci.2001).**

**E məhlulu.**  $1 \cdot 10^{-3}$  M 2,2<sup>1</sup>,3,4-tetrahidroksi-3<sup>1</sup>-sulfo-5<sup>1</sup>-karboksiazobenzol reaktivinin sulu məhlulundan 1,0 ml götürüb üzərinə 0.01 M natrium asetat məhlulları qarışdırılırlaraq 50 ml ölçü kolasında cizgiyə kimi durulaşdırılır. Belə məhlulun pH-ı 9-a yaxın olur. Bu məhlulun optiki sıxlıqları da 350-600 nm arasında ölçülür. Optiki sıxlıqla dalğa uzunluğu arasında spektr qurulur.

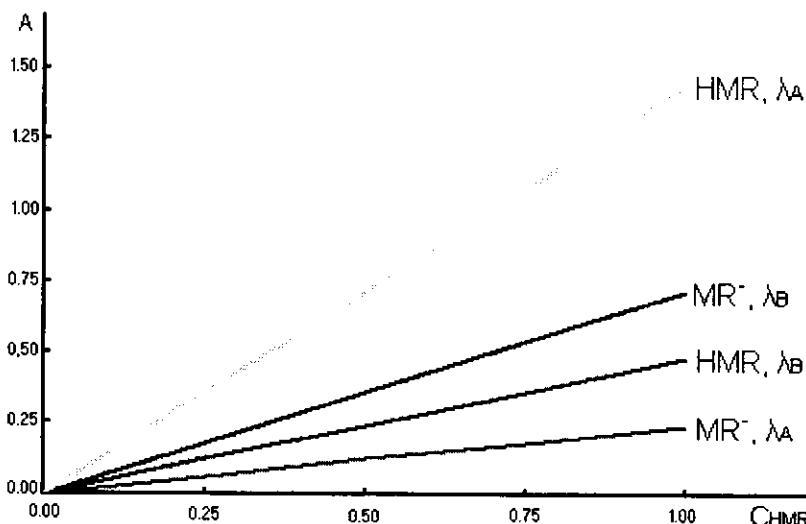
Qrafikdə maksimum dalğa uzunluğu  $\lambda$  tapılır. İki əyrinin kəsişdiyi nöqtə izobestik nöqtə olaraq bilinir. Təcrübədə əldə edilən tipik qrafik şəkil 3.5-də göstərilmişdir.

Üç ədəd 50 ml-lik ölçü kolbalarına sırası ilə 40.0; 25.0; 10.0 ml C məhlulu tökərək 0.01 M HCl turşusu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Bənzər şəkildə üç ədəd 50 ml-lik ölçü kolbalarına 40.0; 25.0; 10.0 ml D məhlulu qoyularaq 0.01 M natrium-asetatla cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Bu iki məhlul seriyalarının optiki sıxlıqları  $\lambda_T$  və  $\lambda_\Theta$  dalğa uzunluqlarında ölçülərək, şəkil 3.6 -da göstərildiyi kimi optiki sıxlıqla

reaktivin qatılığı arasındaki qrafik qurulur. Daha sonra 4 ədəd 50 ml-lik ölçü kolbalarında aşağıdakı məhlullar hazırlanır.

Məhlullar	1	2	3	4
Standart indikator məhlulu MR, ml	5.0	5.0	5.0	50
0.04 M asetat turşusu məhlulu, ml	12.5	12.5	12.5	12.5
0.02 M asetat turşusu məhlulu, ml	25.0	12.5	5.0	2.5
Su, ml	12.5	20.0	27.5	30.0
pH	4.84	5.15	5.53	5.81



**Şəkil 3.6.** Reaktivin absorbsiyası ilə qatılığı arasındaki asılılığı.

Hər bir məhlulun optiki sıxlığı  $\lambda_T$  və  $\lambda_A$  dalğa uzunluqlarında ölçülür. Məhlullardakı İndikator qatılığı daha öncə istifadə edilən məhlulların qatılığı ilə eyni olduğundan dərəcəli qrafikin bucaq əmsalından istifadə edərək,  $H4R^{2-}$  və  $HR^{5-}$  qatılıqları müxtəlif pH-lardakı məhlullarda hesablanır.  $[HR^{5-}]/[H4R^{2-}]$  nisbəti və pH (3.13)-cü tənlikdə yerinə qoyularaq  $pK_a$  hesablanır. pH-in dörd fərqli qiymətinində məhlullar üçün alınan  $pK_a$ -nın orta qiyməti hesablanır.

## BÖLME IV

### MOLEKÜLYAR LÜMINİSSENT SPEKTROMETRİYA

Molekulyar lüminissent flüoressensiya, fosforossensiya və xemilüminissensiya kimi optik metodlar bir-biriylə əlaqəli olaraq üç metoda bölünür. Bu metodların hər birində, təyin edilə bilən maddə molekülləri, emissiya spektrləri şəklində vəsfi və miqdarı bir informasiyaları vermək üçün, maddə üzərinə düşən şüa həyacanlanaraq E vəziyyətinə keçir. Çox az zamanda kecid enerjisini malik olan enerjini absorbsiya edərək absorbsiya enerjisini şüa şəklində ayırır. Bu metodların hamısına birlikdə molekulyar lüminissensiya spektrometriyası deyilir.

Flüorossensiya və fosforossensiya, həyacanlanmada fotonların absorbsiyası ilə olmasına görə bir-birinə bənzərdirlər. Buna görə də flüoressensiya və fosforossensiya spektroskopiya metodları nümunənin elektromaqnit şüası ilə həyacanlanmış enerji səviyyəsinə gətirildikdən sonra əsas enerji səviyyəsinə dönərkən, yayılan şüanın ölçülməsinə əsaslanır.

Bu iki metodların ümumi şəkildə fotoluminissensiya metodu kimi adlandırılmasının səbəbi də budur. Flüoresensiya və fosforossensiya arasındaki əsas fərq flüoressensiya hadisəsinin gerçekləşməsi üçün elektron enerji səviyyələri arasındaki kecid sırasında elektron spininin dəyişməməsidir. Bu xassə flüoressensiya metodunu fosforossensiya metodundan ayırır. Bunun nəticəsi olaraq, flüoressensiya daha qısa-ömürlü ( $<10^5$  san) bir lüminissensiyadır. Buna qarşı fosforossensiya emissiyaları ilə əlaqəli elektron spinindəki bir dəyişmə, şüalanmanın qurtarmasından sonra asanlıqla təyin edilə bilən zamana qədər (2-3 san və uzun) şüalanmanın davam etməsinə gətirib çıxara bilər.

Flüoressensiya və fosforossensiya şüalanması, əsasən fotoluminissensiya emissiyası, onu həyacanlaşdırmaq üçün istifadə edilən şüalanmaya görə daha uzun dalga uzunluğundadır.

Lüminissensiyanın üçüncü metodу olan xemilüminissensiya metodu kimyəvi reaksiya nəticəsində əmələ gələn həyacanlanmış bir hissəciyin emissiya spektrlərinə əsaslanır. Bəzi hallarda, həyacanlanmış təyin edilə bilən maddə və uyğun bir reaktiv (ozon və ya  $H_2O_2$  kimi qüvvətli oksidləşdirici) arasındaki reaksiyanın məhsuludur.

Fotoluminissensiya və ya xemilüminissensiya intensivliyinin ölçülməsində, çox az miqdarlardakı önemli olan bəzi qeyri-üzvü və ya üzvü maddələrin miqdarını təyin etmək olar. Son zamanlar flüorimetrik

metodların sayı, fosforossensiya və xemilüminissensiya metodlarının tətbiq edilmələri sayından daha çoxdur.

Ümumiyyətlə, lüminissensiya metodları, miqdarı analizdə absorbсиya metodlarından daha az tətbiq edilir. Çünkü UB və görünən şüanı absorbсиya edə bilən maddələr, spektrin bu sahəsində şüanın absorbсиyası nəticəsində əmələ gələn fotoluminissensiya xassələri olanlardan daha çoxdur.

Flüoressensiya sadə olduğu qədər mürəkkəb qaz, maye və bərk kimyəvi sistemdə əmələ gəlir. Flüoressensiyanın ən sadə növü qaz halına gətirilmiş atomlardan alınan atom flüoressensiyasıdır. Məsələn, buxar (qaz) halındakı sodium atomlarının 39 elektronları, 5896 və 5890 Å (589,6 və 589 nm) dalğa uzunluqlarındaki şüaların absorbсиyası ilə 3p enerji səviyyəsinə həyəcanlandırıla bilir.  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  san sonra, elektronlar əsas hala dönür və hər istiqamətə doğru eyni iki dalğa uzunlığında şüanın yayılması əmələ gəlir.

Absorbсиya olunan şüanın tezliyinin yayılan şüanın tezliyinə bərabər olan flüoressensiya və ya fosforossensiya pikləri həyəcanlandırmağı əmələ gətirən şüalanmadan daha uzun dalğa uzunluqlarında gözlənə bilər. Bu uzun dalğa uzunluqlarına və ya kiçik enerjilərdə sürüşmə Stoks sürüşməsi olaraq ifadə edilir.

Fotoluminissensiya metodları arasındaki fərqi anlaya bilmək üçün elektron spinini və singlet ilə tripletin həyəcanlanmış enerji səviyyələrinin anlaşılan şəkildə bilinməsi lazımdır.

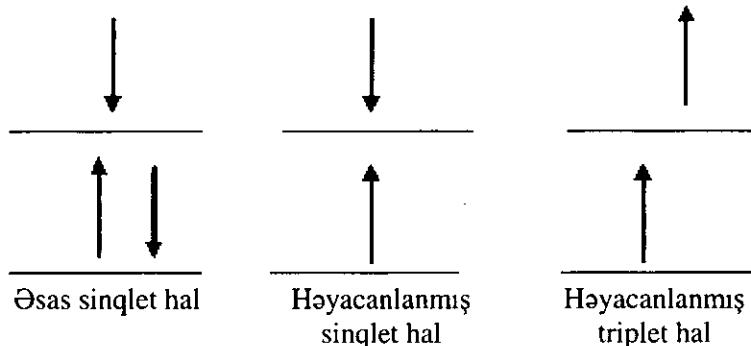
Pauli prinsipinə görə bir atomdakı iki elektron üçün dörd kvant ədədinin hamısının eyni istiqamətdə olması imkansızdır. Buna görə də bir orbitalda iki elektronadan çox elektron olmamasını və bu spinlərin birinin eks olmaq şərtilə yerləşməsi məlumdur. Bu şərtlər altında spinlər cütləşmişlər.

Spinin cütləşməsi nəticəsində, molekulların çoxu maqnit sahəsi göstərmirlər. Bu cür maddələr diamaqnit olaraq adlandırılır. Yəni bu maddələr maqnit sahə tərəfindən cəzb edilmirlər. Buna qarşılıq, cütləşməmiş elektronları olan sərbəst radikalların maqnit momenti vardır. Bunun nəticəsində bir maqnit sahə tərəfindən cəzb edililə bilirlər. Buna görə sərbəst radikal paramaqnit olaraq adlanırlar.

Bütün elektron spinlərinin cütləşmiş olduğu molekulyar elektron hal, bir singlet hal olaraq adlandırılır. Molekul bir maqnit sahəyə məruz qaldığında elektron enerji səviyyələrində heç bir yayılma olmaz. Digər tərəfdən, bir sərbəst radikal üçün əsas hal, bir dublet halıdır. Çünkü tək elektronun bir maqnit sahədə, sistemə çox az fərqli enerjilərlə təsir edən iki istiqamətdə olduğu qəbul edilə bilər.

Molekulun cütləşmiş elektronlarından biri daha yüksək bir enerji

səviyyəsinə həyəcanlanırsa bir singlet və ya bir triplet səviyyənin əmələ gəlmə ehtimalı vardır. Həyəcanlanmış singlet səviyyəsində daha yüksək enerji səviyyəsinə keçən elektronun spini əsas enerji səviyyəsində qalan iki elektronun spini ilə tərs istiqamətdə ikən, həyəcanlanmış triplet səviyyədə iki elektronun spinləri paralel olur. İzah edilən belə hallar oxların spin istiqamətini göstərməklə aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



Həyəcanlanmış bir triplet səviyyəsindəki moleküllerin xassələri, həyəcanlanmış singlet səviyyəsindəki molekuldan fərqlənir. Məsələn, bir molekul triplet halda paramaqnit ikən, singlet halda diamaqnitdir. Bununla bərabər, elektronun halındaki hər hansı dəyişməni tutan, singlet/triplet keçidi ona qarşı gələn singlet/singlet keçidinə görə əhəmiyyətli dərəcədə daha azdır. Bunun nəticəsində bir həyəcanlanmış triplet halının ortalama ömrü  $10^{-4}$  s arasında dəyişir.

Həyəcanlanmış singlet halın isə orta yaşama müddəti  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s qədərdir. Ayrıca əsas enerji səviyyəsindəki bir molekulu triplet enerji səviyyəsinə həyəcanlandırma ehtimalı çox azdır. Buna misal olaraq, absorbсиya piklərinin intensivliyi, singlet-singlet absorbсиya piklərinin intensivliyindən çox kiçikdir.

#### 4.1. Fotoluminissensiya molekulları üçün enerji səviyyələri

Fotoluminissensiya xassələrə malik molekulun enerji səviyyələri diaqramı şəkil 4.1-də verilmişdir. Ən altdakı tünd rəngli qalın xətlə çəkilən cizgi, normal olaraq singlet haldakı molekulun əsas halda olan enerjisini göstərməklə  $S_0$  ilə işarə edilir. Otaq temperaturunda, bu hal bir məhluldakı moleküllerin hamısının enerjisini ifadə edir. Ən üstdəki tünd rəngli qalın xətlə çəkilən cizgiler, üç həyəcanlanmış elektron halının əsas rəqsini halları üçün enerji səviyyələrini göstərməkdədir.

Soldakı iki cizgi, birinci  $S_1$  ikinci isə  $S_2$  elektron singlet hallarını

göstərir. Sağdakı tək cizgi  $T_1$  birinci elektron triplet halının enerjisini göstərir. Normal olaraq, birinci həyəcanlanmış triplet halın enerjisi ona qarşı gələn singlet halın enerjisindən daha azdır. Şəkildə daha nazik xatırla göstərilən enerji səviyyələri isə dörd elektron halın hər biri ilə əlaqəlidir.

Şəkil 4.1-dən göründüyü kimi molekulun həyəcanlanması, birincisi təqribən  $\lambda_1$  dalğa uzunluğunda  $S_0 \rightarrow S_1$  və ikincisi daha qısa dalğa uzunluğunda  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) ətrafında mərkəzləşmiş iki şüa pikinin absorbsiyası ilə əmələ gələ bilər.

Bir fotonun absorbsiya olma sürəti çox böyükdür. Bu absorbsiya  $10^{14} - 10^{15}$  s aralığında çox qısa bir vaxtda tamamlanır. Digər tərəfdən, flüoressensiya emissiyası əhəmiyyətli dərəcədə daha yavaş sürətlə əmələ gəlir. Həyəcanlanmış səviyyələrin ömrü, absorbsiya pikinin molar absorbsiyası ilə tərs mütənasibdir. Bununla əlaqədar olaraq,  $10^3 - 10^5$  arasındakı molar absorbsiyası üçün həyəcanlanmış səviyyələrin ömrü  $10^{-7} - 10^{-9}$  s -dir.

Keçid ehtimalının daha kiçik olduğu zəif absorbsiya edən sistemlər üçün  $10^{-6} - 10^{-5}$  s qədər uzun ola bilər. Triplet dən singlet keçidin orta sürəti, buna qarşı gələn singlet-singlet keçidindən də az olması səbəbindən, fosforossensiya emissiyası  $10^{-4} - 10$  s və ya daha çox bir zamana ehtiyacı olmaqdadır. Həyəcanlanmış enerji səviyyəsinə çıxarılan bir molekulların əsas səviyyəsinə dönəməsi müxtəlif mexanizmlərlə gerçekleşə bilir.

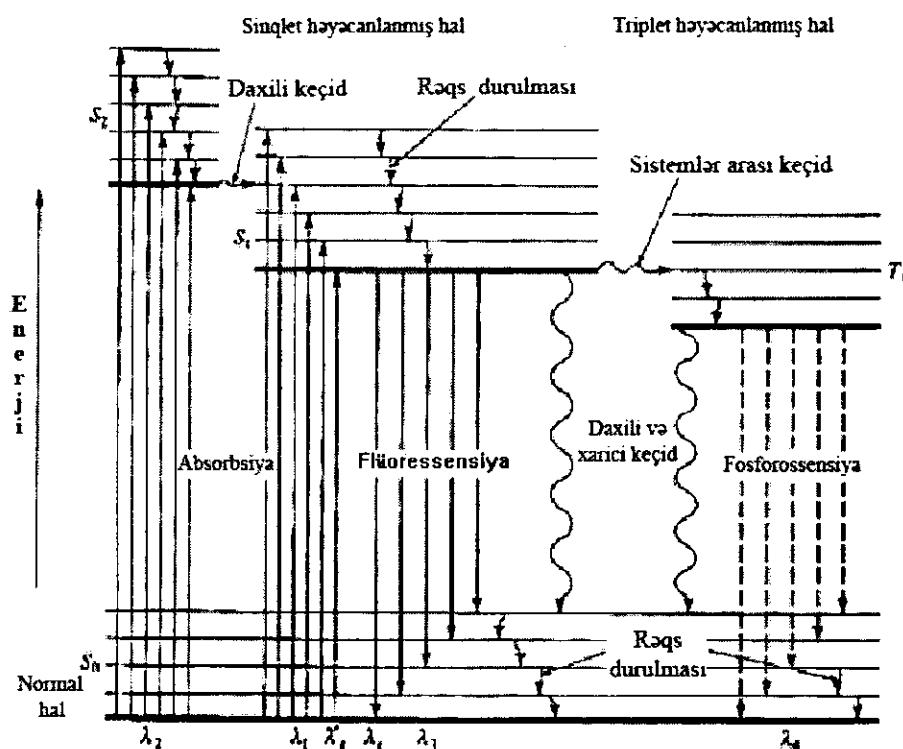
Şəkil 4.1-dən göründüyü kimi bu yollardan ikisi flüoressensiya və fosforossensiya şüalanmalarıdır. Dalgalı oxlarla göstərilən digər sönmə halları şüalanma olmayan hadisələrdir. Əsas hala keçiddə ən yaxşı yol, həyəcanlanmış halın ömrünü ən aza salan yoldur. Şüalanma olmayan keçidlərə görə flüoressens ilə sönmə sürətli emissiya yarada bilər. Digər tərəfdən şüalanma olmayan yol daha böyük sürət sabitində malikdirsə, o zaman flüoressensiya ya yoxdur, ya da çox aşağı intensivlikdədir.

Elektron həyəcanlanma sırasında hər hansı bir molekul bir çox rəqs etmə səviyyəsindən hər hansı birinə həyəcanlandırıla bilər. Rəqs etmə enerji səviyyələri tərəfindən həyəcanlanmış molekulların orta ömrü  $10^{-12}$  s və ya daha az olur. Bu qısa zaman elektron olaraq həyəcanlanmış bir halın orta ömründən daha qısa olduğundan durulma (reloksasiya) prosesi çox təsirlidir.

Rəqs halların təsiri nəticəsində verilən bir elektron kecid üçün flüoressensiya pikinin absorbsiya pikindən daha az tezliklərə və ya daha uzun dalğa uzunluqlarına sürüşməsidir (Stoks sürüşməsi). Sadəcə əsas halın ən aşağı rəqs səviyyəsi və buna qarşı gələn həyəcanlanmış halın səviyyəsi arasındakı keçidləri əhatə edən rezonans piki üçün örtüşmə

olur. Bu rezonans piki  $\lambda_r$  əmələ gətirən absorpsiya edilmiş şüanın dalğa uzunluğu  $\lambda_r$ , olaraq göstərilmişdir.

Bir molekulun, şüa vermədən daha aşağı enerji səviyyəsinə keçməsi molekul daxili hadisələri ifadə edir. Buna daxili dönəmə deyilir. Bu hadisə əsasən molekulanın elektron enerji səviyyələrinin bir-birlərinə çox yaxın olduğu hallarda daha təsirli olur. Bu hal şəkil 4.1-də həyəcanlanmış iki sinqlet hal üçün göstərilmişdir.



**Şəkil 4.1.** Fotoluminissensiya molekullar üçün enerji səviyyələri (*Schilman S.G. Molecular Luminescence Spectroscopy. New York, 1997 CA*).

Göstərilən örtmələrdə, həyəcanlanmış hər iki halın potensial enerjiləri eynidir. Örtüşən rəqs etmə səviyyələri arasındaki daxili dönəmə ehtimalı daha yüksək həyəcanlanmış haldan flüoresensiya ilə enerji itikisindən çoxdur.

Bu səbəblə şəkildə  $\lambda_2$  ilə göstərilən şüa piki ilə həyəcanlanmanın,  $S_2$  və  $S_0$  arasında bir keçiddən əmələ gələn bir pikin əmələ gəlməsini önleyərək  $\lambda_3$  dalğa uzunlığında mərkəzlənə bilən bir flüoresensiya pikinin əmələ gəlməsi görünür.

Daxili dönəmənin gerçekleşməsinə səbəb ola bilən başqa bir hadisə

ön ayrılma adı ilə bilinən və həyəcanlanmış elektron enerji səviyyəsindəki elektronun daha az elektron enerji səviyyəsinin bir üst rəqsi səviyyəsinə keçərək rabbitənin qırılmasına səbəb olmasıdır.

Absorbsiya olunan şüalanmanın molekulda olan bir xromofora aid bir elektronu, xromofordakı bir rabbitənin qırılmasına səbəb ola biləcək qədər yüksək enerjili rəqs etmə səviyyəsinin həyəcanlanmasına isə ayrılma deyilir.

Həyəcanlanmış bir elektron halın sönməsi, həyəcanlanmış molekul, həllədici və həll olanlar arasında təsirdə olduqda yüksək enerjisini bu hissəciklərə verməsi xarici dönmə adlanır. Ən az həyəcanlanmış sinqlet və triplet haldan əsas hala şüalanma olmadan olan keçid (şəkil 4.1), daxili dönmədə olduğu qədər xarici dönmə ilə də əlaqəli ola bilər.

Sistemlərarası keçid, həyəcanlanan bir elektronun spininin ters döndüyü bir hadisədir. Bu da molekulun multiplitini dəyişə bilər. Daxili dönmədə olduğu kimi, əgər iki halın rəqsi səviyyələri örütüşürsə, bu keçidin olma ehtimalı artır.

Şəkil 4.1-də göstərilən sinqlet / triplet keçidi buna misaldır. Sistemlər arası keçid I və ya Br kimi ağır atomlardan ibarət olan molekullarda çoxdur. Belə atomların varlığında, spin / orbital təsirləri artır. Mühitdə molekulyar oksigen kimi paramaqnit hissəciklərin olması da sistemlərarası keçid ehtimalını artırıv və flüoressensiyani azalda bilən bir başqa təsirediridir.

Flüoressensiya və ya fosforossensiya üçün kvant çıxımı və ya kvant çıxımı nisbəti sadəcə lüminissensiya əmələ gətirən molekulların sayının cəmi həyəcanlanmış molekul sayına nisbətidir.

Şəkil 4.1-də sönmə ilə əlaqəli bir birləşmə üçün flüoressensiya kvant çıxımının ( $\phi$ ), ən aşağı həyəcanlanmış sinqlet halın sönmə zamanı nisbi sürət sabitləri olan  $k_x$  ilə təyin edilməsini göstərir.

Bütün bunlar, flüoressensiya  $k_f$ , sistemlər- arası keçid  $k_s$ , xarici dönmə  $k_{xd}$ , daxili dönmə  $k_{dd}$ , ön ayrılma  $k_{ba}$  və ayrılma  $k_a$  ilə ifadə edildiyindən flüorossensiya kvant çıxımını aşağıdakı bərabərlikdəki kimi yaza bilərik:

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{xd} + k_{dd} + k_{ba} + k_a} \quad (4.1)$$

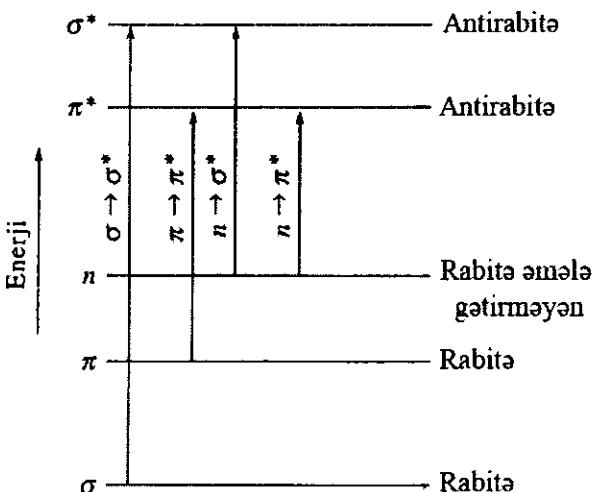
$k$ -yuxarıda verilənlər üçün sürət sabitiidir. (4.1) bərabərliyi, flüoressensiya şiddətinə təsir edən faktorlarının çoxunun vəsfini qiymətləndirilməsinə imkan verir. Flüoressensiya sürət sabiti,  $k_f$ -i artırıv və digər  $k$  terminlərini azaldan dəyişənlər flüoressensiyani artırır.  $K_f$ -in ön ayrılma və ayrılma sürət sabitinin ( $k_a$ ) böyüklüyü, əsas olaraq kimyəvi quruluşdan

asılıdır. Digər sabitlər isə ətraf mühitin təsirindən və kimyəvi quruluşdan daha az asılı olur.

## 4.2. Flüoressensiyada keçidlər

250 nm dalğa uzunluğundan daha kiçik dalğa uzunluqları ultra-bənövşəyi şüaların absorbsiyası nəticəsində flüoressensiya şüalanmanın olması olduqca aşağıdır. Çünkü bu cür şüalanmalar, ön ayırma və ayırma ilə həyəcanlanmış halin sönməsinə gətirib çıxarmasına qədər böyük enerjiyə malikdir. Məsələn, 200 nm-lik bir şüa  $140 \text{ kkal} \cdot \text{mol}^{-1}$  olan enerjiyə yaxındır.

Bir çox üzvü molekullar bu böyüklükdəki enerjilər ilə qoparıla bilən rabiṭələrdən ibarətdir. Nəticədə,  $\sigma^* \rightarrow \sigma$  keçidində olan flüoressensiya nadir hallarda ola bilər. Bunun əvəzinə flüoressensiya şüalanmalar daha az enerjili  $\pi^* \rightarrow \pi$  və  $\pi^* \rightarrow n$  keçidləri əmələ gələ bilər (Şəkil 4.2).



Şəkil 4.2. Elektron molekulyar enerji səviyyələri.

Keçid hissəciyinin kvant çıxımına təsiri ilə əlaqədər olaraq bir açıqlama vermək lazımlı gəldiyində ən az enerjili keçidin  $\pi$ ,  $\pi^*$  hissəciyi olduğu birləşmələrdə kvant çıxımının maksimum olması gözlənilir. Bunun səbəbi  $\pi$ ,  $\pi^*$  keçidinin molar absorbsiya əmsalının çox böyük olması, sistemlərarası keçid sürət sabitinin kiçik olmasına gətirib çıxara bilər.

Sinqlet və triplet səviyyələri arasındaki enerji fərqi böyük

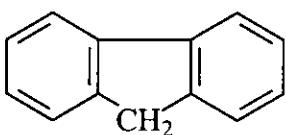
olduğundan  $\pi^*$  həyəcanlanmış səviyyədəki elektronlardan birinin spinini dəyişdirmək çox böyük enerji tələb edir. Buna görə də sistemlərarası keçid ehtimalı azalır.

Flüoressensiya edən birləşmələrin çoxu üçün, bunlardan hansının daha az enerjili olduğundan asılı olaraq, ya  $n \rightarrow \pi^*$ , ya da  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidləri ilə şüalanma olur.

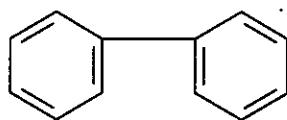
Flüoressensiyanın ən az enerjili keçidi  $\pi \rightarrow \pi^*$  hissəciyi olan birləşmələrdə, ən az enerjili keçidi  $n \rightarrow \pi^*$  hissəciyi olan birləşmələrdən çox olduğu müəyyən edilmişdir.

Yəni  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidi üçün kvant çıxımı çox böyündür. Bir birləşmənin flüoressensiya çıxımına təsir edən digəri isə molekulların və ya çətin hərəkət edə bilən hissəcikdən olmasıdır.

Ən intensiv və faydalı flüoressensiya az enerjili  $\pi \rightarrow \pi^*$  keçidləri olan aromatik funksional qrupları olan birləşmələrdə olur. Alifatik və alitsiklik karbonil qruplar olan birləşmələr flüoressensiya göstərirler. Məsələn, floren və bifenil üçün kvant çıxımları, bənzər ölçmə şərtlərində sırası ilə 1.0 və 0.2-dir. Bu fərq, florendəki metilen qrupunun molekulun hərəkətinin qarşısını almaqla bərabər, kvant çıxımını artırmaqdadır. Lakin bifenil birləşməsində belə bir hal yoxdur.



floren



bifenil

Bir çox birləşmələrdə flüoressensiyanın kvant çıxımı temperatur artdıqca azalır. Çünkü yüksək temperaturda toqquşma tezliyinin artması xarici dönmə ilə sönmə ehtimalını artırıbılır. İstifadə edilə bilən həllədicinin də flüoressensiya kvant çıxımına təsiri vardır. Molekulunda ağır atom olan həllədicilərin istifadə edilməsi halında triplet əmələ gəlmə ehtimalı artmasına görə kvant çıxımı azalır.

**Flüoressensiyaya pH-in təsiri.** Turşu və ya əsas substituentləri olan bir aromatik birləşmənin flüoressensiyası əsasən pH-dan asılıdır. Birləşmənin ionlaşmış və ionlaşmamış halları üçün dalğa uzunluğu və intensivlikləri bir-birindən fərqlidir. Məsələn, fenol ( $C_6H_5OH$ ) üçün flüoressensiya dalğa uzunluğu aralığı 285-365 nm, nisbi flüoressensiya intensivliyi 18 olduğu halda, fenol ionu -  $C_6H_5O^-$  üçün bu qiymətlər 310-400 nm və 10-dur.

Flüoressensiya emissiyasının gücü F, sistem tərəfindən absorbsiya

edilə bilən, həyəcanlandırıcı işıq selinin intensivliyi ilə mütənasibdir:

$$F = k' - (I_0 - I) \quad (4.2)$$

$I_0$  - məhlul üzərinə gələn işıq selinin intensivliyi,  $I$  -  $\ell$  uzunluğundakı küvetdən keçdiqdən sonrakı işıq selinin intensivliyidir.  $K'$  sabiti flüoressensiyanın kvant çıxmından asılıdır. Ber qanununa görə aşağıdakı bərabərliyi yazaq:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (4.3)$$

(4.3) bərabərliyini (4.2)-də yerinə yazsaq aşağıdakı bərabərliyi ala bilərik:

$$F = k' I_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (4.4)$$

(4.4) bərabərlikdəki  $2.303 \epsilon b c = A < 0,05$  olmaq şərtiyə qəbul etsək

$$F = 2,303 K' \epsilon b c I_0 \quad (4.5)$$

bərabərliyini əldə edə bilərik. Çox duru məhlullar üçün (4.5) bərabərliyi

$$F = I_0 (2,303 K' \epsilon b c) k \cdot \phi \quad (4.6)$$

şəklində yazılı bilər. Bu bərabərlikdə:  $F$ -flüoressensiya şiddəti,  $\epsilon$ -molar absorsbiya əmsalı,  $\ell$ -küvetin qalınlığı,  $C$ -qatılıq,  $I_0$ -nümunəyə göndərilən şuanın intensivliyi,  $F$ -kvant çıxımı,  $k$ -ölçülən fotonun sayı.

Flüorossensiya şiddəti  $F$ -in qatılığa qarşı olan qrafiki,  $0,01 \text{ M}$ -dan aşağı qatılıqda olan məhlullar üçün düz xəttidir. Metodun yüksək həssaslığı çox duru məhlullarda analiz aparmağa imkan verir.

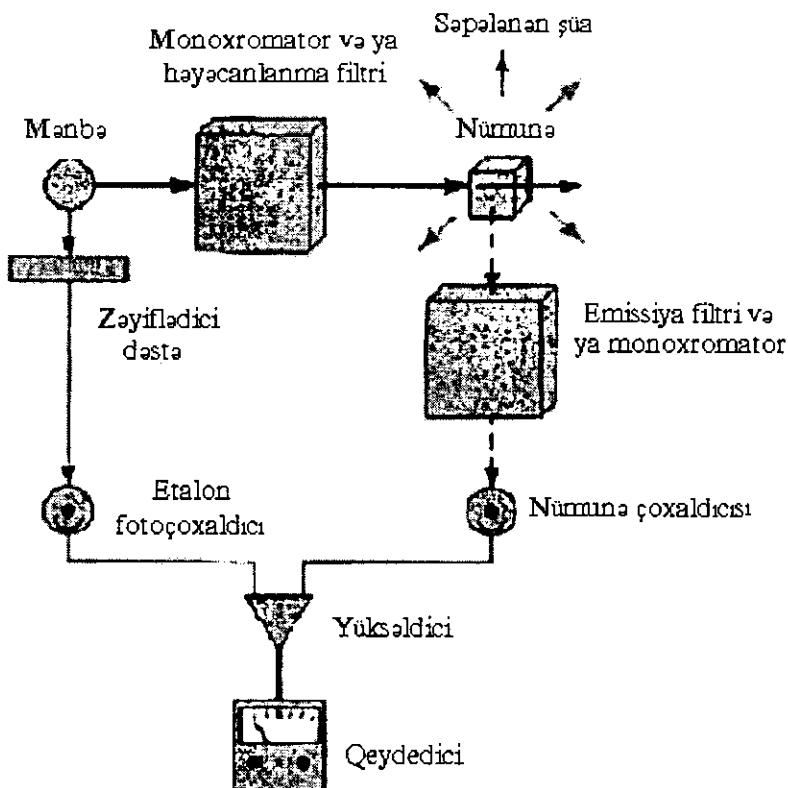
### 4.3. Flüoressensiya spektrofotometrləri

Fotoluminissensiya ölçülməsi üçün istifadə edilən cihazların müxtəlif sxemi UB və görünən sahə flüorimetri və ya

spektroflüorimetrlərdə olanlara bənzərdir. Bu cihazların əsas sxemi şəkil 4.3-də göstərilmişdir.

Bütün flüoressensiya cihazlarında güc mənbələrindəki dalğalanmaları tarazlaşdırmaq üçün cüt şüalı optik sistemdən istifadə edilir.

Nümunədən gələn işq önce həyəcanlanan şüaları keçirən, lakin flüoressensiya emissiyasının dalğa uzunluğundakı şüaları xaricdə tutan həyəcanlanma filtrindən və ya monoxromatordan keçər.



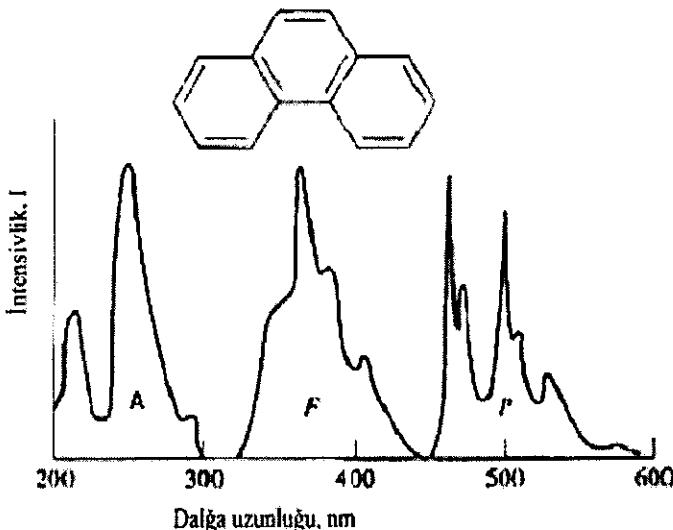
**Şəkil 4.3.** Flüorimetr və ya spektroflüorimetrin sxemi (*Sculman S.G. Molecular Absorption and Luminescence Spectroscopy, New York, Wiley, 1998*).

İşq mənbəyi ilə  $90^0$  bucaq altında yerləşən fotoçoxaldıcılarda ölçülür. Müqayisə şüalanma şiddətinin flüoressensiya şüalanması şiddətinə bərabər olması üçün zəiflədicidən keçidkən sonra fotoçoxaldıcı detektora gəlir.

Filtrli flüorimetrlerdə işq mənbəyi olaraq aşağı təzyiqli civə buxar lampaları istifadə edilir. Bu lampanın 254, 366, 405, 436, 546, 577, 691 və 773 nm dalğa uzunluqlarında şiddətli xətləri vardır. Spektro-

flüorimetrlərdə isə davamlı işiq mənbələrinə lazım olduğundan yüksək təzyiqli ksenon ark lampaları məsləhət görülür. Bu lampanın 800-1300 nm arasında davamlı olaraq şüalanması vardır.

Son illərdə işiq mənbəyi olaraq boyar maddə lazerləri istifadə edilməkdədir. 360-650 nm arasında istənilən dalğa uzunluqlarında monoxromatik şüalanmanın əldə edildiyi bu xassəli lazerlərin istifadə edilməsi ilə həyəcanlanma monoxromatoruna lazım olmaz.



**Şəkil 4.4.** Fenantrilen üçün spektrlər: A-absorbsiya, F-flüoressens, P-fosforossens .

Flüorimetrlərdə istifadə edilən filtrlər absorbsiya filtrləridirlər. Spektroflüorimetrlərdə isə dalğa uzunluğu ayırıcı olaraq optik torlardan istifadə edilir. Metodda alınan flüoressensiya siqnalının az şiddətdə olması ilə əlaqədar, detektor olaraq fotoçoxaldıcı balonların istifadə edilməsi lazım gəlir.

Son illərdə hazırlanan spektroflüorimetrlərdən diod seriyası detektorlardan da istifadə edilməkdədir. Yuxarıdakı şəkil 4.4-də fenantrilen üçün absorbsiya və fotoluminessensiya spektrləri verilmişdir.

Şəkildəki həyəcanlanan dalğa uzunluğu dəyişdirilirkən (A), sabit bir dalğa uzunlığında lüminissensiya şiddətinin ölçülməsi ilə əldə edilir. Flüoressensiya (F) və fosforossensiya (P) spektrləri, dalğa uzunluğunun bir funksiyası olaraq emissiya şiddəti qeyd edilərkən, sabit bir dalğa uzunlığundakı həyəcanlanmanı əhatə edir.

**Təcrübə 1. Flüorimetrik metodla floreseinin təyini.** Bu təcrübədə bir filtrli flüorimetr cihazından istifadə edərək floreseinin miqdarının

təyininin gerçəkləşdirilə bilməsidir.

Floresein, təqribən 0,85 kvant çıxımına malik olduğundan çox aşağı qatılıqlarda belə şiddətli flüoressensiya şüalanması edən bir birləşmədir. Flüoressensiya şiddətinin pH-in dəyişməsi səbəbiylə uyğun bir bufer məhlulu istifadə edərək mühitin sabit pH-a gətirilməsi lazımdır.

**Cihaz və reaktivlər.** Flüorimetrik cihazı.

0,05 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  məhlulu: 13,4  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bir L-lit suda həll edildikdən sonra cizgiyə kimi distillə su ilə durulaşdırılır.

Standart floresein dinatrium duzunun məhlulları:

1. 1  $\mu\text{g ml}^{-1}$  dinatrium floresein 0,05 M dinatrium hidrofosfat məhlulunda hazırlanır (A məhlulu);

2. 10  $\mu\text{g ml}^{-1}$  dinatrium floresein A məhlulu 100 dəfə durulaşdırılaraq hazırlanır (B məhlulu);

3. 0,1  $\mu\text{g ml}^{-1}$  dinatrium floresein B məhlulu 100 dəfə durulaşdırılaraq hazırlanır (C məhlulu).

Bütün məhlullar işığa qarşı həssas olduğundan qaranlıqda saxlanılmalıdır. C məhlulu hər gün hazırlanmalıdır.

**Analizin gedisi.** Floresein məhlulları 25 ml-lik ölçü kolbalarında aşağıdakı cədvəldə göstərildiyi kimi hazırlanır:

Cədvəldə verilən şəkildə hazırlanan 9 ədəd standart məhlulların flüoressensiya şiddətləri ölçülərək flüoressensiya şiddəti ilə qatılıq arasında qrafik qurulur.

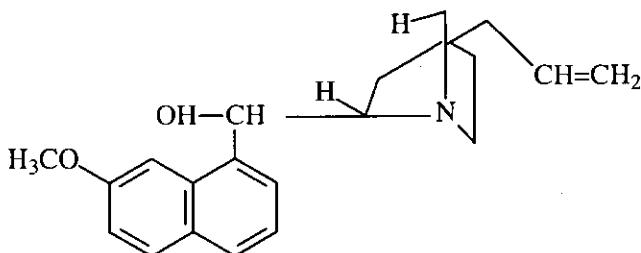
Qatılığı məlum olmayan məhlulların flüoressensiya şiddəti ölçülərək qurulan dərəcəli əyridən qatılıq hesablanır.

Qatılıq $\mu\text{g ml}^{-1}$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
Floresein, 0,1 $\mu\text{g ml}^{-1}$	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
0,05 M $\text{NaHPO}_4$ bufer məhlulu, ml	10.0	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0
Qatılıq $\mu\text{g ml}^{-1}$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
Floresein 0,1 $\mu\text{g ml}^{-1}$	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
0,05 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ bufer məhlulu, ml	10.0	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0

**Təcrübə 2. Flüorimetrik metodla xinin analizi.** Bu təcrübədə xinin kəmiyyət analizini təsirdə saxlayan parametrlər tədqiq ediləcək və flüoressensiya spektrinin şərhi aparılacaqdır. Aşağıda quruluş formulu verilən xinin, duru turşu məhlullarında 250 və 350 nm-də həyəcanlanma dalğa uzunluqlarına və 450 nm-də flüoressensiya emissiyasına malik olan bir birləşmədir.

Yuxarıda anladıldığı kimi flüoressensiya şiddəti nümunə maddəsinin

qatılığından asılı olduğu qədər istifadə edilən işiq mənbəyinin şiddətindən də asılıdır.  $F = I_0(2.303 \varepsilon l c)$  kifə bərabərliyi  $\mu\text{g ml}^{-1}$ -lik qatılıqlar üçün keçərlidirlər.



Flüoressensiya şiddətindəki azalma, məhluldakı digər birləşmələrin təsirindən yaranır. Şiddətdəki bu azalma sönmə olaraq adlandırılır. Sönmə – qatılıq sönməsi və kimyəvi sönmə olaraq ikiyə ayrırlar. Qatılıq sönmə nümunə məhlullarının işiq mənbəyindən gələn şüanı və ya flüoressensiya şüalanmasını artıq dərəcədə absorbsiyası nəticəsində əmələ gəlir. Kimyəvi sönmə isə flüoressensiya şüalanma edən birləşmənin kimyəvi şəklinin dəyişməsi nəticəsində gözlənə bilər. Buna misal olaraq biz zəif turşunun pH-nin artması ilə anionuna çevrildiyində flüoressensiya şiddəti azalmağa başlaya bilər.

**Cihaz və reaktivlər.** Flüorimetr, pH-metr;

Xinin məhlulu.  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ : 12.07 mg xinin 100 ml-lük ölçü kolbasında 5.0 ml 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulunda həll edilərək su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhlul hər gün hazırlanmalı və qaranlıq yerdə saxlanılmalıdır.

0,05 M natrium bromid ( $\text{NaBr}$ ) məhlulu.

Bufer məhlullar: pH 1; 2; 3; 4; 5; 6.

**Analizin gedisi.**  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$  standart xinin məhlulundan 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulundan istifadə edərək 10; 1; 0.01; 0.001; 0.0001  $\mu\text{g ml}^{-1}$  qatılıqlı məhlullar hazırlanır. Ən duru xinin məhlulunun flüoressensiya şiddəti 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulunun flüoressensiya şiddətinə bərabər olmasıdır. İstifadə edilən flüorimetr filtri isə 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşusunun məhlulu kor təcrübə olaraq istifadə edilərək hər bir xinin məhlulunun nisbi flüoressensiya şiddətləri ölçülür. Həyəcanlanma üçün 250 və ya 350 nm-lük filtrlər, emissiya üçün isə 450 nm-lük filtrlər götürülür.

Dərəcəli əyrinin qurulmasından sonra xinin qatılığı təyin edilərək standart məhlul aşağıdakı şəkildə durulaşdırılır:

5 ml standart məhluldan 250 ml-lük ölçü kolbasına tökülr və 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Bu məhluldan 5 ml alıb 25 ml-lük ölçü kolbalarında cizgiyə kimi yenə də 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulu

ilə durulaşdırılır. Hazırlanan bu məhlulun flüoressensiya şiddəti ölçülərək dərəcəli əyrinin köməyiylə qatlıq təyin edilir.

pH-in flüoressensiya şiddətinə təsirini öyrənmək üçün  $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  standart xinin sulfat məhlulundan 2.0 ml alıb 25 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə qədər pH 1 bufer məhlulu ilə durulaşdırılır. pH-metrədə məhlulun pH-ı ölçülür. Bu proseslər pH-2-6 arasında bufer məhlullarından istifadə edərək təkrarlanır. Hazırlanan altı ədəd məhlulların flüoressensiya şiddətləri ölçülərək, flüoressensiya şiddəti ilə pH arasındaki qrafik çəkilir.

Halogenlərin flüoressensiya şiddətinə təsirini də öyrənmək üçün  $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  standart xinin sulfat məhlulundan 2.0 ml alıb 25 ml-lik ölçü kolbalarına tökülr. Sonra bu kolbalara 1.0 ml 0.05 M NaBr əlavə edilərək 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşusu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Eyni yolla hər birində 2.0 ml  $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  xinin və 2.0; 4.0; 8.0; 16.0 ml NaBr olan dörd ədəd məhlul da hazırlanır. Hazırlanmış beş ədəd məhlulun nisbi flüoressensiya şiddətləri ölçülərək flüoressensiya şiddəti ilə brom ionunun qatılığı arasındaki asılılıq qurulur.

## BÖLME V

### ATOM ABSORBSİYA SPEKTROSKOPİYASI

Atom absorbsiya spektroskopiyası, elektromaqnit spektrinin ultra-bənövşəyi (UB) və görünən sahəsindən seçilən şüalanmanın qaz halına gətirilmiş, əsas enerji səviyyəsindəki atomlar tərəfindən absorbasiyasına əsaslanmışdır. Bu metod ppm və ya ppb qatılıqlı və daha kiçik miqdarda olan elementlərin ekspres təyini üçün uyğun olan bir metoddur. Digər absorbsiya metodlarda olduğu kimi, şüalanma şiddətinədəki azalma mühitdə absorbsiya edən elementin qatılığı ilə düz mütənasibdir.

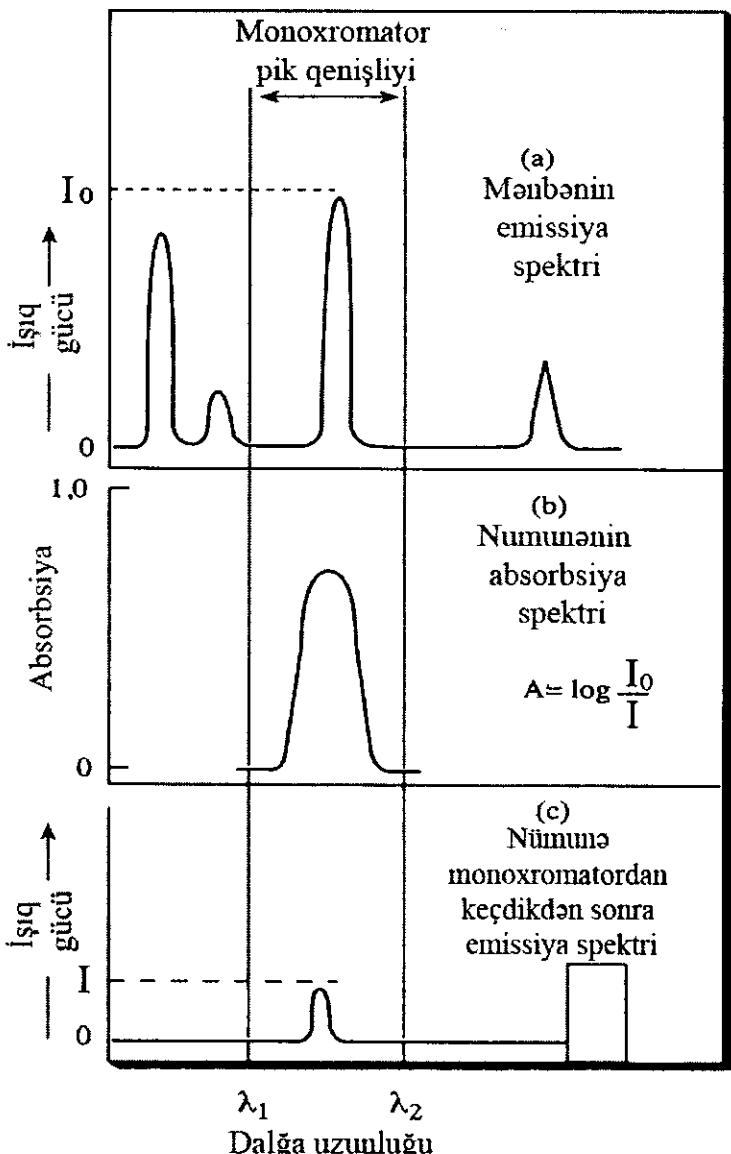
Hər hansı bir i həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki atom sayının,  $N_i$  əsas enerji səviyyəsindəki atom sayına  $N_0$  nisbəti Bolsman bərabərliyi ilə verilir:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{P_i}{P_0} e^{-E_i/kT} \quad (5.1)$$

Bu bərabərlikdə  $P_i$  və  $P_0$  həyəcanlanmış və əsas enerji səviyyələrinin statistik ağırlıqları,  $E_i$  həyəcanlanma enerjisi,  $k$ -Bolsman sabiti,  $T$  isə mütləq temperaturdur. Otaq temperaturunda həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki atomların sayı, əsas enerji səviyyəsindəki atom sayılarına olan nisbəti diqqətə alınmayaçq dərəcədə kiçik olur.

Məsələn, sink üçün bu nisbət  $2000 \text{ K} / 7 \cdot 10^{-15}$ ,  $4000 \text{ K} / 1 \cdot 10^{-7}$ - dir. Yəni əsas enerji səviyyəsindəki atomların sayının cəminin atom sayılarına bərabər olduğunu qəbul etmək yanlış olmazdı. Nəticədə atom absorbsiya spektroskopiyası metodunun ən əsas nöqtəsi analizi edilən elementin qaz halındaki atomlarının əmələ gətirilməsidir. Bunun üçün metodun həssaslığı, təkrarlılığı və doğruluğu atomlaşma prosesinin təsiri ilə hüdudlanır.

Qaz halına gətirilmiş atomların elektromaqnit şüalanma absorbasiyası nəticəsində sadəcə elektron enerji səviyyələri arasındaki keçidlər olduğundan, atomların absorbasiyası ilə emissiya spektrleri dar xətlərdən əmələ gəlir. Atomun həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki yaşama müddətinə asılı olaraq bu xətlər  $\approx 10^{-5}$  nm qədər bir genişlikdə olur. Ancaq praktikada bu genişliyin 100 dəfə artmasına səbəb ola bilən təsirlərlə qarşılaşma ola bilər.



Şəkil 5.1. AAS metodunda absorbsiyanın ölçüməsi (*Lajnen H.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission Cambridge, Toronto 1992*).

Bəzən təsirlər atomların yüksək temperaturlarındakı sürətli hərəkətlərindən və bir-biriləri ilə olan toqquşmalarından ortaya çıxa bilər.

Atom absorbsiya spektroskopiyası metodunda, hər element üçün mümkün olan bir çox absorbsiya xətləri arasından, rezonans xətti olaraq adlandırılan və absorbsiya olunan şüalanmanın dalğa uzunluğunun, əsas

enerji səviyyəsinə döñerkən yaydığı şüalanmanın dalğa uzunluğuna bərabər olduğu xətt seçilir.

Atom absorbsiya spektroskopiyası metodunda, hər element üçün mümkün olan bir çox absorbsiya xətləri arasından, rezonans xətti olaraq adlandırılan və absorbsiya olunan şüalanmanın dalğa uzunluğunun, əsas enerji səviyyəsinə döñerkən yaydığı şüalanmanın dalğa uzunluğuna bərabər olduğu xətt seçilir.

Yuxarıda anladıldığı kimi, atomlar üçün absorbsiya xətlərin çox dar olmaları, istifadə edilən işiq mənbələrinin emissiya xətlərinin daha çox dar olmalarını lazımlı bilir. Buna görə istifadə edilən işiq mənbəyi, analiz olunan elementin xarakter dalğa uzunlığında olan və dar xətlərdən əmələ gələn işiq yaymalıdır. Şəkil 5.1-də atom absorbsiya analiz metodlarında absorbsiya ölçmələri görünməkdədir. Şəkil 5.1-dən:

a) lampanın yaydığı dörd dar emissiya xətti və bunlardan  $\lambda_1$  və  $\lambda_2$  dalğa uzunluğu aralığında olan filtr və ya monoxromator ilə digər xətlərdən ayrılması göstərilmişdir;

b) bu dalğa uzunluğu aralığında analiz edilən elementin absorbsiya spektrleri görünməkdədir. Absorbsiya xəttinin genişliyinin işiq mənbəyindən gələn emissiya xətti genişliyinə olan nisbəti çox olduğu diqqət edicidir;

c) burada göründüyü kimi, şüalanmanın şiddəti absorbsiya səbəbi ilə  $P_0$ -dan  $P$ -yə qədər düşmüştür.

## 5.1. Atom absorbsiya spektrofotometrləri

Atom absorbsiya spektrofotometrlərinin əsas birləşən hissələri, molekulyar absorbsiya spektrofotometrlərin əsas birləşmə hissələri ilə eynidir. Lakin bu birləşən hissələrin xassələri müxtəlidir. Bu hissələr öz növbəsində: 1-işiq mənbəyi, 2-nümunə bölməsi, 3-monoxromator, 4-detektor, 5-qeydedici qurğulardan ibarətdir.

Atom absorbsiya spektroskopiyasında istifadə edilən işiq mənbələri, analizi edilən elementin xarakter dalğa uzunlığında monoxromatik şüalanma verən qabarıq katod lampaları və elektrodsuz boşalma lampalarıdır. Qabarıq katod lampaları, volfram anod və analizi edilən elementin və ya duzunun yerləşdirildiyi silindr şəklində katod olan 1-5 torr təzyiq altında argon qazının doldurulduğu şüə balondur. Elektrodlar arasında tətbiq edilən 300 volt enerji argon qazının ionlaşmasına səbəb olur. Katoda dəyən argon ionları katod səthindən metal atomlarını qoparır.

Belə atomlar davam edən toqquşmalar nəticəsində həyəcanlanmış

enerji səviyyəsinə çıxarlar. Bunların əsas enerji səviyyələrinə döñərkən yaydıqları şüa, metalin xarakteristik dalğa uzunluğu tərtibindədir.

Elektrodsuz boşalma lampaları aşağı təzyiqdə arqon qazı və çox az miqdarda analiz edilən element olan kvars balonlarıdır. Bu lampalarda elektrod yoxdur. Lampanın enerjisi qüvvətli radiotetzlik sahəsi və ya mikrodalğa şüalanması ilə tənzimlənir. Lampanın içindəki arqon qazı tətbiq edilən bu sahədə ionlaşır və sürətlə metal atomları ilə toqquşur. Bu toqquşmalar nəticəsində həyəcanlanmış metal atomları əmələ gəlir. Elektrodsuz boşalma lampalarından əmələ gələn işq şiddəti, qabarıq katod lampalarına görə 10-100 dəfə yüksəkdir.

Atom absorpsiya spektroskopiya metodunda nümunə maddəsinin atomlaşdırılması məqsədilə iki növ atomlaşdırıcı istifadə edilir: birincisi, alov atomlaşdırıcılar, ikinci eleketrotermiki atomlaşdırıcılar. Alovlu atomlaşdırıcı ilə analizi aparılacaq nümunənin xassələrinə görə müxtəlif alov növlərinin istifadəsi mümkündür. Alov bir yanın qazın istənilən nisbətlərdə qarışdırılması ilə aparılır.  $1800-1900^{\circ}\text{C}$  temperaturda aparılan nümunə analizlərində propan-hava və ya təbii qaz-hava alovundan istifadə edilir.

Atomlaşma daha çətin olan elementlər üçün  $2200-2400^{\circ}\text{C}$  temperaturlar əmələ gətirə bilən hava-asetilen alovu məsləhət görülür. Bunların xaricində hava-hidrogen ( $2100^{\circ}\text{C}$ ), oksigen-hidrogen ( $2700^{\circ}\text{C}$ ), azot oksidi-asetilen ( $2800^{\circ}\text{C}$ ) kimi olan alovlardan da istifadə etmək mümkündür.

Alovu atomlaşdırıcılarda nümunə məhlulu halına gətirdikdən sonra aova püskürdülür. Alovda gerçəkləşən ilk proses həllədicinin buxarlaşmasıdır. Geriyə qalan bərk hissəciklər alov temperaturasında qaz halındakı atomlara və sadə ionlara ayrılırlar. Alov atomlaşdırıcılarının istifadə edilməsinin çatışmayan cəhətləri, aova püskürülən nümunə maddəsinin böyük bir hissəsinin aova çatmaması, alov mühitində əmələ gələn qaz halında atomların işq yolundakı qısa zamanın  $10^{-4}$  s olmasına dairdir.

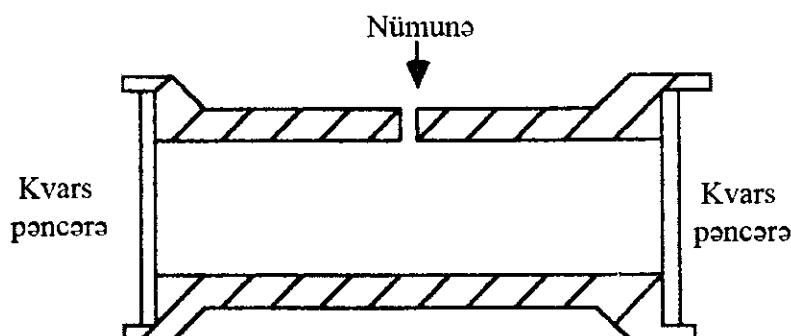
AAS metodunda nümunə maddəsinin atomlaşdırılması üçün alov yerinə istifadə edilən eleketrotermiki atomlaşdırıcılar bu çatışmayan cəhətlərin böyük ölçüdə qarşısına keçmişdir. Ümumiyyətlə, qrafidən hazırlanan eleketrotermiki atomlaşdırıcılar  $3000^{\circ}\text{C}$  temperaturaya kimi elektrikli qızdırılmaqda və tətbiq edilən temperatur programı ilə temperatur sistemini artırma bilmək mümkündür. Qrafit soba adı verilən belə atomlaşdırıcıların qızdırma sırasında yanmaması üçün arqon və ya azot atmosferində aparılması lazımdır.

Müxtəlif şəkillərdə istehsal edilən qrafit sobaların arasında ən çox istifadə ediləni Massmann sobasıdır. Bu soba 3 cm uzunluğunda və 0,5

cm diametrində silindr şəklində olan balonlardır. Bu balonlar şəkil 5.2-də göründüyü kimi uclarına tətbiq edilən aşağı gərginlikli yüksək cərəyanla qızdırılır.  $5\text{-}50 \mu\text{L}$  arasında nümunə məhlulu bir pipet köməyilə sobaya injeksiya daxil edildikdən sonra ən az üç prosesdən əmələ gələn bir program ilə qızdırılır.

Birinci prosesdə temperatur nümunə məhlulundakı həllədicinin qaynama nöqtəsinin bir az üzərindəki temperaturaya qədər yüksəlir. İkinci prosesdə isə nümunə məhlulunun xassələrinə görə, üzvi quruluşun parçalanması və nümunənin kimyəvi matrisinin də parçalanması üçün  $350\text{-}1200^{\circ}\text{C}$  arasında temperatur programı tətbiq edilir.

Atomlaşma olan üçüncü prosesdə isə mövcud temperatur, analizi aparılan elementin atomlarının əmələ gələcəyi temperatura qədər artırılır ( $2000\text{-}3000^{\circ}\text{C}$ ). Nümunənin əmələ gətirdiyi absorbsiyası bu proses zamanı ölçülür.



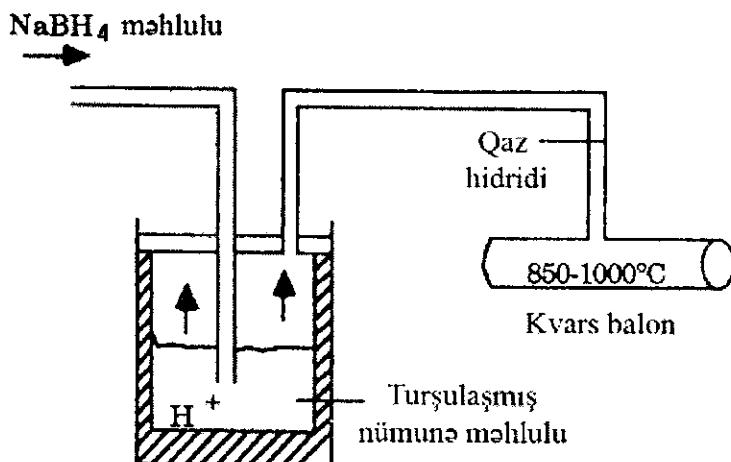
**Şəkil 5.2.** Massmann qrafit sobası (*Lajnen H.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission Cambridge, Toronto 1992*).

Arsen, stibium, qalay, selen, bismut və qurğunun kimi uçucu elementlərin analizi üçün istifadə edilən metodla, bu elementlər qaz halında olan hidridlərinə çevrilir.

Şəkil 5.3-də görülən hidrid əmələ gəlmə qaydasında  $\text{NaBH}_4$  kimi bir reduksiyaedici, turşu halına gətirilmiş nümunə məhluluna əlavə edərək hidridlər əmələ gətirilir. Azot və arqon kimi qaz yardımı ilə kvarsdan hazırlanmış absorbsiya küvetinə göndərilən hidrid  $850\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  arasındaki bir temperaturada ayrılır və analizi aparılan elementin atomları əmələ gəlir.

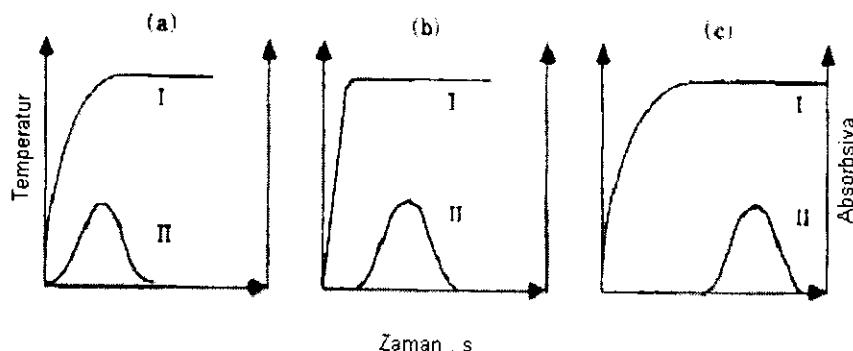
Atom absorbsiya spektroskopiyası metodlarında dalğa uzunluğu ayırıcı olaraq monoxromator istifadə edilməsi kifayət edər. Çünkü qabarıq katod lampalarının əmələ gətirdiyi emissiya sadəcə bir neçə xətdən əmələ gəlir. Bu metodda ən çox istifadə olunan detektor isə

fotoçoxaldıcı balonlardır.



Şəkil 5.3. Hidrid əmələ gəlmə qaydası.

İşiq yolundakı atom qatılığını artırmaq üçün atomlaşma prosesində sobanın qızdırılma sürəti yüksək olmalıdır. İrəlidə ətraflı olaraq görüləcisiyi kimi, əsasən qrafit sobalı atomlaşdırıcıılarda zemin absobsiyası və nümunə məhlulunun olduğu mühitin matrisi təsirindən gələn maneçiliklər atom absorbsiya spektroskopiyasında çox qarşılanan problemlərdir.



Şəkil 5.4. Temperatur, absorbсиya ilə zaman arasındakı asılılıq:

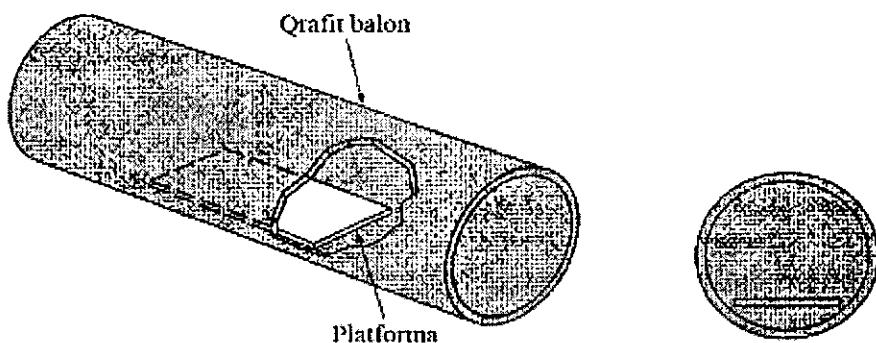
- normal sürətli qızdırıcı soba;
  - yüksək sürətli qızdırıcı soba;
  - atomlaşma zamanının temperaturdan asılılığı;
- I - temperatur-zaman, II - absorbсиya-zaman asılılığı

Bunun ən əsas səbəbi, atomlaşmanın başladığı anda soba temperaturasının sabit bir qiymətə çatmamış olması və sobanın orta nöqtəsi ilə ucları arasındaki temperatur fərqləridir (şəkil 5.4 a).

Bu problemin həll olması üçün, analiz edilən elementin sabit temperaturda atomlaşdırılması təklif edilmişdir.

Yüksək qızdırma sürətinə malik qrafit sobaların istifadə edilməsi ilə sabit temperaturda atomlaşma saxlama bilər (şəkil 5.4 b).

Müasir atom absorbsiya spektrofotometrlərində  $1000^{\circ}\text{C}$   $\text{s}^{-1}$  lik qızdırma sürəti olan güc mənbələri istifadə edilməkdədir. Sabit temperaturlarda atomlaşma üçün təklif edilən başqa bir metod platforma (əsas) texnikasıdır.



Şəkil 5.5. Platforma texnikası (W.Slavon, *Anal.Chem.*, 1982, 54.689A).

Şəkil 5.5-dən göründüyü kimi soba içərisinə qrafitdən hazırlanmış bir platforma qrafit balona yerləşdirilmişdir. Nümunə məhlulu bu platformanın üzərinə injeksiya edilir.

Platformanın qızması qrafit sobanın divarlarından yayılan şua ilə gerçəkləşdiyindən, platformanın temperaturu, qrafit sobasının divar temperaturuna nisbətində yavaş bir şəkildə artır. Analiz edilən elementin atomlaşması, sobanın sabit qaldığı temperatura qədər gecikdirilmiş olur (şəkil 5.4 c). Atomlaşmanın başladığı temperaturda analiz elementinə təsir edən daxil olmalar, beləliklə, aradan qaldırılmış olar.

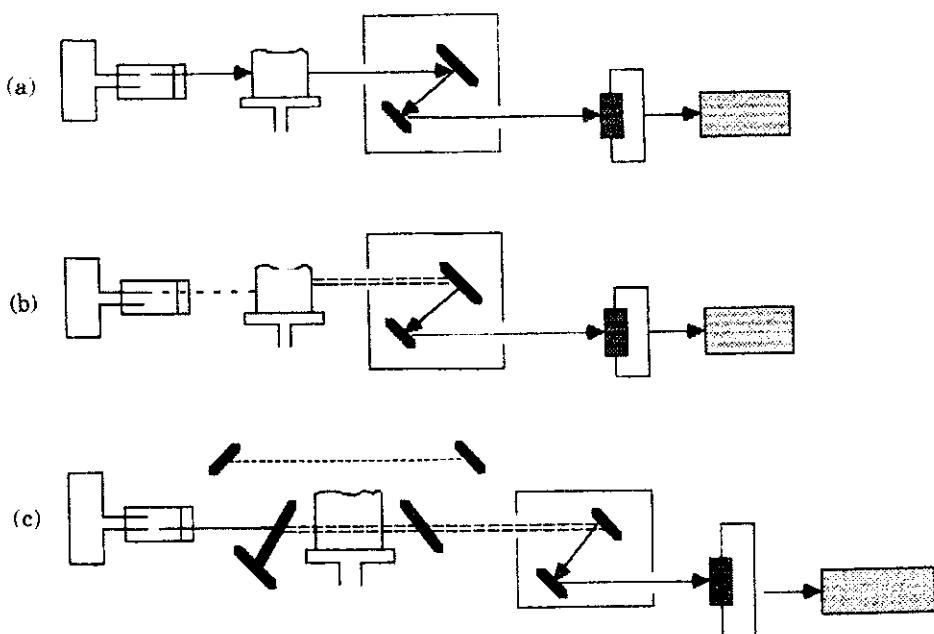
Spektroskopik metodların çoxunda istifadə edilən cihazın üstünlüyü, monoxromatorun ayırmaya gücündən asılı olduğu halda, atom absorbsiya spektroskopiyasında bu o qədər də əhəmiyyətli deyildir. Daha öncə də göstərildiyi kimi, atom absorbsiya spektroskopiyasında hər element üçün, o elementə məxsus işq yayan qabarlıq katod lampaları istifadə edilir. Bunun nəticəsində monoxromatorun işi qabarlıq katod lampasının yaydığı, tədqiq edilən elementin rezonans xəttini digər

xətlərdən ayırmadan ibarətdir.

Cox sadə bir monoxromator, emissiya spektri ən mürəkkəb elementlər üçün də belə ayırmaları edə bilərlər.

Atom absorbсиya spektroskopiyalarında işıq siqnalını elektrik siqnalına çevirə bilmək üçün, fotoçoxaldıcı balonlar istifadə edilir. UB və görünən sahələrin hamısında kifayət qədər həssaslığı olan fotoçoxaldıcı tapmaq cox çətindir.

Bu səbəblə UB ilə görünən sahənin qısa dalğa uzunluqlarında CsSb, görünən sahənin daha uzun dalğa uzunluqlarında isə Se katodlu balonlar istifadə edilir. Atom absorbсиion ölçmələri üçün istifadə edilən üç müxtəlif markalı spektrofotometrlər şəkil 5.6- da verilmişdir.



**Şəkil 5.6.** Atom absorbсиion spektrofotometrlərinin sxemləri (*Lajnen H.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission Cambridge, Toronto 1992*).

Şəkil 5.6-da göstərilən sxem tək işıq yolu doğru cərəyanı (d.c) olan cihaza spektrofotometrə adı verilir. Bu sxemdə işıq mənbəyindən və atomlaşdırıcıdan gələn işıq kəsikli olaraq detektorda bir cərəyan əmələ gətirir. Şəkil 5.6 b-də göstərilən sxemdə isə işıq mənbəyindən çıxan işıq kəsikli olaraq, atomlaşdırıcıdan çıxan işıq isə kəsiksiz olaraq detektora gəlib çıxa bilir. Kəsikli işıq detektorda alternativ cərəyan əmələ gətirdiyindən, bu cihaza tək işıq yolu, alternativ cərəyanlı (a.c)

spektrofotometr deyilir.

Bələ cihazda elektron dövrələrin köməyi ilə yalnız alternativ cərəyan yüksəldilir. Nəticədə atomlaşdırıcıdan gələn işıq çox az bir qiymətdə qalır. Şəkil 5.6 c-də göstərilən sxem, cüt işıq yolu alternativ cərəyanlı (a.c) bir sistemdir. Burada istifadə edilən işıq, mənbədən gələn işığı sırası ilə atomlaşdırıcının daxilindən və xaricindən keçirilir. Bu iki işıq sırasıyla detektora gəlir və detektorda ardıcıl gələn bu siqnalların arasındaki fərqləri ölçü bilər.

Atom absorbisiya spektroskopiyası metodunda bütün analitik metodlarda olduğu kimi, analizi aparılacaq nümunənin xassələrinə görə bir çox maneçiliklərlə qarşılaşılır. Bu maneçilikləri kimyəvi, ionlaşma, spektral və zemin maneçilikləri olaraq sinifləşdirmək mümkündür.

Kimyəvi maneçiliklər – atomlaşdırıcılarda əmələ gələn kimyəvi reaksiyaların nəticəsidir. Əsasən alov atomlaşdırıcılarda analizi aparılacaq elementin oksigenlə reaksiyaya girərək davamlı birləşmələr əmələ gətirməsi, atom qatılığının azalmasına, daha doğrusu absorbisiyanın qiymətinin azalmasına səbəb olur. Davamlı oksidlər atomlaşdırıcı temperaturda parçalanmayan birləşmələrdir.

Al və Fe aşağı temperaturlardakı alov larda davamlı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  və  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksidlərini əmələ gətirirlər. Ayrıca B, Ti, W, U və Zr elementləri də buna bənzər oksidlər əmələ gətirirlər. Oksidlərin əmələ gəlməsi, alovda oksigen miqdarnının azaldılması ilə qarşısı alınır. Məsələn, hava-asetilen alovu yerinə  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  alovu istifadə edilərək mühitdəki oksigenin qatılığı azaldıla bilər.

Kimyəvi maneçilikləri aradan qaldırmanın bir başqa yolu spektroskopik bufer maddələrdən istifadə etməkdən ibarətdir. Spektroskopik bufer, kimyəvi maneçiliyə səbəb olan birləşmələrdən biri ilə reaksiyaya girərək davamlı birləşmələrin əmələ gəlməsinə gətirib çıxara bilər. Məsələn, fosfat iştirakında kalsiumun analizini apararkən mühitə lantan duzu əlavə edilir. Sistemdə lantan ionu fosfat ionu ilə reaksiyaya girərək  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -nin əmələ gəlməsinə maneçilik törədər.

İonlaşma maneçiliyi – atomlaşdırıcının atomlarının lazım olan miqdarnının tətbiq edilən temperaturda ionlaşması nəticəsində əmələ gəlir. İonların spektral xətləri, atomların spektral xətləri ilə eyni dalğa uzunluqlarında olmadığından, ionlaşmanın ölçülməsi lazım olan absorbisiyadan aşağı qiymətlərin alınmasına səbəb olur. İonlaşma əsasən atomlaşdırıcı temperaturanın çox yüksək olduğu hallarda gerçekleşə bilər.

Əsasən I A və II A qrup elementləri olduqca kiçik ionlaşma enerjilərinə aiddirlər. Bunlar atomlaşdırıcı temperaturada ionlaşa bilərlər. Atomlaşdırıcı temperaturun aşağı salınması ilə ionlaşma bir ölçüdə

maneçilik törədə bilər.

Alovlu atomlaşdırıcıılarda, propan-hava alovu istifadə edilərək ionlaşmanın analizə təsirini azalda bilmək olar. Atomlaşdırıcı temperaturun aşağı salınması, bir çox elementin tamamilə atomlaşmasına maneçilik törədə bildiyi üçün qəti bir həll deyildir. İonlaşma maneçiliyinin azaldıla bilməsi üçün istifadə edilən başqa bir metod isə standart və nümunə məhlullarına, ionlaşma enerjisi kiçik olan başqa bir elementin əlavə edilməsidir.

500-5000 mg·ml<sup>-1</sup> qatılığı, çox asanlıqla ionlaşan Li, Na və ya K elementinin əlavə edilməsiylə, analizi aparılan metala aid aşağıdakı ifadənin tarazlığı, əlavə edilən qələvi metalların ionlaşması nəticəsində əmələ gələn elektron çoxluğu səbəbiylə, analiz edilən metalin ionlaşması müəyyən bir ölçüdə maneçilik yaradır.



Spektral maneçiliklər – absorbsiya qabındaki iki elementin və ya bir element ilə çox atomlu bir hissəciyin eyni dalğa uzunluğundakı işığın absorbsiyası və ya yayılması nəticəsində əmələ gelir.

Analizi aparılan element ilə eyni dalğa uzunluğunda işığı absorbsiya edən hissəciklərin varlığı, analizdə pozitiv xətalara gətirir. Çünkü detektora gələ bilən daha az şüa daxil olduğu üçün absorbsiyanın qiyməti böyükür. Elementlərin dar absorbsiya xətləri bir-biri ilə toqquşurlar.

Spektral maneçiliyə yol açə biləcək toqquşmalar Tb və Mg üçün 285,2 nm, Cr və O<sub>3</sub> üçün 290,0 nm, Ge və Ca üçün 422,7 nm olan xətlərdir. Bunun qarşısını ala bilmənin ən asan yolu, analizi aparılan elementin o biri element ilə toqquşa bilməyən bir xəttindən istifadə etməkdir.

Başqa bir tərəfdən, absorbsiya qabındaki hissəciklərin yaydığı şüa, analiz üçün seçilən dalğa uzunluğu ilə eyni dalğa uzunluğunda olarsa, o zaman neqativ xətalar əmələ gelir. Çünkü detektora lazıim olan şüadan daha çox şüa gəldiyi üçün absorbsiyanın qiyməti azalır. Bunun qarşısını almaq üçün detektor qabarlıq katod lampasından nümunəyə gələn işığın qarşısına yerləşdirilən işiq bölgüsüünü tezliyinə çevirilir.

Nümunə məhlulunda olan çoxatomlu hissəciklərin (molekul və ya radikal) işığı absorbsiya etməsi analizdə çox ciddi problemlərin əmələ gəlməsinə yol açır. Belə maneçiliklər zemin maneçiliyi olaraq bilinməkdədir.

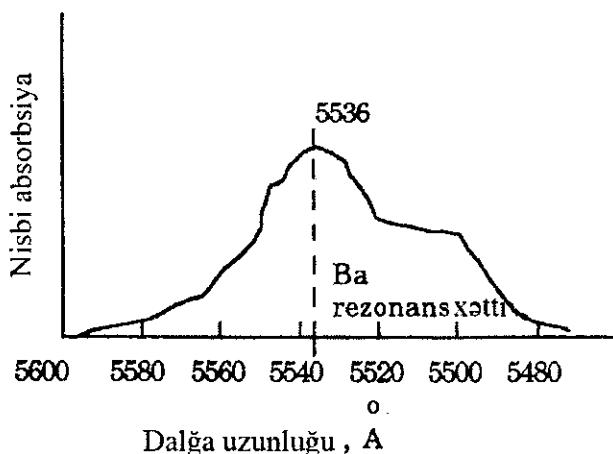
Zemin absorbsiyası adı verilən bu maneçilik atom absorbsiya spektroskopiyası metodunda ən əhəmiyyətli olan xəta mənbəyidir. Zemin maneçiliyini kiçik hissəciklərin işığı səpələməsinin də rolü vardır.

Qabarıq katod lampasının yaydığı şüalanmanın atomlaşdırıcı mühitindəki hissəciklər tərəfindən səpələnməsi Rayleigh qanununa tabe olur. Səpələnmənin şiddəti aşağıdakı bərabərliliklə ifadə edilir.

$$\tau = 24\pi^3 \frac{NV^2}{\kappa^4} \quad (5.2)$$

Burada  $\tau$ - səpələnən işığın şiddəti,  $N$ - vahid həcmindəki hissəcik sayı,  $V$ -hissəcik həcmi,  $\lambda$ -isə dalğa uzunluğuudur. Göründüyü kimi səpələnmə ilə itirilən işığın şiddəti istifadə edilən dalğa uzunluğu ilə tərs mütənasibdir.

Absorbsiya qabında olan molekul ya da radikalların işığını absorbsiya etməsi, alov və əsasən qrafit sobalı atomlaşdırıcılarında, qarşısı alınması üçün xüsusi metodlar verə bilən maneçiliklərdir. Şəkil 5.7-də havasitilen alovunda barium analizinə  $\text{CaOH}^+$  radikalına absorbsiya pikinin təsiri görülməkdədir.



Şəkil 5.7.  $\text{CaOH}^+$  radikalının absorbsiya pikinin barium rezonans xəttinə təsiri.

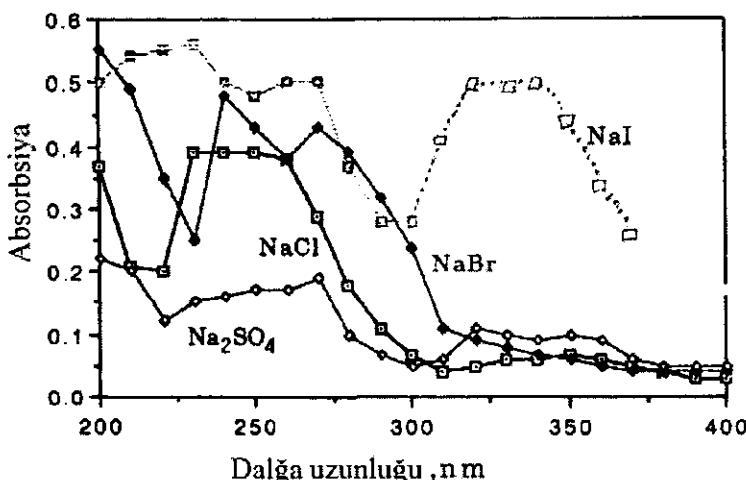
Molekulyar absorbsiya və işığın hissəciklər tərəfindən səpələnməsi vahid həcmində olan hissəciklərin sayı daha çox olduğundan qrafit sobalı atomlaşdırıcılarla aparılan analizlərə ciddi şəkildə təsir edir. Bəzi molekulların qrafit sobada alınan absorbsiya spektrləri Şəkil 5.8-də verilmişdir. Dalğa uzunluğundan asılı olaraq, bu molekulların bir neçə mg-nin qrafit sobada 0.5-1.0 intervalında absorbsiyasının ölçülməsinə səbəb olduğu düşünülürsə, atom absorbsiya spektroskopiya metodunda ən vacib manə olmanın molekulyar absorbsiya olduğu məlumudur.

Zemin maneçiliyinin qarşısını almaq üçün müxtəlif metodlar irəli

sürülmüşdür. Bunlar cüt xətt metodu, davamlı işiq mənbəyi istifadə edilməsi metodu, Zeman təsiri metodu və Smit-Hieftç metodudur.

Cüt xətt metodu – absorbсиyanın iki fərqli dalğa uzunlığında iki dəfə ölçülməşidir. Birinci ölçmə analizi aparılan elementin işiq absorbсиya etdiyi, xarakter olan dalğa uzunlığında aparılır.

Əldə edilən absorbсиya, analiz olunan elementin atomlarının absorbсиyası ilə zemin maneçiliyinə səbəb olan digər hissəciklərinin absorbсиyasının cəminə bərbərdir.



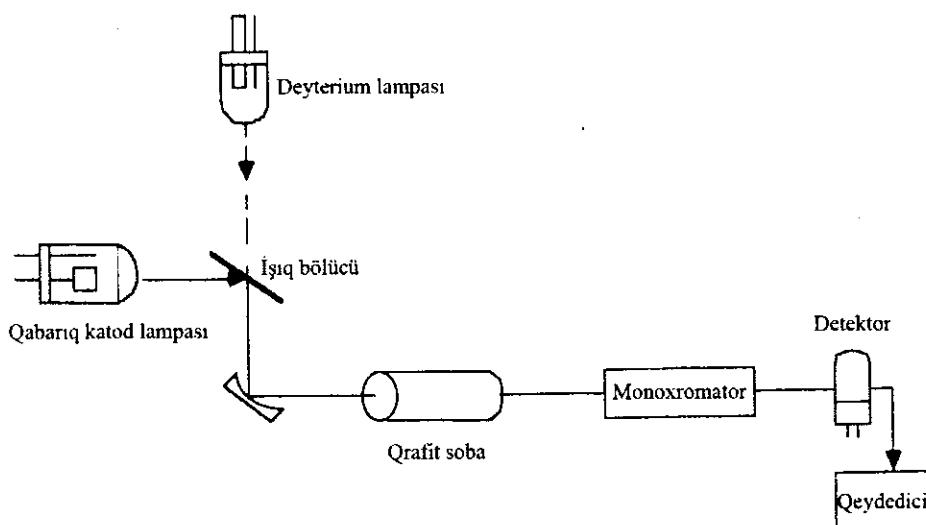
**Şəkil 5.8.** NaCl, NaBr, NaI və Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> birləşmələrinin qrafit sobada alınan absorbсиya spektrləri .

İkinci ölçmə isə analizi aparılan elementin atomlarının absorbсиya etməməsi, lakin birinci dalğa uzunluğuna çox yaxın bir dalğa uzunlığında ölçülə bilməsidir. Bu dalğa uzunluğu bir təsirsiz qaz və ya başqa bir elementin qabarıq katod lampasından əmələ gələn bir xətt ola bilər. İkinci dalğa uzunlığında ölçülən absorbсиya, sadəcə zemin maneçiliyinə səbəb olan hissəciklərin olduğu absorbсиyadır. İki ölçmə arasındakı fərq, nümunəyə aid həqiqi absorbсиyanı verir. Bu metod iki ayrı ölçmənin ardıcıl aparılması üçün çox zaman alan bir metoddur. Lakin son illərdə inkişaf etdirilən cüt işiq yolu atom absorbсиya spektrofotometrləri ilə bu problem aradan çıxa bilər.

Birinci işiq yolunun qarşısına qoyulan bir monoxromator analiz elementinin absorbсиya xəttinə keçərkən, ikinci işiq yoluna qoyulan ikinci bir monoxromator zemin təsirinin aradan qaldırılması üçün seçilən dalğa uzunluğuna keçirilir. Burada iki monoxromatorun çıkış aralıq genişliklərinin eyni olmasına diqqət olmalıdır.

Zemin maneçiliklərinin aradan qaldırılması üçün davamlı işiq mənbəyi istifadə edilməsi metodunda spektrofotometrəyə qabarıq katod lampasına əlavə olaraq, deyterium və ya halogen lampası kimi geniş bir dalğa uzunluğu aralığında şüalanma verə bilən bir işiq mənbəyi yerləşdirilir. Bu iki mənbənin yaydığı şüalanmalar, şəkil 5.9-da göründüyü kimi, bir işiq bölücü yardımıyla atomlaşdırıcıya ardıcıl çatdırılır.

Qabarıq katod lampasının yaydığı işiq, atomlaşdırıcıda olan analiz elementinin atomları və zemin maneçiliyinə səbəb olan hissəciklər tərəfindən absorbsiya edilir.



**Şəkil 5.9.**  $D_2$  və qabarıq katod lampasının spektrofotometrdəki sxemi (*Lajnen H.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission Cambridge, Toronto 1992*).

Daha öncə də göstərildiyi kimi, fasılısız işiq mənbəyinin yaydığı işığın analiz elementlərinin atomları tərəfindən absorbsiya edilən hissəsi, lampanın yaydığı işığın şiddətinə nisbətlə ləğv ediləcək qədər azdır.

Deməli, fasılısız işiq mənbəyinin yaydığı şüalanmanın sadəcə zemin maneçiliklərinə səbəb olan molekulaları və digər hissəciklər tərəfindən absorbsiya edildiyi qəbul edilir.

Zemin maneçiliklərinin düzəldilməsi üçün istifadə edilən bu metodda, uyğun elektron sistemlərlə bu iki siqnalın fərqi ölçülür. İki siqnal arasındakı fərq, həqiqi absorbsiyani verir.

Son illərdə inkişaf etdirilən bir metodda isə qüvvətli bir maqnit sahəsində atomun elektron enerji səviyyələrinin yayılmasından istifadə

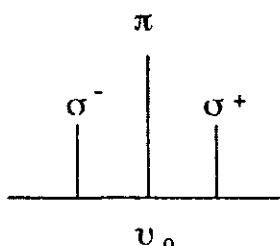
edirlər. Zeman təsiri adı verilən bu hadisədə hər bir elektron keçidi üçün bir çox absorbsiya xətti əmələ gəlir. Bu xəttlərin dalğa uzunluqları 0.01 nm qədər fərqlidir. Absorbsiya hadisəsindəki elektron keçidi hissəciklərinə görə müxtəlif yayılma şəkilləri əmələ gətirir.

Ən sadə yayılma, sinqlet səviyyələr arasında gözlənən və enerji səviyyəsinin mərkəzi bir  $\pi$  xətti ilə, bu xəttin iki yanında bərabər aralıqlarla gözlənən  $\sigma$  xətlərindən əmələ gələn yayılmadır.

Normal Zeman təsiri adı verilən bu hadisə şəkil 5.10- da göstərilmişdir. Bu üç birləşmənin absorbsiyalarının cəmi, orijinal xəttin absorbsiyasına bərabərdir. Qanun xaricində Zeman təsiri adı ilə tanınan parçalanmalarda isə əmələ gələn  $\pi$  və  $\sigma$  xətləri öz aralarında təkrar olaraq yayılı bilirlər.

Zeman təsirinin atom absorbsiya spektroskopiyası metodunda aradan qaldırılması ilə istifadə edilməsində maqnit sahə atomlaşdırıcısına və ya qabarık katod lampasına tətbiq edilir.

Maqnit sahəsinin atomlaşdırıcıya tətbiq edilməsi prosesində, analiz elementi atomlarının  $\pi$  və  $\sigma$  birləşmələrinin polyarizasiya olan işıqla təsirdə olduqları zaman fərqli davranışlarından istifadə etmək olar.



**Şəkil 5.10.** Normal Zeman təsiri.

Şəkil 5.11-dən göründüyü kimi, qabarık katod lampasından çıxan şüa, dönən bir poliarizatordan keçərək bir-birinə perpendikulyar iki hissəyə ayrılmışdır.

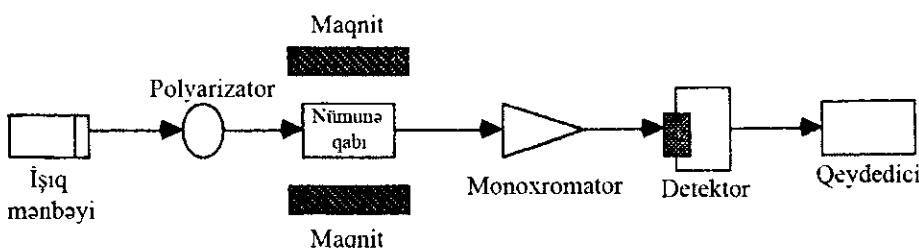
Bu hissələrdən biri tətbiq edilən maqnit sahəsinə paralel ikən o birisi perpendikulyardır. Tətbiq edilən maqnit sahə ilə əmələ gələn analiz elementinin xarakterik dalğa uzunluğu ilə eyni qiymətdə olan  $\pi$  birləşməsi, maqnit sahəsinə paralel poliarizə olunan işığı absorbsiya edərkən,  $\sigma$  xətləri perpendikulyar poliarizə işığını absorbsiya edər.  $\pi$  birləşmənin verdiyi absorbsiya analiz elementinin atom absorbsiyası ilə mühtidə olan və maneçiliyə səbəb olan hissəciklərin absorbsiyasını verə bilər.

Deməli, fasıləsiz işıq mənbəyinin yaydığı şüalanmanın sadəcə zemin

maneçiklərinə səbəb olan molekulaları və digər hissəciklər tərəfindən absorbsiya edildiyi qəbul edilir.

σ birləşmələri isə analiz elementinin absorbsiya xəttindən fərqli dalğa uzunluğu qiymətlərinə sürüsdüyündən, bunların malik olduğu absorbsiya mühitdə olan və maneçiliyə səbəb olan hissəciklərin absorbsiyasıdır. Detektora ardıcıl düşən bu iki siqnal uyğun elektron dövrələrdən çıxaraq qeyd ediciyə gəlir. Yəni analiz elementinin atomlarına aid absorbsiya əldə edilmiş olur.

Zeman təsirinin düzəldilməsi ilə istifadə edilən başqa bir metod isə Smith-Nieftç metoduna olaraq məlum olan və yüksək cərəyanada işlədiyində qabarıq katod lampasının yaydığı şüalanmanın öz absorbsiyasına əsaslanan bir metoddur.



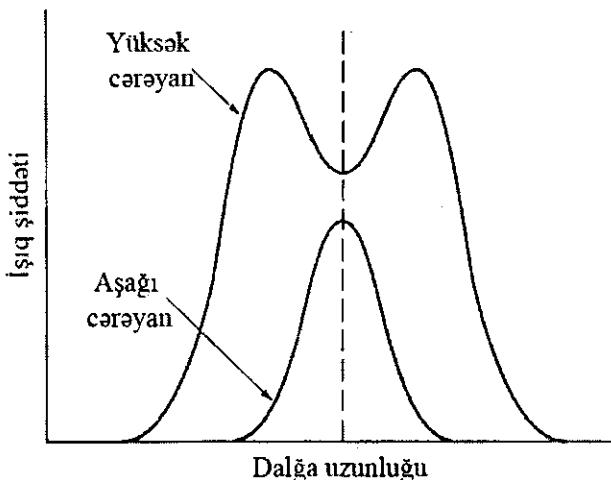
Başqa bir ifadə ilə desək, bu metod qabarıq katod lampası yüksək cərəyanarda işlədiyi zaman, lampadan yayılan şüanın self-absorbsiyası və ya self-tərs çevirməyə əsaslanır.

Daha öncə izah edildiyi kimi, yüksək cərəyan, həyəcanlanmış atomlardan yayılan şüaları absorbsiya etməyə məcburdurlar. Yüksək cərəyanın bir başqa təsiri, həyəcanlanmış hissəciklərin emissiya pikini əhəmiyyətli dərəcədə genişlətməsidir. Mümkün ola biləcək təsir absorbsiya pikinin dalğa uzunluğu ilə üst-üstə düşən, pik mərkəzində minimuma malik olan bir pik əmələ götirə bilir.

Şəkil 5.12-dən göründüyü kimi qabarıq katod lampasının yaydığı şüalanmanın, kəsik xətlərlə göstərilən analiz elementinin absorbsiya xətti dalğa uzunlığında şiddətli azalmaqdə və bu emissiya xətti atomların absorbsiya edə bilmədiyi qədər genişlənməkdədir. Buna əsaslanan zemin düzəltmə metodunda qabarıq katod lampası, öncə aşağı cərəyanada və ardınca yüksək cərəyanla işləyə biləcək şəkildə proqramlanır.

Lampanın aşağı cərəyanada işləməsində alınan absorbsiya qiyməti, həm analiz elementi atomlarının absorbsiyasını, həm də mühitdə olan

meneçiliyi törədən hissəciklərin absorbsiyasını əhatə edir. Lampanın yüksək cərəyanda işlədilməsi ilə alınan siqnal, sadəcə maneçilik törədən hissəciklərin absorbsiyası olduğundan iki qiymət arasındaki fərq düzəldilmiş absorbsiyanın qiymətidir.



**Şəkil 5.12** Yüksək və aşağı cərəyanlarda işlədilən qabarık katod lampaları üçün emissiya xətti.

**Təcrübə 1. AAS ilə meyvə və səbzələrdə  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  və  $Cu^{2+}$  ionlarının təyini.** Atom absorbasiya spektroskopiyası metodu, müxtəlif nümunələrdəki çox az miqdardakı metalların analizində çox istifadə edilən bir metoddur. Metodda nümunələrin məhlul halında olması gerçəkləşdiyində, bərk haldakı nümunələr müvafiq həllədicilərə keçidikdən sonra analiz edilə bilər.

**Cihaz və reaktivlər.** AAS spektrofotometr;

1. Lantan oksid  $La_2O_3$  məhlulu. 58,69 mg  $La_2O_3$  oksidi üzərinə 50 ml su və 250 ml 8 M HCl turşusu əlavə edilərək həll edildikdən sonra su ilə bir litrəlik ölçü kolbasında cizgiyə kimi durulaşdırılır;

2. Standart  $Cu^{2+}$  ionu məhlulu: 1000 ppm ( $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} Cu^{2+}$  ionu)

- A məhlulu:

3. Standart  $Ca^{2+}$  ionu məhlulu. 500 ppm ( $500 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} Ca^{2+}$  ionu) – B məhlulu;

4. Standart  $Fe^{3+}$  ionu məhlulu: 1000 ppm ( $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1} Fe^{3+}$  ionu) – C məhlulu.

**Analizin gedisi.** 250 ml-lik Erlenmeyer kolbasına 2 g nümunə qoyaraq 25 ml 8 M HCl turşusu məhlulu əlavə edilir. Beş dəqiqə qaynadıldıqdan sonra soyudulur və 10 ml bidistillə və ya deionizə su

əlavə edilir. Qarışığı yaxşıca qarışdırıldıqdan sonra süzgəc kağızında süzülür. Süzüntü 50 ml-lik bir ölçü kolbasına keçirilərək su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Bu məhlul dəmirin təyini üçün istifadə edilir.

Kalsium təyini üçün isə bu məhluldan alınan 10 ml 50 ml-lik ölçü kolbasında üzərinə 20 ml 8 M HCl turşusu məhlulu və 10 ml lantan məhlulu ilə qarışdırılaraq cizgiyə kimi su ilə durulaşdırılır. Lantan məhlulunun əlavə edilməsinin səbəbi, kalsiumun fosfat ion ilə kompleks əmələ gəlməsinin qarşısını almaqdan ibarətdir.

Sistemdə əmələ gələn bu kompleks kalsiumun atomlaşmasının qarşısını alır. Təyin ediləcək hər bir metal üçün absorbsiya ölçmələrinə başlamadan önce, atom absorbsiya spektrofotometrinin dalğa uzunluğu, aralıq genişliyi qabarıq katod lampası cərəyanı,  $C_2H_2$ -hava axma sürətləri kimi paramterləri optimal şəraitə gətirmək lazımdır.

**Kalsiumun təyini.**  $Ca^{2+}$  ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün B məhlulundan 10 ml alınaraq 100 ml-lik ölçü kolbasında su ilə durulaşdırılır. Durulaşdırılan bu məhlulun 1 ml-də 50  $\mu\text{g}$  (50 ppm)  $Ca^{2+}$  ionu vardır. Bu məhlul dərəcəli əyrinin əldə edilməsi üçün lazım olan standart məhlulların hazırlanmasında istifadə edilir.

Bu məhluldan alınan 1.0; 2.0; 5.0; 10.0 ml-lik həcmələr 50 ml-lik ölçü kolbalarına qoyularaq, hər birinin üzərinə 25 ml 8 M HCl turşusu məhlulu və 10 ml lantan məhlulu əlavə edildikdən sonra su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Alınan dörd müxtəlif qatılıqdakı məhlul alovaya püşkündürərək absorbsiyaları ölçülür. Əldə edilən absorbsiyanın qiyməti ilə qatılıq arasındaki asılılıq (dərəcəli qrafik) qurulur. Dərəcəli qrafik qurulduğdan sonra hazırlanan nümunə məhlulu da alovaya püşkündürülür.

Oxunan absorbsiya, dərəcəli qrafikə görə nümunədəki kalsium qatılığıdır. Əgər əldə edilən absorbsiya çox böyük olarsa, o zaman nümunə məhlulu 10 dəfə durulaşdırıldıqdan sonra analiz təkrar edilməlidir. Bu prosesi aparmaq üçün 5 ml nümunə məhlulu 50 ml-lik ölçü kolbasında üzərinə 20 ml 8 M HCl turşusu məhlulu, 10 ml lantan məhlulu tökdükdən sonra su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

**Dəmirin təyini.**  $Fe^{3+}$  ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün C standart dəmir məhlulundan 5 ml alınaraq 50 ml-lik ölçü kolbasında su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Alınan 100  $\mu\text{g} \text{ ml}^{-1}$ -lik məhluldan 0.5; 1.5; 2.5; 5.0 ml-lik həcmələr 50 ml-lik ölçü kolbalarına alınaraq, üzərinə 25 ml 8 M HCl turşusu məhlulu əlavə edildikdən sonra su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Əldə edilən absorbsiya ilə qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur. Dərəcəli əyri qurulduğdan sonra hazırlanan nümunə məhlulu alovaya püşkündürərək nümunədəki dəmirin miqdarı tapılır. Oxunan absorbsiya böyük olduqda isə, yenə də nümunə məhlulu 10 dəfə durulaşdırılaraq

analiz təkrarlanır. Durulaşdırma işləmi üçün 5 ml nümunə məhlulu 50 ml-lik ölçü kolbasına alınaraq üzərinə 20 ml 8 M HCl turşusu məhlulu tökdükdən sonra su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

**Misin təyini.** Yuxarıda dəmirin analizi üçün izah edildiyi kimi 1.0; 3.0; 5.0; 10.0  $\mu\text{g ml}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  ionu olan məhlullar əldə ediləcək şəkildə uyğun durulaşdırılmalar edildikdən sonra dərəcəli qrafik üçün lazım olan standart məhlullar hazırlanır. Bu məhlullar alovə püşkündürülərək absorbsiya ölçülür. Daha sonra nümunə məhlulunun absorbsiyası ölçülür və dərəcəli əyriyə görə nümunədəki misin miqdarı tapılır.

## BÖLME VI

### ALOV EMİSSİYYA SPEKTROSKOPİYASI

Bolsmanın səpələnmə qanununa görə, otaq temperaturunda bir nümunədə olan atomların hamısı əsas enerji səviyyəsindədir. Bir atomun həyəcanlanmış enerji səviyyəsinə keçə bilməsi, istilik və ya işq enerjisinin absorbsiyası nəticəsində mümkündür. Həyəcanlanmış enerji səviyyəsinə çıxan atom, bu davamsız vəziyyətdən işq yayaraq əsas vəziyyətə qayıdır. Bu hadisəyə işq emissiyası adı verilir.

Atomların həyəcanlanmaları üçün alovun istifadə edildiyi və həyəcanlanmış enerji səviyyəsindən əsas enerji səviyyəsinə keçdikdə yayılan şuanın ölçülülməsinə əsaslanan metoda alov emissiya spektroskopiyası adlanır.

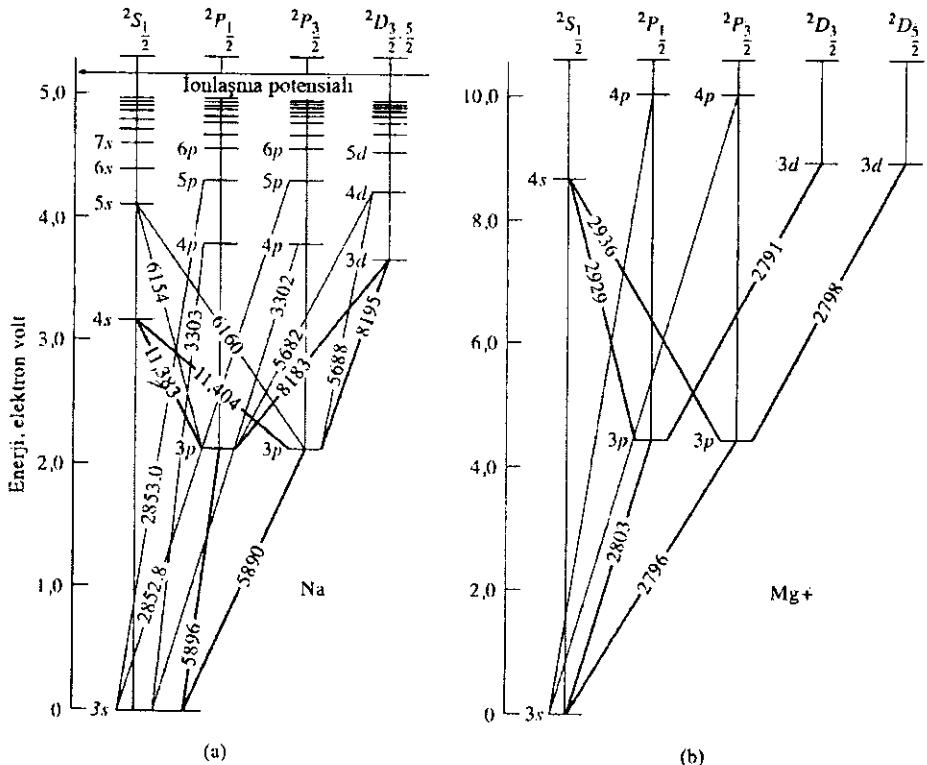
Bir elementin xarici elektronlarının enerji səviyyə diaqramları, atom spektroskopiyasının müxtəlif metodların əsaslandığı proseslərin izah edilməsi üçün uyğun bir metod əmələ gətirir. Şəkil 6.1- də göstərilən sodium üçün diaqram tipikdir.

3 s orbitalının sıfır qiymətində işarə olunan enerji şkalasının, elektron volt (eV) vahidlərində olduğu göstərilmişdir. Şkala tək 3 s elektronunu uzaqlaşdıraraq  $\text{Na}^+$  ionunu əmələ gətirmək üçün lazımlı enerji 5.2 eV- a qədər olur.

Atom orbitlərinin enerjiləri diaqramda üfüqi xətlərlə göstərilmişdir. P-orbitləri çox kiçik enerji fərqi ilə ola bilər. Bu fərq bir elektronun öz oxu ətrafında döndüyü ilə izah edilir. Elektronun daşıdığı yükün dönməsi nəticəsində spin və orbital hərəkətlərinin hər ikisi maqnit sahələrinə doğru hərəkət edirlər. İki hərəkət tərs istiqamətdədirse hər iki sahə bir-birini cəzb edəcək şəkildə təsirdə olurlar. Əksinə, hərəkətlər paralel isə, o zaman itmə qüvvəsi əmələ gəlir.

Nəticədə spin və orbital hərəkətləri əks istiqamətdə olan elektronun enerjisi, iki hərəkəti paralel olan elektronun enerjisindən bir az kiçik olur. Bənzər enerji fərqləri d və f orbitallarında da mövcud olur. Lakin bunların böyüklüyü ölçülülməyəcək dərəcədə kiçikdir. Buna görə də şəkil 6.1 a- da d orbitləri tək bir enerji səviyyəsi ilə göstərilmişdir.

Daha yüksəkenerjili p, d, f orbitallarının iki səviyyəyə parçalanması, tək xarici elektronu olan bütün nüvələr üçün xarakterikdir. Buna görə şəkil 6.1 b-də göstərilən tək yüklü maqnezium ionu üçün enerji səviyyə diaqramı, yüksüz sodium atomları ilə eyni ümumi görüntüyü malik olur.



**Şəkil 6.1.** Natrium atomu (a) və maqnezium ionu (b) üçün enerji səviyyə diaqramları (Lajinen H.J. Spectrochemical Analysis by atomic absorbtion and emission. Cambridge, 1998).

Maqneziumun nüvəsinin yükünün böyük olması ilə əlaqədar olaraq 3 s və 3 p səviyyələri arasındaki enerji fərqi, maqneziumda natriuma nisbətən iki dəfə çox olur.

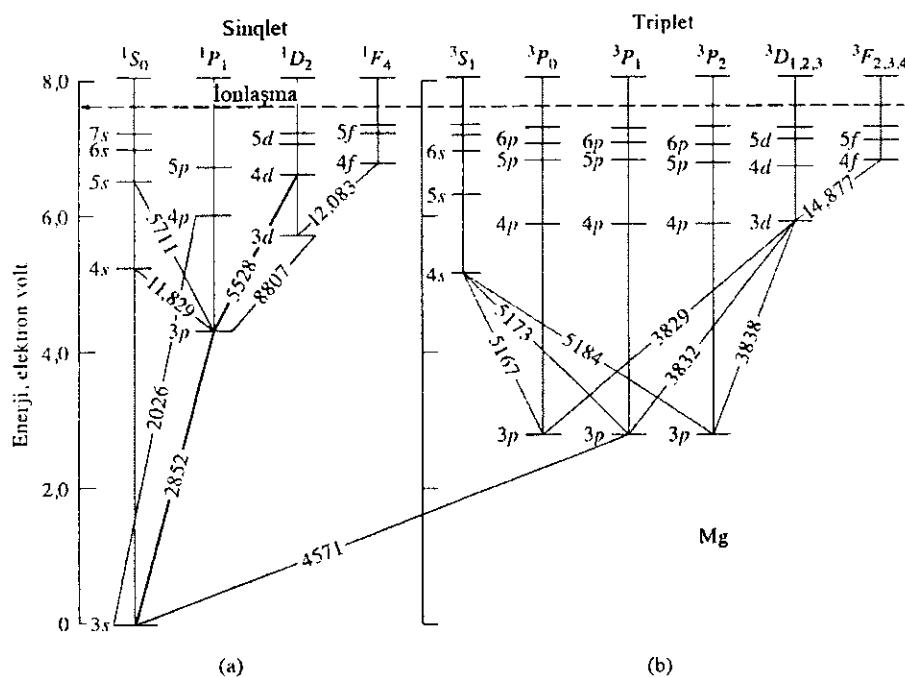
Şəkil 6.1 b - nin şəkil 6.2 ilə müqayisəsi, bir ionun enerji səviyyələri, onun aid olduğu atomun enerji səviyyəsindən olduqca fərqli olduğunu göstərir.

Şəkil 6.2-dən göründüyü kimi maqnezium atomunun enerji səviyyələri və emissiya spektri maqnezium ionunun spektrindən çox fərqlidir. İki xarici elektronlu maqneziumda, fərqli enerjili həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallar mövcuddur.

Həyəcanlanmış sinqlet halda, iki elektronun spinləri bir-birinin əksinədir. Belə halda elektronlar cütləşmişdir. Triplet halda spinlər cütləşməmiş və ya paralel olurlar. Spin istiqamətlərini göstərmək üçün oxlardan istifadə edərək, əsas və iki həyəcanlandırılmış hal şəkil 6.3-dəki kimi göstərilə bilər.

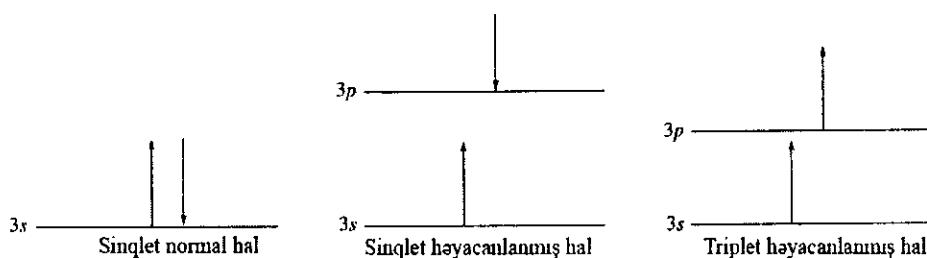
Triplet halın p, d və f orbitalları çox az enerji fərqi olan üç səviyyəyə

bölünürler. Bu parçalanmalarda iki xarici elektronun spinlərindən əmələ gələn sahə və elektronların orbital hərəkətlərindən əmələ gələn dəqiq sahə arasındakı təsirlər reallaşa bilər.



**Şəkil 6.2.** Maqnezium atomu üçün enerji səviyyəsi diaqramı (*Lajinen H.J. Spectrochemical Analysis by atomic absorbtion and emission. Cambridge, Toronto 1998*).

Sinqlet halda iki spin cütləşir və maqnit sahələrinin təsiri yox olur. Yəni enerji şüalanması olmaz. Bununla yanaşı triplet halda iki spin cütləşməz. Yəni iki spin eyni istiqamətdə istiqamətlənir.



**Şəkil 6.3.** Əsas və həyəcalanmış sinqlet və triplet hallarda spinlərin istiqamətlənməsi.

Spinlərin maqnit sahə üzərində orbital maqnit momentinin təsiri ilə p səviyyəsinin tripletə parçalanmasına yol açır. Belə davranışlar, bütün qələvi torpaq atomları, tək yüklü aliminium və berilium ionları üçün xarakterikdir.

Şəkil 6.1 və 6.2-də göstərilən şüali keçidlərin hər hansı enerji halları arasında keçidlərə diqqət etsək 5 s və ya 4 s – dən 3 s səviyyələrinə keçidlərin əmələ gəlmədiyi görə bilərik. Belə hal p səviyyələri arasında və ya bir çox d səviyyələri arasında da əmələ gəlməz.

Atomlarda xarici elektronların sayı artdıqca atomların və ionların enerji səviyyə diaqramları çox mürəkkəb bir hala gəlir. Alov emissiya spektroskopiyası alov temperaturunda həyəcanlanma bilən, natrium, kalium, litium və kalsium kimi I A və II A qrupu elementlərinin analizlərində istifadə edilən bir metoddur.

## 6.1. Alov emissiyası spektrofotometrləri

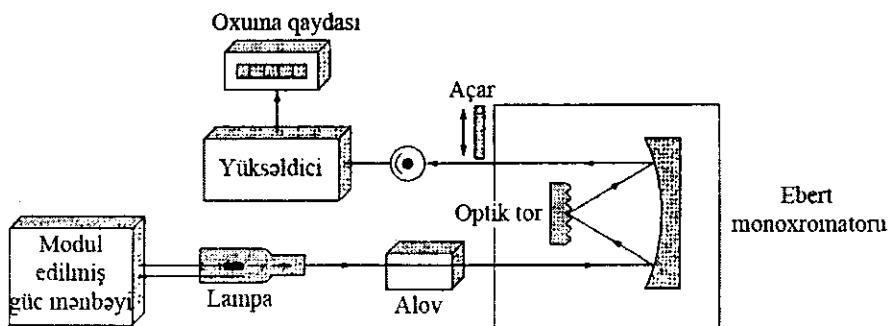
Alov emissiya spektroskopiyası metodunda istifadə edilən qayda, alovlu atom absorbsiya spektroskopiya metodundakı qayda ilə eynidir. Ancaq bu metodda alov, analiz olunan elementin atomlaşdırılması və həyəcanlanması vəzifələrini bir arada görüyündən, başqa bir işiq mənbəyinə ehtiyac yoxdur. Hazırda atom absorbsiya spektrometrləri, emissiya ölçmələrinin də aparıla biləcəyi şəkildə hazırlanmaqdadır.

Alov emissiya spektrofotometrləri olaraq hazırlanan cihazlarda bir işiq bölgüsü istifadə edilməsinə ehtiyac yoxdur. Çünkü bu cihazlarda istifadə edilən detektorlar cərəyan siqnalına cavab verən hissəciklərdir. Monoxromator yerinə girişim filtrlərinin istifadə edildiyi üçün, sadəcə qələvi metalların analizi üçün hazırlanan cihazlar alov fotometriyası kimi məlumdur. Şəkil 6.4-də tək şüali alov fotometriyası cihazının sxemi verilmişdir.

Qələvi metalların atomlaşması və həyəcanlanması istifadə edilən alovun temperaturu aşağı olduğu üçün nümunədə ola bilən digər metalların həyəcanlanmasına lazımlı olmaz. Bu səbəblə az sayda əmələ gələn emissiya xətlərinin ayrıla bilməsi üçün monoxromator əvəzinə filtr istifadə edilməsi məsləhətdir.

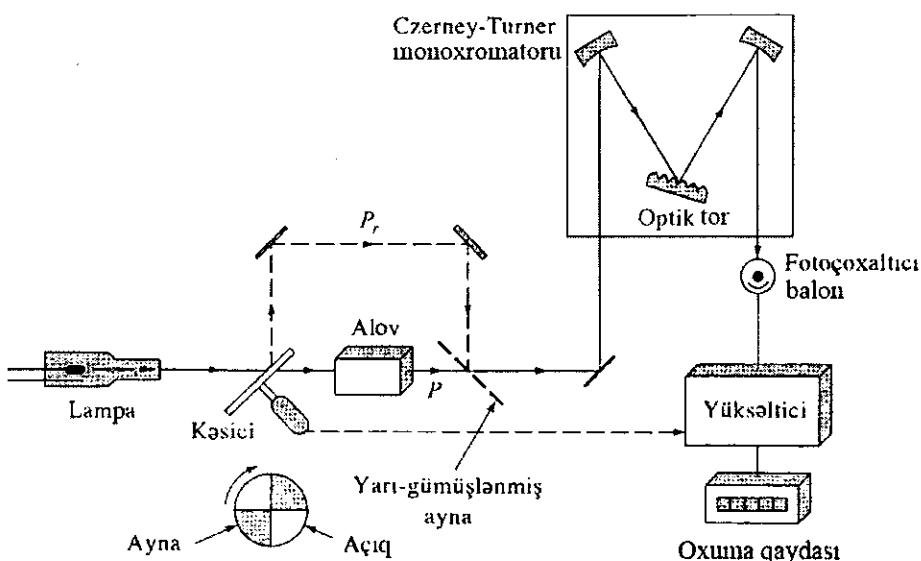
İstifadə edilən alov AAS metodunda olduğu kimi müxətliif yanıcı qazların müxtəliif nisbətlərindəki qarışıqlarından alınır. Alovun seçilməsində analiz edilən elementin həyəcanlanma enerjisi çox əhəmiyyətlidir. Detektor olaraq fotoçoxaldıcı balonlardan istifadə edilir.

Atom absorbsiya cihazları dünyada bir çox firma tərəfindən hazırlanmaqdadır.



**Şəkil 6.4.** Tək şüalı alov fotometriyasının prinsipial sxemi (Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, New York, Tokio 1998).

Tək və cüt işıq yolu cihazlar mövcuddur. Bu cihazların xassələri çox əhəmiyyətli və bahaldırırlar. Cihazın görünən sahəsində (şəkil 6.4 və şəkil 6.5) bir neçə geniş aralıqlı rezonans xətləri olan qələvi metalların bəziləri üçün şüşə filtr qoyulur.



**Şəkil 6.5.** Cüt şüalı alov spetkrofotometrin prinsipial sxemi. (Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, New York, Tokio 1998).

Asanlıqla dəyişdirilə bilən girişim filtrlə cihazlar satışda mövcuddur. Bu cihazlarda əldə edilən nəticələri izləmək və kontrol etmək üçün

sistemə mikrokompyuterlər birləşdirilmişdir.

Şəkil 6.4-də göstərildiyi kimi tək işıq şüalı cihaz bir neçə qabarıq katod mənbəyi, bir seçici və ya pulslu güc mənbəyi, atomlaşdırıcı və bir fotoçoxaldıcı tranzistor ilə sadə bir optik tordan əmələ gəlmışdır.

Şəkil 6.5 –də cüt işıq şüalı tipik cihazın sxemi verilmişdir. Qabarıq katod mənbəyindən gələn işıq seli, yarısı alov içindən, digər yarısı isə xaricdən keçərək şəkildə aynalı bir kəsici ilə parçalanır. İki işıq seli, daha sonra yarısı gümüşlənmiş ayna ilə birləşdirilərək optik torlu monoxromatora girər.

## 6.2. Alov emissiya spektroskopiyasında seçicilik

Alov emissiya spektroskopiyasında qarşılaşan maneçiliklərin mənbəyi AAS metodunda qarşılaşan maneçiliklərlə eynidir. Yəni zemin absorbsiyası, spektral maneçiliklər və ionlaşma maneçilikləri bu metodda da analizdə problemlərə yol açan maneçiliklərdir. Lakin bu maneçiliklərin hər iki metoda olan təsirləri müxtəlidir. Məsələn, zemin absorbsiya maneçiliyi alov emissiya spektroskopiyası metodu üçün mühüm bir problem yaratmadığı halda, ionlaşma maneçiliyi ilə spektral maneçiliklər əhəmiyyətlidir.

Yuxarıda da deyildiyi kimi atomların emissiya spektrləri ilə ionların spektrləri bir-birlərindən tamamilə fərqlidirlər. Cədvəl 6.1-də bəzi elementlərin ionlaşma potensialları ilə müxtəlif alovlardakı ionlaşmaları verilmişdir.

Cədvəl 6.1. Bəzi elementlərin müxtəlif alovlardakı ionlaşmaları

Element	İon Potensialı, eV	$\text{C}_2\text{H}_2$ -Hava	$\text{C}_2\text{H}_2$ -O	$\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{N}_2\text{O}$
Li	5.391	0.01	16.1	-
Na	5.139	1.10	26.4	-
K	4.340	9.30	82.1	-
Rb	4.177	13.80	88.8	-
Cs	3.894	28.6	96.4	-
Mg	7.646	-	0.01	6.0
Ca	6.113	0.01	7.3	43.0

İonlaşma həm əsas, həm də həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki neytral atom sayını azaltlığı üçün metodun həssaslığında neqativ nəticənin alınmasına səbəb ola bilər. Spektral maneçiliklər, atom xətlərinin bir-birinin üzərinə düşməsi də alov emissiya spektroskopiyasında çox əhəmiyyətli bir maneçilikdir. Çünkü ölçülən siqnalın dalğa

uzunluğu aralığı, monoxromatorun pik genişliyindən çox kiçikdir.

Bir neçə qələvi metalının olması halında, metal kationları təyin ediləcək metalin siqnalına təsir edəcək.

Məsələn, asetilen-hava alovunda rubidium xəttinin intensivliyi mühitdə olan kalium ionu səbəbiylə təqribən iki dəfə artır. Belə hallarda həm standart, həm də nümunə məhlullarına, radasiya buferi olan ionun artığı məhlulunu (duz məhlulu) əlavə etdikdən sonra analiz aparıla bilər.

Bunların xaricində, istifadə edilən alovun temperaturunda əmələ gələ biləcək dalğalanmalar, Bolsman səpələnmə qanununa görə, alov emissiya spektroskopiyası metodunun həssaslığına təsir edən bir faktordur.

Bunun qarşısını ala bilmək üçün daxili standart metod istifadə edilir. Bu metoddə bir elementin məlum olan qatılığı standart məhlullara və nümunə məhluluna əlavə edilir. Hər iki məhlulun intensivlikləri ölçülür.

**Təcrübə 1. Alov emissiya spektroskopiyası metodу ilə təbii sularda  $Na^+$ ,  $K^+$  və  $Ca^{2+}$  ionlarının təyini.** Suda və qan serumunda qələvi və qələvi torpaq elementlərinin təyini üçün uyğun olan metod bu elementlərin təbii qaz-hava alovuna aerosol şəklində püskürdülülməsi ilə alınan xarakterik emissiya spektrlərinin oxunmasına əsaslanır. Bu metoddə, hər bir elementin o biri elementlərinin emissiya intensivliklərinə olan təsirini ən aza endirmək üçün radasiya buferləri istifadə edilir.

**Cihaz və reaktivlər.** Alov spektrofotometri və ya alov fotometri.

1. 500 ppm standart kalsium məhlulu. Bir miqdard  $CaCO_3$  bir saat  $110^0C$ -də quruducu şkafda qurudulur. Eksikatorda soyudulduğdan sonra 0.125 g çəkib 200 ml-lik bir kimyəvi stekana qoyulur. 20.0 ml su və 1.0 ml qatı  $HCl$  turşu əlavə edilir. Turşu əlavə edilərkən sıçramalarla itməməsi üçün stekanın ağızı saat şüşəsi ilə örtülməlidir. Reaksiya tamamlandıqdan sonra məhlul 100 ml-lik ölçü kolbasında cizgiyə kimi su ilə qarışdırılaraq durulaşdırılır (A məhlulu).

2. 500 ppm standart kalium məhlulu hazırlamaq üçün bir miqdard  $KCl$  duzu bir saat quruducu şkafda qurudulduğdan sonra eksikatorda soyudulur. Sonra 0.095 g  $KCl$  duzu analitik tərəzidə çəkilərək 100 ml-lik ölçü kolbasında distillə su ilə həll etdiqdən sonra cizgiyə kimi durulaşdırılır (B məhlulu).

3. 500 ppm standart natrium məhlulu hazırlamaq üçün 0.125 g  $NaCl$  duzu analitik tərəzidə çəkildikdən sonra 100 ml-lik ölçü kolbasında su ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır (C məhlulu).

4. Kalsium təyini üçün radasiya buferi məhlulu. Sırası ilə  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  və  $MgCl_2$  ilə doldurulmuş 100 ml-lik məhlul hazırlanır.

5. Kalium təyini üçün radiasiya bufer məhlulu. Sırasıyla NaCl, CaCl<sub>2</sub> və MgCl<sub>2</sub> ilə doldurulmuş 100 ml-lik bir məhlul hazırlanır.

6. Natrium təyini üçün radiasiya bufer məhlulu. Sırasıyla CaCl<sub>2</sub>, KCl və MgCl<sub>2</sub> ilə doldurulmuş 100 ml-lik bir məhlul hazırlanır.

**Analizin gedişi.** Bir seriya 50 ml-lik ölçü kolbalarına uyğun radiasiya bufer məhlulundan 2.5 ml əlavə edilir. Təyin ediləcək Na<sup>+</sup> kationu qatılıqları 0-10.0 ppm arasında dəyişəcək şəkildə standart məhlullardan uyğun həcmələr alınaraq ölçü kolbalarına əlavə edilərək cizgiyə kimi distillə su ilə durulaşdırılır.

Hər bir məhlul üçün üç təkrar işləmlər aparılaraq emissiya şiddətləri ölçülür. Hər üç ölçmə arasında alovə distillə olunmuş su verilməlidir. Ölçmələrin orta qiyməti hesablanaraq emissiya şiddəti ilə qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur. Analoji olaraq K<sup>+</sup> və Ca<sup>2+</sup> kationları üçün də bu işləmələrlə məhlullar təkrarlanaraq dərəcəli qrafiklər hazırlanır.

Dərəcəli qrafik üçün hazırlanan standart məhlullara bənzər şəkildə, iki ədəd qatılığı məlum olmayan nümunə məhlulu hazırlanır və emissiya şiddətləri ölçülür. Dərəcəli qrafikdən qatılığı məlum olmayan məhlulda kationun qatılığı hesablanır.

## BÖLMƏ VII

### İNFAQIRMIZI SPEKTROSKOPİYA

Spektrin infraqırmızı (İQ) sahəsi, şüanın  $12800$  ilə  $10\text{ cm}^{-1}$  dalğa uzunluğu və ya  $0.78$  ilə  $1000\text{ }\mu\text{m}$  dalğa uzunluğunu əhatə edir. Yaxın zamana qədər, dalğa uzunluğu  $\mu\text{m}$ -yə (yəni  $10^{-6}\text{ m}$ ) mikron ( $\mu$ ) deyilirdi. İndi isə daha uyğun bir termin olan mikrometrə ( $\mu\text{m}$ ) deyilməkdədir. Həm cihaz, həm də tətbiq sahəsinə görə infraqırmızı spektr yaxın, orta və uzaq infraqırmızı şüaları olaraq üç sahəyə ayrılır (cədvəl 7.1).

Cədvəl 7.1. Infracırmızı spektral sahələri

Sahələr	Dalğa uzluğu intervallı $\lambda$ , nm	Dalğa ədədi intervallı $\bar{y}$ , $\text{cm}^{-1}$	Tezlik $y$ , Hz
Yaxın	$0.78 - 2.5$	$12800 - 4000$	$3.8 \cdot 10^{14} - 1.2 \cdot 10^{14}$
Orta	$2.5 - 50.0$	$4000 - 200$	$1.2 \cdot 10^{14} - 6.0 \cdot 10^{12}$
Uzaq	$50 - 1000$	$200 - 10$	$6.0 \cdot 10^{12} - 3.0 \cdot 10^{11}$
Ən çox istifadə edilən	$2.5 - 15$	$4000 - 670$	$1.2 \cdot 10^{14} - 20 \cdot 10^{13}$

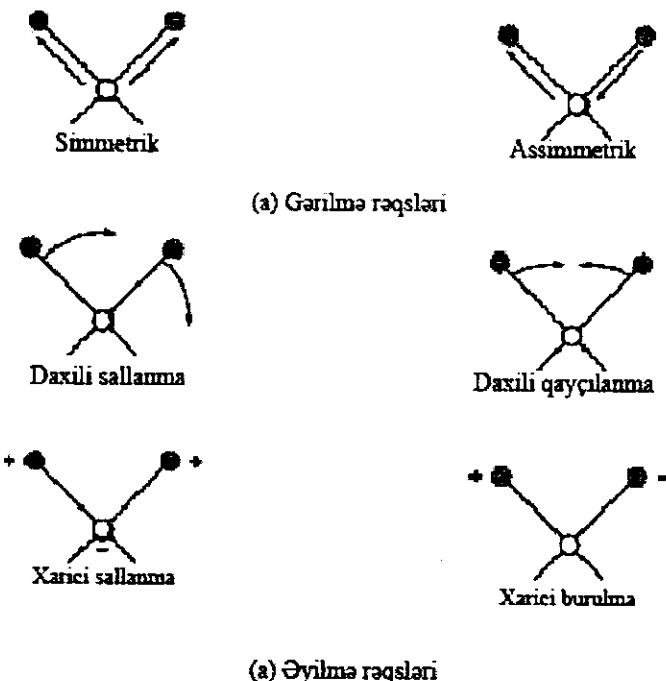
Infracırmızı şüalanması, ultrabənövşəyi və görünən sahə şüalanması kimi elektron keçidləri əmələ gətirdiyi qədər yüksək enerjili deyildir. Ona görə də infraqırmızı şüalanmasının absorbasiyası molekulda ancaq rəqsi və dönmə səviyyələri arasındaki keçidləri saxlaya bilir. Infracırmızı şüanın absorbasiyası üçün rəqsi və dönmə hərəkətləri nəticəsində molekulun dipol momentində dəyişiklik əmələ gəlir.

Yalnız bu şərtlər altında şüanın elektrik sahəsi, molekul ilə təsirdə ola bilər. Məsələn, HCl kimi quruluşda xlor atomu ətrafindakı elektron sıxlığı hidrogen atomuna görə daha çox olduğu üçün yük paylanması simmetrik deyildir. Buna görə HCl dəqiq dipol momentinə malik və polyardır.

HCl molekulunun rəqsi hərəkəti sırasında dipol momentindəki dəyişmənin əmələ gətirdiyi elektrik sahəsi, infraqırmızı şüasının elektrik sahəsi ilə təsirdə olur. Yəni molekul üzərinə göndərilən infraqırmızı şüasının tezliyi, molekulun rəqsi tezliyinə bərabər olduğunda molekul bu şüanı absorbasiya edər.

Bənzər şəkildə asimetrik molekulların öz kütlə mərkəzləri ətrafindakı dönmələri də şüa ilə təsirdə olacaq periodik dipol momenti

dəyişikliklərinə səbəb olur.  $O_2$ ,  $N_2$  və  $Cl_2$  kimi homonüvəli molekullarda isə, rəqsi və dönmə hərəkətləri sırasında dipol momenti dəyişməsi olmur. Daha doğrusu bu molekullar infraqırmızı şüanı absorbsiya etmirlər.



Şəkil 7.1. Molekulyar rəqsin növləri.

Bir molekulda atomların bir-birinə görə yerləşmə halları tam olaraq sabit olmur. Molekulda rabitə ətrafında çox sayıda rəqsi və dönmə nəticəsində davamlı olaraq dəyişir.

Sadə iki və ya üç atomlu bir molekul üçün belə rəqslərin sayını, xassələrini və bu rəqslərdə absorbslanan enerji arasındaki əlaqəni izah etmək asandır.

Rəqslər gərilmə və əyilmə deyilən iki qrupda toplana bilər. Gərilmə rəqsində iki atom arasındaki rabitə oxu boyunca atomlar arasındaki uzaqlığın davamlı olaraq dəyişməsi vardır.

Əyilmə rəqsləri isə iki rabitə arasındaki bucağın dəyişməsi ilə xarakterizə edilir və bunlar dörd tipdir. Qayçılama, yellənmə, sallanma və burulma. Şəkil 7.1-də əyilmə və gərilmə rəqs növləri görünməkdədir.

Şəkildə göstərilən rəqslər ikidən çox atomu olan molekullar üçündür. Dipol momentində bir dəyişiklik olarsa, molekulda mümkün olan bütün rəqslərin bir absorbsiya pikinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu səbəblə molekul üçün əldə edilən infraqırmızı-spektri ultrabənövşəyi

və görünən sahə spektrlərinin əksinə çox sayıda absorpsiya pikləri verir. Absorpsiya pikinin hansı tezlikdə gözləniləcəyinə təsir edən bir çox təsiredicilər vardır. Bunlar nüvələrin nisbi kütłələri və polyarlıqları molekulda rəbitələrin gücünə və molekulda olan atomların sayından asılıdır.

Ayrıca, bir molekulda müxtəlif rəqslər arasında olan təsir qüvvələri (cütləşmə) də əmələ gələ bilər. Nəzəri olaraq optik izomerlər xaricində heç bir birləşmənin infraqırmızı spektri bir başqa birləşmənin infraqırmızı spektri ilə eyni olmaz. Bu səbəblə infraqırmızı spektroskopiyası çox güclü bir analiz metodudur.

Zamanın t funksiyası olaraq kütłənin hərəkəti klassik mexanikadan Nyutonun ikinci qanununa görə aşağıdakı kimi yazılı bilər:

$$F = m \cdot a$$

Burada  $m$ -kütlə,  $a$  infraqırmızı təcildir. Kütłənin t anındaki ani bir yerdəyişməsi aşağıdakı kimi yazılı bilər:

$$y = A \cos 2\pi y_m t \quad (7.1)$$

$m$  - təbii rəqsin tezliyi,  $A$ -hərəkətin maksimum genliyidir. (7.1) bərabərliyinin törəməsini alaraq onu sadələşdirsek ossillyasiyanın təbii tezlik bərabərliyini əldə edərik

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7.2)$$

Burada  $v_m$  - ossillyatorun mexaniki təbii tezliyidir.  $K$  isə qüvvə sabitidir. Alınan bərabərlik  $m_1$  və  $m_2$  kütłələrindən əmələ gələn bir sistemin davranışını verəcək şəkildə nizamlaya bilər. Ancaq  $m$  kütłəsini reduksiya olunmuş kütlə olan  $\mu$  ilə əvəz etmək lazımdır. Alınan ifadə aşağıdakı bərabərlikdəki kimi yazılı bilər.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.3)$$

Atomlarda və molekullardakı elektron enerjiləri kimi rəqsı enerjiləri də kəsr qiymətlər ala bilməzlər. Ona görə də, kvant mexanikasında dalğa tənlikləri üçün inkişaf etdirilən sadə harmonik ossillyator anlayışından faydalana bilərik. Bu tənliyin potensial enerjisi üçün həll edilməsiylə aşağıdakı bərabərliyi alınar.

$$E = \left( y + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7.4)$$

Burada  $\hbar$ -Plank sabiti,  $y$  -rəqsi kvant sayı  $0, 1, 2, 3, \dots$  kimi pozitif tam qiymətlər ala bilərlər. Rəqsi enerji səviyyələri arasındaki keçidlər seçmə qanunları ilə göstərilmişdir.

Bir molekulda rəqsi enerji səviyyələri arasında keçid ola bilməsi üçün  $\Delta V = \pm 1$  qaydasının saxlanması lazımdır. İnfraqırmızı spektroskopiyasında absorbсиya piklərinin tezlikləri yerinə əsasən dalğanın qiymətləri istifadə edilir.

Buna görə yuxarıdakı bərabərlikdə dalğa uzunluğunu nəzərə alsaq (7.4) tənliyi aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

$$\bar{y} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7.5)$$

Burada  $\bar{y}$  -cm<sup>-1</sup> ifadəsindən absorbсиya pikinin dalğa sayı, k-rabitənin qüvvət sabiti N/m ifadəsindən; c - cm s<sup>-1</sup> ifadəsindən olan işıq sürətidir.

Rəqsi kvant sayı  $V$  -nin böyük qiymətləri alması, rəqsi enerji səviyyələri arasındaki fərqi,  $\Delta E$  azalmasına səbəb olduğundan, yuxarıda sözü gedən seçim qaydasından kənara çıxmalar müşahidə edilir. Yəni  $\Delta V = \pm 2$  və ya  $\pm 3$  olan keçidlər də müşahidə edilə bilər. Bu keçidlərin nəticəsi, spektrdə üst ton adı verilən piklərin müşahidə edilə bilməsidir.

Bir molekuldakı atomların sayı  $N$  məlum olarsa mümkün olan ümumi rəqsin sayı hesablana bilər. Hər rəqsin infraqırmızı spektrində bir absorbсиya piki əmələ gətirir. Bəzi hallarda daha az sayıda absorbсиya pikinin alınmasının səbəbi isə, molekulların simmetriyasının dipol dəyişməməsinə yol verməməsidir.

İki və daha çox rəqsi enerjisinin eyni olması, absorbсиya intensivliyinin olmayıcaq qədər kiçik olması və rəqsi enerjisinin cihazın dalğa uzunluğu sahəsi xaricində qalmasından ibarətdir. N sayda atomu olan bir molekulun fəzadakı yerləşməsini və vəziyyətini göstərmək üçün lazımlı koordinat sayı  $3N - 1$  dir. Yəni molekuldakı hər bir atom üçün 3 koordinat lazımdır və hər koordinat bu molekul üçün sərbəstlik dərəcəsini ifadə edir.

Molekuldakı hərəkətlərinin müəyyən edilməsi üçün aşağıdakı nöqtələri diqqətə almaq lazımdır; molekulun tam olaraq fəzada olması,

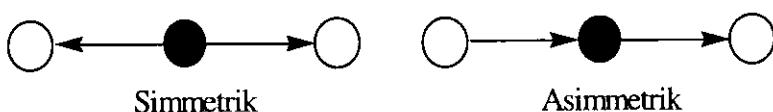
bütün molekulun ağırlıq mərkəzi ətrafında dönmə hərəkəti və hər atomun digər atomlara görə hərəkəti, daha doğrusu molekula aid rəqsi hərəkətləridir.

Bir molekulun əsas olan hərəkətlərinin müəyyən edilməsi üç koordinata lazımlı olduğundan sərbəstlik dərəcəsinin üçü də bu şəkildə istifadə edilmiş olur. Eyni şəkildə molekulun tam olaraq dönmə hərəkətlərinin təsvir edilməsi üçün yenə də üç sərbəstlik dərəcəsi istifadə edilir.

Beləliklə, geriyə qalan  $3N - 6$  ədəd sərbəstlik dərəcəsi, bir molekulda mümkün olan rəqsin növlərinin sayını verir. Düz bir molekul üçün isə belə hal bir az fərqlidir. Belə bir molekulda bütün atomlar bir düz xətt üzərində yerləşdiyindən rəbitə oxu ətrafında dönmə hərəkətindən söz edilə bilməz.

Dönmə hərəkətləri üçün iki sərbəstlik dərəcəsinin istifadə edilməsi kifayətdir. Ona görə də düz xətti molekullar üçün rəqsin sayı  $3N - 5$  olur.  $3N - 6$  və  $3N - 5$  ədədlər rəqsi hərəkətlərinin hər biri normal mod olaraq adlandırılır.

Məsələn, düz xətti molekul olan  $\text{CO}_2$  üçün  $3 \cdot 3 - 5 = 4$  rəqsi modu hesablanar. Bu rəqsin növlərindən ikisi simmetrik və asimetrik gərilmə rəqsləridir.

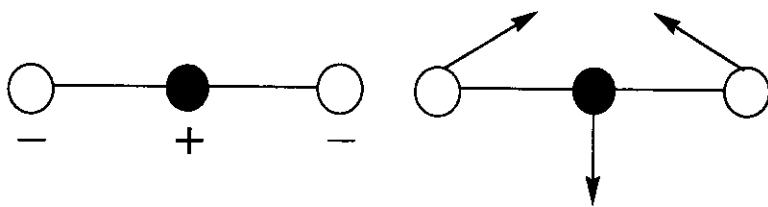


Simmetrik gərilmə rəqsin sırasında molekulun dipol momentində dəyişiklik olmaz. Bu səbəblə  $\text{CO}_2$ -nin simmetrik gərilmə rəqsi infraqırmızı inaktiv bir rəqs növüdür.

Ancaq simmetrik gərilmə rəqsi sırasında oksigen atomlarından biri karbon atomuna yaxınlaşarkən digəri karbon atomundan uzaqlaşar. Yəni molekulun yük paylanmasında dəyişiklik olmalıdır. Buna görə də asimetrik gərilmə rəqsi infraqırmızı aktiv olaraq adlandırılır.

$\text{CO}_2$  üçün digər bir rəqs növü isə əyilmə rəqidir. Bu iki rəqs növü rəbitə oxu ətrafında mümkün olan bütün sıralamalardakı əyilmə hərəkətlərinin aralarında  $90^\circ$  bucaqlı birləşmələrdir. Ona görə də iki rəqslə bərabər enerjiliidir və spektrdə tək bir absorbсиya piki gözlənir. Göründüyü kimi düz xətti molekul olan  $\text{CO}_2$  üçün hesablanmış dörd rəqsi növünə qarşılıq, spektrdə sadəcə iki absorbсиya piki alınmaqdadır.

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  və  $\text{NO}_2$  kimi bucaqlı molekullar üçün isə mümkün olan rəqs növü sayı,  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  olur. Bu rəqslər simmetrik gərilmə, asimetrik gərilmə və qayçılama rəqsidir.



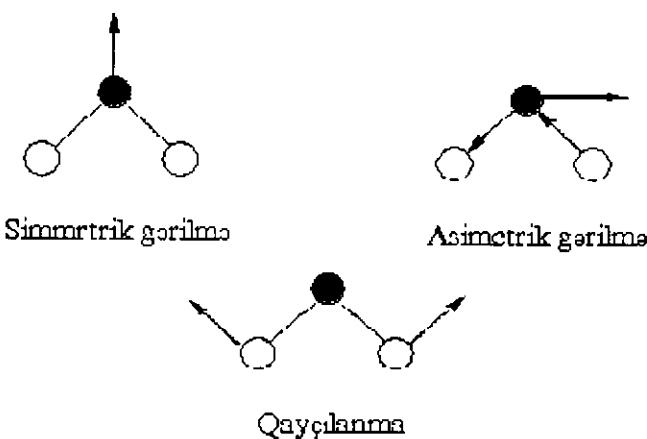
Mərkəzi atomun digər iki atom ilə eyni cizgidə olmadığından, simmetrik bir gərilmə rəqsi dipol momentində dəyişmə baş verdiyindən və uyğun enerjili infraqırmızı absorbasiyasının yaranmasına səbəb olacaqdır.

Məsələn: su molekulunun simmetrik və asimetrik rəqsləri olduğundan infraqırmızı spektrlərində  $3650$  və  $3760\text{ cm}^{-1}$ -də əsnəmə pikləri görünər. Molekulun nizamlı hərəkəti sərbəstlik dərəcəsini əmələ gətirdiyindən, bucaqlı bir molekul üçün sadəcə bir ədəd qayçılama rəqsi vardır. Suyun əyilmə rəqsi  $1595\text{ cm}^{-1}$  ( $6.27\text{ }\mu\text{m}$ ) -də absorbasiyaya səbəb olur.

Rəqslərin bir-birinə təsiri olduğundan, üzvü maddənin funksional qrupla əlaqəli absorbasiyasının yeri hər zaman tam olaraq göstərilmir.

Məsələn, metanolun C - O gərilmə tezliyi  $1034\text{ cm}^{-1}$  ( $9.67\text{ }\mu\text{m}$ ) ikən, etalonda  $1053\text{ cm}^{-1}$  ( $9.50\text{ }\mu\text{m}$ ) və 2-butanolda  $1105\text{ cm}^{-1}$  ( $9.05\text{ }\mu\text{m}$ ) -dədir. Bu dəyişmələr C - O gərilməsinin qonşu C - H gərilməsi və ya C - H rəqsləri ilə təsirindən əmələ gəlir.

Yuxarıda izah edilən təsir edicilərin xaricində infraqırmızı absorbasiyasına təsir edən digər faktorlar isə analizi aparılan maddə molekulları ilə mühitdəki digər molekullar arasındaki təsirdə olmalar, analiz edilən maddə ilə həllədici arasındaki təsirlər, həllədiciinin quruluşu, analiz edilən maddənin qatılığı və temperaturdur.



Əgər analiz edilən maddə, molekul daxili və ya molekullararası hidrogen rabitəsi əmələ gətirirsə, hidrogenə aid rəqsin gərilmə rəqsini pikində genişlənmə olduğundan, absorbсиya tezliyində azalma müşahidə edilə bilər. Hidrogen rabitəsi əmələ gətirən maddələr üçün  $2900\text{ cm}^{-1}$  ilə  $3500\text{ cm}^{-1}$  arasında müşahidə edilən geniş pik çox xarakterdir. Həllədicinin analiz olunan maddə ilə təsirdə olması, spektrdəki absorbсиya piklərinə təsir edər. Bu səbəblə İQ spektroskopiyada həllədici olaraq karbon tetraxlor və ya karbon disulfid kimi inert və polyar olmayan həllədicerlər istifadə edilər.

## 7.1. İnraqırmızı spektrofotometrləri

İnraqırmızı (İQ) spektrofotometrlərində istifadə olunan cihazlar, UB və görünən spektrofotometrlərdəki blok hissələrin eynilərini təşkil edirlər. İnraqırmızı absorbсиyanın ölçülməsində istifadə edilən üç növ cihazlar satışda olmaqdadır:

1. Əsasən miqdari analiz tədqiqat işlərində istifadə edilən dispersif optik torlu spektrofotometrlər;
2. Həm vəsfli, həm də miqdari inraqırmızı ölçmələrində istifadə edilən Fourier dönmə xassəli çox məqsədli spektrofotometrlər;
3. Atmosferdəki bir çox üzvi maddələrin absorbсиya, emissiya və əksetmə spektroskopiyası ilə miqdari təyinatda istifadə edilə bilmək üzrə təkmilləşdirilmiş dispers olmayan spektrofotometrlərdir.

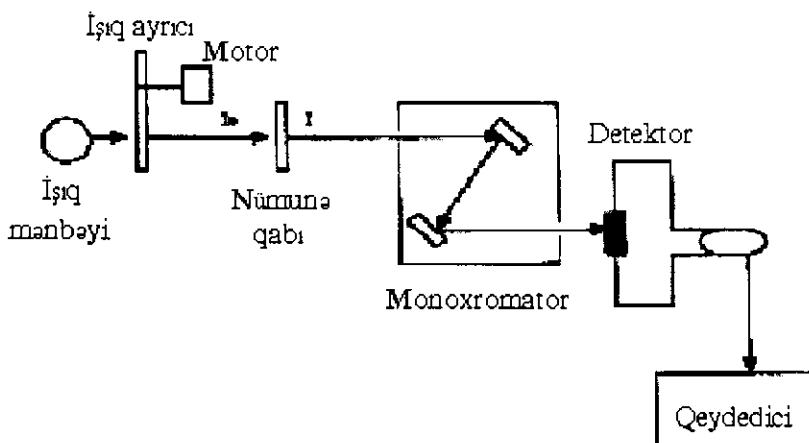
1980-ci illərə qədər inraqırmızı ölçmələrində ən çox istifadə olunanlar dispersif spektrofotometrlər idi. Hazırda Fourier dönmə (çevriləməli) spektrofotometrlər sürət, etibarlılıq və işləmə prosesinin çox sadə olması səbəbləri ilə yuxarıda göstərilən cihazları sıradan çıxarmaqdadır. Şəkil 7.2 və 7.3 -də inraqırmızı spektrofotometriyalarının sxemləri verilmişdir.

Inraqırmızı spektrofotometriya fasılısız inraqırmızı şüası yayan bir mənbə və həssas bir detektorun olmasını təşkil etməkdədir. İnraqırmızı spektrofotometrlərinin çoxu cüt işıq şüası olan sistemlərdir. İnraqırmızı spektroskopiyasında işıq mənbəyi olaraq  $1500-2000\text{ }^{\circ}\text{K}$  temperatura qədər elektriklə qızdırılan və qara cisim şüası yayan inert bərk maddələr istifadə edilir.

Bunlardan Nernest Glover adı ilə məlum olan işıq mənbəyi, diametri 1-2 mm və uzunluğu 20 mm olan nadir torpaq metal oksidlərindən hazırlanmış bir çubuqdur. Çubuğun ucları elektriği işlətmək üçün platindən hazırlanmışdır. 50 mm uzunlığında və 5 mm diametrində silisium karbid (SiC) çubuq adlandırılan Globar inraqırmızı

spektroskopiyasında istifadə edilən başqa bir işiq mənbəyidir. Elektrik cərəyanı ilə təqribən  $1500\text{ K}^{\circ}$  temperatura qədər qızdırılan nixrom teli də işiq mənbəyi olaraq istifadə edilə bilər.

Globar Nernst Gloverdən daha aşağı intensivlikli olmasına baxmayaraq uzunömürlüdür. Spektrin uzaq infraqırmızı sahəsi ( $\lambda > 50\mu\text{m}$ ) üçün yuxarıda izah etdiyimiz istilik verən mənbələr kifayət qədər enerjiyə malik deyildir. Bu sahə üçün yüksək təzyiqli civə ark lampası istifadə edilir.



**Şəkil 7.2.** Tek işiq şüalı infraqırmızı spektrofotometriyanın sxemi  
(*Schrader B. Infrared and Roman Spectroscopy. New York, VCH Press 1995*).

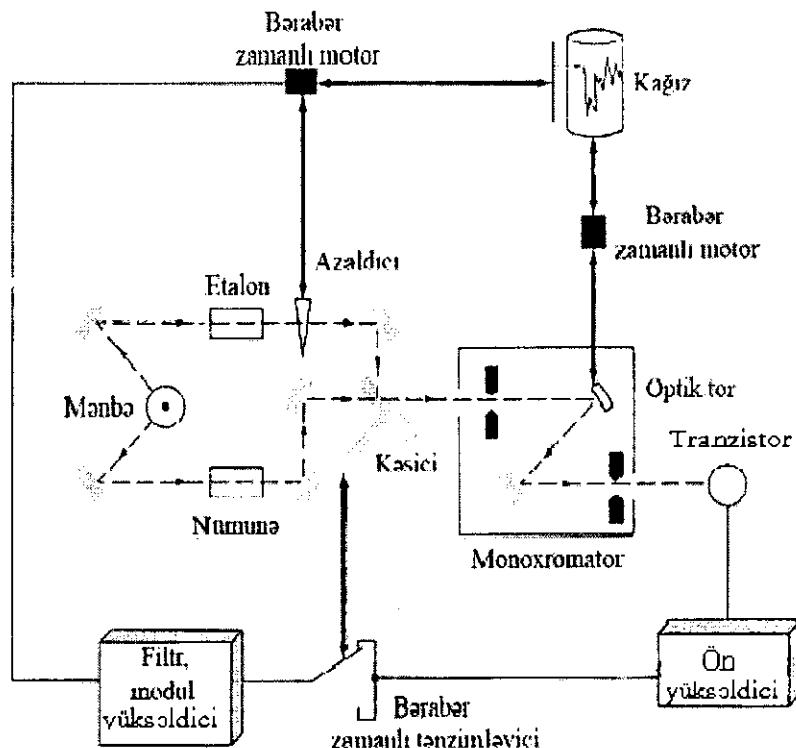
Bu lampa 1 atm -dan çox təzyiqdə civə buxarı olan kvars bir balondan əmələ gəlir. Buxardan elektrik keçidkdə uzaq infraqırmızı sahəsində fasiləsiz şüa verə bilən bir plazmanın əmələ gəlməsini saxlayır. Yaxın infraqırmızı sahəsində isə  $4000-12800\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5-0,78\text{ }\mu\text{m}$ ) işiq mənbəyi olaraq volfram (tungsten) lampası istifadə edilir.

Infracırmızı spektroskopiyada dalğa uzunluğu ayırıcı olaraq girişim filtrləri, prizmalar və optik torlar istifadə edilə bilər. Prizmalı spektrofotometrlərdə istifadə edilən prizmaların infraqırmızı şüalanmasını absorbсиya edə bilməyən bir materialdan hazırlanması lazımdır. Ancaq bütün infraqırmızı sahəsi şüasını keçirən bir material yoxdur.

Buna görə də yaxın infraqırmızı sahəsində  $0.8 - 3\text{ }\mu\text{m}$  kvars prizmalar, normal infraqırmızı sahəsində  $5 - 15\text{ }\mu\text{m}$  NaCl kristalı, uzaq infraqırmızı sahəsində isə  $15 - 40\text{ }\mu\text{m}$  KBr və CsBr kristalları istifadə edilir. Kvarts xaricində sözü gedən bu materialların suda həll olmaları səbəbiylə mühitin susuz olması lazımdır.

Hazırda hazırlanan cihazların ekseriyyətində şuanı eks edən optik torlar istifadə edilməkdədir. Bu optik torlar əsasən alüminium ilə örtülmüş şüə və ya plastikdən hazırlanır. Optik torların yüksək ayrıcılığı olduqca dar yarıq genişliklərinin tətbiq edilməsinə imkan verir.

Şəkil 7.3 -də qalın qara xətt mexaniki bağlanması, incə xətt elektrik bağlanması, kəsik xətt şüa yolunu göstərir.



Şəkil 7.3. Cüt şüahı spektrofotometrin sxemi: (Schrader B. *Infrared and Roman Spectroscopy*. New York, VCH Press 1995).

İnfragirmizi detektorlar – qızdırıcı, piroelektrik və fotokeçirici detektorlar olmaq üzrə üç yerə ayrıılır: Qızdırıcı detektorlar, üzərinə düşən şuanı absorbсиya etdiğdə əmələ gələn istilik yüksəlməsinin ölçüməsi ilə işləyən detektorlardır. İnfragirmizi spektroskopiyada detektor üzərinə düşən şüa gücünün  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  V kimi kiçik qiymətlərdə olmasına görə bu detektorların çox kiçik istilik tutumuna malik bir materialdan hazırlanması lazımdır. Belə detektorlardan ən çox istifadə olunan termocütürlərdir.

Termocütürlər bir-birindən fərqli olaraq iki metal telin (Bi və Sb) uclarından bir-birlərinə qaynaq edilməsi ilə əldə edilir. Bu sahəyə düşən

infragirmizi şüası əmələ gələn temperatur artması ilə mütənasib potensial fərqiə səbəb olur. Belə detektorların ən əhəmiyyətlisi, həssaslığın dalğa uzunluğu ilə dəyişməməsidir.

Əgər bir termocütün həssaslığı yüksək deyilsə, bir neçə termocüt seriya olaraq bağlanır. Belə bir qoşulmaya termoqızdırıcı adı verilir. İstilik detektorlarının başqa bir növü isə, balometrə adı verilən platindən hazırlanmış və üzərinə düşən fragirmizi şüası ilə elektrik müqavimətlərini dəyişdirən detektorlardır.

2. Piroelektrik detektorlar, çox özəl isti və elektrik xassələri olan elektri ki keçirməyən piroelektrik materialların kristallarından hazırlanmışdır. Dielektrik materiallara elektrik sahəsi tətbiq edildiyində, materialın dielektrik sabitindən asılı olaraq elektrik polyarlanması əmələ gələ bilməsidir. Elektrik sahəsi mühitdən görüldüyündə polyarlanması çox sürətlə yox olur. Halbuki, triqlisin sulfat  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  kimi piroelektrik materiallarında isə bu polyarlanması elektrik sahəsinin mühitdən götürülməsindən sonra da davam edirlər.

Piroelektrik kristal fragirmizi şüasını keçirən iki elektrod arasına yerləşdirildiyində temperaturdan asılı súa əmələ gətirir. Infragirmizi şüası ilə temperaturda görülən dəyişiklik, kristal boyunca yük paylanmasıın pozulmasına, daha doğrusu bir cərəyanın əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. Əmələ gələn cərəyanın qiyməti, kristalın səth sahəsi ilə mütənasibdir.

Piroelektrik kristalları, Curie nöqtəsi olaraq adlandırılan temperaturaya qədər qızdırıldığında poliarlıqlarını itirirlər. Triqlisin sulfat üçün Curie nöqtəsi  $47^{\circ}\text{C}$ -dir. Piroelektrik detektorların siqnal əmələ gətirmə vaxtı çox qıсадır. Ona görə də bir çox Fourier Transformal fragirmizi spektrofotometrlərində belə detektorlar istifadə edilir.

3. Fotokeçirici detektorlar. PbS, PbTe, InAs və InSb kimi yarım-keçiricilərdən hazırlanır. Bu maddələrin fragirmizi şüasının absorbasiya edilməsi nəticəsində keçirici olmayan valent elektronları, keçircilik pikinə qədər həyəcanlanırlar. Bu da yarımkeçiricinin elektrik müqavimətinin azalmasına səbəb olur. Bu səbəblə əmələ gələn potensial fərqi dövrədən cərəyanın keçməsini əmələ gətirir. Bu cərəyan fragirmizi şuanın intensivliyi ilə düz mütənasibdir.

## 7.2. Fourier Transformalı fragirmizi spektrofotometrlər

Infragirmizi spektrdə siqnal-gurultu nisbətini artırmaq üçün ölçməni n dəfə təkrar edərək alınan siqnalların toplanması və ya orta qiymətlərinin alınması mümkündür.

Gurultunun siqnal intensivliyinin bir funksiyası olmadığı qızdırıcı

detektorların istifadə edildiyi ölçmələrdə n dəfə təkrarlanan ölçmədə əldə edilən siqnal doğrudan da n ilə nisbətdə olduğu üçün, cəm gurultu  $n^{1/2}$  ilə mütənasibdir. Yəni tək bir ölçmədəki siqnalın intensivliyi S və gurultu N ilə göstərilsə n dəfə seçmədən sonra toplam siqnal intensivliyi  $nS$ , cəm gurultu isə  $n^{1/2}N$  və ya  $n^{1/2}S/N$  olur.

Beləliklə, n seçmədən sonra siqnal/gurultu nisbəti  $nS/n^{1/2}N$  olar. Göründüyü kimi ölçmənin n dəfə təkrarlanması ilə tək bir seçmədə alınan siqnal / gurultu nisbətinə, S/N nisbətinə görə isə siqnal/gürültü nisbəti  $n^{1/2}$  qədər artırılmış olur.  $500 \text{ cm}^{-1}$  ilə  $5000 \text{ cm}^{-1}$  arasında hər  $3 \text{ cm}^{-1}$ -də ölçmə aparmaq lazımlı gələrsə toplam 1500 ölçmənin aparılmasına ehtiyac vardır.

Hər ölçmənin 0.5 s olduğunu diqqətə alsaq bütün spektr üçün 750 s və ya 12.5 dəq vaxt lazımlı olur. Siqnal/gurultu nisbətini 2 mislinə çıxara bilmək üçün bu zamanın 4 misli, yəni 50 dəqiqə vaxt lazımdır.

Son illərdə təkmilləşdirilən və multipleks metodlar adı verilən metodda isə spektrə aid bütün məlumatlar eyni zamanda əldə edilir. Mültipleks ölçmələrin aparıldığı cihazlar tək kanallı və işıq mənbəyindən yayılan infraqırmızı şüası, dalğa uzunluğu ayıricısından keçmədən nümunə ilə təsirdə olurlar.

Beləliklə, yuxarıdakı misalda 50 dəqiqə alına bilən bir spektr, bu metodla bir ölçmə üçün lazımlı olan zaman 0.5 saniyədə alına bilir. Fourier transformalı spektroskopiya adı da verilən bu metoddə ölçmə vaxtının bu cür qısalması siqnal/gurultu nisbətində mühüm artmaya səbəb olur. Çünkü 750 saniyə kimi bir vaxtda 1500 ölçmə aparıla bilməsi üçün siqnal/gurultu nisbəti  $1500^{1/2} = 39$  dəfə artırıla bilər.

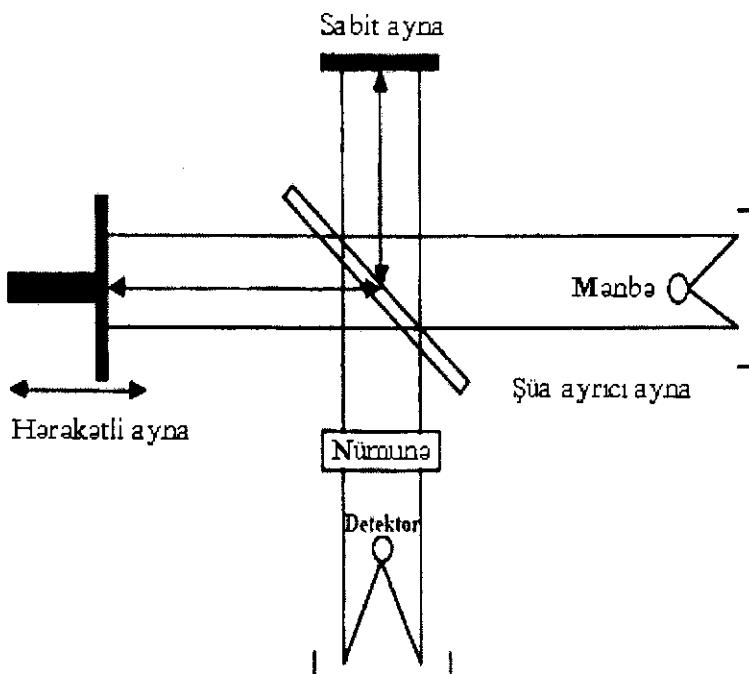
Məlum olan spektroskopik metodlarda şüa intensivliyi, tezliyin və ya dalğa uzunluğunun bir funksiyası olaraq əldə edilərkən Fourier transformalı spektroskopiyada zamanın bir funksiyası olaraq qeyd edilir. Bu səbəblə əldə edilən spektr zamanından əsaslıdır. Zaman əsasında əldə edilən spektr riyazi hesablamalarda tezlik əsaslı bir spektrə çevrilə bilər. Belə çevrilmə prosesinin çox sürətli bir halda gerçəkləşdirilə bilməsi yalnız kompyuterlə mümkündür.

Fourier transformalı infraqırmızı spektrofotometrində Michelson interferometr adı verilən bir sistem istifadə edilir. Şəkil 7.4-də görülən Michelson interferometr, üzərinə düşən şüanı gücləri təqribən bərabər olan iki işıq selinə bölür.

Şuanın yarısı işıq ayrıcılardan (bölcükdən) əks etdirən sabit və əks edən bir ayna üzərinə düşdükdən sonra işıq ayrıcuya yenidən geri dönür. Şuanın digər yarısı isə işıq ayrıcılardan keçərək fasılısız bir şəkildə irəli-geri hərəkət edən bir ayna üzərinə düşərək işıq ayrıcuya geri dönür.

Sabit və hərəkətli aynalardan əks olan şüaların bir qismi işıq ayrıcılarda

(bölücüdə) birləşərək nümunə qabından keçərək detektora girirlər. Sabit və hərəkətli aynadan əks olan şüalar işıq ayrıcıya gələnə kimi olan yola bərabərdirsə, bu iki şüa nümunə qabına və detektora eyni fazada çata bilərlər. Ancaq hərəkətli aynanın süjeti  $\lambda/4$  qədər dəyişərsə, bu aynadan əks olan şüanın getdiyi yol sabit aynadan əks olan şüanın yolundan  $\lambda/2$  qədər fərqli olacaqdır. Bu iki şüa ayrıca bir-birlərinin intensivliklərini yox edirlər.



**Şəkil 7.4.** Mixelson interferometri (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR Optical and mass Spectrometry. New York, Elsevier 1990*).

Hərəkətli ayna mövzunun  $\lambda/2$  qədər dəyişməsi halındadırsa, iki aynadan əks olan şüalar arasındaki yol fərqi  $\lambda$  olur və iki şüa işıq ayrıçıda bir-birlərini gücləndirə bilirlər. İki şüanın yol uzaqlığı dəyişdikcə fərqli dalğa uzunuqlarındakı şüalar arasında yox edici və gücləndirici girişim hadisəsi gerçəkləşə bilər. Gücləndirici girişimdən sonra nümunə qabına və daha sonra detektora gələn şüa, detektordan çıxışında zaman əsaslı olaraq qeyd edilərək alınan spektrə interfeqram adı verilir.

İstifadə edilən detektorun çox sürətli cavab verması üçün Fourier transformalı infraqırmızı cihazlarında piroelektrik detektorlar istifadə edilir. Detektor nümunə qabından gələn bütün tezliklərdəki şüaları eyni

zamanda ölçür.

Alınan bilgiləri bir seriya dalğa içində kompyuterlərin hafızəsində gizli saxlanılır. Bundan sonra gerçəkləşdirilə bilən tərs Fourier transforma adı verilən riyazi işləmlə, zaman əsaslı bu spektr məlum olan infraqırmızı spektrlərinə çevrilə bilər.

### 7.3. İnfraqırmızı spektroskopiya və analiz

Ultrabənövşəyi və görünən sahə spektrləri, analizi aparılacaq maddənin duru məhlulları ilə alındığı halda infraqırmızı spektrləri üçün bu sahənin hamisində işığı keçirə bilən həllədicilərin olmaması, nümunə hazırlama sırasında xüsusi əməliyyatların tətbiq edilməsini tələb edir. Qaynama nöqtəsi aşağı olan mayelər və ya qazların spektrləri, nümunələrin havası boşaldılmış bir qaba yerləşdirilməsi ilə əldə edilir.

Bu məqsədlə hazırlanan qabların uzunluqları bir neçə santimetrdən bir neçə metrə qədər dəyişə bilər. İnfraqırmızı şuanı nümunə ilə uzun vaxt təsirdə saxlamaq məqsədi ilə daxili səthləri işığı eks edə bilən materialdan hazırlanmış uzunluqları az olan qablar (küvet) də belə nümunələrin analizində istifadə edilir.

Üzvi birləşmələrin analizində istifadə edilən həllədicilər karbon disulfid, karbontetraxlorid, tetraxloretilen, xloroform, dimetilformamid, dioksan, sikloheksan və benzoldur.

Maye nümunənin miqdarı az olarsa və ya onu həll etmək üçün uyğun bir həllədici olmazsa, təcrübədə saf mayenin spektrini almaq, qəbul edilmiş bir tətbiqdır. Uyğun bir spektri almaq üçün mayeni nazik bir film (fotoplyonka) halına gətirilməsi kifayətdir.

Film halına gətirmək üçün iki NaCl duzundan hazırlanmış nazik val arasında bir damla nümunə damızdırıb sıxışdırıllaraq 0.01 mm və ya daha nazik qalınlıqlı filmlər əldə edilir. Bu iki val kapılıyar hadisəsi ilə bir-birinə yapışdırıllaraq şüa yoluna yerləşdirilir. Belə alınmış spektrlər vəsf məqsədlər üçün lazımlı nəticələri verə bilər.

Saf maye nümunələrdə bir miqdardı su olarsa o zaman duz valların səthində mathiq əmələ gəldiyindən bu valların zaman - zaman cılalanmasına gətirib çıxarırlar.

Bir çox üzvi maddələr orta infraqırmızı sahədə çox sayıda absorbsiya pikli verir. Bu sahədə tədqiq edilən maddələrin absorbsiya pikləri ilə istifadə edilən həllədicinin piklərinin üst-üstə düşməməsi mümkün deyil. Buna görə də bərk maddələrin spektrləri ən çox həllədicidə, ya da başqa bir bərk matris içində narın toz halında dağdırılaraq alınır.

Bərk nümunələr üçün ən çox istifadə edilən KBr ilə həb halına

salınma üsuludur. Halogenli duzlar şüşəyə bənzər şəffaf xassələrə malikdir. Daha doğrusu tədqiq edilən maddə ilə toz halına gətirilib lazımlı olan təzyiqdə saxlanıllarsa, o zaman yarı şəffaf xassə əldə edilir. Bu əməliyyatı istifadə etdikdə 1 mg nümunə çox narin toz halına salındıqdan sonra 100 mg qurudulmuş KBr ilə qarışdırılır. Qarışq həvəngdə və ya kürəvi dəyirmando qarışdırılırlaraq üyüdüllür.

Bu qarışq 10000-15000 p bir təzyiqdə şəffaf bir həb halına gətirilir. Həb hazırlanarkən hissəciklər arasında havanın qalmaması üçün vakuumda işləmlər aparıllarsa, daha yaxşı nəticələr almaq olar. Hazırlanan həblər tədqiq etmək üçün cihazdakı yerinə yerləşdirilir. Spektrdə əsasən  $3450$  və  $1640\text{ cm}^{-1}$ -də ( $2.9$  və  $6.1\text{ }\mu\text{m}$ ) absorbsiya edilmiş nəmdən gələn absorbsiya pikləri görünə bilər.

**Cədvəl 7.2.**Bəzi funksional qrupların tezlikləri

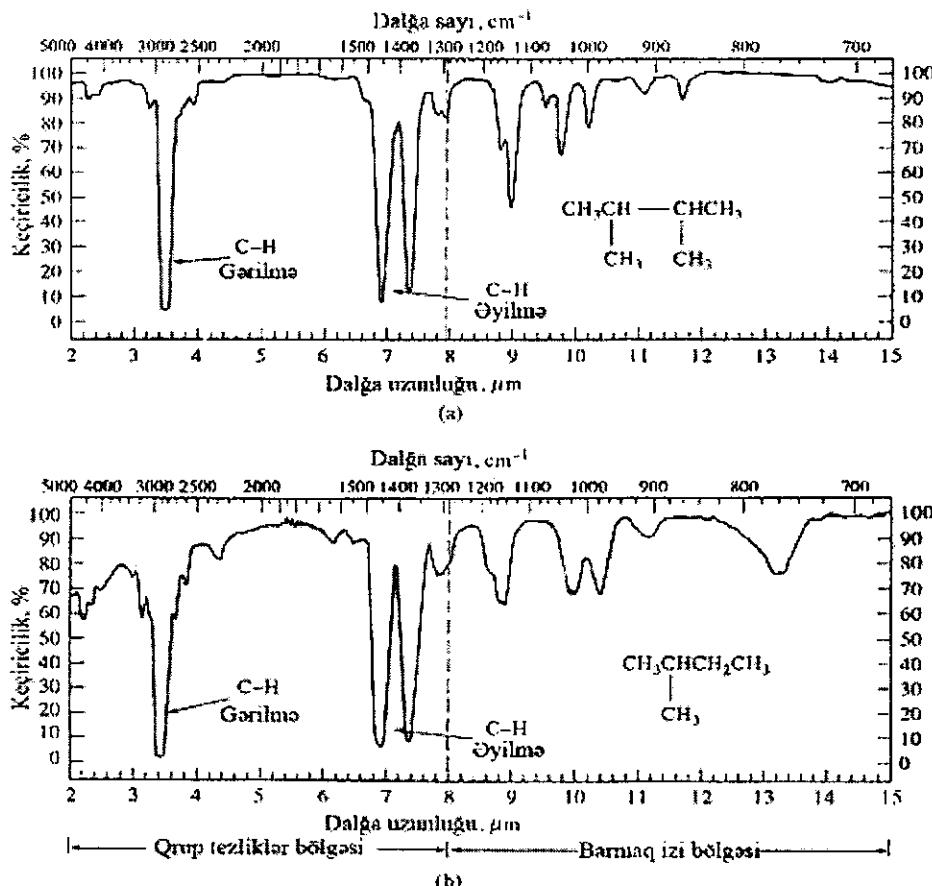
Rabitə	Birləşmələr	Tezlik aralığı, $\text{cm}^{-1}$	Şiddət
C-H	Alkanlər	2850-2970	Qüvvətli
C-H	Alkenlər ( $\text{C}=\text{C}\text{H}$ )	1340-1470 3010-3095 675-995	Qüvvətli Orta Qüvvətli
C-H	Alkinlər ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )	3300	Qüvvətli
C-H	Aromatik halqalar	3010-3100	Orta
	Monomer spirtlər, fenollar	690-900	Qüvvətli
O-H	Hidrogen rabitəli spirt, fenollar	3590-3650	Dəyişkən
	Manomer karboksil turşusu	3200-3600	Dəyişkən, bəzən geniş
	Hidrogen rabitəli karboksil	3500-3650	Orta
	Turşular	2500-2700	Genişlənmiş
N-H	Aminlər, amidlər	3300-3500	Orta
C=C	Alkenlər	1610-1680	Dəyişkən
C=C	Aromatik halqalar	1500-1600	Dəyişkən
C=C	Alkinlər	2100-2260	Dəyişkən
C-N	Aminlər, amidlər	1180-1360	Qüvvətli
C≡N	Nitrillər	2210-2280	Qüvvətli
C-O	Spirtlər, efirlər, karboksil turşular, esterlər	1050-1300	Qüvvətli
C=H	Aldehidlər, ketonlar, karboksil turşular, esterlər	1690-1760 1500-1570	Qüvvətli Qüvvətli
NO <sub>2</sub>	Nitro birləşmələr	1600-1370	Qüvvətli

Bərk maddələr infraqırmızı şüalarını keçirən həllədicilərdə həll olmazsa, ya da KBr ilə həb halına gətirilə bilmirsə, o zaman belə bərk maddələrin spektrləri bir mineral içində və ya florlanmış hidrokarbon

içində nazik dağıtılmış bir təbəqəyə gətirdikdən sonra alınır. Hər iki halda hazırlanan qarışıq düz plakalar arasında film halına gətirildikdən sonra spektr çıxarılır.

$\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  və  $\text{O}-\text{H}$  kimi funksional qrupların absorbsiya etdikləri infraqırmızı şüalarının tezlkiləri və ya dalğa uzunluqları, atomların kütləsindən və atomlar arasındaki rabitənin qüvvət sabitindən hesablanması daha öncə izah edilmişdir.

Belə tezliklər qrup tezlikləri olaraq məlum oluqları üçün dəyişməzlər. Çünkü qrupu əmələ gətirən bir və ya iki atomla əlaqəli başqa rəqslardə təsirdə olurlar.



**Şəkil 7.5.** İki fərqli birləşmənin funksional qrup və barmaq izi sahələrinin infraqırmızı spektrlləri (*R.M. Roberts, J.G. Gilbert, R.B. Rodewald and A.S. Wingrove, Modern Experimental Organic Chemistry, Sounders Colledge Publishing, 1995*).

Cədvəl 7.2-də bəzi funksional qrupların tezlikləri göstərilmişdir.

Qrup tezliklərinin daha ayrıntılı şəkildə göstərilməsi isə şəkil 7.5-də verilən korrelyasiya xətlərindən ibarətdir. Funksional qrupların tezliklərinin eksəriyyəti  $3600\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  aralığında olması görünməkdədir.

Ancaq bir neçə tezliklər barmaq izi sahəsinə düşər. Bunlar  $1200\text{ cm}^{-1}$ -də C—O—C əyilmə rəqslərini və  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ -dəki C—Cl gərilmə rəqslərini əhatə edir. Aşağıda verilən iki spektrdə (şəkil 7.5) bir neçə qrup tezliklər göstərilmişdir.

Bu spektr,  $2900\text{ cm}^{-1}$ -dən  $3000\text{ cm}^{-1}$  qədər olan sahədə, bir və ya birdən çox alkan qrupunun olduğunu göstərən C—H gərilmə rəqslərinə aid olan pik olmaqdadır (cədvəl 7.2).

Yenə də şəkildə  $1375\text{ cm}^{-1}$  və  $1450\text{ cm}^{-1}$  ətrafında, molekuldakı C—H qruplarının əyilmə rəqslərindən gələn iki pik görünməkdədir.

Şəkil 7.5 a - da olan spektrdə alkan qrupu tezliklərində olduğu kimi O - H qrupunun qrup tezliyi olan  $3200\text{ cm}^{-1}$  ətrafında gərilmə rəqslərinə aid pik görünməkdədir.

Şəkil 7.5 b - dəki spektrdə C - C gərilmə rəqsi üçün xarakterik olan qrup tezliyi, təxminən  $800\text{ cm}^{-1}$  ətrafında görünməkdədir. Beləliklə, infraqırmızı spektrlərinin izah edilməsi üçün aşağıda verilən ardıcılılıqdan istifadə etmək lazımdır:

1. Spektrdəki əsas piklər dalğa sayılarına görə sıralanır;
2. Korelyasiya cədvəlindən istifadə edərək hər bir pikə qarşı gələ bilən funksional qrupları müəyyən etmək lazımdır;
3. Spektrdə alınan piklərin şiddət və şəkilləri də dalğa uzunluqları qədər diqqətə alınmalıdır;
4. Birləşmənin element analizi nəticələri bilinirsə, molekulun doymamışlıq dərəcəsi hesablanıa bilər.

Üzvi bir molekul üçün doymamışlıq dərəcəsi üçlü rabitələrin iki mislinin, ikili rabitənin və halqaların cəminə bərabərdir. Məsələn, benzolun doymamışlıq dərəcəsi dörd (üç ədəd ikili rabitə, bir ədəd halqa), asetilenin isə iki (bir üçlü rabitə, iki tək rabitə) olaraq tapılır.  $\text{CaH}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{X}_e$  birləşməsindəki bir üzvi molekul üçün doymamışlıq dərəcəsi aşağıdakı bərabərliklə hesablanıa bilir.

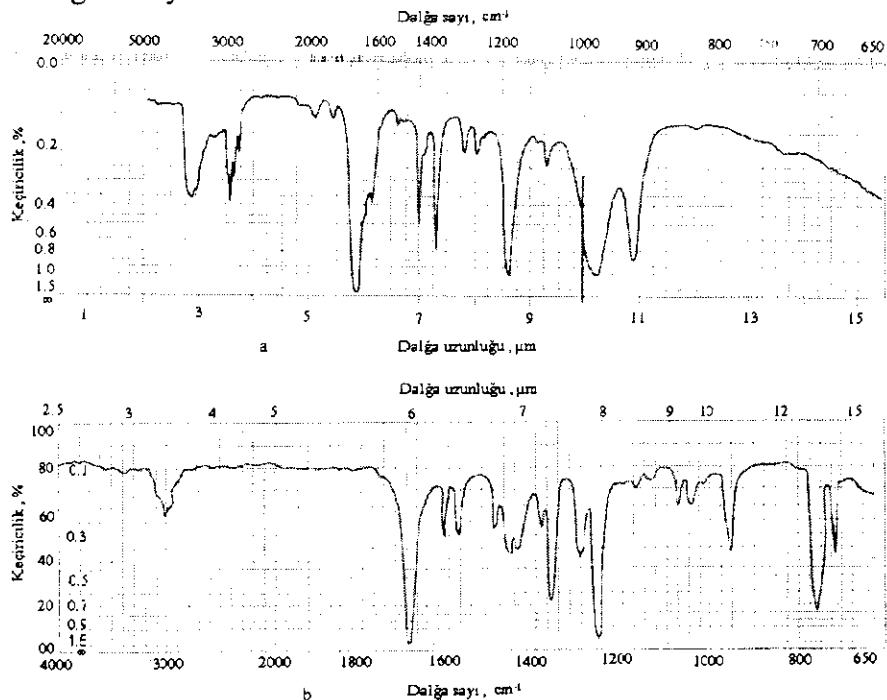
$$\text{Doymamışlıq dərəcəsi} = \frac{2a - b + c - e + 2}{2} \quad (7.6)$$

Oksigen atomlarının doymamışlıq dərəcəsinə təsiri olmur.

5. Şübhələnilən birləşmənin eyni təcrübə şərtləriylə alınmış infraqırmızı spektri, infraqırmızı atlaslarından tapılaraq qarşılaşıdırılır. Hazırda satılan kompyuterə bağlanmış infraqırmızı spektrofotometrləri,

minlərcə birləşmələrin infraqırmızı spektrləri köməyilə şübhələnən birləşmələrin spektrləri ilə qarşılaşıdırılaraq müəyyən edilir.

**Məsələn:** Molekul kütlesi təqribən 56 olan və  $50^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan (Şəkil 7.6 a) və azot atomu olan, qaynama nöqtəsi  $97^{\circ}\text{C}$  olan (Şəkil 7.6 b) birləşmələrin infraqırmızı spektrləri aşağıda verilmişdir. Bu birləşmələrin nə olduğunu təyin edək.



**Şəkil 7.6.** Məlum olmayan birləşmələrin infraqırmızı spektrləri. (*Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A M Universitu, Collage Station, Texas 1994*)

$2250 \text{ cm}^{-1}$ -də görünlən kəskin pik nitril və ya alkin qrupları üçün xarakterikdir.  $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$  arasında heç bir pikin olmaması molekulun aromatik olmadığını sübut edir.

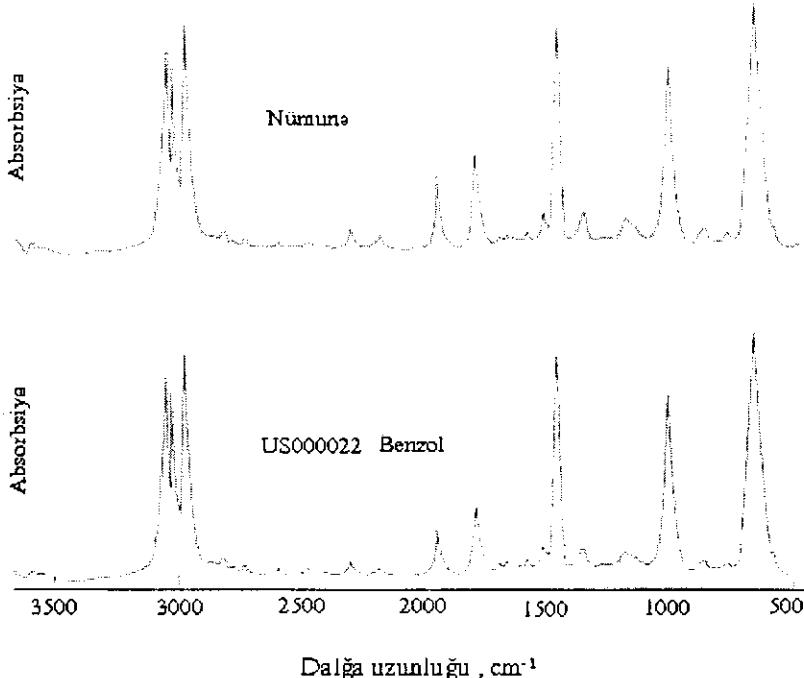
Buna görə  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ətrafindakı piklər alifatik hidrogenlərə aid olmalıdır.  $1425-1475 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bir cüt pik, bir və ya daha çox alkan qrupuna qarşı gəlməkdədir.

Amin və ya amid qruplarına aid hər hansı bir informasiyanın olmaması, birləşmənin alkil nitril ola bilməsini göstərir. Buna görə də 7.6 a spektrində olan birləşmənin  $50^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan akroleinə və  $97^{\circ}\text{C}$  qaynayan propan nitril  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$  birləşməsinə aid ola bilər.

**Kompyuterdə hesablama sistemləri.** Hazırda, kimyəvi birləşmələrin infraqırmızı spektrləri vasitəsilə təyin edilməsində, elmi tədqiqat işlərini

aparanlara kömək məqsədiylə, bütün İQ cihazlarının istehsalı zamanı onların kompyuterlə işləmə sistemlərini də cihazla birlikdə istehsal edilir.

Təyin edilən maddənin spektrində görünən piklərin yerləri və şiddətləri təyin edilir. Bütün alınan spektrlər kompakt disk və ya lazer diskə yazılmış saf birləşmələrin spektrləri ilə qarşılaştırılır. Kompyuter, təyin edilən maddənin spektrinə bənzər birləşmələrin görüntülərini ekranaya çoxarır.



Şəkil 7.7. Məlum olmayan maddənin spektri ilə ona ən yaxın olan birləşmənin spektrinin kompyuterlə təyin edilməsi (*Sadtler Research Laboratories, Bio-Rad Division, Philadelphia PA, 1997*).

Təyin edilən maddənin nəzəri spektri kompyuter ekranında təcrübədə alınan spektrlə qarşılaştırılır (şəkil 17.7). Cihazın yaddaşının böyüklüyündən asılı olaraq yüz minlərlə saf maddənin spektrləri kompyuterin yaddaşında saxlanılır.

Son zamanlar Sadtler Standard Infrared Collection adı altında paket proqramlar yazılıraq istifadə etmək üçün satılmışdır. Bu proqramlarda 100000 -dən çox spektr vardır. Belə proqramlarda 1000 -dən çox buxar faza spektrləri, 60000 -dən çox monomerlər, polimerlər, səthi aktiv maddələr, plastik, qeyri üzvi, dərman və narkotik maddələrin spektrləri vardır.

Müasir Fourier çevrimli cihazların kompyuterlərində 500000 -dən

çox birləşmələrin İQ kitabxanası təşkil edilmişdir.

Sadtlerin verdiyi alqoritma, məlum olmayan maddənin spektrinin ən güclü absorbsiya pikinin yerinə görə kodlandığı bir sistemdən əmələ gəlmişdir.

Bu sistemdə əvvəlcə  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -dən  $2000 \text{ cm}^{-1}$  -ə qədər olan sahədə  $200 \text{ cm}^{-1}$  -lik aralıqlarla 10 sahədə şiddətli piklər ( $T \% < 60 \%$ ) kodlanır. Sonra  $2100 \text{ cm}^{-1}$  -dən  $400 \text{ cm}^{-1}$  -ə qədər olan sahədə  $100 \text{ cm}^{-1}$  -lik aralıqlarla 17 sahədə bənzər şəkildə piklər kodlanır.

İQ kitabxanada olan spektrlər də eyni qaydada kodlanır. Belə əməliyyatlar çox sürətlidir. Çox qısa zamanda axtardığımız maddənin spektrinə bənzəyən spektri kompyuter ekranında görə bilərik. Məsələn, təqribən 30 s -də İQ kitabxanada 50000 birləşmənin nəticələrini qəşışlaşdırmaq mümkündür.

## B Ö L M Ə VIII

---

### NÜVƏ MAQNİT REZONANS SPEKTROSKOPIYASI

Nüvə maqnit rezonans (NMR) spektroskopiyası 4 - 900 MHz arasındaki radio tezlikli sahədə olan elektromaqnit şüaların absorbsiyasının ölçməsinə əsaslanmışdır. Ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı sahə şüaların absorbsiyasında atomların xarici elektron təbəqəsində olan elektronlar düşünülərkən, NMR spektroskopiyada atomların nüvələri dövrəyə girir.

Nüvə (Nukleer) maqnit rezonansı spektroskopiyası, kimyəvi quruluşların aydınlaşdırılması üçün kimyaçı və biokimyaçıların istifadə edə biləcəkləri ən güclü cihazlardan biridir.

Istifadə edilən NMR spektrometrlerinin iki tipi vardır: fasılısız dalğa (CW) NMR spektrometrləri, pulslu və ya Fourier dönən (çevrilməli) NMR spektrometrləri (FT-NMR). Hazırda müasir NMR spektrometrlerinin hamısı Fourier çevrilməli (dönən) prinsipi ilə hazırlanır.

Bəzi nüvələrin xassələrini izah etmək üçün, bu nüvələrin bir ox ətrafında döndüyünü və onun spin xassəli olduğunu qəbul etmək lazımdır. Spinli nüvələr p ilə göstərilə bilən bir bucaq momentinə malik olur. Bu bucaq momentinin ölçüla bilən vektor birləşməsi kvantlaşaraq onun qiymətini  $h/2 \pi$  nisbətinə bərabər olmasına gətirib çıxara bilir. Burada h- Plank sabitidir.

Bir nüvə üçün spin birləşmələrinin ala bildiyi p vektorunun mümkün olan yönəlmə sayı, spin kvant sayı adlanır və I ilə ifadə edilir. Mümkün olan maqnit kvant sayı mi üçün, spin hərəkəti edən nüvənin maqnit sahəsi içində bir enerji səviyyəsi vardır.

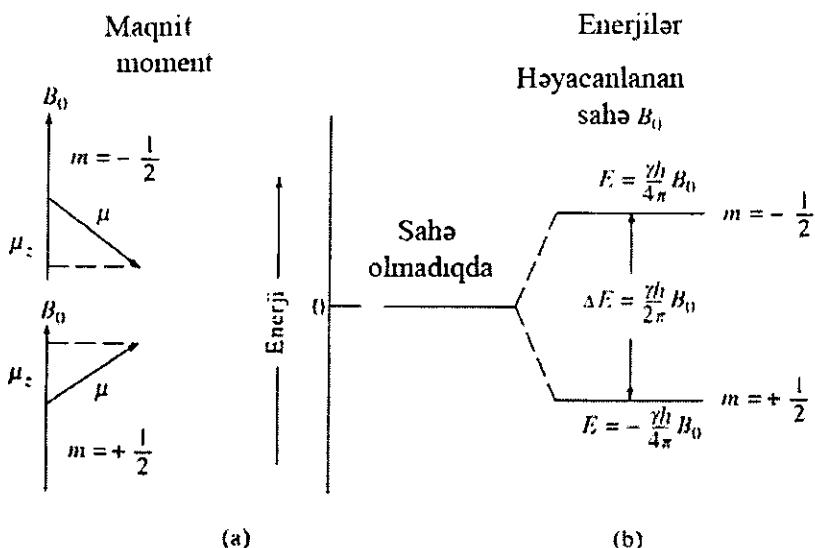
Spin kvant sayı I olan bir nüvə üçün mümkün olan maqnit kvant sayıları I, (I-1), (I-2),....., (-I) ilə ifadə edilir. Başqa bir sözlə maqnit sahə içində bir nüvənin  $(2I+1)$  ədəd enerji səviyyəsi vardır.

NMR spektroskopiyasında kimyaçılar üçün ən mühüm nüvələr  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  və  $^{31}\text{P}$ -dir. Spin kvant ədədləri tam və ya yarım ədədlərdir.  $^{12}\text{C}$  və  $^{16}\text{O}$  kimi spin olmayan nüvələrin spin kvant ədədləri sıfırdır. Spin hərəkəti etməyən və spin bucaq momenti olmayan nüvələr NMR spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilə bilməz.

Spin kvant ədədi  $1/2$  olan nüvə üçün maqnit sahədə,  $2(1/2) + 1 = 2$  enerji səviyyəsini əmələ gətirir. Bunlardan daha davamlı, yəni daha aşağı enerjili olanı spin hərəkəti edən nüvənin əmələ gətirdiyi maqnit

sahəsinin, xaricdən tətbiq edilən maqnit sahə ilə eyni istiqamətdə olduğu hala uyğun gələ bilər.

Daha az davamlı, yəni daha yüksək enerjili olan isə maqnit sahəsinin bir-birinə əks istiqamətdə olduğu hala uyğun gələ bilər (şəkil 8.1). İki səviyyə arasındaki fərq qədər bir enerjini absorbsiya edən nüvə, spinin xarici maqnit sahəyə tərs olduğu yüksək enerjili hala gətirilir.



**Şəkil 8.1.** Spin kvant ədədi  $\pm 1/2$  olan bir nüvə üçün maqnit momentlər və enerji səviyyələri (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry. New York, Elsevier 1999*).

Pozitiv yüklü nüvələr spin hərəkəti edərkən maqnit sahəsi əmələ gəlir. Bu sahənin yol açıldığı maqnit momentinin ( $\mu$ ) istiqaməti spin oxunun istiqaməti ilə eynidir.

Onun qiyməti bucaq momentinin qiyməti ( $P$ ) ilə düz mütənasibdir.  
Yəni:

$$\mu = \gamma P \quad (8.1)$$

Burada  $\gamma$  - maqnetik nisbetidir və hər nüvə üçün ayrı qiymətə malikdir. Şəkil 8.1 - dən göründüyü kimi, spin kvant ədədi  $1/2$  olan bir nüvə  $B_0$  qiymətində xarici maqnit sahəsinə gətirildiyində, nüvənin maqnit momenti, iki istiqamətdən bir-birinə yönəlir.

Bu istiqamətlərin hər biri, mənətik kvant hallarından birinə qarşı

gəlir. Bu kvant halından birinə malik olan nüvənin potensial enerjisi ( $E$ ), aşağıdakı bərabərlik ilə verilir:

$$E = -\frac{\gamma m h}{2\pi} B_0 \quad (8.2)$$

Aşağı enerjili hal üçün  $m = +1/2$  qiyməti olur. Bu halin enerjisi,

$$E_{+1/2} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

olduğu halda, yüksək enerjili halin enerjisi, yəni  $m = -1/2$  üçün olan enerji də şəkildə olacaqdır.

$$E_{-1/2} = -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0$$

Bu iki halin enerjiləri arasındaki fərq isə aşağıdakı bərabərlikdə olduğu kimi hesablanı bilər.

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{4\pi} B_0 - \left( -\frac{\gamma h}{4\pi} B_0 \right) = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (8.3)$$

Digər spektroskopik metodlardakına bənzər şəkildə spin enerji səviyyələri arasındaki keçidlər də  $\Delta E$  enerjisini qarşı gələn  $y_0$  tezliyinə malik şüaların absorbsiyası və ya emissiyası ilə gerçəkləşə bilər. Plank ifadəsi adı ilə bildiyimiz  $\Delta E = h y_0$  bərabərliyində, (8.3) tənliyi ilə təqvilan  $\Delta E$  qiyməti yerinə yazılırsa, keçid üçün lazımlı olan şuanın tezliyi ( $y_0$ ) üçün aşağıdakı ifadəni ala bilərik:

$$y_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (8.4)$$

Daha öncə də deyildiyi kimi, maqnit keçidləri olan şüaların tezliyi, tətbiq edilən sahə ilə düz mütənasibdir. Mütənasiblik əmsalı isə  $\gamma/2\pi$ -dir.

**Misal 1.** Müasir proton NMR cihazlarının çoxunda 4.69 Teslalıq sahə saxlayan sarğılar istifadə edilir. Belə bir sahədə hidrogen nüvəsinin maqnit absorbsiya tezliyini hesablayın. Hidrogen üçün maqnitli sahədir.

$2.68 \cdot 10^8 T^{-1} S^{-1}$  (8.4) bərabərliyində yerinə yazılırsa ifadəsini alarıq.

$$y_0 = \frac{(2.68 \cdot 10^8 T^{-1} \cdot S^{-1})(4.69 T)}{2 \pi} = 2.0 \cdot 10^8 S^{-1} = 200 MHz$$

Bu misal, verilən maqnit sahəsində olan protonun spin istiqamətini, sahəyə paralel halda ikən tərs istiqamətə çevirmək üçün, tezliyi təqribən 200 MHz olan radio sahəsi şüasının istifadə etmək olduğunu göstərməkdən ibarətdir.

Maqnit sahəsi içində işıq absorbsiyası hadisəsi gerçəkləşmədən öncə yüksək enerji səviyyəsindəki nüvələrin aşağı enerji səviyyəsindəki nüvələrə olan nisbətini hesablamaq mümkündür. Buna görə də sonralar izah edəcəyimiz Bolsman bərabərliyini aşağıdakı formada yazılı bilər:

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (8.5)$$

Burada  $N_j$ - yüksək eneji halında olan ( $m = -1/2$ ) protonların sayını,  $N_0$ -aşağı enerji halında olan ( $m = +1/2$ ) protonların sayını,  $k$  - Bolsman sabitini ( $1.38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ ),  $T$  - mütləq temperatur,  $\Delta E$  - ifadəsi isə (8.3) bərabərliklə hesablanmış enerji fərqini göstərməkdədir. (8.4) ifadəsi (8.5) bərabərlikdə yerinə yazılırsa, aşağıdakı tənliyi əldə edə bilərik.

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\gamma h B_0}{2\pi kT}\right) \quad (8.6)$$

**Misal 2.** Nümunənin  $20^\circ C$ -də 4.69 Teslalıq sahəyə yerləşməsi halında, aşağı və yüksək enerjili halların nisbi proton sayılarını hesablayın. (8.6) bərabərliyində olan ifadələrin qiymətləri yerinə yazılırsa, aşağıdakı ifadələri yaza bilərik:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{-(2.68 \cdot 10^8 T^{-1} \cdot S^{-1})(6/63 \cdot 10^{-34} J \cdot s)(4.69 T)}{2\pi(1.38 \cdot 10^{-23} J K^{-1})(293 K)}$$

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-3.28 \cdot 10^{-5}} = 0.999967$$

və ya

$$\frac{N_j}{N_0} = 1.000033$$

Buna görə, yüksək enerjili halda tam olaraq  $10^6$  proton vardır. Aşağı enerjili halda isə

$$N_0 = \frac{10^6}{0,999967} = 1.000033$$

sayda proton olacaqdır. Bu say, 33 ppm-lik çoxluğa uyğun gəlir. Bu misalda NMR ölçmələrindəki üstünlüyün, aşağı enerjili proton sayından çox kiçik çoxluğa (~ 33 ppm) olduğu aydın olur. Əgər hər iki enerji səviyyəsindəki nüvə sayıları bərabər olsayıdı, o zaman dəqiq bir absorbsiya gözlənə bilməzdi. Çünkü istifadə edilən şuanın müvafiq olaraq nüvə sayı, emissiya edən nüvə sayına bərabər ola bilərdi.

### **8.1. NMR spektroskopiyasında durulma (releksasiya)**

Bir nüvə, qüvvətli bir xarici maqnit sahəsində olan zaman, uyğun tezlikli bir şüaya məruz qalarsa, aşağı enerjili spin halındaki nüvələrin sayı daha çox olması səbəbi ilə aydın bir absorbsiya olur. Misal 2-də göstərildiyi kimi bu çox kiçik bir fərqdir. Buna görə absorbsiya başladığı zaman müxtəlif enerji səviyyələrindəki nüvə sayılarının bir-birlərinə yaxınlaşması, absorbsiya siqnalların zamanla azalıb sıfıra düşmə təhlükəsi ola bilər. Belə halda həyəcanlanmış nüvələrin aşağı enerji səviyyəsinə düşməsinin, daha doğrusu durulma sürətinin, absorbsiyanın həyəcanlanma sürətindən böyük olmasındadır.

Durulma üçün mümkün yollardan biri enerji səviyyələri arasındaki fərq qədər enerjiyə qarşı gələn tezliyə malik şua emissiyası ilə əsas hala gəlməsidir. NMR spektroskopiyada iki mühüm durulma vardır: Birinci spin qəfəsi durulma (releksasiya) və ya uzununa duruluma (releksasiya), ikinci spin-spin durulması (releksasiyası) və ya eninə durulma (releksasiya).

Spin-qəfəs durulması adı ilə tanınan durulma, həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki nüvənin dönmə tezliyinin, nümunədə olan və sıfırdan fərqli olan I qiymətinə malik, digər nüvələrin dönmə və rəqsi hərəkətləri nəticəsində əmələ gələn maqnit sahələrinin tezliyinə bərabər və yeni faza halında gerçəkləşə bilməsidir. Spin-qəfəs durulma zamanı,  $T_1$  həyəcanlanmış səviyyədəki nüvənin bu səviyyədə yaşama vaxtının bir ölçüsüdür.

Həyəcanlanmış nüvələrin 63 % -i aşağı enerji səviyyəsinə keçməsi üçün lazımlı olan zamanla başa çatır. Spin-qəfəs durulması birinci dərəcəli hadisədir və  $T_1$  birinci dərəcəli sürət sabitinin tərsidir.

Spin-qəfəs durulması nümunədə olan və sıfırdan fərqli  $I$  qiymətində olan nüvələrin hərəkətlərindən asılı olduğundan, hərəkətliliyin artması ilə  $T_1$ -də azalır. Bu səbəblə qazlarda və aşağı özlülü mayelərdə vaxt qısa, yüksək özlülü mayelərdə və bərk maddələrdə uzundur.

NMR spektrlərdəki xətt genişlikləri, durulma zamanı ilə tərs mütənasib olduğundan  $T_1$ -in kiçilməsi ilə xətlər genişlənir. Siqnalların bir-birləri ilə üst-üstə düşməsi halı əmələ gəlir. Spin-qəfəs durulma zamanına təsir edən digər faktorlar isə mühitdə olan cütləşməmiş elektrona malik nüvələr ilə asimetrik yük paylanması ( $1>1/2$ ) malik olan nüvələldir.

Spin-spin durulması ilə məlum olan durulma zamanını azaldan və NMR piklərinin genişlənməsinə yol açan bir çox səbəblər vardır. Bu səbələr əsasən bir yerdə bir spinli nüvələrin cəmi sabit qalmaqla, həyəcanlanmış enerji səviyyəsindəki nüvələrin bu səviyyədə qalma vaxtlarını ( $T_2$ ) qısaldır ( $10^{-4}$ s). Buna görə xüsusi tədbirlər alınmazsa, bu nümunələrin yaxşı spektrləri alınmaz.

Spin-spin durulması, ümumiyyətlə, tətbiq edilən radio tezlikli enerji ilə təmasda olan nüvənin dönmə tezliyinə tamamilə qarşı gəlməməsi halında müşahidə edilə bilər. Spin-spin durulma zamanlarının kristal quruluşlu bərk maddələr və özlü məhlullar üçün çox qısa olması səbəbi ilə analizdə istifadə edilə bilməyəcək qədər genişlənir.

Nüvə yük paylanması olan kuadropol nüvələrin spin kvant ədədi  $1/2$ -dən böyükdür. Kuadropol durulma adı verilən bu cür kuadropol nüvələrin simmetrik olmayan elektron buludu ilə sarılı olduğu hallarda ortaya çıxır. Simmetrik olmayan bu paylanma nəticəsində məhlul içində hərəkət edən molekulun ətrafında dəyişən elektrikli sahə əmələ gəlir. Bu sahə kuadropol nüvənin maqnit sahəsi daxilində enerji səviyyələrinin dəyişməsinə səbəb olur.  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  və  $^{35}\text{Cl}$  kimi spin kvant ədədləri  $1/2$ -dən böyük olan nüvələrə xarakter olan kuadropol durulması, spin kvant ədədi  $1/2$  olan nüvələr üçün alınan NMR spektrlərində, spin yarılmalarına təsir edir.

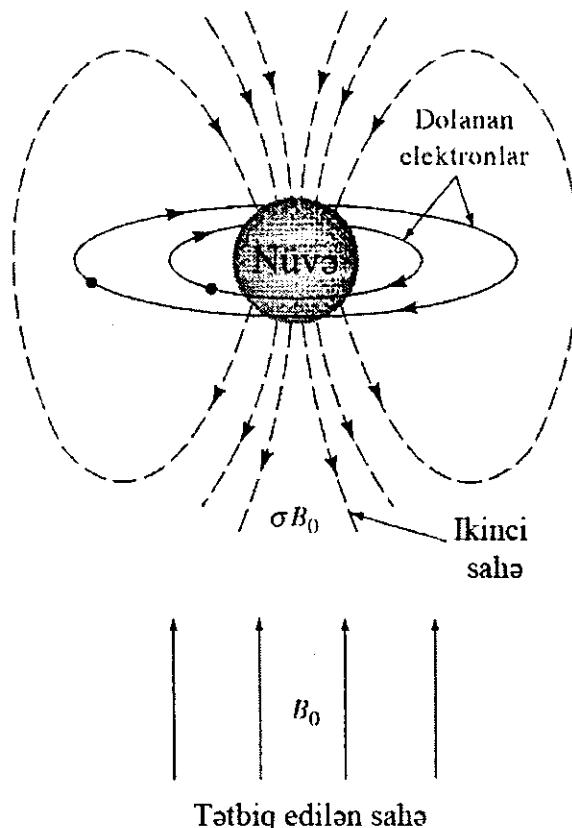
## 8.2. Kimyəvi sürüşmə

Bundan əvvəlki bölmələrdə izah edildiyi kimi kimyəvi sürüşmə, molekulda elektronların dönmə hərəkətlərindən asılı olaraq ikinci bir maqnit sahələrindən istifadə edirlər. Bu diamaqnit maddə, içində

induksiya edilən intensivlikdən və eyni sahənin induksiyasından kiçikdir. Diamaqnit, cütləşmiş elektronların, xarici sahənin təsiri ilə apardığı dönmə hərəkətinin nəticəsidir. Buna diamaqnitizm axını deyilir. Paramaqnitizm bunun tərsidir.

Diamaqnit axımlar sabit maqnit sahə tərəfindən induksiya edilir. Əmələ gələn ikinci sahələr, protonun gördüyü xarici sahəni ya azaldar, ya da artırır bilər.

Protonu molekula bağlayan elektronlar, maqnit sahənin təsiri ilə, nüvə ətrafında, xarici maqnit sahəyə perpendikulyar sıralamada pressesesiya (firfirə hərəkəti kimi) edər (şəkil 8.2). Nüvənin qoyulan maqnit sahəsində pressesesiya hərəkəti zamanı əmələ gələn trayektoriya pressesesiya orbitinin hərəkətini verir.



**Şəkil 8.2.** Nüvənin diamaqnit pərdələnməsi (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry .New York, Elsevier 1999*).

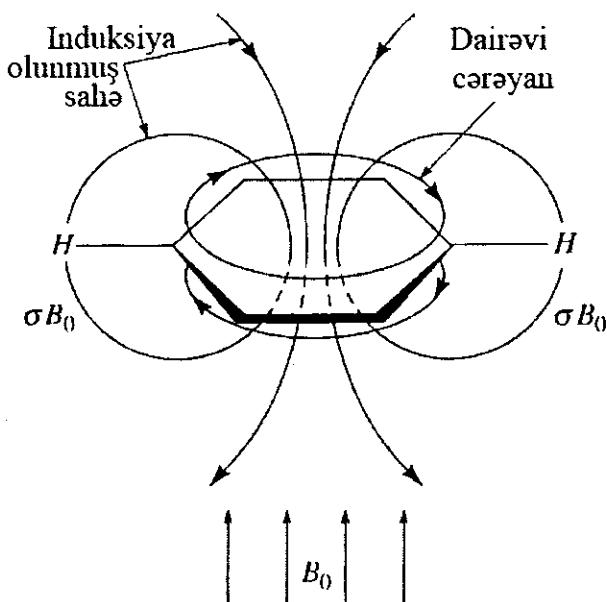
Bu hərəkət nəticəsində, xarici sahəyə tərs istiqamətdə ikinci bir sahə

əmələ gətirə bilər. Bu hadisə, nazik tel sarğısında elektron axınının maqnit təsirinə bənzərdir.

Nəticədə nüvənin gördüyü dəqiq sahə, xarici sahədən çox kiçik olacaqdır. Buna nüvənin xarici sahənin təsirinə qarşı pərdələnməsi deyilir. Belə halda, nüvə rezonansını əmələ gətirmək üçün xarici sahənin artırılması lazımlıdır.

Məlum olan nüvə ətrafındaki elektron buludu sıxlığı, nüvənin ətrafindan asılıdır. Bu sıxlığı təyin edən ən vacibi, nüvəyə bağlı qonşu atomun elektromənfiiliyinin olmasıdır.

Bu qrupların elektromənfiiliyini artırıqla, elektronlar elektromənfiiliyi çox olan atomlara doğru hərəkət edirlər. Nəticədə nüvənin pərdələnməsi azalır. Nüvəni təsirdə saxlayan maqnit sahəsi isə artaraq, absorbсиya tezliyi böyük olan qiymətlərinə tərəfə sürüşür.



**Şəkil 8.3.** Aromatik protonlara təsir edən xarici sahə (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry. New York, Elsevier 1999*).

Aşağıda verilən, protonların artan turşuluğuna görə və ya protonların asılı olduğu qrupların artan elektromənfiiliyinə görə düzülmüş karbohidratların protonlarının  $\delta$  qiymətlərindəki uyğun olmayan dəyişmə baş verir;  $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$  ( $\delta=0.9$ ),  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  ( $\delta=5.8$ ),  $\text{HC} \equiv \text{CH}$  ( $\delta=2.9$ ).

Burada asılı olan qrupların elektromənfiiliyi diqqətə alınsayı,

aldehid protonlarının ( $\text{RCHO}$ ,  $\delta \sim 10$ ) və benzoldakı protonların ( $\delta \sim 7.3$ ) piklerinin çox kiçik sahəyə sürüşməsi müşahidə edilməzdi.

Çoxlu rabitələrin kimyəvi sürüşməyə təsiri, bu birləşmələrin anizotopik maqnit xassələri ilə izah edilə bilər. Şəkil 8.3-dəki modeldə bu anizotopik hadisənin asanlıqla anlaşılması mümkündür.

Şəkil 8.3 -də, halqa düzülüyü sahə istiqamətinə perpendikulyardır. Burada xarici sahə,  $\pi$  elektronlarını induksiya edərək onların halqa ətrafinada dönməsini təmin edir. Nəticədə, aromatik protonları rezonansa gətirmək üçün tətbiq ediləcək olan sahə daha kiçik olacaqdır.

Halqa başqa istiqamətlərdə istiqamətlərinin, bu təsir azalar ya da tamamilə yox olar. Şəkil 8.2 - dəki lokal sahə xarici sahə təsirinə qarşı nüvəni pərdələmə təsirinə malikdir, o zaman şəkil 8.3 - də göstərilən lokal sahələr, xarici sahəyə pozitiv cavab verdiyi üçün, NMR pikləri böyük  $\delta$  qiymətləri tərəfə sürüşə bilər. Məlum bir nüvəni təsirdə saxlayan maqnit sahəsi, sıxlığı  $B$  ilə ifadə edilən maqnit sahəsi sıxlığı olan  $B_0$  arasındaki əlaqə aşağıdakı bərabərlikdən görünür:

$$B = B_0(1 - \sigma) \quad (8.7)$$

Burada  $\sigma$ -pərdələmə sabiti, pozitiv və ya neqativ qiymətlər ala bilən ifadədir.

Bərabərlikdən göründüyü kimi, nüvəyə təsir edən maqnit sahəsi, xaricdən idarə edilən maqnit sahə qüvvəsinə və nüvənin məlum olan kimyəvi ətrafdakı pərdələmə sabitindən asılıdır. Ona görə də nüvənin absorbsiya tezliyi, müxtəlif maqnit sahə qüvvəsinə malik cihazlar istifadə edildiyində, müxtəlif qiymətlər ala bilir. NMR siqnallarının istifadə edilən cihazın maqnit sahə qüvvəsindən asılı olmamasının əldə edilə bilməsi üçün kimyəvi sürüşmə  $\delta$  aşağıdakı şəkildə yazılır:

$$\delta = \frac{B_{\text{etalon}} - B_{\text{num}}}{\vartheta} \cdot 10^6 \quad (8.8)$$

Etalon maddənin absorbsiya etdiyi maqnit sahə qüvvəsi,  $B_{\text{etalon}}$  ilə, nümunə maddəsinin absorbsiya etdiyi maqnit sahə qüvvəsi  $B_{\text{num}}$  arasındaki olan fərq, cihazın işlədiyi tezlik qiymətinə bölünərək  $10^6$ -ya vurulur. Beləliklə, istifadə edilən tezliyin milyonda bir hissəsi olan ppm ilə ifadə edilən bir qiymət əldə edilir. Maqnit sahə sıxlıqları və tezlik eyni vahidlə ifadə edilməlidir.

Maqnit sahə sıxlıqlarının tezlik vahidinə çevrilməsi, bu sıxlığın nüvənin absorbsiya etdiyi tezliyə bərabər olması ilə müəyyən edilir. Buna

misal olaraq, 60 MHz-lik bir cihazda etalon nüvənin, nümunə nüvədən 0.063 G-dən çox böyük bir maqnit sahəsi sıxlığında, kimyəvi sürüşməsini hesablayaqla.

$$B_{\text{etalon}} - B_{\text{num}} = 0.063 \text{G} \cdot \frac{60 \cdot 10^6 \text{Hz}}{14 \cdot 10^3 \text{G}} = 2,7 \cdot 10^2 \text{Hz}$$

Hidrogen nüvəsi üçün 60 MHz, absorbsiya üçün isə  $14 \cdot 10^3$  G -lik maqnit sahəsi sıxlığı lazımlı olduğu bilinməkdədir. Buna görə də bu qiymət (8.8) -ci barəbərlikdə yerinə yazılırla,

$$\delta = \frac{2,7 \cdot 10^2 \text{Hz}}{60 \cdot 10^6 \text{Hz}} \cdot 10^6 = 4,5 \text{ ppm}$$

qiyməti alınar. Kimyəvi sürüşmə üçün alınan pozitiv qiymətlər, tətbiq edilə bilən nümunə maqnit sahədə nüvənin etalon nüvəyə nisbətdə daha qüvvətli bir maqnit sahə təsirindən olmasını göstərir. Pozitiv δ qiymətləri NMR spektrlərində sola doğru, yəni etalon nüvədən aşağı sahələrə doğru istiqamətlənir.

NMR metodу ilə üzərində ən çox istifadə edilən nüvə protondur. Ayrıca  $^{13}\text{C}$ - NMR metodу,  $^1\text{H}$ - NMR metodу qədər olmasa da çox geniş istifadə edilməkdədir.

Proton və  $^{13}\text{C}$  üçün istifadə edilən etalon birləşməsi tetrametilsilandır (TMS). Bu birləşmənin etalon olaraq seçilməsinin səbəbi, bütün protonların eyni kimyəvi sahədə olması üçün, çox yüksək maqnit sahə intensivliyində absorbsiya etməsinə əsaslanmışdır.

Birləşmədə olan elektron, pozitiv silisium atomu ilə çox böyük elektron pərdələməsini təmin edir. Ayrıca TMS-in qaynama dərəcəsinin  $27^\circ\text{C}$  olması, spektrin alınmasından sonra, onu nümunədən asanlıqla uzaqlaşdırmaq olar.

### 8.3. Spin-spin parçalanması

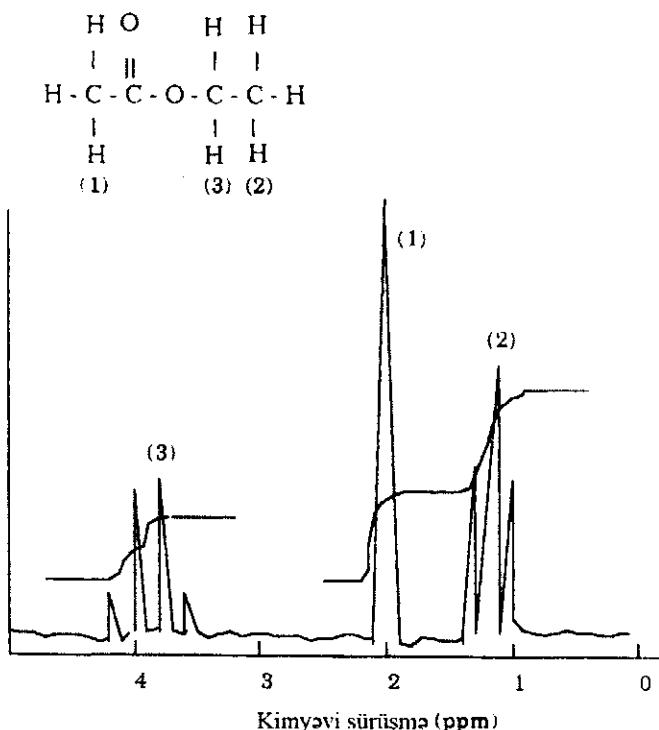
Bir nüvənin hiss etdiyi maqnit sahə qüvvəsi, daha öncə də deyildiyi kimi, xaricdən idarə edilən maqnit sahəsindən və elektron pərdələməsindən asılıdır. Ayrıca spin kvant ədədləri sıfırdan fərqli iki nüvə yan-yanaya olarsa, birinin maqnit momenti digərinin hiss etdiyi maqnit sahəsi qüvvəsini təsirdə saxlayar. İkinci nüvənin əmələ gətirdiyi maqnit sahə, birinci nüvə ilə təsirdə olacaq qədər qüvvəlidir.

Tətbiq edilən maqnit sahədə ikinci nüvə üçün mümkün olan

istiqamətləndirmələrə görə belə təsirdə olmalar müxtəlif olur. Buna görə də birinci nüvənin hiss etdiyi maqnit sahə, xaricdən idarə edilən maqnit sahə ilə ikinci nüvənin əmələ gətirdiyi maqnit sahələrinin cəmi qədər olur. İkinci nüvənin hər bir istiqamətinə görə bu ümumi qiymət, müxtəlif olur.

Nüvələr arasındaki belə təsir olmağa spin-spin cütləşməsi deyilir. Belə təsirdə olma bir nüvə üçün alınan spektral piklərin parçalanmasına səbəb olur. Bu hadisəyə də spin-spin qarşılıqlı təsiri adı verilir. Ümumiyyətlə, protonlar üçün spin-spin qarşılıqlı təsiri üç rabiə uzunluğundan daha uzaq olan nüvələr arasında müşahidə edilə bilməz.

Spin kvant ədədi eyni olan  $1/2$  nüvələr arasındaki spin-spin təsirinin necə əmlə gətirdiyi etil asetat birləşməsinin  $^1\text{H-NMR}$  spektri üzərində asanlıqla izah edilə bilər (Şəkil 8.4). Etilasetat birləşməsində kimyəvi ətrafları fərqli olan üç növ proton vardır.



**Şəkil 8.4.** Etilasetatin  $^1\text{H-NMR}$  spektri (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry. New York, Elsevier 1999*).

Hər bir ətrafda elektron pərdələnməsinin müxtəlif olmasına görə,

bu üç növ proton üçün, şəkild 8.4 -dən göründüyü kimi, ayrı piklər əldə edilə bilər. İki nüvənin spinlərinin təsirdə olması üçün hiss etdikləri maqnit sahə qüvvələrinin bir-birindən fərqli olması lazımdır.

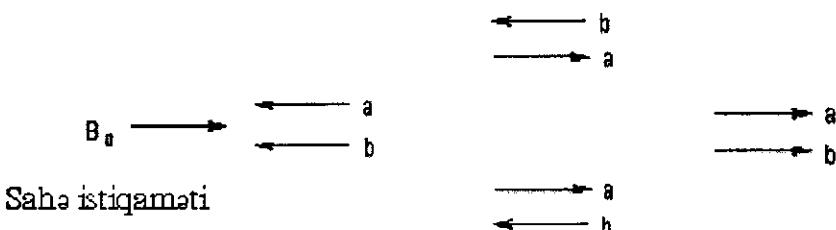
Eyni maqnit sahəni hiss edən kimyəvi sürüşmə qiymətləri eyni olan iki nüvə bir-birlərini parçalamaz. Nəticədə şəkildə göstərilən birinci metil protonları arasında spin-spin parçalanması gözlənməz. Bu protonlara ən yaxın protonlar isə 3 ilə göstərilən metilen protonlarıdır. Bunlar da beş rabiṭə uzaqlıqdadırlar.

Bələliklə, birinci protonlar üçün tək bir pik görünür. İkinci ilə göstərilən metil protonları isə üçüncü ilə göstərilən metil protonlarına üç rabiṭə uzaqlıqda olduqlarından üçüncü protonlar tərəfindən spin-spin parçalanmasına uğrayırlar.  $I = 1/2$  olan proton üçün  $m_i = +1/2$  və  $m_i = -1/2$  qiymətinə qarşı gələn istiqamətlənmələr mümkündür.

Üçüncü ilə göstərilən iki proton a və b ilə ifadə edilirsə, bu protonların xarici maqnit sahəyə görə istiqamətlənməsi üçün mümkün olan ehtimallar aşağıdakı kimi olacaqdır.

Hər nüvənin spin istiqamətlənməsi bir oxla göstərilirsə dörd ayrı kombinasiya ilə metilen protonlarının mümkün olan spin istiqamətləri də aşağıdakı kimi olacaqdır.

Soldakı ilk kombinasiyada iki metilen protonun spinləri paraleldir və sahəyə tərs istiqamətlənmişdir. On aşağıdakı dördüncü kombinasiyada isə spinlər yenə paralel, ancaq sahə ilə eyni istiqamətdədir. Ortadakı iki kombinasiyada spin istiqaməti bir-birinə tərsdir.

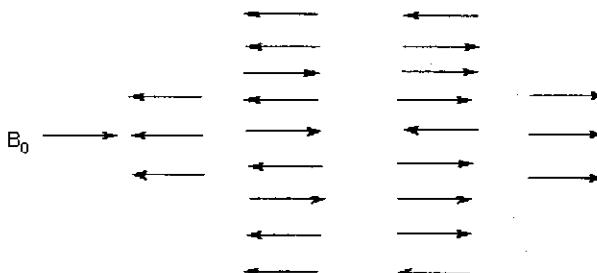


Qonşu karbon atomundan asılı olan üç metil protonuna verilən maqnitli təsir, metilen qrupundakı ani kombinasiya göstərə bilər. Spinlər parallel və xarici sahəyə tərs istiqamətlənərsə, o zaman metil protonlarına təsir edən sahədə sürüşmə əmələ gəlir.

Xarici sahə tərəfə istiqamətlənmiş meti - len protonu isə aşağı sahədə sürüşməyə uğrayır. Nəticədə metil piki üçə parçalana bilər. Ortadakı pik iki ayrı kombinasiyanın qarşılığı olduğu üçün, bu pikin sahəsi digər iki pikin sahələrinin iki mislidir.

İndi də üç metil protonunun metilen pikinə təsir etməsinə diqqət edək. Metil protonlarının mümkün olan spin kombinasiyaları aşağıdakı

kimidir. Göründüyü kimi 8 ayrı spin kombinasiyası mümkündür. Lakin bunların arasında, ekvivalent maqnit təsirə malik üç spin kombinasiyası olan iki qrup vardır. Ona görə də metilen piki dördə parçalanır. Bu piklərin sahə nisbətləri  $1 : 3 : 3 : 1$  -dir.



Parçalanmış bir NMR spektrindəki piklərin sayı, spektr birinci dərəcədən isə, qonşu atomlardan asılı ekvivalent proton cəminin ( $n$ ) bir artığıdır. Birinci dərəcə spektrler üçün spin-spin parçalanmasının izahı sadədir. Spektrin birinci dərəcədən olması dedikdə, ona təsir edən protonların kimyəvi sürüşmə qiyməti arasındakı fərqi ( $\Delta \gamma$ ), təsirendici sabitindən ( $j$ ) çox böyük olması anlaşılmışına gəlir.

Ümumiyyətlə,  $j/\Delta \gamma$  nisbəti  $0.05$ -dən çox kiçik olarsa, o zaman spektr birinci dərəcəlidir. Birinci dərəcə spektrlerinin şərh edilməsi üçün aşağıdakı qaydaları bilmək lazımdır:

1. Ekvivalent protonlar bir-birləri ilə təsirdə olmazlar. Yəni etanol molekulunda olan metil qrupundakı üç proton sadəcə qonşu metilen qrupundakı protonlarla təsirdə olur;
2. İki proton arasındaki molekularası məsafə (rabitə sayı) artdıqca təsir etmə sabiti əsasən azalır;
3. Bir spektrin çoxluq dərəcəsi, qonşu atomdakı maqnit ekvivalent nüvələrin sayından ( $n$ ) asılıdır və  $n+1$  ilə ifadə edilər. Məsələn, etalon-dakı metilenin spektr pik sayıları, üç ədəd metil protonu diqqətə alın-dığında,  $3+1 = 4$  alınır;
4. B kimi atomdan asılı olan protonlar A və C qonşu atomlardan asılı və ekvivalent olmayan iki fərqli proton qrupları tərəfindən parçalanırsa, B-dən asılı protonların pik sayı ( $n_A+1$ ) ( $n_C+1$ ) ifadələrinin vurma hasilinə bərabər olduğu üçün  $n_A$  və  $n_C$  sırası ilə A və C-dən asılı protonların sayıdır;
5. Çoxlu piklərdə olan piklərin nisbi sahələri, bu piklərin orta xətlərinə görə simmetrik olmasındadır.  $(x+1)^n$  ifadəsinin açılmasındakı əmsallarla mütənasibdir. Bu qaydanın tətbiq edilməsi cədvəl 8.1-də və aşağıda verilən misallarda görülə bilər.

Bu qaydaların və funksional qrupların müxtəlif kimyəvi proseslərdəki kimyəvi sürüşmə qiymətləri ilə alınan korrelyasiya, cədvəllerinin istifadə edilməsi ilə üzvü birləşmələrə aid spektrlərinin şərhi gerçəkləşdirilə bilər.

**Cədvəl 8.1.** Birinci dərəcəli pik çoxluğunun nisbi şiddətləri ( $I=1/2$ )

Ekvivalent proton sayı, $n$	Pik sayı ( $n+1$ )	Nisbi pik sahələri
0	1	1
1	2	1 1
2	3	1 2 1
3	4	1 3 3 1
4	5	1 4 6 4 1
5	6	1 5 10 10 5 1
6	7	1 6 15 20 15 6 1
7	8	1 7 21 35 35 21 7 1

**Misal:** Yuxarı qaydalardan istifadə edərək aşağıdakı birləşmələr üçün hər bir pikin neçəyə parçalanmasını və nisbi sahələrini hesablayın:

a)  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Molekulun hər iki ucundakı dörd ekvivalent ro-tona aid piklərin parçalanma sayının, ortadakı iki metilen protonu tərəfin-dən nəzərə alınır. Yəni bu pikin çoxluq dərəcəsi  $2+1=3$ -dür. Sahələrinin nisbətləri  $1:2:1$  olar. Mərkəzdəki iki metilen protonu isə, uclardakı dörd ədəd metilen protonundan istifadə edildiyinə görə  $4+1=5$ -ə parçalanmışdır. Sahələrin nisbətləri isə  $(x+1)^4$  -ün həll edilməsindən  $1:4:6:4:1$  olduğu hesablanıa bilər;

b)  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ . Altı ekvivalent metil protonu, ortadakı bir proton tərəfindən, sahələr nisbəti  $1:1$  olan iki pikə parçalanır. Mərkəz protonundan asılı olan proton isə  $6+1=7$  -yə parçalanmışdır. Bunun sahə nisbətləri isə  $1:6:15:20:15:6:1$  şəklində hesablanacaqdır (cədvəl 8.1);

c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Sağdakı metil protonları, molekuldakı digər protonlardan ən az dörd rabitə uzaqdır. Buna görə bir pik verir. Mərkəzdəki metil protonları  $3+1 = 4$  -ə parçalanacaqdır. Sahələr nisbəti  $1:3:3:1$  -dir. Soldakı metil protonları isə  $2+1=3$  -ə parçalanmış və sahələr nisbəti  $1:2:1$  olaraq hesablanmışdır.

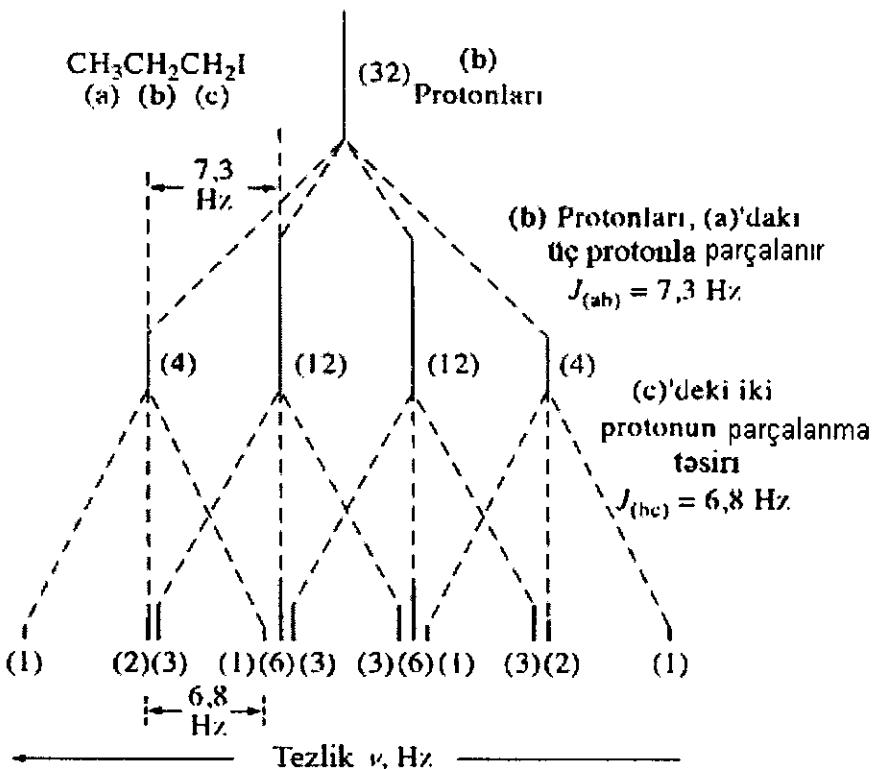
Yuxarıdakı misallar olduqca sadədir. Çünkü hər haldakı protonlar, maqnit ekvivalent protonlardan istifadə etməkdədir. Bir protonun maqnit ekvivalent olmayan iki və daha çox protondan təsir etmə olduğu hallarda qarışiq parçalanmalar əmələ gələrlər.

Misal olaraq  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  (1-yod propan) birləşməsinin şəkil 8.5-də

verilən spektrinə baxaq. Karbonları soldan sağa a, b, c ilə işaret etsək, kimyəvi sürüşmələr  $\delta_a = 1.02$ ,  $\delta_b = 1.86$ ,  $\delta_c = 3.17$  olar.  $\delta = 1.02$  qiymətindəki pik, iki metilen protonu tərəfindən  $2+1=3$ -ə parçalanaraq və nisbi sahə nisbətləri 1:2:1 hesablanacaqdır.

İki parçalanma üçün təcrübədə hesablanan təsir etmə sabitləri  $J_{ab} = 7.3$  və  $J_{bc} = 6.8$  qiymətlərində olarsa, ortadakı (b) karbondan asılı metilen protonlarına təsir edən  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  protonlarının ekvivalent olmadıqları,  $J$  qiymətlərinin təsirində görülməkdədir.

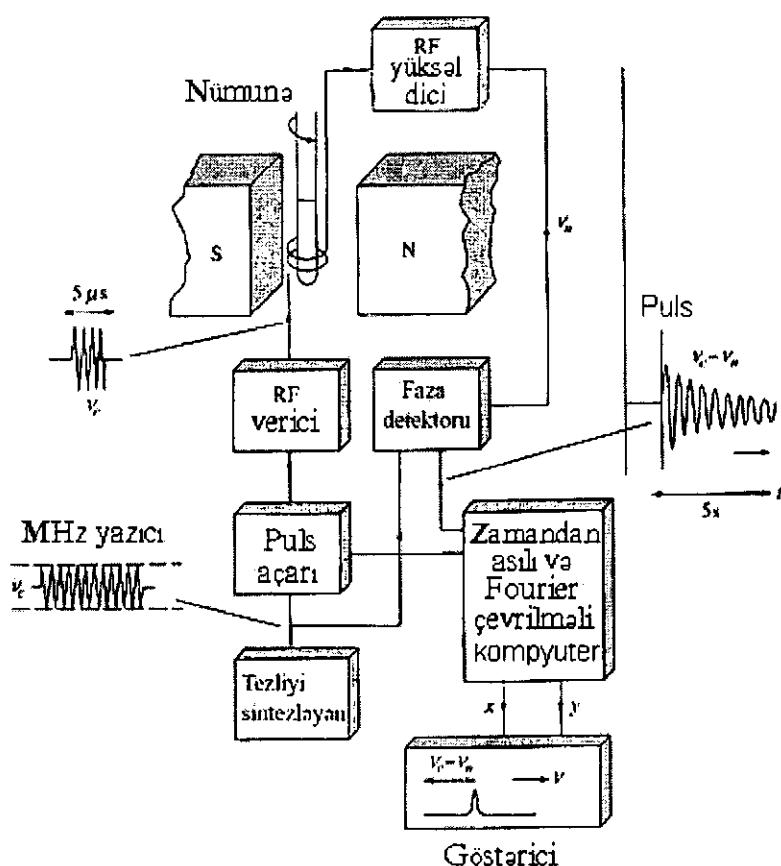
Şəkil 8.5-də a protonlarının təsiri verilmişdir. Sahə nisbətləri 1:3:3:1 olan 4 pik əmələ gəlmış və 7.3 Hz intervalında sıralanmışdır. Bu piklərin hər biri 6.8 Hz intervalında üçə parçalanmış və hər üçünün sahələr nisbəti 1:2:1-dir. Orijinal pik önce üçə, sonradan isə dördə də parçalanarsa eyni nəticə alınacaqdır (şəkil 8.5).



**Şəkil 8.5.**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  molekulásında  $\text{CH}_2$ (b) protonlarının parçalanması (mötərizə içindəki rəqəmlər nisbi sahələri göstərir)(Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry .New York, Elsevier 1999).

## 8.4. NMR spektrometrləri

Cihaz istehsal edən şirkətlər iki markada NMR spektrometriyası istehsal etməkdəirlər. 1-geniş çizgi spektrometrləri, 2-yüksək ayırıcı spektrometrlər. Geniş çizgi spektrometrlərində 0.2- 0.5 Teslalıq maqnit sahələri istifadə edilir və yüksək ayırıcı cihazlara görə sadə və ucuzdur. 1970-ci ilə qədər NMR spektrometrləri fasılısız dalğa üslubunda hazırlanırdı.



**Şəkil 8.6.** Forurier çevriləməli NMR spektrometrinin blok diaqramı.

(J.W. Akitt, *NMR and Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed., p.14 London: Chapman and Hall, 1997).

Hazırda bu cihazların yerini böyük ölçüdə Fourier çevriləməli markalı cihazlar tutmuşlar. Bu cihazlarda maqnit sahəni təmin etmək üçün superkeçiricili solenoidlər istifadə edilir. Müasir NMR cihazlarının ayrılmaz bir parçası olan kompyuterlər alınan siqnalı rəqəmlərə çevirərək

hafızəsinə toplayır.

Fourier şevrilməli NMR cihazları, fasiləsiz dalğa cihazlarından çox bahalıdır (qiymətləri 100.000 dollardan 1.000.000 \$ arasında dəyişir). Buna baxmayaraq fasiləsiz dalğa markalı cihazlar tamamən bazar xaricində qalmışlar. Şəkil 8.6-da tipik Fourier şevrilməli NMR spektrometr cihazlarının blok birləşmələrinin diaqramı verilmişdir.

Cihazın ana blok birləşməsi, nümunənin içiñə yerləşdirilmiş çox davamlı bir maqnitdir. Nümunənin ətrafında həm radio tezlikli verici, həm də radio tezlikli alıcı vəzifəsini (işini) görən sarğı vardır.

Radio tezlikli şüalar, kristal kontroledici bir tezlik sintezləyici tərəfindən istehsal edilir və çıxış tezliyi  $y_c$  ilə ifadə edilir. Sıgnallar əvvəlcə puls açarına, sonra isə bir güc yüksəlticiyə gedir. Yüksəldici, verici sarğıda pulslu, şiddetli və təkrarlana bilən bir radio tezlikli cərəyanı əmələ gətirir. Bu cərəyanın yol açdığı radio tezlikli şüaları, sarğı içində yerləşdirilmiş nümunə üzərinə göndərə bilir.

Radio tezlik pulsunun müddəti, genliyi, ölçüsü və fazası, radio kassasına yerləşmiş bir nizamlayıcı tərəfindən seçilərək kompyuter tərəfindən kontrol edilir. Yenə də şəkil 8.6 -ya diqqət etsək 5  $\mu s$ -lıq pulsu görə bilərik.

Nümunədən gələn induksiya azalma sıgnal (FID) eyni sarğı vasitəsi ilə toplanaraq alıcı rolunu oynayır. Alınan sıgnal yüksəldikdən sonra həssas fazalı detektora gəlir. Detektorun elektron dövrəsi, nüvə sıgnallarının tezliyi ( $y_n$ ) ilə kristal ossillyator çıxtı tezliyi ( $y_c$ ) arasındaki fərqi verir. Nəticədə şəkil 8.6 -nın sağ tərəfindəki aşağı tezlikli zamandan asılı sıgnal əmələ gəlir.

Bu sıgnal rəqəmli qiymətlərə çevrildikdən sonra kompyuterlərin hafızəsində toplanır. Toplanan informasiyalar, Fourier şevrilməli programı və digər verilən analiz nəticələri ilə işlənir. Nəticədə tezlikdən asılı olan spektr halında qeyd edilir.

Hər marka NMR cizahının qəlbi maqnidir. Cihazların həssaslığı və ayırmaya gücü maqnitlərin keyfiyyəti ilə sahə böyüklüyündən asılıdır. Spektrometrlərdəki maqnitlər sabit maqnitlər, elektromaqnitlər və superkeçirici solenoidlər olaraq üç növə ayrıılır.

Hazırda elektromaqnitlərdən daha çox istifadə edilir. Yüksək ayırcılı müasir NMR spektrometrində super keçirici maqnitlərdən istifadə edilir. Belə maqnitlər 21 Tesla dərəcəsində sahələr əmələ gətirirlər. Bu sahə, proton üçün 900 MHz-lik osillyator tezliyinə qarşı gəlir.

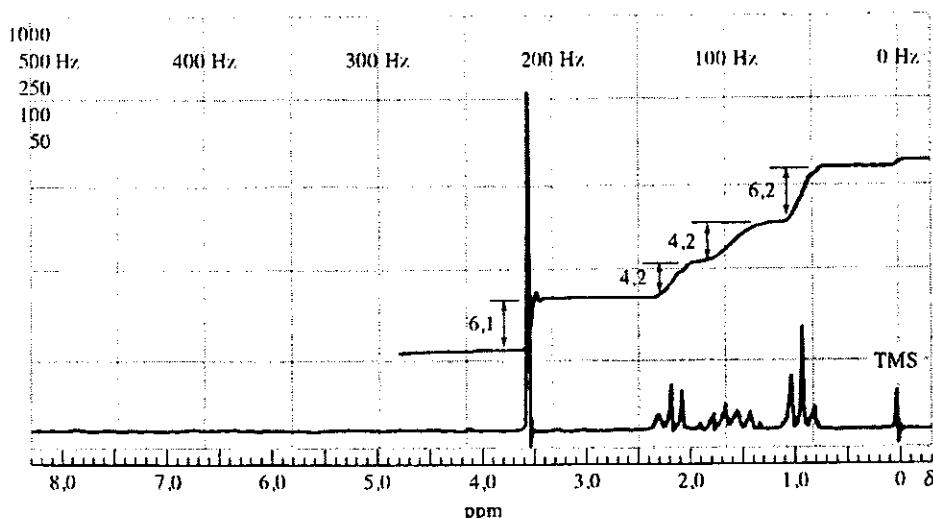
NMR cihazları maqnitlərinin saxladığı sahənin nümunə sahəsindəki çox az homogen qüsurların aradan çıxarılması üçün tarazlıq sarğısı adlanan bir cüt tərs sarğı istifadə etmək olar.

Köhnə cihazlarda sarğı cütlərdəki cərəyanların əllə ayarlamaq üçün müxtəlif potensiometrlərdən istifadə edirdilər. Müasir cihazlarda tarazlıq kompyuter kontrolundadır. Sahə homogenliyini saxlamaq üçün bir çox alqoritm inkişaf etdirilmişdir.

Əslində spektrometrə hər yeni nümunə qoyulduğunda tarazlaşmanın yeniləşməsi lazımdır.

Nümunələrə xaricdən bir plastik turbin keçirilərək hava axımında turbinlə birlikdə olan nümunəni döndürülər. Dönmə sürəti 20-50 dövr s<sup>-1</sup>-dir. NMR spektrometrində nümunə yuvası çox vacibdir. Bu yuva nümunəni maqnit sahəsində sabit saxlayır. Nümunələrin çoxu müxtəlif temperaturlarda tədqiqat işləri üçün imkan verməlidir.

Nümunə qabı əsasən 5 mm xarici radiuslu ~ 0.4 ml məhlul ala bilən şüşə borudur.

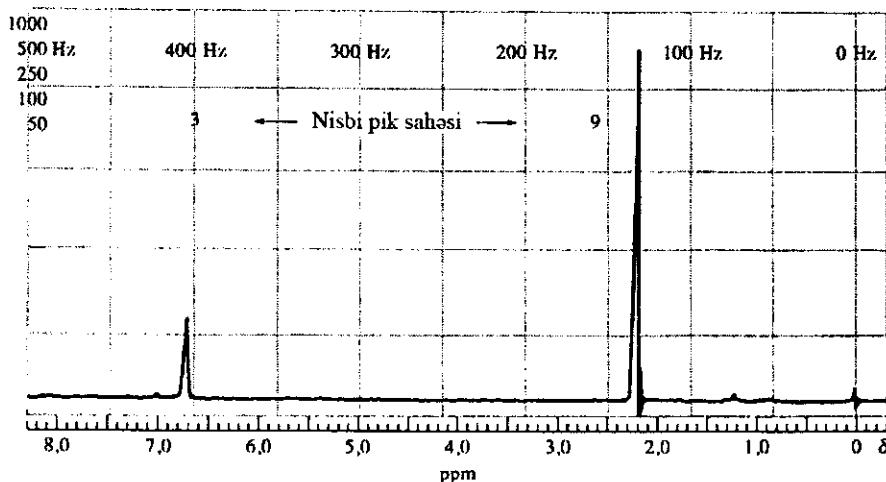
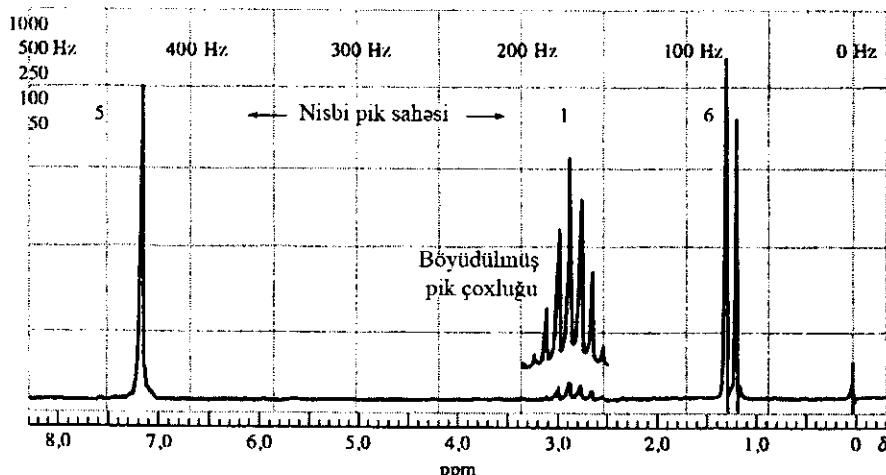


**Şəkil 8.7.** Empirik formulu  $C_5H_{10}O_2$  olan birləşmənin NMR spektri və integrallı əyrisi. Həlledici  $CCl_4$ . (*Marshall A.G. and Verdun F.R. Fourier Transforms in NMR and Optical Spectrometry. New York, Elsevier 1999*).

Çox az miqdarda nümunələr üçün mikroborular istifadə edilir. Bütün müasir NMR qeydedicilərdə, absorbsiya piklerinin sahələrini oxuyan elektron və ya rəqəmsal integrallar vardır. Ümumiyyətlə, integral verilənləri NMR spektrlərinin üzərinə, pilləli qrafiklər şəklində istifadə edilə bilər.

**Misal 1:** Şəkil 8.7-dəki NMR spektri empirik formullu  $C_5H_{10}O_2$  olan birləşmənin quruluşunu tapın.

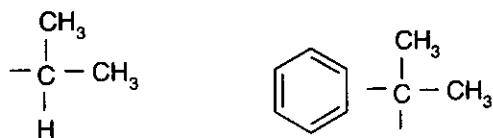
Spektirdən, molekulda dörd tip proton olması müəyyən edilə bilər. Piklərin nisbi sahələrindən və empirik formulundan dörd tip protonun sırası ilə 3, 2, 2 və 3 olduğu düşünülə bilər.  $\delta = 3.6$  -dakı pik izolyasiya edilmiş metil qrupudur. Şəkil 8.7 -dən bu qrupun metoksikarbonil  $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})$  - olduğu müəyyən edilər. Proton sayılarının 2, 2, 3 olması n-propil qrupunun varlığını üzə çıxarıır. Bu məlumatlar  $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})$  və  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  quruluşunu göstərməkdədir.



**Şəkil 8.8.** İki üzvi birləşmə izomerinin proton NMR spektrləri – həllədici  $\text{CCl}_4$ . (Varian Instruments Division, Palo Alto, 1994).

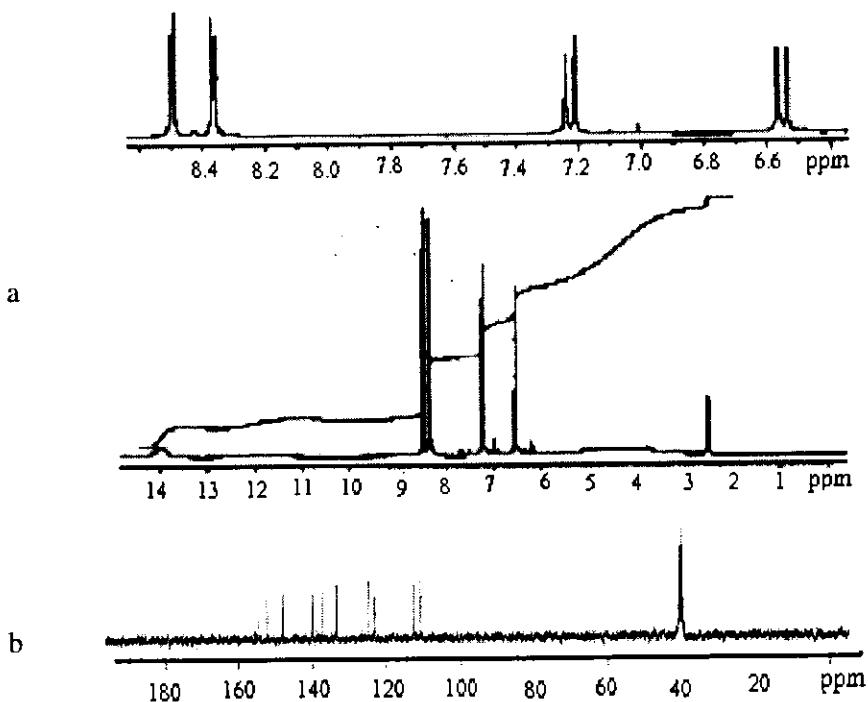
**Misal 2.** Şəkil 8.8-də verilən spektrlər, rəngsiz, maye halda izomerli iki birləşməyə aiddir. Birləşmələr yalnız karbon və hidrogendən əmələ

gəldiyinə görə quruluşlarını izah edin.



Kimyəvi sürüşməsi  $\delta=7.2$  olan pik (üstəki spektr) aromatik bir quruluşu düşünməyə vadar edir. Bu pikin nisbi sahəsi 5 proton qarşılığıdır. O halda üstəki spektr mono substitut bənzər törəməyə aid ola bilər.  $\delta = 2.9$  -dəki bir protonlu yeddi çoxluq və  $\delta = 1.2$  -dəki 6 protonluq ikili quruluş ilə izah edilə bilər.

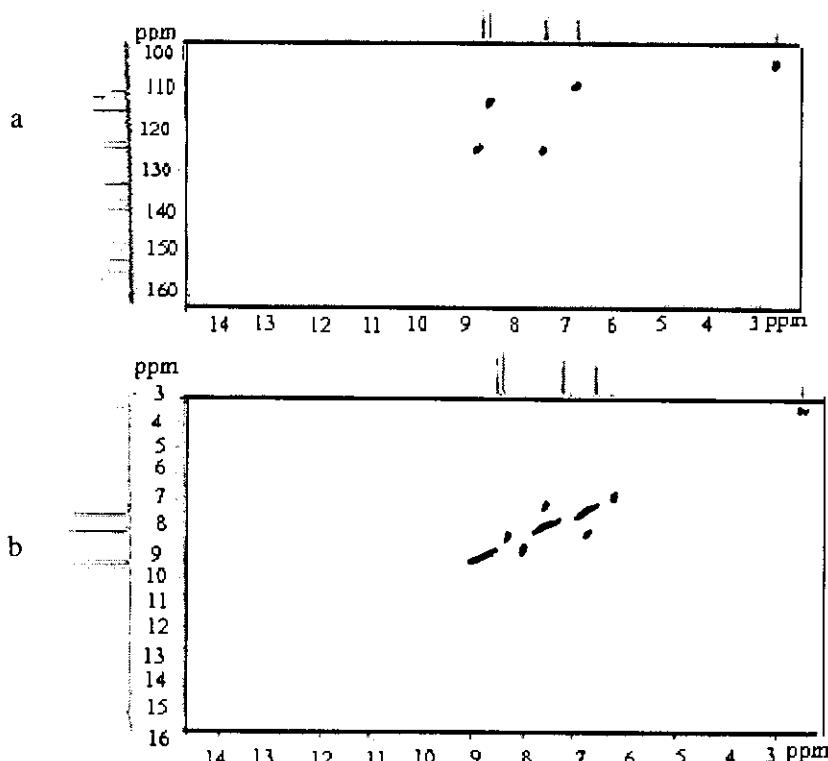
Bunun izomeri olan birləşmə,  $\delta = 6.8$  qiymətində aromatik pik verməkdədir. Bu pikin nisbi sahəsi, trisubstit benzolu xatırladır.  $\delta = 2.3$  -dəki 9 protonlu bir pik (üç metil qrupu) diqqətə alınarsa molekulun quruluşu  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  olduğu aydın olur.



**Şəkil 8.9.** Tetrahidroksiazon SN reaktivinin NMR spektrləri. (Haciyeva S.R., Huseyinli A.Q. and Mamedov P.R. Book of Spectroscopy in Theory and Practice Nova Gorica, Sloveniya, 2007):

a –  $^1\text{H}$  NMR spektrləri; b –  $^{13}\text{C}$  NMR spektri .

**Misal 3.** Birölçülü  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  və ikiölçülü  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  - HETCOR spektrləri ilə terahidroksiazon SN reaktivinin quruluşunun təyini. Monoazobirləşmələrin  $^{13}\text{C}$  və  $^1\text{H}$  nüvələrinin NMR spektrini tədqiq edən elmi tədqiqat işləri çox az olduğundan, tərəfimizdən sistematik olaraq sintez edilən piroqallol əsasında olan monoazobirləşmələrdən 2,2 $^1$ ,3,4-tetrahidroksi-3-sulfo-5 $^1$ -nitroazobenzol (terahidroksiazon SN) reaktivi misalında birölçülü  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  və ikiölçülü  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  - COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  - HETCOR spektrləri tədqiq edilmişdir.



**Şəkil 8.10.** Tetrahidroksiazon SN reaktivinin NMR spektrləri. (*Haciyeva S.R., Huseynli A.Q. and Mamedov P.R. Book of Spectroscopy in Theory and Practice Nova Gorica, Sloveniya, 2007*):  
a –  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  - COSY spektri ; b –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – HETCOR spektri.

Tetrahidroksiazon SN reaktivinin  $^1\text{H}$  NMR spektrindən istifadə edərək onun identifikasiyası və təmizlik dərəcələrəni təyin etmək olar (şəkil 8.9 a). Şəkil 8.9 a-dan göründüyü kimi Tetrahidroksiazon SN reaktivinin  $^1\text{H}$  -NMR spektrində yeddi siqnal müşahidə olunur. Bunlardan dörd dublet, üçü isə sinqlet siqnallardır. Bu siqnallar 6,6 və

7,2 ppm-də rezonans olurlar. Bu da aromatlik üçün keçərli olan bir kriteriyadır.

Spektrin intiqral cəmləri 1:1 nisbətində görünən bu siqnallar Tetrahidroksiazon SN reaktivinin piroqallol fragmentlərinin protonlarına aiddir (şəkil 8.9 b). 8,3 və 8,5 ppm -də olan integrallar cəmləri nisbəti 1:1 olan siqnallar isə aromatik nüvə fragmentinin protonlarına aid edilir.

4,5 ppm-də olan singlet siqnallar aromatik nüvədə OH -grupunun protonlarına, 14 ppm -də olan siqnal isə sulfo- grupda olan protona aid olur. DMSO-nun singlet siqnalı isə 2,5 ppm -də müşahidə edilir. Şəkil 8.9 b -də Tetrahidroksiazon SN reaktivinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektri görünməkdədir

$^{13}\text{C}$  NMR spektrində bütün karbon atomlarının siqnalları 134 ppm, 137 ppm, 133 ppm, 148 ppm, 111 ppm və 113 ppm -də görünən siqnallar reaktivin piroqallol fragmentində olan karbon atomlarına: 153 ppm, 155 ppm, 133 ppm, 125 ppm, 139 ppm və 123 ppm-də görünən siqnallar isə aromatik halqada olan altı karbon atomuna aid edilir.

$^{13}\text{C}$  spektrləri Tetrahidroksiazon SN birləşməsini identifikasiya etmək üçün  $^1\text{H}$  - NMR spektrini tamamlayaraq təsdiqləyir. İki ölçülü  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - COSY və  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  - HETCOR spektrləri Tetrahidroksiazon SN birləşməsinin quruluşunu təyin etmək üçün istifadə edilə bilər (şəkil 8.10 a və şəkil 8.10 b).

## BÖLME IX

### MOLEKÜLYAR KÜTLƏ SPEKTROSKOPIYA

Kütlə spektroskopiyası istifadə olunan bütün analitik metodların ən geniş tətbiq sahəsi olan metodlardır. Metodun tətbiq sahələri aşağıdakılardır: 1-maddələrin element birləşmələrinin aydınlaşmasında, 2-qeyri-üzvi, üzvi və bioloji molekulların quruluşlarının aydınlaşmasında, 3-mürəkkəb qarışıqların vəsf və miqdari analizlərində, 4-bərk səthlərin quruluşunun və tərkibinin aydınlaşdırılmasında, 5-nümunədəki atomların izotop nisbətlərinin təpilmasında olduqca əlverişli olan bir metoddur.

Kütlə spektroskopiyası 1940 -ci ildən kimyəvi analizlərdə istifadə edilməyə başladı. Molekulyar kütlə spektrometrlərinin biokimyaçılarla bioloqların 1980 -ci illərdə uçucu olmayan və termiki davamsız maddələrin ionlaşması üçün tətbiq edilmişdir.

1990 -ci illərdə yeni ionlaşma metodlarının nəticəsində bioloji məqsədli kütlə spektrometrlərinin istifadə edilməsi inkişaf edərək artdılmışdır. Hazırda kütlə spektrometrləri polipeptidlərin, proteyinlərin və digər yüksək molkul ağırlığı bioloji polimerlərin quruluşlarının aydınlaşmasında istifadə edilməkdədir.

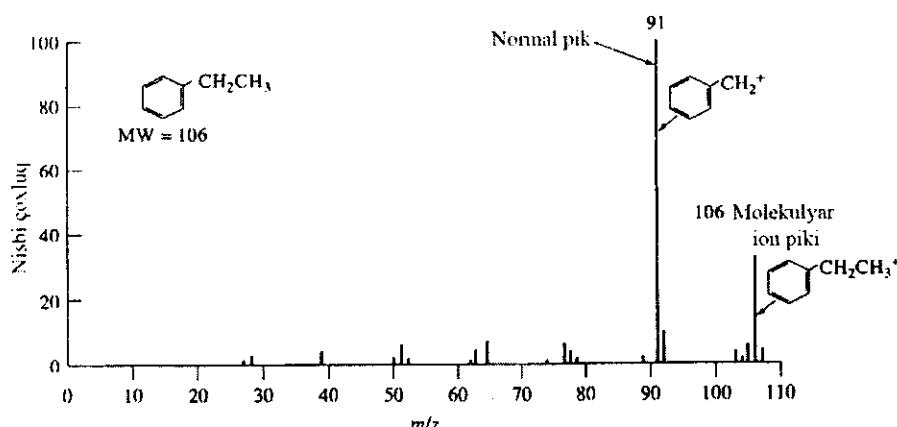
Kütlə spektrometriyası qaz, maye və bərk halda olan kimyəvi maddələrin qaz fazasına keçirildikdən sonra ionlaşdırılmasıdır. Bu metod ilə çox həssas (pg səviyyəsində) kütlə ölçmələri aparıla bilər. Ayrıca yüksək ayırma gücünə malik kütlə spektrometrləri ilə molekula və parçalanmış ionların kütlələri 0.000001 atom kütlə vahidi fərqlərinə qədər göstərilə bilər.

Şəkil 9.1- də kütlə spektrlerinin ən sadə görüntüsü verilmişdir. Bu spektri almaq üçün mol kütləsi 106 g olan etil benzol buxarı elektron axını ilə bombardman edilmişdir. Nəticədə molekullar elektronunu itirərək aşağıdakı reaksiyadan göründüyü kimi  $M^+$  molekul ionunu əmələ getirir.



Yüklü olan  $C_6H_5CH_2CH_3^{+}$  molekul ionudur. Formulda olan nöqtənin də göstərdiyi kimi molekul ion radikal halında olan bir iondur. Bunun molekul kütləsi ionun kütləsi ilə eynidir. Yüksək enerjili elektronlar ilə təyin edilə bilən maddə molekulları arasındaki

toqquşmalar molekulu onu həyecanlaşdıracaq qədər enerji verir.



**Şəkil 9.1.** Etil benzolun kütlə spektri (*Adams F., Gijbels R., Grieken V. Inorganic Mass Spectrometry. New York, Wiley 1993*)

Həyecanlanmış molekulun durulması, parçalanma şəklində olur. Nəticədə daha aşağı kütləli ionlar ortaya çıxır. Məsələn, etil benzolun parçalanmasından bir metil qrupunun ayrılması ilə əsas məhsul olaraq  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$  əmələ gəlir.

Elektron toqquşması nəticəsində alınan pozitiv yüklü ionlar, kütlə spektrometriyasının slit aralığından keçirilir və kütlə/yük nisbətinə ayrınlaraq ekranda spektr halını alır.

Şəkil 9.1-dəki çizgilar, kütlə/yük nisbətinə qarşı gələn ionun nisbi intensivliyini göstərə bilər. Hər spektrdə ən böyük olan pik əsas pik olaraq adlandırılır. Bu pik 100-ə qarşılıq olaraq qəbul edilir. Yerdə qalan piklərin yüksəklikləri bu əsas pikə görə nisbəti alınaraq, əsas pikin uyğun yüksəklikdə faizi verilir.

Müasir kütlə spektrometriyası əsas qəbul edəcək piki seçərək, digər pikləri bu əsas pikə görə təyin edəcək şəkildə proqramlanırlar.

## 9.1. Kütlə spektrometriya

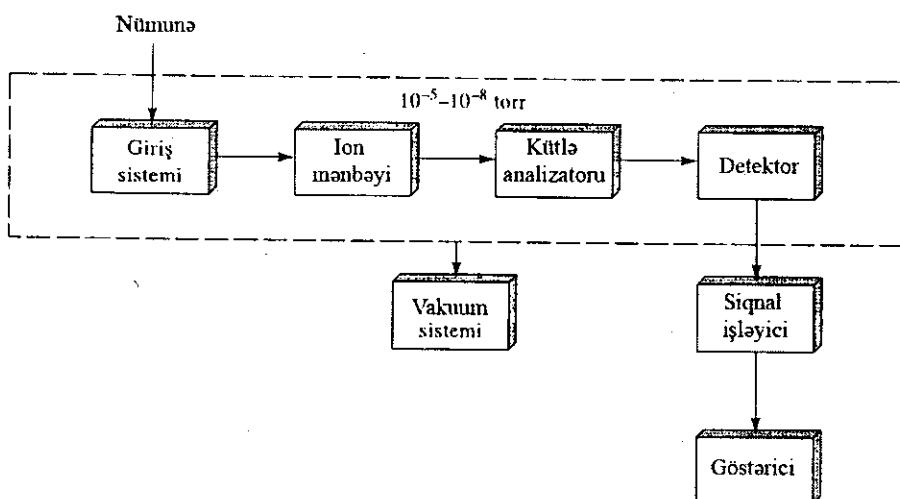
Kütlə spektrometrənin blok diaqramı şəkil 9.2 -də göstərilmişdir. Nümunə giriş sisteminin məqsədi, çox az miqdardakı nümunəni (mikromol və ya daha az) kütlə spektrometrinə verə bilməkdir. Burada nümunə qaz halda olan ionlara çevrilir. Nümunə giriş bölməsi, bərk və mayeləri buxarlandırma bilmək üçün bir sistem vardır. Spektrometrin ion

mənbələri nümunəni ionlara parçalayır. Pozitiv və ya neqativ ionlar kütlə analizinə doğru sürətləndirilir. Kütlə spektrometrləri kütlə analizatorunun quruluşuna görə bir neçə sinfə bölünür.

Optik spektrometrlərdəki kimi, tranzistorlu kütlə spektrometrləri (ionlar üçün) ionları elektrik siqnallara çevirir. Alınan siqnallar kompyuter sisteminde müxtəlif şəkillərdə işlənir. Proses öncə hafizədə qeyd edilərək görüntüsü halına gəldikdən sonra qrafik şəklində çevrilir.

**Nümunə giriş sistemləri.** Bu sistemin məqsədi, ion mənbəyinə ən az vakuum ilə nümunənin verilə bilməsini təmin etməkdir. Müasir kütlə spektrometrlərinin əksəriyyətində nümunəyə uyğun olan giriş sistemləri vardır. Misal olaraq; seriya halında nümunə giriş sistemləri, həqiqi giriş sistemləri, xromotoqrafik giriş sistemləri və kapilyar elektroforez giriş sistemləri məlumdur.

Giriş sistemləri arasında ən sadə olanı müasir tipli sisemlərdir. Bu sistemdə nümunə xaricdə buxarlandırılaraq ionlaşma sahəsinə sızılır. Şəkil 9.3 -də bu haldəki tipik sistemin sxemi göstərilmişdir. Bu sistem  $500^{\circ}\text{C}$  qədər qaynama nöqtəsi olan bərk və maye nümunələr üçün tətbiq edilə bilər.

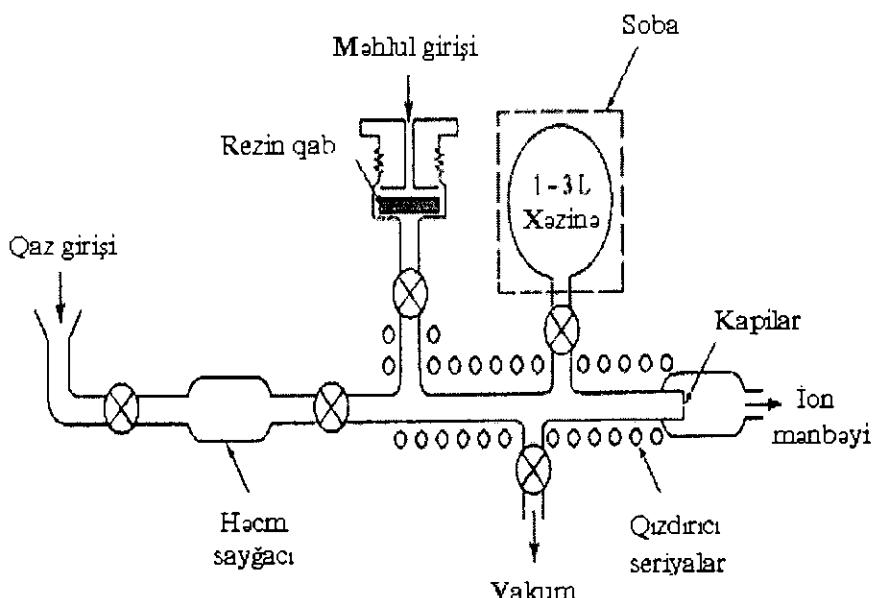


**Şəkil 9.2.** Kütlə spektrometriyasının blok birləşmələri (*Adams F., Gijbels R., Griken V. Inorganic Mass Spectrometry. New York, 1998*).

Qaz nümunələr üçün, qazın kiçik bir həcmi iki kran arasında tutularaq, cihaz üçün diffuziya edilərək verilir. Mayelər üçün nümunənin kiçik bir miqdarı bir mikroanalil ilə cihaza verilir.  $10^4$ -  $10^5$  torr -da qaynama nöqtəsi  $150^{\circ}\text{C}$  -dən böyük mayelər üçün nümunənin mikroanalilə verildiyi yer bir qızdırıcı soba ilə yüksək temperatura çıxarılır. Maksimum

qızdırma temperatur  $350^{\circ}\text{C}$  olur. Qızdırma sahəsində qaz fazasına keçən nümunə metal və ya şüşə kapilyarından keçərək ionlaşma sahəsinə gəlir.

Bərk maddələr və uçucu olmayan məhlular, vakuüm sızdırma keçidindən, nümunə tutucu parça ilə doğrudan ionlaşma sahəsinə göndərilə bilər. Bu sistemlər, nümunə miqdarnın sərhəddi olduğu hallarda istifadə edilə bilər. Çünkü, bu sistemdə seriya şəklində nümunə sisteminə görə çox az miqdarda nümunə istifadə edilir. Bir neçə nanoqramlıq nümunə, belə sistemlərdə kütlə spektri üçün kifayətdir. Nümunə şüşə kapilyar borunun səthində tutulur. Sonra isə ionlaşdırıcı mənbəyə və spektrometrə açılan slitə bir neçə millimetr məsafədə olacaq şəkildə yerəşdirilir.

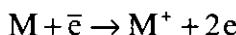


**Şəkil 9.3.** Xarici nümunə giriş sistemi. (Eadon G.A., *In Treatise on Analytical Chemistry*, Vol 11. P.9, New York, 1989).

İonlaşmanın olduğu sahədəki aşağı təzyiq və nümunənin ionlaşdırıcı mənbəyə yaxınlığı əsasən, nümunənin parçalanmasına vaxt qalmadan spektrin alına bilməsinə imkan verir. Spektrin alınması üçün parçalanmanın başlanmasından öncə  $10^{-8}$  torr nümunə təzyiqinin olması, nümunə miqdarnı təyin edən onun əsas sərhədidir.

Xromotoqrafik və kapilyar elektroforez nümunə giriş sistemlərində çox zaman qaz və ya yüksək həssaslıqlı xromotoqrafik və ya kapilyar elektroforez sistemindən asılı olaraq, qarışıkların tərkibinin ayrılması və təyinində istifadə edilir.

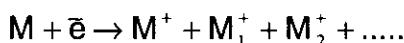
Çoxlu sayıda ion əmələ gətirmək üçün maqnit sahəsi tətbiq edərək, elektronların bu sahədə qalma vaxtını və keçdikləri yolu artırır. Nəticədə daha çox sayıda molekulların toqquşma imkanı əmələ gələr. Elektronların enerjisi molekuldan bir elektron qoparmaq üçün lazımlı olan enerjiyə malikdirlərə aşağıdakı ionlaşma reaksiyası gedəcəkdir.



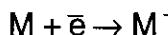
Elektronların enerjisi molekuldan bir elektron qoparmağa kifayət deyilsə, o zaman molekulu həyəcanlandırmaq lazımdır.



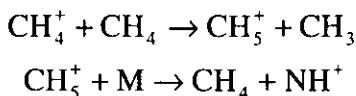
Əgər elektronların enerjisi çox yüksək isə molekul ionunun yanında molekulun parçalanması nəticəsində, parçalanmış ionlar əmələ gəlir:



Bəzi hallarda isə molekulun quruluşundan asılı olaraq az da olsa pozitiv yüklü hissəciklərin yanında aşağıdakı kimi elektron tutulması nəticəsində neqativ ionların da ola bilməsi mümkündür.

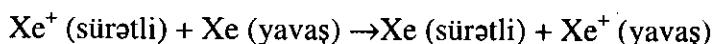


Kimyəvi ionlaşan ionlaşdırıcıılarda molekullar mühitdə olduqca çox miqdarda (0,1 torr) olan metan qazının aşağıdakı reaksiyaya görə əmələ gətirdiyi  $CH_5^+$  ionları ilə toqquşaraq  $NH^+$  tripli ionları əmələ gətirə bilər.



Bu metodla gerçəkləşdirilən ionlaşma nəticəsində əmələ gələn  $NH^+$  hissəcikli ionların miqqarı olduqca çoxdur.

Sürətli atom bombardmanlı ionlaşdırıcıılarda mühitdəki Xe atomlarından ionlaşma ilə  $Xe^+$  ionu əmələ gətirilir. Bu ionlar elektrikli sahədə sürətləndirilir. Sürətləndirilmiş  $Xe^+$  ionları içində Xe atomları olan bir bölməyə göndərilir. Kinetik enerjiyə malik  $Xe^+$  ionlarının yüksək Xe atomlarına toqquşması nəticəsində aşağıdakı reaksiya gerçəkləşir.



Sürətli olan Xe atomları nümunə molekulları ilə toqquşur. Nümunə molekulları ilə Xe atomlarının toqquşması nəticəsində neqativ və pozitiv ionlar əmələ gəlir. Sürətli atom bombardmanına uğrayan ionlaşdırıcılar, pestisidlər, 3000 molekul kütlələrindən böyük olan amin turşular, fosfolipidlər, karbonhidratlar, qlikozitlər və s. şəkərlərin analizində tətbiq edilə bilər.

Kütlə spektrometrinin keyfiyyəti onun kütlələri ayırma bacarığı, daha doğrusu ayırma gücü ilə ifadə edilir:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (9.2)$$

Burada R – ayırma gücü,  $\Delta m$  – iki qonşu pik arasında olan kütlə fərqi, m – birinci pikin kütləsidir. Əgər piklər arasındaki boşluğun yüksəkliyi 10 % -dən çox deyilsə, o zaman hər iki pik ayrılması hesab edilə bilər. Ona görə də, 4000 ayırma gücünə malik olan spektrometrdə 400.0 və 400.1, ya da 40.00 ilə 40.01 m/z qiymətlərində olan piklər də bir-birindən ayırla bilər.

Maqnit sektorlu analizatorlarda maqnit və elektromaqnitlərdən istifadə edilir. Bu maqnitlər ion mənbəyindən gələn selə 180, 90, 60 dərəcə bucaqla dairəvi hərəkət etdirirlər. Şəkil 9.4 - də 90° çevrilə bilən maqnetik sektorlu spektrometrin sxemi verilmişdir.

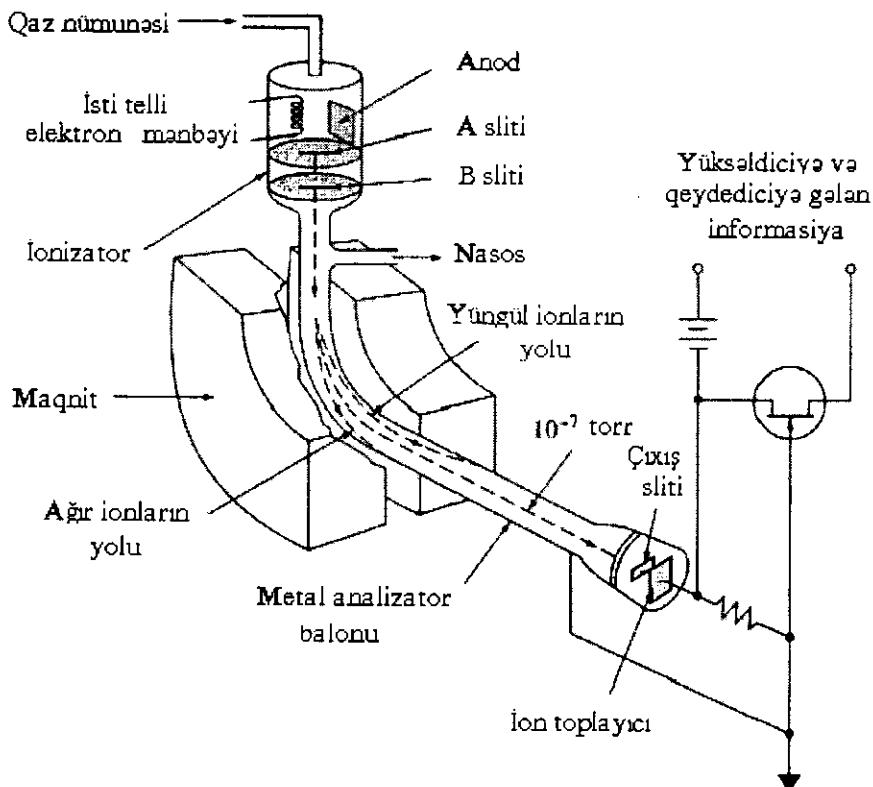
Elektron mənbəyindən gələn ionlar B slit aralığından keçərkən sürətləndirilərək metal analizatora verilir. Bu sahədə daxili təzyiq  $10^{-7}$  torr aralığında olur.

Maqnit sahəsi dəyişdirilərək A və B slitləri arasındaki potensial fərqləri ayarlanaraq, müxtəlif kütlələrdəki ionların çıxış slitindən keçməsini təmin edir. Slitdən keçən ionlar sektorunun sonunda kollektor elektroda gəlir. Slit B-dən çıxan ionun kinetik enerjisi (KE) aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$KE = zeV = \frac{1}{2} my^2 \quad (9.3)$$

Burada m – ionun kütləsi; z – ionun yükü; V – A və B arasındaki potensial, y – sürətləndirildikdən sonra ionun sürəti; e – elektronun yüküdür ( $e=1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ). Bütün ionlar eyni yüklü ionlardır. Ionun z yükü sürətləndirdikdən sonra kütləsi nə olursa-olsun, bütün ionların kinetik

enerjiləri bərabər qəbul edilir.



**Şəkil 9.4.** Maqnit sektorlu spektrometrənin sxemi (Adams F., Gijbels R., Grieken V. *Inorganic Mass Spectrometry*. New York, Wiley 1999).

Kütlesi və yükü analiz edilən ionun sektor içindəki yolu, iki qüvvətin təsiri altında tarazlıq hali olaraq verilir. Maqnit qüvvəsi  $F_M$  olarsa, o zaman aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik.

$$F_M = B_{zey} \quad (9.4)$$

Burada  $B$  – maqnit sahə intensivliyidir. Tarazlayıcı, mərkəzəqəçmə qüvvəsi ( $F_e$ ) aşağıdakı bərabərlikdə ifadə edilir.

$$F_e = \frac{m y^2}{r} \quad (9.5)$$

Burada  $r$  – maqnit sektorunun əyrilik yarı diametridir. İonun dairəvi yolu keçərək toplayıcıya gəlməsi üçün  $F_M$  və  $F_e$  qiymətləri bir-birinə bərabər olmalıdır. Yəni:

$$B_{zey} = \frac{m y^2}{r} \quad (9.6)$$

Əgər (9.6) bərabərliyində çevrilmə aparsaq, o zaman aşağıdakı bərabərliyi ala bilərik:

$$y = \frac{B_{zer}}{m} \quad (9.7)$$

(9.7) bərabərliyi (9.3)-cü bərabərliklə birləşdirilərək qruplaşdırısaq aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2 V} \quad (9.8)$$

(9.8)-ci barəbrlik kütlə spektrlərinin üç dəyişəndən ( $B$ ,  $V$  və  $r$ ) birini dəyişib digər ikisini sabit saxlamaqla alınmasını göstərə bilər.

*Misal:* Kütlə spektrometrde maqnit sahəsi 0.240 T (tesla) və ion yoluunun əyrilik yarımdiametri 12,7 cm olarsa, tək yüklü su molekulunu sürətləndirici potensialını hesablayın.

Öncə, bütün dəyişənlər S1 vahidinə çevrilməli olarsa, ion başına yük  $ez = 1.60 \cdot 10^{-19} C$ , yarımdiametr  $r = 0.127 m$  olacaqdır.

$$m = \frac{18.02 \text{ g H}_2\text{O}^+ \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 02 \cdot 10^{23} \text{ H}_2\text{O}^+ \text{mol}^{-1}} \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1} = 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg H}_2\text{O}^+$$

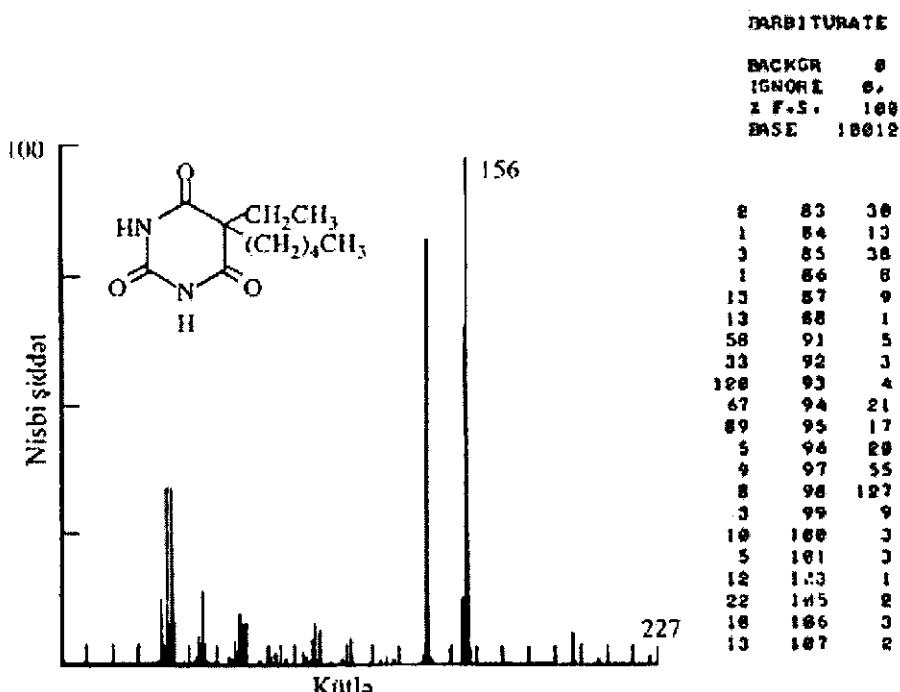
Maqnit sahə isə  $B=0.240 T = 0.240 \text{ W/m}^2$  olacaqdır. Bu qiymətlər (9.8)-ci bərabərlikdə yerinə yazılırsa, sürətləndirici potensial hesablana bilər:

$$V = \frac{B^2 r^2 ez}{2m} = \frac{[0.240 \text{ W/m}^2]^2 [0.127 \text{ m}]^2 [1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}]}{2 \cdot 2.99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} =$$

$$= 2.49 \cdot 10^3 \frac{\text{W}^2 \text{C}}{\text{m}^2 \text{kg}} = 2.49 \cdot 10^3 \text{ V}$$

$\text{W}^2\text{C}/\text{m}^2\text{kg}$  – volt kimi qəbul edilir.

**Fourier çevriləməli cihazlar.** Nüvə maqnit rezonans və infraqırmızı cihazlarında olduğu kimi Fourier çevriləməli kütlə spektrometrləri siqnal/gurultu nisbətində yaxşılaşma, yüksək sürət, həssaslıq və yüksək ayırma gücünə malikdir.



Şəkil 9.5. Kompyuter ekranında kütlə spektri (*Dipont Model 21-094 instrument System, Wilmington, 2001*).

Qaz halında olan ionlar, qüvvətli bir maqnit sahəsində toplanaraq, maqnit sahəsi istiqamətində dairəvi hərəkət edirlər. Bu hərəkətlərin bucaq tezliyi – siklotron tezlik ( $\omega_c$ ) olaraq tamamlanır. (9.7) -ci bərabərlik yenidən y/r qiyməti ilə verilərsə  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  ifadəsindən siklotron tezliyini hesablamaq olar.

$$\omega_0 = \frac{y}{r} = \frac{zeB}{m} \quad (9.9)$$

Mikrokompyuterlər müasir kütlə spektrometrlərinin ayrılmaz bir parçasıdır. Məsələn, mol kütləsi 500 olan bir molekul, elektron seli ilə 100 və ya daha çox ionlara parçalana bilirlər. Bu ionların hər biri ayrı bir

spektral pik verir. Maddənin quruluşunu təyin etmək üçün hər pikin yüksəkliyi və kütlə/yük nisbəti təyin edilərək hafizədə toplandıqdan sonra görüntüülənir.

Bəzən isə disketə yazmadan öncə, müəyyən informasiyaları ala bilmək üçün, kompyuterlə informasiya – reduksiya prosesindən istifadə edilir. Şəkil 9.5-də kompyuterli/kütlə spektrometrinin spektri verilmişdir.

Şəkildəki m/z qiymətlərinin kiçikdən böyüyə sıralanmasından sonra, bu qiymətlərə qarşılıq verən 156 kütləli ən böyük pikə görə ion axınları göstəriləmdədir. İon üçün axın sayı 1000 ilə göstərilərək, digər bütün piklər buna görə hesablanaraq verilmişdir.

Maddə qan serumundan xromotoqrafki ekstraksiya ilə ayrılaraq müəyyən edilmişdir. Spektr, barbituratın pentobarbutal olduğunu göstərir.

## BÖLME X

### REFRAKTOMETRİK ANALİZ

Hər hansı bir maddənin şüa sindırma əmsalı elektromaqnit şüanın vakuumdakı sürətinin verilən mühitdəki sürətinə nisbəti olaraq anlaşıla bilər. Yəni:

$$n = \frac{c}{V} \quad (10.1)$$

Burada  $n$  – şüa sindırma əmsali;  $c$  – elektromaqnit şüanın vakuumdakı sürəti;  $V$  – mühitdəki sürətin nisbatıdır. Şüa sindırma əmsalı hər maddənin fiziki xassəsinə görə vəsi və miqdarı analiz məqsədi ilə istifadə edilir. Ancaq bənzər maddələrin şüa sindırma əmsalları arasındakı fərq çox kiçikdir.

Bir çox üzvi mayelerin şüa sindırma əmsaları 1.25 ilə 1.80 arasında dəyişdiyindən, bunların analiz edilməsində alınan qiymətləri ən azı  $\pm 0.001$  dəqiqliklə ölçülməsi lazımlıdır.

İşiq qiymətinə yaxın sürətlərin bu həssaslıqla ölçülə bilmələri mümkün olmadıqdan, bir maddənin şüa sindırma əmsalının təyini, müxtəlif sindırma əmsalı olan mühitdən nümunəyə girən şüanın hərəkət istiqamətindəki sindirmanın ölçülməsi ilə mümkün olur.

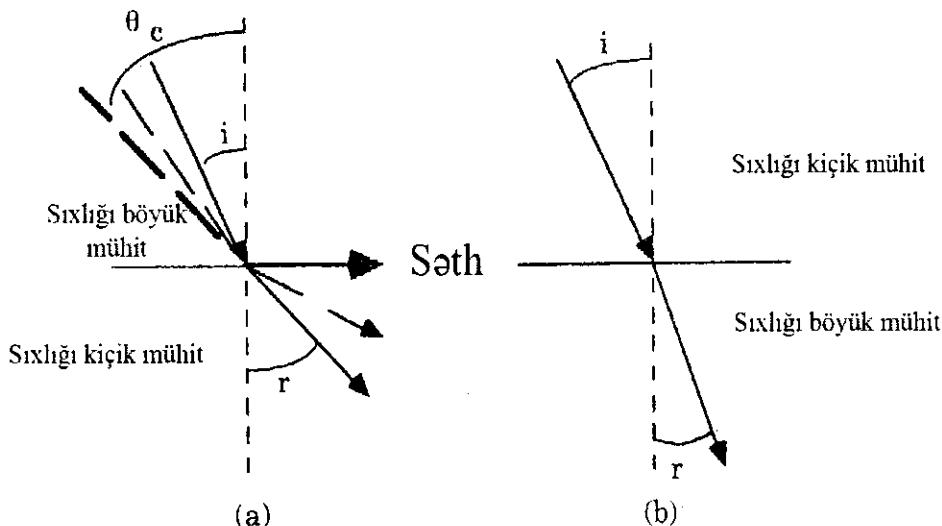
Üzvi birləşmələrin miqdarı analizlərində infraqırmızı, H-NMR spektroskopiyası kimi çox güclü metodların istifadə edilməsindən sonra, köhnə və əhəmiyyətini itirməklə yanaşı, bəzi xüsusi hallarda sindırma əmsalını təyin etmək üçün refraktometrik analiz istifadə edilməkdədir. Sindırma əmsalının ölçülməsi Snell qanununa görə aparılır:

$$\frac{\sin_i}{\sin_r} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (10.2)$$

(10.2)-ci bərabərliyindən göründüyü kimi, birinci mühitdəki  $i$  bucağı ilə ikinci mühitdəki  $r$  bucağının ölçülməsi ilə iki mühitin şüa sindırma əmsalı nisbətləri hesablanı bilər.

Bunlardan birinin şüa sindırma əmsalı məlum olarsa, o zaman ikinci mühiti əmələ gətirən nümunə maddəsinin sindırma əmsalı asanlıqla

hesablanı bilər. Yuxarıdakı bərabərlikdə  $V_1$  və  $V_2$  şuanın uyğun olaraq birinci və ikinci mühitdəki sürətləridir.



**Şəkil 10.1.** Elektromaqnit şuanın sindırma əmsalları:

- şuanın sindırma əmsalının böyük mühitdən kiçik mühitə keçməsi zamanında sinması;
- şuanın sindırma əmsalının kiçik mühitdən böyük mühitə keçməsi zamanında sinması.

Monoxromatik şua sıxlığı böyük (şua sindırma əmsalı böyük) olan bir mühitdən, sıxlığı kiçik (şua sindırma əmsalı kiçik) olan bir mühitə keçərkən gerçekleşən sindırma prosesi şəkil 10.1 a-da verilmişdir.

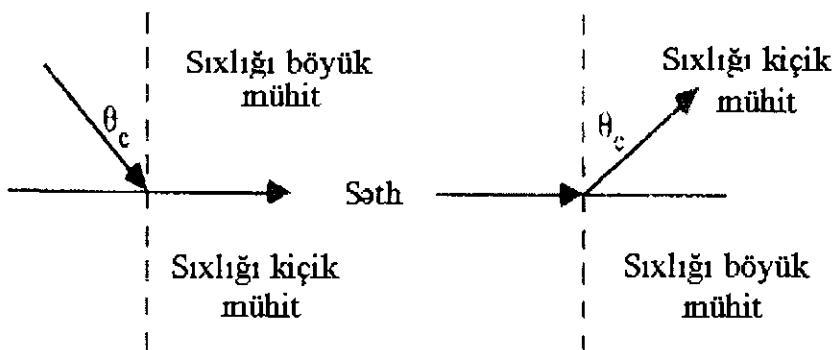
Şəkil 10.1 b-də isə eks prosesi göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi belə halda sınmaya bucağı  $r$  düşmə bucağı  $i$ -dən daha kiçikdir. (10.2) -ci bərabərlikdən göründüyü kimi sindırma əmsalı böyük olan bir mühitdən sindırma əmsalı kiçik olan bir mühitə keçən şuanın düşmə bucağı böyüdükcə sindırma əmsalı  $90^\circ$ -yə yaxınlaşır.

Şuanın  $90^\circ$ -lik bir bucaqla sınmasını təmin edən düşmə bucağına kritik bucaq deyilir. Snell bərabərliyində  $r$  yerinə  $90^\circ$ ,  $i$  yerinə  $\theta_c$  yazılırsa aşağıdakı bərabərliyi yaza bilərik.

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (10.3)$$

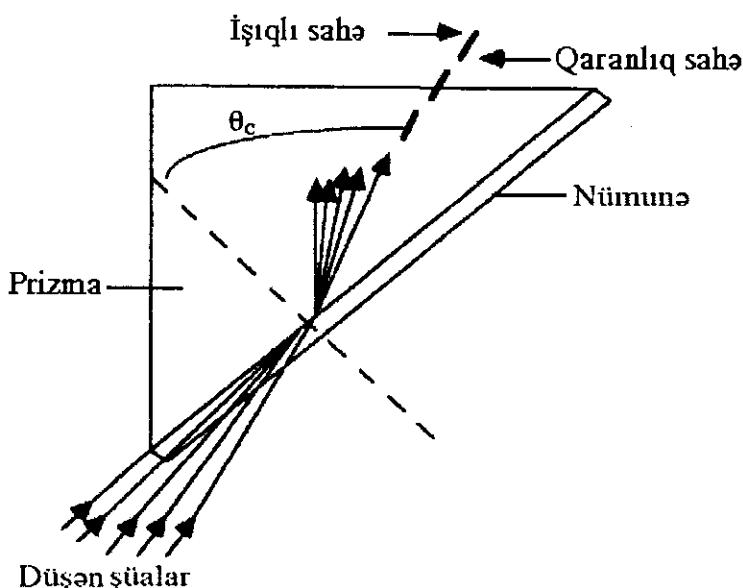
Burada  $\theta_c$ - kritik bucaqdır. İki mühit arasındakı səthə kritik bucaqdan daha böyük bir bucaq ilə toqquşan şua isə dönməyə uğrayır.

Monoxromatik şuanın sindırma əmsalı kiçik olan bir mühitdən daha böyük olan bir mühitə keçməsi halında isə yuxarıda deyilənlərin əksi olacaqdır.



**Səkil 10.2.** Şüanın kritik bucaq ilə sınınması.

Yeni düşmə bucağı böyükdürsə, sınmə bucağı da böyük olacaqdır. Qeyd etmək lazımdır ki, düşmə bucağı sınmə bucağından hər zaman böyük olur. Düşmə bucağının  $90^0$  olması halında şəkil 10.2 -də göstərildiyi kimi şua daha sıx mühitə kritik bucaq ilə düşə bilər.



**Şekil 10.3.** Şüa sindirim aemsalının ölçülmesinde şuanın keçdiyi yollar.

Maddələrin şüa sindirma əmsalının ölçülməsində ən çox istifadə

edilən metod elektromaqnit şüasının nümunədən sindırma əmsalı böyük olan mühitə keçərkən əmələ gətirdiyi kritik bucağın ölçülməsinə əsaslanır.

Şəkil 10.3 -də göstərilən refraktometrdə elektromaqnit şüa, sindırma əmsalı təyin ediləcək maddə ilə əlaqədə olan bir prizmaya müxtəlif bucaqlarla göndərilə bilər. Nümunədən keçib prizmaya daxil olan şüa kritik bucaqdan böyük bucaqla sınmadığı üçün prizma üzərində bu bucaqlara qarşı gələn sahə qaranlıq, kiçik bucaqlarla sınan şüa isə aydınlıq sahə əmələ gətirir. Şəkil 10.3 -dən göründüyü kimi bu iki sahənin sərhədi kritik bucağa uyğun gəlir.

Maddənin sindırma əmsalı tətbiq edilən şuanın dalğa uzunluğundan, temperaturdan və qatılıqdan asılıdır. Sıxılı bilən maddələrin sindırma əmsalları isə bu deyilənlərlə yanaşı təzyiq ilə də dəyişir. Şüa sindırma əmsallarının dalğa uzunluğu ilə dəyişməsindən asılı olaraq, tətbiq edilən şuanın dalğa uzunluğu ilə birlikdə göstərilməsi lazımdır.

Satışda olan refraktometrlərdə əsasən sodium atomunun yaydığı bərabər intensivliyi olan 589.0 və 589.6 nm -dəki xətlər istifadə edilir. Bu xətlər sodiumun D xətləri olaraq adlandığından, sindırma əmsalının qiymətləri yazılıkən  $n_D$  simvolu ilə göstərilir.

Şüa sindırma əmsalının qiymətlərinin temperaturadan asılı olduğuna görə, ölçmə aparılan temperaturun da göstərilməsi lazımdır. Məsələn,  $n_{D,25}$  simvolu ilə göstərilən sindırma əmsalının  $25^{\circ}\text{C}$  -də sodium xətləri ilə ölçülən qiymət olması anlaşıla bilər.

### 10.1. Abbe refraktometri

Şüa sindırma əmsalının ölçülməsində ən çox istifadə edilən cihaz, onu ixtira edən alimin şərəfinə olaraq Abbe refraktometri adlandırılır. Abbe refraktometrinin sxematik quruluşu şəkil 10.4 -də göstərilmişdir.

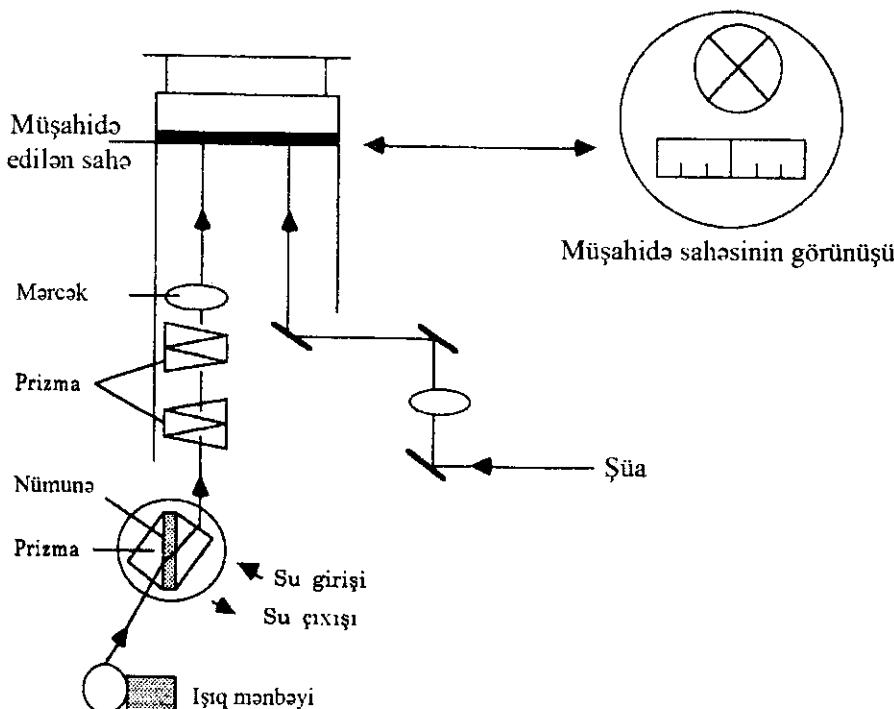
Bu sxemdə təqribən 0,03 ml nümunə iki prizma arasında maye təbəqə (film) şəklində yerləşdirilir. Prizma və nümunə olan bölmənin temperaturu termostatdan keçən sabit sürətli su axımı ilə saxlanılır. Müqayisə bölməsindən keçən şüa sodium D xətlərini keçən xüsusi prizmalar üzərinə düşür.

Aralarına nümunə maddəsi yerləşdirilən prizmalardan yuxarıda olan ekran üzərində aydınlıq və qaranlıq sahə sərhədinin açıq bir şəkildə yaranmasına qədər döndürülür.

Beləliklə, ölçülən kritik bucaq ilə nümunə maddəsinin sindırma əmsalı arasındakı əlaqə aşağıdakı bərabərliklə hesablanıa bilər.

$$n = \sin \theta_c \cos A + \sin A (n_p^2 - \sin 2Q_c)^{1/2} \quad (10.4)$$

Refraktometrik analiz, ümumiyyətlə, ölçülən sindırma əmsalının qiymətinin saf maddələr üçün məlum olan sindırma əmsalının qiymətinə görə müqayisəli tədqiqat aparılır.



**Şəkil 10.4.** Abbe refraktometrinin sxemi.

Burada A – prizmanın oturacaq bucağı,  $n_p$  isə prizmanın sindırma əmsalıdır. Qarşılaşdırma aparılan standartların olmaması halında Lorents-Lorens sindması R adı verilən ifadənin hesablanması lazım gəlir. Molyar sindma  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  qiymətindən aşağıda verilən bərabərliklə hesablana bilər.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (10.5)$$

Burada M – nümunə maddəsinin kütləsi, d isə sıxlığıdır. Ölçülən sindırma əmsali və nümunə sıxlığı şübhəli olan birləşmənin molekul kütləsi (10.5) bərabərliyində yazılıraq R-in qiyməti hesablana bilər.

Əldə edilən R-in qiyməti məlum olan birləşmələrin R' qiymətləri ilə qarşılaşdırılır. R'-in qiymətlərini təyin edən faktorlar halqaların, üçlü və ya ikili rabbitlərin maddənin quruluşunda olan atomların iştiraklarının cəmiidir (cədvəl 10.1).

**Cədvəl 10.1.** Müxtəlif üzvi birləşmələr üçün NaD xətti istifadə edildiyi molar sindırma əmsalı

Birləşmə	Sindırma əmsalı	Birləşmə	Sindırma əmsalı
C	2.418	O (efir)	1.64
H	1.100	Alifatik amin I	2.322
C=C	1.733	II	2.502
C≡C	2.398	III	2.840
F	0.95	Aromatik amin I	3.21
Cl	5.967	II	3.59
Br	8.865	III	4.36
I	13.900	Üçlü halqa	0.71
O (OH)	1.525		
O (efir)	1.643	Dördlü halqa	0.48
O (karbonil)	2.211		

**Misal.** Cədvəl 10.1-dəki qiymətlərdən istifadə edərək 1.5-heksadien molekulu  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  üçün R -in qiymətini hesablayın.

$$\begin{aligned}
 & \text{Birləşmə} \quad \text{Şüa sindırma əmsalı} \\
 & 2\text{C} = \text{C} \quad 1.733 \times 2 = 3.466 \\
 & 10\text{ H} \quad 1.100 \times 10 = 11.00 \\
 & 6\text{ C} \quad \underline{\underline{2.418 \times 6 = 14.51}} \\
 & \text{Cəm} = 28.98
 \end{aligned}$$

Sonra bu birləşmə üçün (10.3) bərabərlikdən istifadə edərək R-in qiyməti 28.99 hesablanmışdır.

Üzvi maddələrin analizində istifadə edilən başqa bir metod isə sindırma əmsalının ölçməsində natrium D xətləri ilə yanaşı hidrogen lampasının C və F xətlərinin istifadə edilmə əlaqəsi aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir.

$$\vartheta = \frac{n_0 - 1}{n_F - n_C} \quad (10.6)$$

Burada  $\vartheta$  – Abbe sayı ilə ifadə edilən bu qiymət, üzvi birləşmələr üçün cədvəl şəklində olan  $\vartheta$  qiyməti ilə qarşılaşdırılacaqdır.

**Təcrübə 1. Bəzi üzvi həllədicilərin şüa sindırma əmsallarının təyini.** Refraktometrin prizmaları əvvəlcə etil spirti, sonra isə efirlə

təmizləndikdən sonra hər bir maddənin şüa sindırma əmsalı ölçülür. Molyar sindroma, R (10.5) -ci barəbərliyindən istifadə etməklə hesablanır. Cədvəl 10.1-dən tapılan molyar şüa sindırma əmsalları ilə R hesablanır. Alınan R və R -in qiymətləri qarşılaşırlırlar.

## BÖLMƏ XI

### POTENSIOMETRİK ANALİZ

Potensiometrik analiz metodları, elektrokimyəvi elementlərdə fərqli bilən bir cərəyan keçmədikdə, potensial ölçmələrinə əsaslanan metodlardır. XX əsrin əvvəlindən bəri potensiometrik cihazlar, titrimetrik analiz metodlarında sıçrayış nöqtəsinin müəyyən edilməsində istifadə edilməkdədir. Daha sonralar bu metodlarla ion seçici bir membran elektrodun həqiqi potensialı ölçülərək ion qatılığını müəyyən etməkdən ibarət olmuşdur.

Potensiometrik metodların aparıldığı sistemlər çox sadədir. Burada istifadə edilən bir müqayisə elektroodu (standart elektrod), bir indikator elektrod və potensialı ölçmək üçün cihazdan ibarətdir.

Müqayisə elektrodlar bir çox elektroanalitik tətbiq sahələrində istifadə edilir. Elektroldardan birinin potensialının sabit, işçi məhlulun ionlarından müstəqil olması ilə bərabər onun qiymətinin bilinməsi lazımdır. Bunu hiss edən elektrodlar müqayisə elektrodlar olaraq adlandırılır.

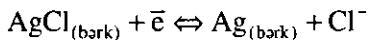
Müqayisə elektroddan asılı olaraq işçi və potensialı təyin edilən maddə qatılığından asılı olan elektroda isə indikator elektrod və ya işçi elektroodu deyilir. İdeal bir müqayisə elektrod üçün ;

1. Nernst tənliyinə tabe olur ;
2. Zaman görə dəyişməyən bir potensiali vardır;
3. Zəif bir cərəyana məruz qaldıqdan sonra orijinal potensialına dönür;
4. Temperatur dəyişməsi ilə zəif həssaslıq göstərir.

**Kolomel elektrodlar.** Kolomel müqayisə elektrodlar doymuş civə (1) xlorid (kalomel) ilə əlaqədə olan civədən əmələ gəlir. Kolomel yarımları elementləri aşağıdakı kimi göstərilir.

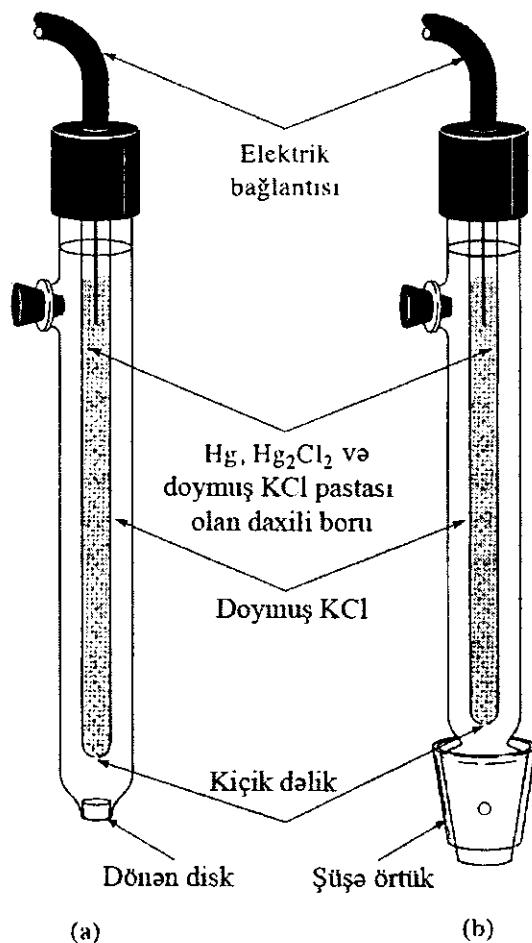


Burada x – məhluldakı KCl molyar qatılığını ifadə edir. Bu sistemin elektrod potensialı aşağıdakı reaksiya ilə göstərilə bilər.



Reaksiya x ilə göstərilən xlorun qatılığından asılıdır. Doymuş

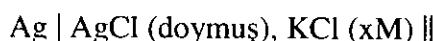
kalomel elektrodunun (DKE) asanlıqla hazırlanması ilə əlaqədar olaraq analitik kimyaçılar tərəfindən geniş miqyasda istifadə edilir. Doymuş kolomel elektrodunun  $25^{\circ}\text{C}$ -dəki potensialı 0.2444 voltdur. Şəkil 11.1-də mövcud olan tipik iki kolomel elektrodu göstərilmişdir.



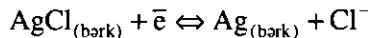
**Şəkil 11.1.** Kolomel müqayisə elektrodlar.

Hər bir elektrod 5-15 cm uzunluğundada və 0.5-1.0 cm diametrlü şüşədən və ya plastikdən hazırlanmışdır. KCl-la doydurulmuş  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  pastası daxili boru içində yerləşdirilir. Bu daxili şüşə boru, kiçik bir deşiklə ondan xarici şüşə borudakı doymuş KCl məhlulu ilə əlaqədədir.

**$\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektrodlar.** Bu elektrodlar geniş tətbiq edilən müqayisə elektrod sistemləri,  $\text{AgCl}$  ilə doymuş KCl məhluluna Ag elektrodun batırılması ilə əmələ gəlir.



Bunun elektrod potensialı

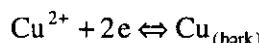


reaksiyası ilə müəyyən edilir. Əslində bu elektrod doymuş ya da 3,5 M KCl məhlulu ilə hazırlanır. Ag/AgCl elektrodlarının kolomel elektrodunda olmayan bir üstünlüyü vardır. Bu üstünlük  $60^{\circ}\text{C}$  üzərindəki temperaturda istifadə edilə bilər.

### 11.1. Metal indikator elektrodlar

İdeal bir indiqator elektrod, təyin edilə bilən maddə ion aktivliyindəki dəyişmələrə sürətli və təkrarlana bilən cavablar verə bilər. İki tip indiqator elektrod vardır: metal və membran indiqator elektrodlar. Dörd növ metal elektrodlar məlumdur. Birinci sinif elektrodlar, ikinci sinif elektrodlar, üçüncü sinif elektrodlar və dördüncü sinif elektrodlar.

**Birinci sinif elektrodlar.** Bu elektrodlar elektrod metaldan əmələ gələn kationla həqiqətən tarazlıqdadır. Burada tək bir reaksiya mövcudur. Məsələn, mis indikator elektrod üçün,



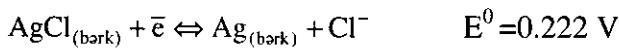
reaksiyasını yaza bilərik. Bu elektrod üçün  $E_{\text{ind}}$  potensialı aşağıdakı kimi hesablanıa bilər.

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{2} p\text{Cu} \quad (11.1)$$

Burada  $p\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ionu aktivliyinin ( $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ ) mənfi loqarifmasını ifadə edir. Bir çox səbəblərə görə birinci sinif elektrod sistemləri potensiometrik analizlərdə geniş bir şəkildə istifadə edilməz.

**Ikinci sinif elektrodlar.** Bir metal indikator, öz kationu ilə çöküntü və ya davamlı kompleks ion əmələ gətirən bir anionun aktivliyinə uyğun şəkildə hesablanır. Məsələn, gümüş, halogenlər və halogenlərə bənzər ionlar üçün ikinci sinif elektrod istifadə edilir.  $\text{Cl}^-$  ionunu təyin etmək üçün bir elektrod hazırlayarkən, Ag elektroda bitişik təyin edilə bilən maddə məhlulu təbəqəsini,  $\text{AgCl}$ - la doldurmaq lazımdır. Elektrod

reaksiyası aşağıdakı şəkildə yazılı bilər.



Bunu ifadəni Nernst tənliyinə tətbiq edib hesablaşsaq aşağıdakı nəticələri alarıq.

$$E_{\text{ind}} = 0.222 - 0.0592 \log \alpha_{\text{Cl}^-} = 0.222 + 0.0592 p\text{Cl} \quad (11.2)$$

Xloru hiss edən bir elektrod üçün ən uyğun yol, KCl məhlulu olan bir elektrolit boru içərisində saf Ag tel ilə anod hazırlamaq lazımdır. Tel içində salınan məhluldakı səth təbəqəsi ilə sürətlə tarazlıqda olan Ag halogenlərlə örtüləcəkdir. AgCl həlli olması zəif olduğundan bu elektrod bir çox ölçmələrdə istifadə edilə bilər.

*Üçüncü sinif elektrodlar.* Bəzi hallarda metal elektrod fərqli bir kationa həssas olacaq şəkildə hazırlanaraq üçüncü sinif elektrod halına gətirilir. Məsələn, Hg elektrod  $\text{Ca}^{2+}$  ionu olan bir məhlulun  $p\text{Ca}$  qiymətinin təyinində istifadə edilə bilər. Başqa bir misalda EDTA-nın  $\text{Hg(II)}$  ilə əmələ gətirdiyi kompleks çox davamlıdır.  $\text{Y}^{4-}$  aktivlik qiymətinin geniş aralığında kompleks aktivliyi də sabit qalır. Ona görə də potensial aşağıdakı şəkildə hesablanıbilər.

$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0.0592}{2} p\text{Y} \quad (11.3)$$

Əgər təyin edilə bilən maddə məhlulunda və dərəcəli qrafik məhlullarında sabit bir miqdar  $\text{CaY}^{2-}$  istifadə edilirsə aşağıdakı bərabərlik yazılı bilər.

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0.0512}{2} p\text{Ca} \quad (11.4)$$

Burada,

$$K' = K - \frac{0.0592}{2} \log \chi a_{\text{CaY}^{2-}}$$

Bu ifadə Hg elektrod  $\text{Ca}^{2+}$  ionu üçün üçüncü sinif elektroda çevrilə bilər.

*Dördüncü sinif elektrodlar. Redoks elektrodlar.* Pt, Au, Pd və ya digər inert metallardan hazırlanan elektrodlar əsasən oksidləşmə - reduksiya sistemləri üçün indiqator elektrod vəzifəsini görə bilər. Burada

İnert elektrod məhlulundakı redoks sistemindən elektron alır və ya sistemə elektron verir. Məsələn, Ce(III) və Ce(IV) ionları olan bir məhlula baturılan Pt elektrodun potensialı aşağıdakı şəkildə yazılır.

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{+4}}}{a_{\text{Ce}^{+3}}}.$$

İnert elektrodlar yarım reaksiyaların çoxunda istifadə edilə bilməz. Çünkü sistemdə olan Pt elektrod təkrarlana bilən potensial verməz.

**Membran indiqator elektrodlar** – ion seçici elektrodlar olaraq adlandırılır. Bu elektrodlar eyni zamanda p-ion elektrodlar olaraq da adlanır. Çünkü nəticədə pH, pCa, pNO<sub>3</sub> kimi p funksiyası olaraq qeyd edilir.

Müxtəlif markalı ion seçici membran elektrodlar vardır. Bunlar membranın fiziki və kimyəvi xassələrinə görə fərqlənə bilirlər. Membran elektrodlarda gözlənə bilən potensial təyin edilə bilən maddə məhlulunu etalon məhluldan ayrılan əlaqədə olan potensialıdır.

İon seçici membran elektrodlar məlum olan kation və anionlara həssas olan və seçici hala gətiriləcək xassələrə malikdir. Bəzi ionlar üçün seçiciliyi olduqca yüksək olan çox saydakı elektrod bir membranın qarşılıqlı səthində əmələ gələn potensialın ölçülməsinə görə istifadə edilir. Membran əsasən içində bir daxili müqayisə elektrodu olan borunun ucuna taxılır. Sonra isə membran elektrod xarici müqayisə elektrodunu ölçmə aparılacaq məhlula salınır. Müqayisə elektrodunun potensiali sabit olduğundan ölçmə membran potensialından asılıdır.

Müxtəlif ionlara qarşı həssas olan membran elektrolarının hazırlanması inkişaf etməkdədir. Məsələn, şüşə membran elektrodu proton aktivliyinin (pH) ölçməsində istifadə edilir. Şuşə elektrodu adı verilən bu elektrod turşu-əsas titirəlmələrində geniş bir şəkildə istifadə edilməkdədir.

**Bərk membran elektrodlar.** Belə membran bərk kristal şəklindədir. Müxtəlif kation və anionların təyin edilməsi üçün istifadə edilən bu elektrodlara LaF<sub>3</sub> kristallarının membran olaraq F<sup>-</sup> ionunun ölçüməsində istifadə edilən elektroddur.

**Qaza həssas olan elektrodlar.** Bu elektrodlar nazik bir elektrolit təbəqəsi ilə əlaqədə olan ion-seçici elektroddan əmələ gəlmişdir. Ammoniyak kimi bir qazın məhlulda həll olması nəticəsində ortaya çıxan pH qiyməti şüşə elektrod ilə ölçüle bilər.

Bir çox istehsalçılar tərəfindən hazırlanan pH metrlər müxtəlif həssaslıqda satılmaqdadır. Praktik olan pH metrlər 0,1 pH vahidini hiss edə bilir. Müasir xüsusi məqsədli ölçmə cihazları 0,05 pH vahidini dəqiqliklə işləyə bilən cihazlardır. Bunların qiymətləri 300-900 \$ arasında dəyişir. Geniş şkalalı cihazlar 0,01 pH vahidini ölçə bilir. Qiymətləri 700-

1500 \$ arasındadır. Tədqiqat məqsədli ölçmə cihazları 0.001 pH vahidində qeyd edən, nəticələri beş rəqəmli olaraq göstərə bilən pH metrlərdir. Qiymətləri 1500 - 2200 \$ arasında dəyişir.

## 11.2. Potensiometrik ölçmələr

Birbaşa aparılan potensiometrik ölçmələrdə işçi və müqayisə elektrodları analizi aparılan məhlula salınır. Ölçülən potensial qiymətlərindən istifadə edərək qatılıq hesablanır. Bu ölçmələrdə standart məhlullardan istifadə edərək elektrod üçün dərəcəli qrafiki mütləq işlənməlidir. Cədvəl 11.1-də pH standartları olaraq qəbul edilən və geniş bir ölçüdə istifadə edilən bir qrup məhlullar göstərilmişdir.

Ölçülən təyin edilə bilən maddə potensialın qiymətləri ilə qatılığın loqarifması arasındaki qurulan dərəcəli qrafik, bir seriya standart məhlulların potensiallarının ölçülməsi ilə əmələ gəlmişdir. Standart əlavə etmə metodu ilə nümunə məhluluna məlum həcmində standart məhlullar əlavə edilir. Hər əlavə etmədən sonra potensial ölçülür.

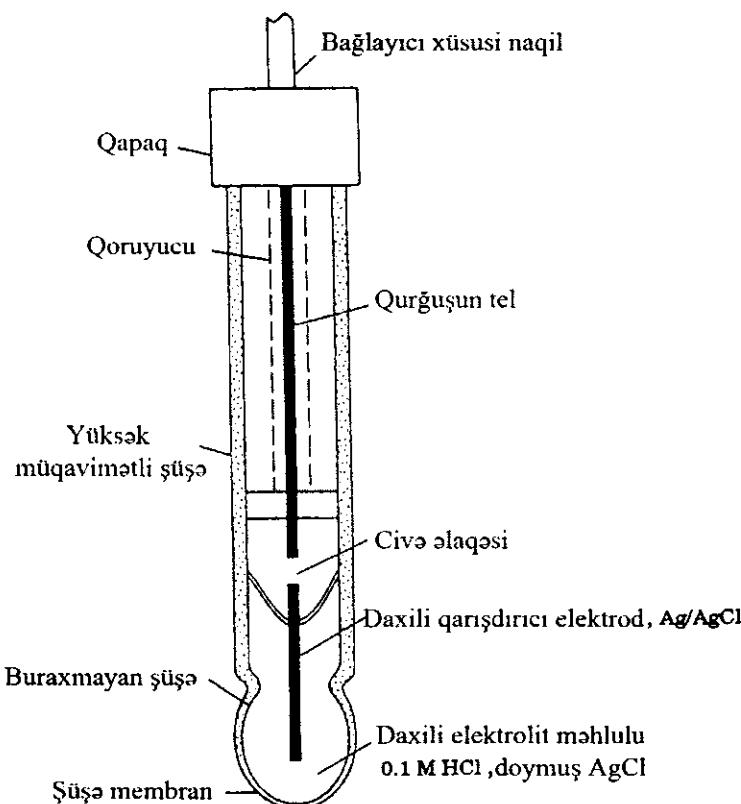
**Cədvəl 11.1. 25<sup>0</sup>C-də pH standart məhlullar**

Standart məhlul	pH
0.1 M HCl turşusu	1.10
0.03 M doymuş kaliumhidro tartarat	3.57
0.05 M kaliumhidro ftalat	4.01
0.025 M kaliumdihidro fosfat+0.025 M dinatriumhidro fosfat	6.86
0.01 M boraks - Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	9.18
0.10 M natriumhidroksid	12.88

Potensiometrik titirləmə, nümunə məhlulunun qatılığı məlum olan bir titrant məhlulu ilə titrlənməsində, məhlula salılmış uyğun bir işçi və müqayisə elektrodu arasındaki potensialın ölçülməsiylə aparılır. Titrləmənin sıçrayış nöqtəsi potensialdakı dəyişmənin ən çox olduğu nöqtədir. Reaktiv, reaksiya məhsulu və ya titiranta verə bilən işçi elektodu istifadə edilir. Təyin ediləcək maddə miqdarı potensiometrik sıçrayış nöqtəsinə gəlmək üçün lazım olan titrant həcmindən hesablanıbilər.

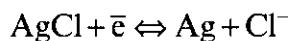
**pH-in ölçülməsi.** pH-in ölçülməsi şüşə elektrodun istifadə edildiyi bir sistemdə potensiometrik ölçmələrlə aparılır. Hazırda ticari olaraq istehsal edilən şüşə elektrodlar mükəmməl seçiciliyə malik olaraq geniş pH aralığında istifadə edilə bilirlər. Şuşə elektrod bir şüşə və ya plastik borunun ucuna birləşdirilmiş pH -i hiss edən şüşə membrandan əmələ

gəlir (şəkil 11.2).



**Şəkil 11.2.** Şüşə elektrodun sxemi.

Şüşə membranın içinde  $\text{AgCl}$  ilə doymuş  $0.1 \text{ M HCl}$  turşusu məhlulu və bu məhlula salılmış  $\text{AgCl}$ -lə örtülmüş  $\text{Ag}$  tel vardır (şəkil 11.2). Xlor ionu qatılığı sabit saxlandığından, aşağıdakı bərabərlikdə olduğu kimi  $\text{AgCl}$  elektrodunun potensialı da sabit olar.

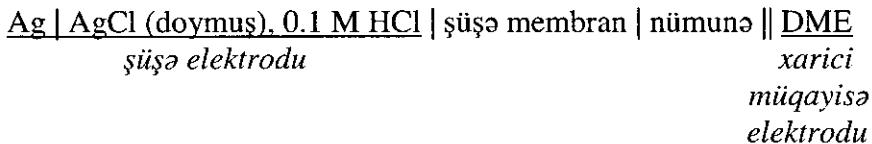


$$E_{\text{məb}} = E_{\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = 0.199 \text{ V} \quad (11.5)$$

Bu elektrod daxili müqayisə elektrodu olaraq işləyə bilər. Potensial ölçməsində dövrəni tamamlamaq üçün doymuş kolomel elektodu (DME) kimi bir xarici müqayisə elektroduna da ehtiyac vardır.

Əmələ gələn potensial şüşə membranın hər iki tərəfindəki hidrogen

ionu aktivlikləri fərqiinin bir funksiyası olur. Şüşə elektrod DME-dən əmələ gələn sistemi aşağıdakı şəkildə yazmaq olar.



Membran içindəki  $\alpha_{\text{H}^+}$ , 0.1 M HCl məhlulu istifadə edildiyindən sabit olur. Ölçülən nümunə məhlulunun pH ilə sistemin potensialı arasındaki asılılıq

$$E = E^* + \frac{RT}{nF} \text{pH}$$

Bu asılılıq  $25^{\circ}\text{C}$  temperaturda aşağıdakı kimi olur.

$$E = E^* + 0.092 \text{ pH}$$

pH metrə xarici müqayisə elektrodunu potensialına qarşı, şüşə elektrodun potensialını ölçər. Cihazın ölçüyü həqiqi pH qiymətlərini göstərdiyi şəkildə dərcələnmişdir. (11.7) və (11.8) bərabərliklərdən göründüyü kimi ölçülən potensial pH-in həqiqi bir funksiyasıdır. Cihaz elektrokimyəvi sistemin potensialını ölçüyündən pH qiyməti bir neçə standart pH qiymətləri ilə dərcələnməlidir. Ayrıca temperaturun təsirini də diqqətə almaq lazımdır.

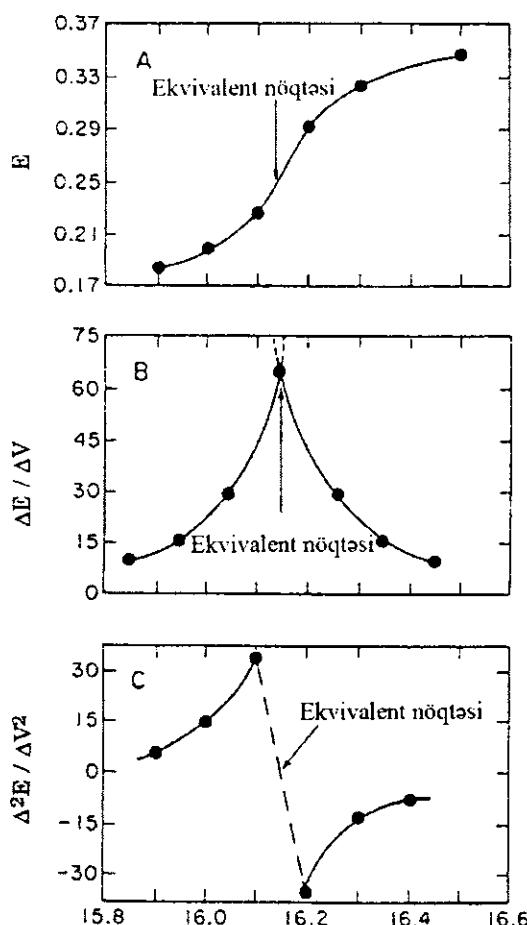
### 11.3. Potensiometrik titirləmələr

Potensiometrik titirləmədə sistemin potensialı (və ya pH) ilə titrant həcmi arasındaki asılılıq qrafiki anlaşılır.

Elektrodlar nümunə məhlulunda yerləşdirilir. Məhlul maqnit qarışdırıcı ilə davamlı olaraq qarışdırılır. Titrləmənin başlangıcında titrant əlavə etmədən potensial və ya pH ölçülür. Sonra isə hər titrant əlavə edilməsindən sonra potensial və ya pH qiymətləri qeyd edilir. İlk bir neçə dəfə titrant əlavə edilməsi 1-5 ml aralıqlarda davam etdirilir. 30 s zaman içrəisində oxunan potensial qiymətləri 1- 2 mV, pH qiymətləri isə 0.05 pH- dan çox dəyişməməlidir.

Ekvivalent nöqtəsi yaxınlığındakı əlavələr 0.1-0.5 ml olmalıdır.

Ekvivalent nöqtəsindən sonra bir-birini izləyən titrant əlavə etmələrindən sonrakı mV və ya pH qiymətləri bir-birinə yaxın olana qədər titrləmə davam edilir.



**Şəkil 11.3.** Potensiometrik titrləmə əyriləri:

- siçrayış nöqtəsini göstərən normal titrləmə əyrisi;
- birinci törəməli əyri;
- ikinci törəməli əyri.

Sıçrayış nöqtəsi əyriinin əyilməsinin maksimum olduğu nöqtədir. Sıçrayış nöqtəsini təyin etmək üçün ən çox istifadə edilən metodla, pH və ya mV qiymətlərində anı dəyişmə olan sahənin orta nöqtəsi götürülür. Əyilmədəki dəyişmənin az olduğu və ya titrləmə əyrisinin simmetrik olmadığı hallarda sıçrayış nöqtəsini təyin etmək üçün titrant həcmi V və qarşı  $\Delta E / \Delta V$  və ya  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  qiymətlərinin qrafiki qurulur (şəkil 11.3).

Qrafikə görə alınan birinci titrləmə əyrisindən V-həcminə qarşı

$\Delta^2 E / \Delta V^2$  və ya  $\Delta^2 pH / \Delta V^2$  qiymətlərindən istifadə edərək çizilən ikinci törəmə əyrisindən istifadə etmək lazımdır. Normal bir potensiometrik əyri ilə bu titrləməyə aid birinci və ikinci törəmə əyriləri şəkil 11.3-də verilmişdir.

Potensiometrik titrləməyə aid qiymətlərdən birinci və ikinci törəməli əyrilərinin çizilməsində istifadə edilən qiymətlərin hesablanması cədvəl 11.2-də göstərilmişdir.

**Cədvəl 11.2.** Potensiometrik titrləmədə alınan titrləmə qiymətləri

Titrant həcmi, ml	E, mV	$\Delta V$	$\Delta E$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V^2}$
3.70	-197	0.10	8	80		
3.80	-189	0.10	13	130	50	500
3.90	-176	0.10	21	210	80	800
4.00	-155	0.10	165	1650	1440	14400
4.10	+10	0.10	30	300	1350	-13500
4.20	+40	0.10	20	200	100	-1000
4.30	+60	0.10	10	100	100	-1000
4.40	+70					

Sıçrayış nöqtəsindən öncəki həcm  $V_1$ , sıçrayış nöqtəsindən sonrakı həcm  $V_2$  və sıçrayış nöqtəsindən öncəki potensial  $E_1$ , sıçrayış nöqtəsindən sonrakı potensial  $E_2$  ifadələri qiymətini istifadə edərək sıçrayış nöqtəsi üçün istifad edilən titrantın həcmini aşağıdakı bərabərliklə hesablamaq olar.

$$V_{\text{titrant}} = V_1 + (V_2 - V_1) \left[ \frac{\Delta^2 E_1 / \Delta V_1^2}{[\Delta^2 E_1 / \Delta V_1^2 - (-\Delta^2 E_2 / \Delta V_1^2)]} \right] =$$

$$= 4.00 + 0.10 \left[ \frac{14400}{14400 + 13500} \right] = 4.05 \text{ ml}$$

**Təcrübə 1.** Qüvvətli turşu ( $HCl$ ), zəif turşu ( $CH_3COOH$ ) və qüvvətli ilə zəif turşu ( $HCl+CH_3COOH$ ) qarışıqlarının qüvvətli əsas ilə ( $NaOH$ ) potensiometrik titrlənməsi.

**Cihaz və reaktivlər:** pH metrə; şüşə elektrod və doymuş kolomel elektrodu; maqnit qarışdırıcı; 50 ml – lik büret; 20 ml – lik pipet; 200 ml – lik stəkan; 0,2 M  $HCl$  məhlulu; 0,2 M  $CH_3COOH$  məhlulu; 0,2 M standart  $NaOH$  məhlulu; pH-1 məlum olan standart məhlullar.

**Analizin gedisi.** Elektrodlar pH-1 məlum olan standart məhlula

salınaraq pH-metrin dərəcələnməsi aparılır. Sonra isə elektrodlar saf su ilə yuyularaq filtr kağızı ilə silindikdən sonra titrləmə aparılan məhlula salınır. Təcrübə sırasında elektrodların bir-birinə, stekanın dibinə, divarlarına və maqnit qarışdırıcı şüşə boruya dəyməməsi lazımdır. Təcrübə qurtardıqdan sonra elektrodlar saf su ilə yuyulmalıdır. Elektrodlar istifadə edildiyi zaman saf su içərisində, ya da 0.01 M HCl turşusu məhlulunda saxlanmalıdır.

30 ml 0.2 M HCl turşusu məhlulu 0.200 M standart NaOH məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə sırasında çox yaxşı qarışdırılan nümunə məhluluna hər 2 ml NaOH məhlulundan əlavə etdikdən sonra pH ölçülərək qeyd edilir. Sıçrayış nöqtəsi yaxınlığında əlavə edilən titrantın həcmi 0.5 ml-yə düşürülür. Titrləmə 40 ml NaOH əlavə edilənə qədər davam etdirilir.

Eyni işləm 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  məhlulunun titrlənməsi üçün təkrar edilir. Daha sonra stekanda məlum olmayan nisbətdə HCl və  $\text{CH}_3\text{COOH}$  olan məhlul 1 ml NaOH əlavə edilərək titrləmə aparılır. Hər üç titrləmə üçün pH-V arasındaki qrafiklər çizilir.

Sıçrayış nöqtələri və sıçrayış nöqtələrinə qarşı gələn pH qiymətləri qrafikdə göstərilir. Qarışq məhlulundakı HCl və  $\text{CH}_3\text{COOH}$  miqdarları hesablanır.  $\text{CH}_3\text{COOH-NaOH}$  titrləməsi üçün birinci törəməli əyri qurularaq sıçrayış nöqtəsi təyin edilir.

### Təcrübə 2. $\text{AgNO}_3$ -in $\text{NaCl}$ məhlulu ilə potensiometrik titrlənməsi.

**Cihaz və qurğular.** Potensiometr; Ag elektrod və doymuş kolomel elektrodu; Maqnit qarışdırıcı; 50 ml-lik büret; 20 ml-lik pipet; 250 ml-lik stekan; 0,1 M + $\text{AgNO}_3$  məhlulu; 1:1 nisbətində  $\text{HNO}_3$  məhlulu; 0,1 M  $\text{NaCl}$  məhlulu.

**Analizin gedisi.** Ag elektrod 1:1 nisbətində  $\text{HNO}_3$  məhlulu ilə təmizlənərək saf su ilə yuyulduğdan sonra istifadə edilməlidir. Ag elektodu və kalomel elektodu, içərisində 25 ml 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  məhlulu olan 250 ml-lik stekana saldırılır.

Düzgün nəticələr almaq üçün kolomel elektrod doymuş KCl məhlulu olan başqa bir stekanda doymuş  $\text{KNO}_3$  məhlulu olan duz körpüsü ilə  $\text{AgNO}_3$  məhlulundan ayrılmalıdır.

Titrləmənin başlangıç nöqtəsindən sıçrayış nöqtəsi yaxınlığına qədər hər 2 ml  $\text{NaCl}$  əlavə edilməsindən sonra, həcm və mV qiymətləri ölçülərək qeyd edilir.

Sıçrayış nöqtəsi yaxınlığında əlavə edilən  $\text{NaCl}$  həcmi 0,1 ml-yə endirilir. Bir-birlərinə yaxın olan potensialın qiymətləri arasındaki fərq azalana qədələr titrləmə davam etdirilir.  $\text{AgCl}$  çöküntüsünün əmələ gəlməsi səbəbi ilə ölçmələrdə dalgalanmalar ola bilər. Bunun qarşısını almaq üçün maqnit qarışdırıcını bağlayaraq çöküntünün dibə çökməsini gözləmək lazımdır.

Əlavə edilən NaCl həcmi ilə mV arasındaki qiymətlərə görə qrafki qurulur. Sıçrayış nöqtəsi yaxınlığındakı qiymətlər üçün V-yə qarşı  $\Delta E / \Delta V$  arasındaki qrafik qurulur. Titrləmənin sıçrayış nöqtəsi tapılaraq AgNO<sub>3</sub> məhlulunun molyar qatılığı hesablanır bilər.

## 11.4. Voltampermetriya

Voltampermetriya – indiqator və ya şüşə elektrodunun polyarizə olunduğu şərtlərdə tətbiq edilən potensialın funksiyası olaraq, cərəyanın ölçülməsiylə təyin edilən maddə haqqında məlumat verən bir qrup elektroanalitik metodları əhatə edir.

Volamperiometrik metod Çex kimyaçısı J.Heyrovski tərəfindən 1920-ci illərdə kəşf edilərək inkişaf etdirmişdir. O, polyarоqrafik metodun kəşfi və inkişafına görə 1959-cu ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Voltamperiometriyanın çox önemli bir qolu olan polyarоqrafki analiz, digər voltamperiometrik metodlarından damlayan civə elektrodu ilə (DCE) fərqlənir.

Reduksiya edilə bilən və ya oksidləşə bilən bir maddə ilə bir elektrolit olan məhlula şüşə elektrodu, müqayisə elektrodu və qarışq elektrodlar salınırlar.

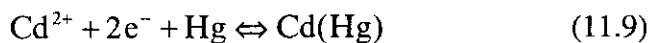
Şuşə və müqayisə elektrodları arasına bir potensial tətbiq edilərək sistemin tarazlığı pozularsa, o zaman bu sistem yenidən tarazlığa gəlmək üçün cəhd edəcəkdir.

Bu cəhd şüşə elektrodu ilə qarışq elektrodlar arasında axan cərəyan olaraq əmələ gəlir. Cərəyan – potensial arasındaki bu cür əlaqəni tədqiq edən metodlar voltamperiometrik metodlar olaraq istifadə edilir. İstifadə edilən elektrodların növünə və tətbiq edilən potensiala görə müxtəlif voltamperiometrik metodlar inkişaf etdirilmişdir.

## 11.5. Polyarоqrafik metod

Polyaroqrafik analizdə şüşə elektrodu olaraq damlayan civə elektrodunun (DCE) istifadə edildiyi xüsusi bir voltamperiometrik metoddur. Polyaroqrafik metodda bir müqayisə elektroduna qarşı DCE-nin potensialı zamanla düz olaraq dəyişdirilir. Bu metodla alınan cərəyan - potensial əyrisinə polyaroqrama deyilir. Şəkil 11.4-də iki polyaroqramma göstərilmişdir. Bunlardan biri A əyrisi, ikincisi isə B əyrisidir. A əyrisində polyaroqrafik dalğa aşağıdakı reaksiyadan əmələ

gəlir:



Burada Cd (Hg), amalqa əmələ gətirəcək şəkildə civədə həll olmuş kadmium elementini göstərir. Hər iki polyaroqramda da və cərəyanda gözlənən bir volt artmasının səbəbi hidrogen ionlarının hidrogenə reduksiya olunmasına görədir. Ümumiyyətlə, elektrokimyəvi hadisələr bir-birindən asılı olaraq üç mərhələdə əmələ gəlmışdır.

Birinci məhluldakı elektroaktiv hissəciklərin elektrod səthinə toplanması, ikinci elektrod səthində toplanan hissəcik ilə elektrod arasındaki elektron cəmi, üçüncü əmələ gələn məhsulun elektrod səthindən məhlul içində gəlməsindən ibarətdir. Elektrokimyəvi metodlarda elektrod səthində kütlə dəyişməsi üç üsulla aparılır.

1. *Elektriki dəşinmə*. Şüşə və müqayisə elektrodları arasına tətbiq edilən potensial seçilməsi sırasında elektriki sahə əmələ gəlir. Bu sahənin təsiriylə məhluldakı ionlar əks yüklü elektrodlara doğru hərəkət edirlər. Bu cür kütlə cəmi polyaroqrafik metodla yaxşı nəticə vermir. Bunun qarşısını almaq üçün məhlulda elektrokimyəvi prosesi tədqiq edən hissəciyin qatılığından ən az 100 dəfə yüksək qatılıqdə elektroaktiv olmayan başqa bir ion cütünün olması lazımdır. Belə ion cütü köməkçi elektrolit olan KCl, NaNO<sub>3</sub> duzlarından hazırlanır bilər.

2. *Köməkçi elektrolit* məhlulunun qatılığı çox böyük olduğundan elektriki sahə təsiri ilə cərəyan keçirmənin hamısı köməkçi elektrolit ionları ilə aparılır. Beləliklə, elektriki sahənin elektrokimyəvi xassələri tədqiq edilən hissəciyin təsiri ən aza salınacaqdır.

3. *Qarışdırma*. Məhlulun qarışdırılmasıyla ortaya çıxan kütlədir. Polyaroqrammada doymuş məhlullarda aparıldığı üçün bu növ kütlə dəyişməsi də böyük rol oynamır.

4. *Diffuziya*. Polyaroqrafik metodlarda elektroda kütlə dəyişməsinin sadəcə diffuziya ilə olması lazımdır. Bir elektrod reduksiyası üçün elektrod səthində gedən reaksiyası



başlamadan öncə oksidləşmə qatılığı məhlulun hər yerində eyni olur. Şüşə elektrodunun potensialı (11.2) tənliyi elektrod səthindəki reaksiyanı əmələ gətirəcək bir qiymətə çatdıqında, öncə elektrod səthindəki oksidləşdirici maddəni alır. Bundan asılı olaraq elektrod səthi ilə sistemdəki məhlul arasında bir qatılıq fərqi əmələ gəlir. Bir müddət sonra elektrod səthində diffuziya təbəqəsi əmələ gəlir.

Ancaq diffuziya ilə elektrod səthinə gələ bilən hissəciklər elektrokimyəvi reaksiyaya girə bilir. Diffuziya kütlə dəyişmə sürəti Fikin birinci qanunu ilə belə ifadə edilir:

$$\text{sürət} = D \frac{dc}{dx} \quad (11.11)$$

Bu bərabərlikdə D- diffuziya əmsalı,  $dc / dx$ -qatılığın uzaqlıqda dəyişməsidir. Bərabərlik (11.11) yerinə ~ olaraq aşağıdakı bərabərlik yazıla bilər:

$$\text{sürət} = D \frac{\Delta c}{\delta} \quad (11.12)$$

$\Delta c$ -diffuziya təbəqəsinin iki yanındaki qatılıqların fərqi;  $\delta$ -diffuziya təbəqənin qalınlığı. Bu bərabərlik polyaroqrafik şərtlərdə cərəyanın sabit qaldığı sahə üçün İlkovic bərabərliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$i_d = 708.2 n D^{1/2} m^{2/3} t_d^{1/6} C \quad (11.13)$$

Burada  $i_d$  - diffuziya cərəyanı;  $\mu A$ ,  $n$ - elektrod reaksiyasında axtarılan elektron sayı;  $D$ - diffuziya əmsalı,  $cm^2 s^{-1}$ ;  $m$  - civənin kapilyardan axma sürəti;  $mg \cdot s^{-1}$ ;  $t_d$ - damlama sürəti s;  $C$  - məhlulun qatılığı,  $mmol L^{-1}$ .  $i_d$  və  $n$  katod reaksiyalar üçün pozitiv, anod reaksiyaları isə neqativ qiymətlər ala bilər.

Bu metodla işçi elektrodu olaraq istifadə edilən DCE, içindən yerin cazibə qüvvəsinin təsiri ilə civənin axdığı nazik bir kapilyardan damlayan civədir.

Kapilyarın ucunda əmələ gələn kürə şəklində civə daması məlum bir zaman nəticəsində ara səth potensialını və məhlulun qaldırma qüvvəsini örtəcək bir ağırlığa gəldikdə damla düşür və bundan sonra yeni bir damla əmələ gəlməyə başlayır.

Civə damlasının böyüklüyü kapilyarın uzunluğundan və civə-elektrolit məhlulunun ara səth potensialından asılıdır. Damlama sürəti civə sütununun yüksəkliyi dəyişdirilərək və ya mexanik bir damla düşürücüsü istifadə etməklə tənzimlənə bilər. DCE-nun digər çalışma elektrodlarından üstünlükleri aşağıdakılardır:

1. Civənin sürətlə damlaması ilə hər dəfə yeni, təmiz qüsursuz

elektrod səthi əldə edilir. Elektrokimyəvi reaksiya sürətlə səthdə əmələ gəlir. Buna görə də cərəyan şiddəti elektroliz vaxtından asılı deyildir;

2. Sistemdən keçən cərəyan çox kiçik və təcrübənin aparılma vaxtı qısa olduğundan elektrodlar məhlul qatılığindakı azalma qismən olur. Yəni eyni məhlul ilə çox sayıda təcrübə aparıla bilər;

3. Civə üzərində hidrogenin hədsiz potensialı böyük olduğundan, hidrogen qazı çıxışı olmadan digər metal elektrodlara nisbətdə neqativ potensiallarda işlənə bilər;

4. Civə ideal olaraq polyarizasiya edilə bilən bir elektroddur. Yəni tətbiq edilən potensial anında alınır;

5. Elektrod səthi asanlıqla hesablana bilər;

6. Elektrodun uzunluğu kiçik olduğundan, kiçik məhlul həcmələri ilə işləyə bilir.

Anod civə elektrodun pozitiv potensiallarda istifadəsi məhduddur. DKE-a qarşı  $+0,4$  V-dan daha pozitiv potensiallarda civə oksidləşərək həll olur.

Köməkçi elektrolit olaraq HCl məhlulunda  $Cd^{2+}$  məhlulunun polyarogramı şəkil 11.4 -də verilmişdir. Müqayisə elektrodu olaraq istifadə edilən DKE-nun potensialına qarşı DCE-na tətbiq edilən potensial neqativ istiqamətdə artırılırsa  $Cd^{2+}$  ionunun reduksiya potensialından aşağı potensiallarda artıq cərəyan deyilən çox az bir cərəyan gözlənilir. Bu cərəyanın başlıca iki mənbəyi var.

Birinci məhlul içində olan çox az miqdardakı maneqilik törədən ionların reduksiyası və ya oksidləşməsi, ikinciisi isə yüksü elektrólit səthi ilə mühitdəki eks yüksü ionlardan əmələ gələn ikiqat təbəqənin tutumu kimi davranışması nəticəsində axan bir cərəyandır.  $Cd^{2+}$ -nin reduksiya potensialına çatduğunda cərəyan birdən artmağa başlayır.

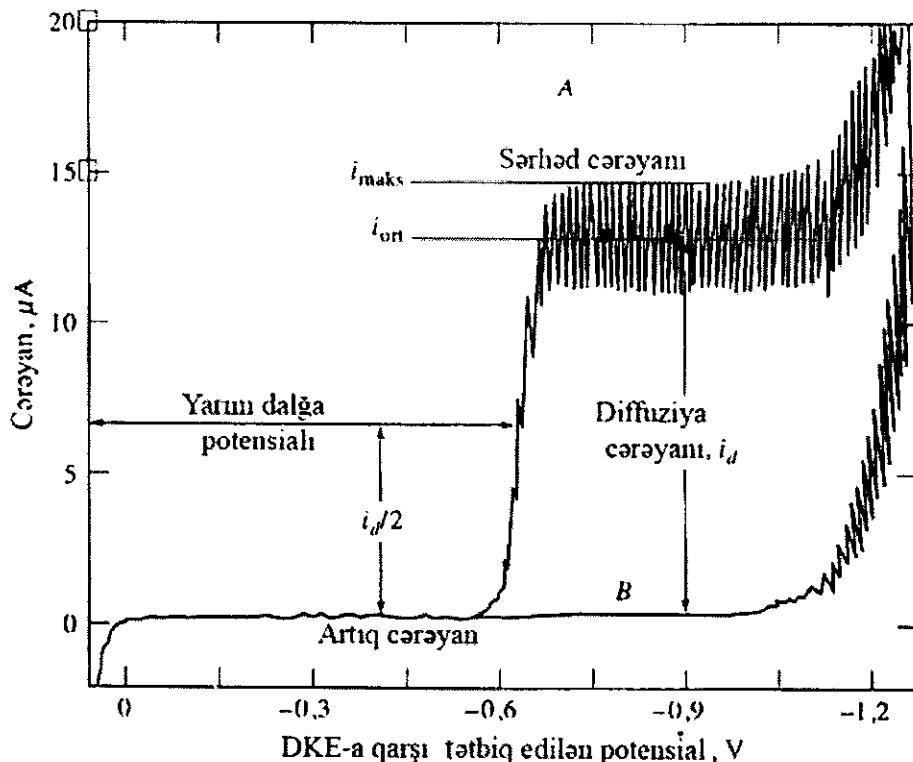
Bu potensial pozulma potensialı adlanır. Məlum bir potensialdan sonra cərəyandaki artma durur. Cərəyan artmasının gözləndiyi vaxtda elektrod səthində diffuziya təbəqəsi əmələ gəlir. Bu səbəblə axan cərəyan  $Cd^{2+}$  ionunun diffuziya sürəti ilə sərhədlənmiş qiymətlərdə sabit qalır. Bu cərəyan sərhəd cərəyanı adlanır.

Sərhəd cərəyanının gözlənə bildiyi hissə plato sahəsi olaraq məlumdur. Sərhəd cərəyanı ilə artıq cərəyan arasındaki fərq diffuziya cərəyanı ( $i_d$ ) adlanır. Ancaq diffuziya elektrod səthinə gələ bilən  $Cd^{2+}$  ionları elektrod səthində reduksiya olacağından bu cərəyanı diffuziya cərəyanı deyilir.

Əks elektrod reaksiyasının polyarogramında cərəyanın artdığı hissə polyarografiq tənliklə ifadə edilir. Bu tənlik Kolthoff-Lingane tənliyi olaraq adlandırılır. Yəni:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0592}{n} \log \left[ \frac{i_d - i}{i} \right] \quad (11.14)$$

Burada E – DCE -na tətbiq edilən potensial,  $E_{1/2}$ -yarım potensialı;  $i$  -tətbiq edilən potensialda axan cərəyanıdır.



**Şəkil 11.4.**  $5 \cdot 10^{-4}$  M Cd<sup>2+</sup> ionunun 1M HCl məhlulu (A), 1M HCl turşusu məhlulu (B) üçün polyaroqramlar. (D.T.Sawyer, A.Sobkowiak, and J.L.Roberts. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2<sup>nd</sup> ed., p.59. New York^ Wiley, 1995).

Yarım dalğa potensialı diffuziya cərəyanının yarısına bərabər olan bir cərəyanın ( $i = i_d/2$ ) axdığı potensialın qiymətidir.  $E_{1/2}$ , polyaroqrafik davranışını tədqiq edilən hissəciyin formal reduksiyası potensialından ( $E^0$ ) asılıdır. Yəni:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \left( \frac{D_{\text{red}}^{1/2}}{D_{\text{oks}}^{1/2}} \right) - E_{\text{müqayisə}} \quad (11.15)$$

Sadə əks bir sistem üçün Kolthoff-Lingane tənliyinə görə qurulan  $\log[(i_d - i)/i]$  -yə qarşı E qrafikinin bucaq əmsalından elektrod reaksiyasında axtarılan elektron sayı tapılır.

**Polyaroqrafki analiz.** Diffuziya cərəyanı ilə polyaroqrafki davranışının tədqiq edilən hissəciyin qatılığı arasındaki asılılıq İlkoviç tənliyi (11.13) ilə verilir. Bu tənliyin sağ tərəfində qatılıq xaricində olan terminlər sabit olur ya da sabit tutulur. Məsələn, məlum olan elektroaktiv hissəcik üçün  $m$  və  $t_d$  qiymətləri sabit saxlanmalıdır.

Civə kolonunun yüksəkliyi sabit tutularaq  $m$  və  $t_d$  ifadələri də sabit tutulmalıdır. Ayrıca  $t_d$  ifadəsini sabit tutmaq üçün mexanik bir damla düşürütüdən istifadə edilə bilir. Diffuziya cərəyanı ilə qatılıq arasındaki əlaqə düz xətt verdiyindən, dərəcəli qrafik və ya standart əlavə etmə metodları ilə analiz aparıla bilər.

Dərəcəli analiz metodunda, analizi aparılacaq hissəciklərin məlum qatılıqlarında seriya məhlulları hazırlanır. Məhlulların polyaroqramları alınır və diffuziya cərəyanları tapılır.

Qatılıq ilə diffuziya cərəyanları arasındaki qiymətləri qrafikə keçirərək dərəcəli qrafik qurulur. Sonra eyni hissəciyin qatılığı məlum olmayan məhlulların polyaroqramları alındıqdan sonra, diffuziya cərəyanı ölçülərək dərəcəli qrafikin köməyilə məlum olmayan qatılıq tapılır.

Diffuziya cərəyandakı artmadan, aşağıda verilən (11.18) bərabərliyin köməyilə, məlum olmayan məhlulun qatılığı tapılır. Polyaroqramlar eyni təcrübə şərtlərində aparılmalıdır.

$$i_{dx} = kC_x \quad (11.16)$$

$$i_{dt} = kC_x \left[ \frac{V}{V+v} + kC_s [V(V+v)] \right] \quad (11.17)$$

(11.16) və (11.17) bərabərliklərindən aşağıdakı tənliyi yaza bilərik:

$$C_x = \frac{i_{dx} C_x v}{i_{dt}(V+v) - i_{dx} V} \quad (11.18)$$

Burada  $C_x$ -məlum olmayan qatılıq;  $i_{dx}$  - məlum olmayan qatılıqdakı məhlulun diffuziya cərəyanı;  $V$ -sistemdəki  $C_x$  qatılığında məhlulun həcmi;  $C_s$  - standart məhlulun qatılığı;  $V$ -sistemə əlavə edilən standart məhlulun həcmi;  $i_{dt}$  - diffuziya cərəyanının cəmidir. Polyaroqrafik

metodla qatılığı  $5 \cdot 10^{-6}$  M qədər olan məhlulların miqdarı analizləri aparıla bilər.

**Təcrübə 1. Cihaz və reaktivlər.** Polyaroqraf və qeydedici (kompyuter); elektrokimyəvi sistem; damlayan civə elektrod (işçi elektrod); doymuş kolomel elektrod (müqayisə elektrod); Pt elektrod; anod qaz balonu və sistemdən qaz keçirmə işləmi;

$1 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu (0,1 M KCl-da);

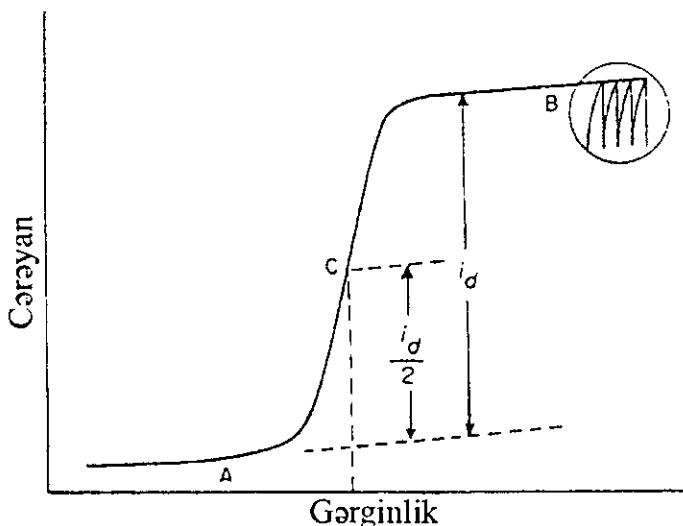
$2 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu (0,1 M KCl-da);

$3 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu (0,1 M KCl-da); qatılığı məlum olmayan  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu (0,1 M KCl-da);

0,2 % - li jelatin və ya Triton-x məhlulu.

**Analizin gedişi.** Polyaroqraf və qeydedici açılaraq qızması üçün müəyyən bir zaman gözlənilir. Bu müddətdə elektrokimyəvi sistem təmizlənir.  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu ilə çalxalanır və eyni məhlul ilə işaretli cizgiyə qədər doldurulur.

Sistemdəki məhlula bir neçə damla jelatin və ya Triton-x-100 məhlulu əlavə edilir. Məhluldakı oksigeni uzaqlaşdırmaq üçün 15 dəqiqə azot qazı sistemə verilir. Daha sonra  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulunun polyaroqramması alınır.



**Şəkil 11.5.**  $i_d$  və  $E_{1/2}$  ifadəsinin gösiərilməsi (D.T.Sawyer, A.Sobkowiak, and J.L.Roberts. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2<sup>nd</sup> ed., p.59. New York^ Wiley, 1995).

Eyni ilkin işləmlər aparıldıqdan sonra  $2 \cdot 10^{-3}$  M və  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulları, qatılığı məlum olmayan  $\text{Cd}^{2+}$  ionu məhlulu və qarışq

məhlullarının polyaroqramları əldə edilir.

$Cd^{2+}$  ionu məhlulu üçün dərəcəli qrafik çizilir və qatılığı məlum olmayan məhluldakı  $Cd^{2+}$  ionunun qatılığı dərəcəli qrafikə görə müəyyən edilir. Bu məhluldakı  $Cd^{2+}$  ionu qatılığına, standart olaraq məlum olan miqdardarda  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $Cd^{2+}$  ionu məhlulu əlavə edilir. Hər əlavə edilmədən sonra diffuziya cərəyanı ölçülür.

Alınan qiymətlər qrafikə köçürüldükdən sonra (11.18) -ci bərabərliyin köməyiylə hesablanı bilər.  $3 \cdot 10^{-3}$  M  $Cd^{2+}$  ionu məhlulunun polyaroqramından əldə edilən qiymətlərdən istifadə edərək hesablanan  $\log[(i_s - i)/i]$  qiymətlərinə qarşı E qiymətləri qrafikə keçirilərək axtarılan elektron sayı təpilir.

Şəkil 11.5-də diffuziya cərəyanını verən düz xəttin orta nöqtəsindən artıq cərəyanın bir paralel çəkilir və bu paralel polyaroqramı kəsənə qədər uzadılır (C nöqtəsi).

Kəsişmə nöqtəsindən üfüqi oxa perpendikulyar çəkərək  $E_{1/2}$  qiyməti alınna bilər. Qarışq məhluldakı ionların ölçülə bilən  $E_{1/2}$  qiymətləri ilə cədvələrdə eyni şərtlərdə əldə edilmiş  $E_{1/2}$  qiymətləri qarşılaşıdırılaraq hesablanı bilər

## B Ö L M È XII

### XROMATOQRAFİK METODLAR

XX əsrin ortalarına qədər analitik ayırmalar çökdürmə, qovma və ekstraksiya kimi klassik metodlarla aparılırdı. Hazırda bu proseslər, əsasən nümunə çox mürəkkəb və tərkibli nümunələrin xromatoqrafik və elektrofarez metodlarını tətbiq etməklə aparılmışdır.

Xromatoqrafik analiz elmin bütün sahələrində tətbiq sahəsi tapa bilən ayrılmış metodudur. Xromatoqrafik analiz ilk dəfə rus bioloqu M.Svet tərəfindən kəşf edilmiş və inkişaf etdirilmişdir.

Bütün xromatoroqrafik ayrılmalarda nümunə qaz, maye və superkritik həllədici olan hərəkətli faza ilə aparılır. Bu hərəkətli faza bir kalonda və ya bərk səthdə sabit olan və onunla qarışmayan durğun faza içindən keçə bilər.

Xromatoqrafik metodlar iki şəkildə sinifləndirilə bilər. Birinci, hərəkətli və durğun fazaların fiziki olaraq əlaqədə olduğunu əsas götürülür. Kalon xromatoqrafiyası, durğun faza nazik kalonda tutulur. Hərəkətli faza təzyiq altında durğun faza arasından keçməyə çətinlik çəkir. İkinci sinifləndirmədə isə istifadə edilən durğun və hərəkətli fazaların hissəcikləri və fazalar arasında maddə dəyişməsini saxlayan tarazlıqların növünə görə aparılır. Cədvəl 12.1-də xromatoqrafik analizin üç əsas metodları göstərilmişdir.

Çox zaman, xromatoqrafik analizdə paylanması tarazlıqları təyin edilə bilən maddənin hərəkətli və durğun fazalar arasında aparılması ilə əlaqədar nisbətən sadə bərabərliklər ifadə edilir. Buna görə də A həll olan maddə üçün aşağıdakı ifadəni yaza bilərik.

$$A_{\text{hərəkət}} \leftrightarrow A_{\text{durğun}}$$

Reaksiyanın k tarazlıq sabiti paylanması sabiti, paylanması nisbəti və ya paylanması əmsalı olaraq IUPAC tərəfindən verilmiş xromatoqrafik analiz üçün analitik adlandırmalar (L.S.Etre.Pure Appl.Chem., 1993, 65, 819) aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir.

$$k = \frac{C_s}{C_M} \quad (12.1)$$

**Cədvəl 12.1.** Kalon xromotoqrafik metodlarının sınıflandırılması

Əsas sinif	Xüsusi metodlar	Doymuş faza	Tarazlıq hissəcikləri
Maye xromotoqrafiya, ərəkətli faza-maye	Maye-maye və ya paylanması Maye faza Maye-bərk və ya absorbsiya İon dəyişməsi, ölçü ələməsi	Bərk maddə üzərində absorbbsiya edən maye Bərk səthə birləşmiş üzvi hissəciklər Bərk İon dəyişdirici və resep polimer bərk səthindəki maye	Qarışmayan məyələr arasında paylanması Maye və asılı səth arasında paylanması Absorbbsiya İon dəyişməsi paylanması/ələmə
Qaz xromotoqrafiya, hərəkətli faza-qaz	Qaz-maye Qaz-bağılı faza	Bərk səthə absorbbsiya edən maye Bərk səthə birləşmiş üzvi hissəcikləri Bərk Bərk səthə birləşmiş üzvi hissəcikləri	Qaz və maye arasında paylanması Maye və asılı faza arasında paylanması Absorbbsiya
Super kritik-axıcı xromatoqrafiya, hərəkətli faza-super kritik maye	Qaz-bərk	Bərk səthə birləşmiş üzvi hissəcikləri	Super kritik axıcı və asılı səth arasında paylanması

Bu bərabərlikdə  $C_S$ -həll olanın durğun fazadakı molyar qatılığı,  $C_M$  isə hərəkətli fazadakı molyar qatılığı ifadə edir. K geniş bir həll olan qatılıq aralığında malikdir. Bu səbəblə  $C_S$  ifadəsi  $C_M$  ilə düz mütənasibdir.

Dəqiq və sürətli analiz üçün istifadə edilən nümunədəki təyin edilə bilən maddənin ölçüməsi asanlıqla aparıla bilər. Yəni nümunə injeksiyasiından sonra təyin edilə bilən maddə pikinin detektora gəlməsi üçün keçən zamana alıqonma zamanı deyilir və  $t_R$  ilə göstərilir.

Alıqonma zamanı bir birləşənin sabit fazadan hərəkətli faza ilə keçməsi üçün lazımlı olan zaman olaraq anlaşıla bilər. Bəzən kalonda tutulmayan maddələrin detektora gəlməsi üçün keçən zamana ölü zaman ( $t_M$ ) deyilir.

Tutulmayan hissəciyin kalonda köç sürəti hərəkətli faza molekullarının ortalama hərəkət sürətinə bərabərdir. Həll olan maddənin ortalama düz köç sürəti y olarsa, o zaman

$$v = \frac{L}{t_R} \quad (12.2)$$

Burada L - kalon dolqusu uzunluğudur. Bənzər şəkildə hərəkətli faza molekullarının ortalama düz hərəkət sürəti olan U aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilə bilər.

$$U = \frac{L}{t_M} \quad (12.3)$$

Tənlikdə t<sub>M</sub> ölü zamanıdır. Yəni t<sub>M</sub> hərəkətli fazada molekulların kalondan keçməsi üçün lazım olan orta vaxtdır.

Hərəkətli fazada həll olan hissəciyin yekun mol sayı, həll olanın bu fazadakı molyar qatılığı (C<sub>M</sub>) ilə faza həcmminin (V<sub>M</sub>) hasilinə bərabərdir:

$$v = U \cdot \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} = U \cdot \frac{1}{1 + C_S V_S / C_M V_M}$$

Bu ifadə (12.1) bərabərlikdə yerinə yazılırsa, həll olanın köç sürəti, paylanma sabitinin və durğun hərəkətli faza həcmərinin bir funksiyası olaraq ifadə edilən bərabərlik alına bilər.

$$v = U \cdot \frac{1}{1 + k_V S / V_M} \quad (12.4)$$

Alıqonma faktoru və ya güc (tutum) faktoru kalonda həll olanın köç sürətini izah etmək üçün istifadə edilən bir termindir. (IUPAC, L.S.Ettr.Pure Appl.Chem., 1993, 65, 843). A həll olan hissəcik üçün alıqonma faktoru k<sub>A</sub> aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir.

$$k_A = \frac{k_A V_S}{V_M} \quad (12.5)$$

Burada k<sub>A</sub> – A maddəsi üçün paylanma sabitiidir. (12.5) bərabərlik (12.4) ilə birləşərsə aşağıdakı tənlik alına bilər.

$$v = U \cdot \frac{1}{1 + k_A} \quad (12.6)$$

$k'_A$  ifadəsinin xromatoqramdan necə tapılması üçün (12.2) və (12.3)-cü bərabərlikləri (12.6)-da yerinə yazsaq aşağıdakı tənliyi yaza bilərik.

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \cdot \frac{1}{1+k'_A} \quad (12.7)$$

Bu bərabərlik yenidən qruplaşdırılırsa aşağıdakı tənlik əldə edilər:

$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (12.8)$$

Xromatoqrafik kalonun məhsuldar işləməsinin miqdarı bir ölçüsü olaraq, bir-biri ilə əlaqəli iki termin istifadə edilir; 1- təbəqə yüksəkliyi olan H, 2 - təbəqə sayı N. Bu iki ifadə arasındaki əlaqə aşağıdakı bərabərlikdən görünməkdədir.

$$N = \frac{L}{H} \quad (12.9)$$

Burada L- kalon dolqusunun uzunluğuudur. Xromatoqrafik kalonun məhsuldarlığı təbəqə sayı artıqca və təbəqə yüksəkliyi azaldıqca artar.

Bilindiyi kimi Gauss pikinin genişliyi, ölçmələrin standart kənara çıxması  $\sigma$  və ya varyansı  $\sigma^2$  ilə həqiqətən də əlaqəlidir. Xromatoqrafik piklərin əsasən Gauss tipi olduğu qəbul edildiyindən, bir kalonun məhsuldarlığı o kalonun vahid uzunluğuna görə varyans vahidindən uyğun olmasıdır.

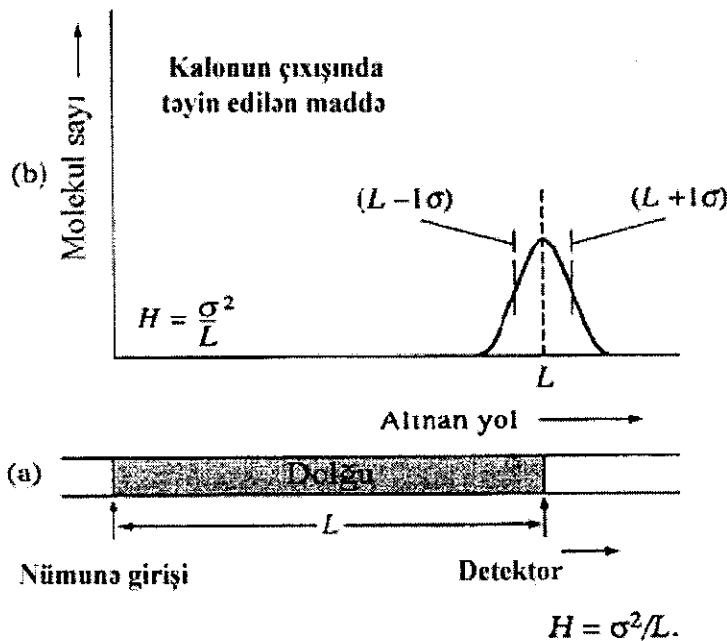
Bəzən halda təbəqənin yüksəkliyi aşağıdakı şəkildə yazılıa bilər.

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (12.10)$$

Şəkil 12.1-də L cm dalğa uzunluğu olan kalon üçün təbəqə yüksəkliyi verilmişdir.

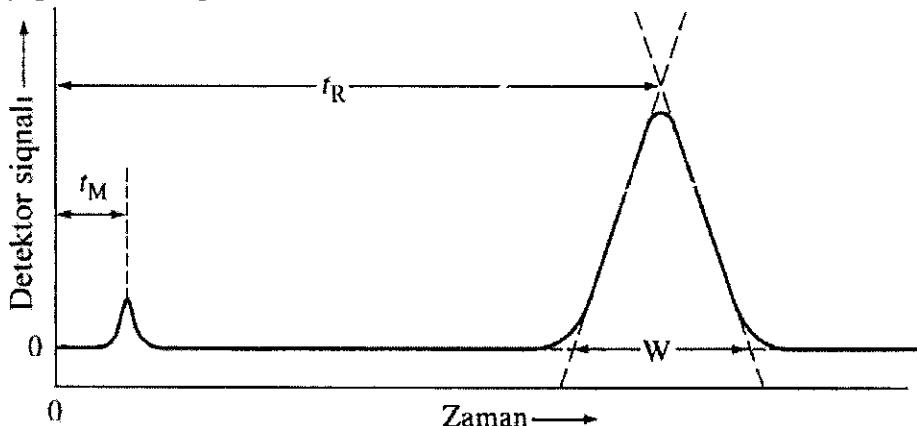
Şəkilin üstündə, təyin edilə bilən maddə piki dolğunun sonuna keçdiyi anda ( $t_R$  alıqonma zamanında) molekulların kalon boyunca paylanması göstərən qrafik verilmişdir.

Əyri Gauss tipidir və  $L - 1\sigma$ ,  $L+1\sigma$  yerləri kəsilmiş perpendikulyar xətlərlə göstərilmişdir.



**Şəkil 12.1.** Təbəqə yüksəkliyinin təyini  $H = \sigma^2 / L$  (*Modern Practice of Gas Chromatography, New York, 1995, ca.*)

Sadə bir qrafiklə alınan və həll olan maddə pikinin variansı, əsasən  $s^2$  vahidi ilə ifadə edilir və  $\text{cm}^2$  vahidinə malik  $\sigma^2$  - dan fərqləndirmək üçün  $\tau^2$  ilə göstərilir.  $\tau$  və  $\sigma$  - nın standart kənara çıxmaları arasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur.



**Şəkil 12.2.** Xromatoqrafik pikin istifadə edilməsində standart kənara çıxma  $\tau$ :  $W = 4 \tau$  (*Modern Practice of Gas Chromatography, New York, 1995, ca.*)

$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R} \quad (12.11)$$

Bu ifadədə  $L / t_R$  saniyədə cm vahidindən həll olanın ortalama düz sürətidir.

Şəkil 12.2- də göstərilən kəsişmə nöqtələri pik maksimumunun təqribən  $\pm 2\tau$  uzaqlığında olmaqla yanaşı , üçbucağın oturacağı kəsiyi olan  $W$  isə o zaman  $W = 4\tau$  ifadəsini alır. Bu əlaqəni (12.11) bərabərliyində yerinə yazıb yenidən nizamlasaq aşağıdakı ifadəni yazmaq olar.

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R} \quad (12.12)$$

Bu bərabərlikdə  $\sigma$  üçün olan ifadələr (12.10) bərabərliyində yerinə yazılırsa

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2} \quad (12.13)$$

ifadəsi əldə edilir. Təbəqə sayı  $N$ -i tapmaq üçün (12.13) bərabərliyi (12.9) bərabərlikdə yerinə yazılırsa aşağıdakı ifadəni alarıq.

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (12.14)$$

Beləliklə,  $N$  iki zaman ( $t_R$  və  $W$  ölçülməsi ilə hesablana bilər.  $H$  ifadəsini hesablamaq üçün isə dalğa uzunluğu və  $L$  məlum olmalıdır. Xromatoqrafik kalon davranışlarına riyazi yaxınlığı Van Deemter bərabərliyinin tədqiqi ilə başlanmışdır. Bu bərabərlik aşağıdakı şəkildə yazılı bilər:  $H = \frac{A + B}{U + C}$

$$H = \frac{A + B}{U + (C_s + C_M)U} \quad (12.15)$$

Bu bərabərlikdə  $H$ -cm olaraq təbəqə yüksəkliyi;  $U$ -saniyədə cm olaraq hərəkətli fazanın düzünə sürəti;  $A,B,C$ -sira ilə çoxlu axma yolları, ölçülu diffuziya və fazalar arasındaki kütlə əlaqəli əmsallardır.

## 12.1. Maye xromatoqrafiyası

Maye xromatoqrafiyası (MX), hərəkətli fazanın maye olduğu bir çox xromatoqrafik metodun ümumi adıdır. Maye-bərk xromatoqrafiyasında (MBX) hərəkətli faza olaraq maye və sabit olan bərk fazadan istifadə edilir. Kalon boyunca hərəkət edən maddələrin sürəti, bu maddələrin sabit olan bərk faza səthində tutulma zamanından asılıdır.

Tutulma və ya absorbsiyanın vaxtı artdıqca alıqonma vaxtı da artar. Ona görə də bu cür xromatoqrafik texniki proseslərin aparılmasına görə, bu metoda absorbsiya xromatoqrafiyası olaraq da adlandırılır.

Maye-maye xromatoqrafiyasında (MMX) hərəkətli və sabit faza olaraq bir-birləri ilə qarışmayan iki mayedən istifadə edilir. Sabit faza kimi istifadə edilən maye, kalon dolğu maddəsi üzərinə və ya kalonun daxili səthinə örtülür. Kalon boyunca hərəkət edən maddələrin sürəti, bu maddələrin hərəkətli faza ilə sabit faza kimi istifadə edilən mayelərdəki həllolma fərqindən asılıdır.

Sabit fazadakı həllolma artdıqca, maddənin alıqonma zamanı artar. Maye-maye xromatoqrafiyası, birləşmələrin iki maye fazadakı paylanması qabiliyyətindən asılı olduğundan, paylanması xromatoqrafiyası olaraq adlandırılır.

İon-dəyişmə (dəyişdirici) xromatoqrafiyası metodunda isə sabit faza olaraq anion və ya kation dəyişdiricilərdən istifadə edilir. Hərəkətli faza olaraq əsasən su, bəzi xüsusi işlərdə isə üzvi həlledicilər istifadə edilir. Nümunədəki ionların bir-birindən ayrılması ion dəyişdirici uclar ilə bu ionlar arasındakı cazibədən asılıdır.

Ayrılması istənilən ion, sabit fazanın ion dəyişdirici uclarına qüvvətli çəkilən ion olarsa, bu uclara daha zəif bağlanmış ionlar ilə əvəz olunur. Bu hadisə ion-dəyişmə adı ilə də bilinir.

Yuxarıda sıralanan üç maye xromatoqrafiyası metodunun sabit faza kimi istifadə edilən dolğu maddəsinin hissəcik ölçülərinin müəyyən bir ölçüdə kiçildilməsi nəticəsində, hərəkətli faza ilə təsirdə olan sabit faza sahəsi böyükər.

Bu da kalonun həssashığını artırır bilir. Çox sıx doldurulmuş olan kalondan hərəkətli fazanın müəyyən bir sürətlə keçə bilməsi üçün təzyiq tətbiq edilməsi lazımdır. Bu yüksək məhsuldar kalonların və yüksək giriş təzyiqinin istifadə edildiyi maye xromatoqrafiyası növünə yüksək performanslı (güclü) maye xromatoqrafiya və ya yüksək təzyiqli maye xromatoqrafiya (YTMX) deyilir.

Sabit fazanın kalon yerinə bir səth üzərində tutulduğu xromatoqrafik metodlara səth xromatoqrafiyası deyilir. Səthin şüşə və ya plastik olması halında metod nazik təbəqə xromatoqrafiyası, süzgəc kağızı və ya seliloz

istifadə edilməsi halında kağız xromatoqrasiyası adaların alır. Hər iki halda da hərəkətli faza mayedir.

Birləşmələrin ayrılması bərk faza üzərində absorbsiya və ya nisbi həll olmaya görə olar. Kağız xromatoqrafiyasının xüsusi bir tətbiq sahəsi olan elektroforez adı ilə məlum olan metodda isə ayrılma, nümunə maddəsinin sorulduğu kağızın, arasına istənilən böyüklükdə gərginlik tətbiq edildiyi bir anod və katod olan qablara yerləşdirilməsi ilə gerçekleşsə bilir.

## 12.2. Qaz-maye xromatoqrafiyası

Bundan əvvəl verilən maye xromatoqrafiyasının riyazi əlaqələri, hərəkətli faza olan qazın sıxışdırıla bilməsindən gələn bəzi qaydalar qaz xromatoqrafiyasında da tətbiq edilə bilər. Qaz xromatoqrafiyasında temperatur və təzyiqin təsirlərini diqqətə almaq üçün alıqonma zamanı yerinə alıqonma həcmi istifadə etmək daha əhəmiyyətlidir. Bunların ikisi arasındaki əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$V_R = t_R F \quad (12.16)$$

və

$$V_M = t_M F \quad (12.17)$$

Burada  $F$ -kalon içində qazın ortalama həcm sürəti;  $V$  –  $t$  sırası ilə alikonma həcmi və alikonma zamanı;  $R$ -kalonda tutulan maddələr;  $M$ -kalonda tutulmayan maddələri göstərməkdədir.

Orta axma sürəti həqiqətən də ölçülməz. Bunun yerinə isə kalon çıxışında qaz axma sürəti təcrubi olaraq tapılı bilər. Daha sonra isə ortalama sürət ( $F$ ) aşağıdakı bərabərliklə hesablanı bilər:

$$F = F_m \cdot \frac{T_c}{T} \cdot \frac{(P - P_{H_2O})}{P} \quad (12.18)$$

Burada  $T_c$  - Kelvin ifadəsindən kalon temperaturası;  $T$  - otaq temperaturası;  $F_m$  - ölçülen axma sürəti;  $P$  - kalon çıkışında qaz təzyiqidir.

$V_R$  və  $V_M$  kalon içindəki orta təzyiqdən asılıdır. Kolon içindəki təzyiqin  $P_i / P$  nisbətinin funksiyası olduğu üçün, təzyiqi diqqətə almaqla, təzyiqin düşməsi üçün düzəldilmiş faktorundan ( $j$ ) istifadə edirlər: orta kalon təzyiqlərinə görə düzəldilmiş alıqonma həcmələri  $V_R^0$

və  $V_M^0$  aşağıdakı bərabərliklər hesablanı bilər.

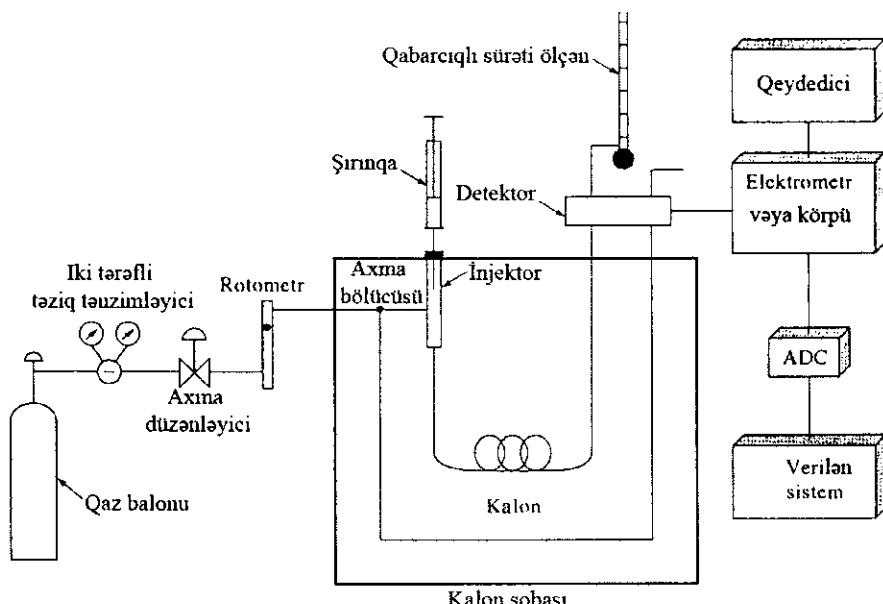
$$V_R^0 = j t_R F \quad \text{və} \quad V_M^0 = j t_M F \quad (12.19)$$

(12.15) bərabərlik qaz xromatoqrafiyası üçün də eyni ilə istifadə edilə bilər.

Ölçüsünə diffuziya terminin, qaz içindəki diffuziya sürətinin digər xromatoqrafik metodlardan çox böyük (mayelərdə  $10^4$  dəfə daha böyük) olmasına görə qaz-maye xromatoqrafiyası çox əhəmiyyətlidir.

Son zamanlarda çox yüksək performanslı cihazlar (40000 \$ çox) nümunədə olan çox sayıda təyin edilə bilən maddələri qısa vaxtda ayıra bilən açıq kapılıyar kalonların istifadə edilmələri inkişaf etdirilir. Qaz xromatoqrafiyasının əsas blok hissələrinin sxemi şəkil 12.3 - də verilmişdir.

Şəkildə qazın, kalona girmədən önce ikiyə ayrıldığı görünməkdədir. Bu növ detektorun təyin edilə bilən varlığı ilə qazın xassələrindən əmələ gələn dəyişmənin ölçülülməsi halında tətbiq edilir. Digər növ detektorlarda normal olaraq axma bölgülər istifadə edilməz.



**Şəkil 12.3.** Qaz xromatoqrafik cihazın sxemi (*Modern Practice of Gas Chromatography, New York, 1995, ca.*).

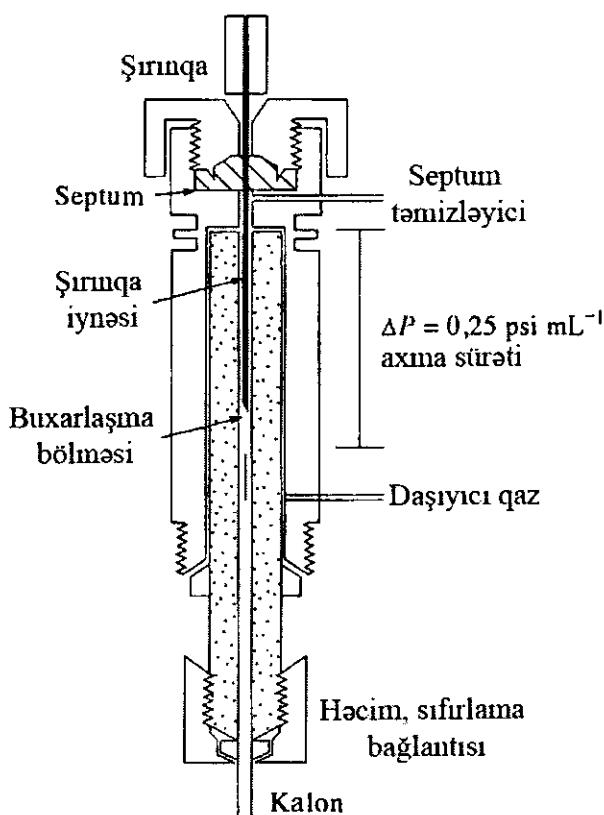
Cihaz üçün qaz seçimi istifadə edilən detektorun növünə görə müəyyən edilir. Daşıyıcı qaz əsasən helium, hidrogen və azotdur. Axma

sürətini kontrol etmək üçün qaz silindrlerindən asılı iki təzyiq tənzimləyiciləri, xromatoqrafa bağlı axma tənzimləyiciləri ilə aparılır. Giriş təzyiqləri, əsasən 10-50 psi (otaq təzyiqinin üstündə) arasında dəyişə bilir.

Dolğulu kalonlarda 15-150 ml / dəqiqə, açıq boru şəklində kapılışlı kalonlarda isə 1-25 ml / dəqiqə axma sürətinə gələ bilər. Axma sürəti kalon başına bağlanan rotametr ilə qeyd olunur.

### 12.3. Nümunə injeksiya sistemi

Kalon məhsuldarlığı nümunənin uyğun miqdarda və buxar halında bir dəfə də verilməsini təmin edir. Yavaş injeksiya və ya çox miqdarda nümunə verilməsi, pik genişlənməsinə və aşağı ayırma gücünə səbəb olur. Maye və ya qaz nümunə injeksiyasında, ən yaxşı metod sızdırmaz injektor istifadə etməkdir.



Şəkil 12.4. İnjeksiya bölməsi buxarlaşdırıcının sxemi.  
(*Taylor L.T. Super critical fluid extraction, Tokyo, 2000, ca.*)

İnjeksiya, bir silikon plastik diafraqmadan ya da septumdan hazırlanır. Septumun arxasında kalonun giriş ucunda sürətli buxarlaşdırıcı bölmə durur. İnjeksiyanın istifadə edildiyi bu hissə nümunə içində qaynama nöqtəsi ən böyük maddənin qaynama nöqtəsindən  $50^{\circ}\text{C}$  qədər qızdırılır. Şəkil 12.4-də bir injeksiya bölməsi sxematik olaraq göstərilmişdir.

Normal analitik məqsədlər üçün injeksiya həcmi  $0,1\text{-}20 \mu\text{L}$  arasında götürülür. Kapilyar kalonlarda daha kiçik miqdalar ( $10^{-3} \mu\text{L}$ ) injeksiya edilir. Bunun üçün kalon girişinə bir bölücü yerləşdirilir.

Bölücü, injeksiya edilən nümunənin bir qismini kalona verdiyi halda, digər qismini də xaricə atır. Qaz xromatoqrafiyasında istifadə edilən ideal detektorlar aşağıdakı xassələrdə olmalıdır:

1. Yetərli qədər həssas olmalıdır. Bu həssashlıq miqdarı olaraq təyin edilməlidir. Məsələn, detektorların həssashlıqları bir-birindən  $10^{-7}$  dəfə böyük və ya kiçik ola bilməsidir. Hazırda müasir detektorların həssashlıqları  $10^{-8}$  ilə  $10^{-15} \text{ g maddə s}^{-1}$  arasında dəyişməkdədir;
2. Yaxşı bir davamlılıq və təkrarlana bilən;
3. Geniş bir düz xətt işçi aralığı;
4.  $400^{\circ}$  qədər olan temperatur aralığı;
5. Axma sürətindən müstəqil kiçik cavab zamanı;
6. Yüksək etibarlılıq və sadəlik.
- 7.

## 12.4. Yüksək güclü maye xromatoqrafiya

Yüksək güclü maye xromatoqrafiyası (YGMX) adı preparativ məqsədlə istifadə edilən əsas metodlardan, daha yeni işləmləri fərqləndirmək üçün istifadə edilməkdədir.

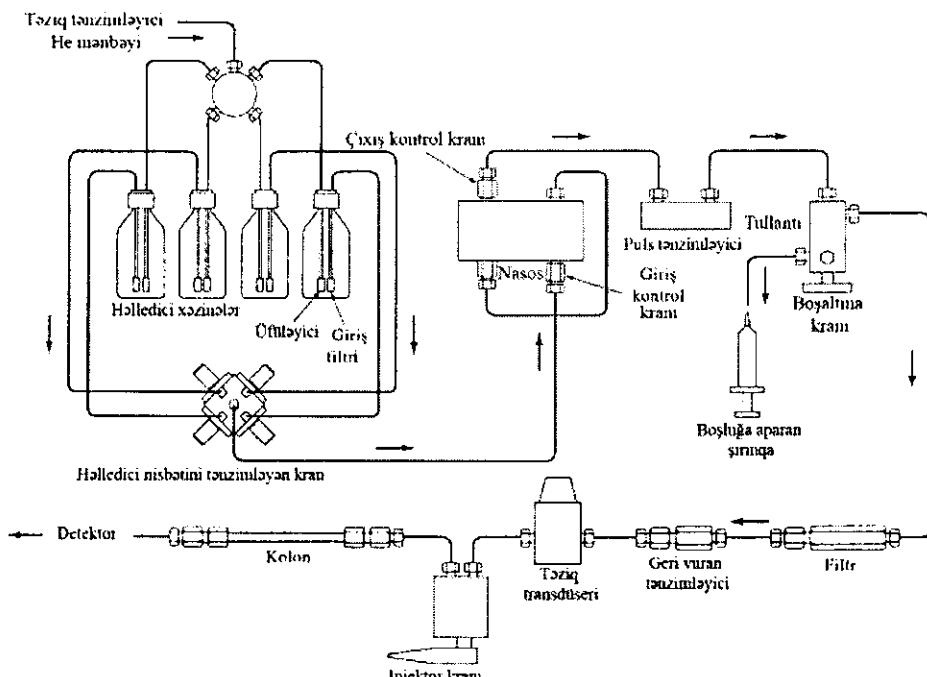
Müasir maye xromatoqrafik sistemində əsasən istifadə edilən və hissəcik uzunluğu  $2\text{-}10 \mu\text{m}$  arasında olan dolgu maddələri ilə uyğun maye axma sürətlərini almaq üçün yüzlərcə atm təzyiqinə ehtiyac vardır. Bu yüksək təzyiqin nəticəsi olaraq YGMX üçün lazımlı təhcizat, digər növ xromatoqrafik sistemləri diqqətə alsaq, burada daha incə işçilik olmasına baxmayaraq, həm də çox bahalı bir cihazdan söhbət gedə bilər.

Şəkil 12.5 tipik bir yüksək performanslı maye xromatoqrafik cihazının önemli blok hissələrini sxematik olaraq göstərməkdədir.

Müasir bir YGMX cihazı bir və ya daha çox, hər biri  $200\text{-}1000 \text{ ml}$  həllədici tutan şüşədən və ya poladdan hazırlanmış xəzinədən ibarətdir. Bu xəzinələr çox zaman kalonda və detektor sistemində qazı əmələ gətirərək, pozucu təsirə səbəb olan həll olmuş qazların ( $\text{O}_2$  və  $\text{N}_2$ ) getməsi üçün cihazla təmin edilmişdir.

Qazın getmə sürəti, vakuum pompası sistemi, distillə sistemi və

həllədicini qızdıraraq qarışdırın aşağı həll olmadakı inert qazın kiçik qabarcıqlar köməyilə, həll olmuş qazları aparan sadə bir üfləyici vardır. Bu sistemlərin əksəriyyəti, həllədici içində ola bilən toz və hissəcik halindəki maddələrin pompaya və ya injeksiya sisteminə verməməsi lazımdır. Qaz aparıcılarının və süzmə sisteminin şəkildən göründüyü kimi, YGMX cihazının əsas parçası hesab edilir.



**Şekil 12.5.** Yüksek güclü (Performanslı) maye xramotoqrafik cihazının şexmi (*Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, 1997*).

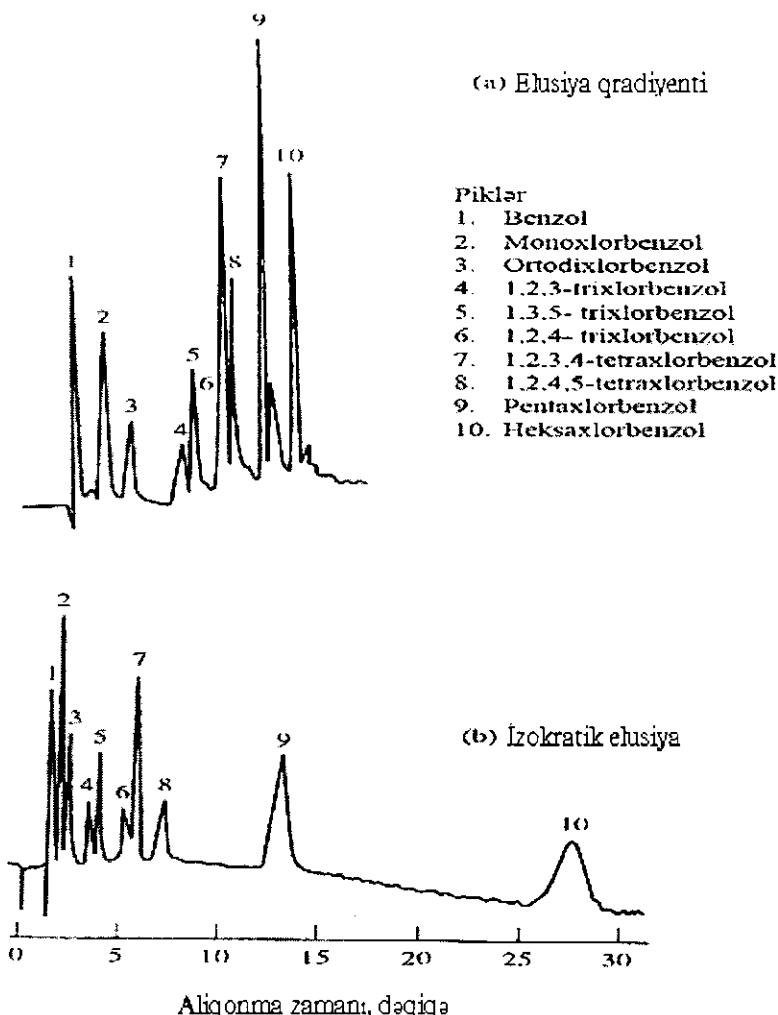
YGMX cihazının pompalama sistemi üçün lazım olan şərtlər olduqca coxdur. Yəni:

- 1 - 400 atm. təzyiqi olan cihazlar;
  - 2 - pulsu olmayan təzyiq çıxışı;
  - 3 - 0,1-10 ml / dəq aralığında olan axma sürətləri;
  - 4 - 0,5 % və daha yaxşı nisbi təkrarlana bilən axma kontrolu;
  - 5 - korroziyaya davamlı paslanmayan polad və teflondan hazırlanmış sızdırılmazlıq.

Sabit maddədəki tək bir həlledici istifadə edərək aparılan ayrılma izokratik elusya adlanır. Sixlıqla ayrılma təsirliyi qradient elusyasi ilə böyük ölçüdə artırılır. Şəkil 12.6-da xlor benzol qarışığının ayrılımasında qradient elusvası verilmişdir.

Metanol /su nisbəti 50:50 (v/v) olan bir məhlul ilə aparılan izokratik elusya şəkil 12.6 b-dəki əyri ilə verilmişdir. Şəkil 12.6 a-dakı əyri, iki həllədicinin 40:60 nisbətindəki qarışığı ilə başlanan, daha sonra metanol qatılığı, 8 % /dəq sürətlə artırılan qradiyent elusyası üçündür. Qradiyent elusyası ilə ilk çıxan piklərdəki ayrılmadan, ayrılma zamanının önemli ölçüdə qısalması görünməkdədir.

Kalondan çıxan hərəkətli faza nümunə qarışığının kalona verildiyi injektordan keçir.



**Şəkil 12.6.** Qradiyent elusya üsulu ilə ayrılma(*Kikland, Modern Practice of Liquid Chromatography, New York: Interscience, 1999* ).

Nümunə hərəkətli faza ilə birlikdə kalon boyunca hərəkət edərək

detektora çatır. Ayrıla biləcək birləşmələrin fiziki xassələrinə görə UB absorbsiya sindırma əmsalı, flüorenssens və elektrokimyəvi detektorlar istifadə edilir. UB absorbsiya sahədə verdiyi absorbsiyanın ölçülülməsi ilə sona çatır.

Tək bir dalğa uzunluğunda işləyən detektorlar istifadə edildiyi kimi, bir monoxramtor ilə müxtəlif dalğa uzunluqlarını seçərək işləyən detektorlar da məlumdur. Tək dalğa uzunluğunda işləyin detektorlarda işıq mənbəyi olaraq 254 nm-də şüa verən Hg lampası, müxtəlif dalğa uzunluqlarını ölçü bilən detektorlarda isə deyterium lampası istifadə edilir.

Spektrofotometrik ölçməsi ilə işləyən başqa bir detektor növü isə fotodiód seriyasıdır. Ölçmələrin çox sürətli şəkildə aparılan analizlərdə əsasən bu detektor istifadə edilir. Sadəcə işığı absorbsiya etməyən və verə bilən birləşmələrin ölçülülməsini təmin edən bu detektorların tətbiq edilməsi halında işıq absorblamayan bir həllədicinin istifadə edilməsi lazımdır.

Flüorenssans xassələri olan birləşmələrin analizində isə spektrofotometrik detektorlara nisbətlə həssaslığı daha çox olan flüoressans detektorlarının istifadə edilməsi mümkündür. Sıralanan detektorların hamısı seçici detektorlardır.

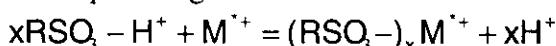
Bütün birləşmələri ölçü bilən, seçici olmayan, sindırma əmsallı detektoru isə temperatur kontrolunun aparılması şərti ilə YGMX analizlərində istifadə edilir. Kalondan çıxan maddələrin ion halında olması keçiricilik xassəli detektorlar da istifadə edilir.

YGMX kalonlarında istifadə edilən dolğu maddəsi anion və ya kationları tutan ion dəyişdirici reseptlərdir. Bu reseptlərin istifadə edilməsi halında nümunədə ion şəklində olan maddələrin bir-birindən ayrılmaması növü, həllədicinin qatılığı və temperaturdur.

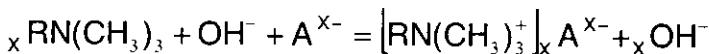
İstifadə edilən ion dəyişdirici reseptlər doğrudan da kalona doldurula bilən bərk reseptlər başlanı bilir. İonların belə reseptlərə təsir edən bir çox faktorlar mövcuddur. Bunlar ionların yükü və böyüklüyü, p / t, ion qüvvəsi, həllədicinin olduğundan, bərk səthdə örtülmüş maye reseptlər də ola bilər.

Kation dəyişdiricisi reseptlərinin orta q xassəsi, qüvvəli turşu olan sulfoqrup ( $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ) ilə zəif turşu olan karboksil qrupları ( $\text{COO}^- \text{H}^+$ ) vardır.

Anion dəyişdirici reseptlər isə, qüvvəli əsas olan kuaterner amin qrupları - [ -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+OH] ilə zəif əsas olan amin qrupları (-NH<sub>3</sub>+ OH<sup>-</sup>) vardır. Sulfo turşu ion dəyişdirici M<sup>X+</sup> kationu olan həllədicili təsirdə olarsa, aşağıdakı tarazlıq əmələ gələ bilir.



Burada  $\text{RSO}_3^- \cdot \text{H}^+$ , reseptdən asılı bir çox  $-\text{SO}_3\text{H}$  turşusu qruplarından birini göstərməkdədir. Bənzər şəkildə bir kuaterner amin qrupu  $\text{A}^{X-}$  anionu ilə aşağıdakı reaksiya gedir.



YGMX metodunda istifadə ediləcək hərəkətli faza, digər xromatoqrafik metodlarında istifadə edilənlərlə eyni əsas xassələrə malik olmalıdır. Yəni istifadə ediləcək hərəkətli faza, nümunə maddəsini həll etməli, uyğun alıqonma vaxtları saxlamalı və nümunədə olan maddələrlə seçici olaraq təsirdə olmalıdır.

Bərk və maye sabit fazalar üçün, hərəkətli faza olaraq həllədici qarışıqlardan istifadə edilməkdədir. Belə bir hərəkətli faza, etil spirti kimi polar bir həllədici və hidrokarbon kimi apolar həllədinin qarışığından əmələ gəlir.

Hərəkətli fazanın polarlığı, həllədici nisbətlərinin dəyişdirilməsi ilə tənzimlənə bilər. Beləliklə, birləşmələrin alıqonma həcmələri və ya alıqonma vaxtları kontrol edilə bilər. Daha öncə də deyildiyi kimi həllədici programlanması adı verilən belə işləmlə daha sağlam ayırma aparıla bilər.

## 12.5. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya

Uyğun olaraq xromatoqrafik metodları nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX), kağız xromatoqrafiyası (KX) və elektro xromatoqrafiya metodlardan ibarətdir. Bunların hər biri, düzgün sabit bir fazanı əmələ gətirən çox kiçik ölçülərdəki hissəciklər bir şüşə, plastik və ya metal səthlə örtülmüş durğun fazanın nazik bir təbəqəsini istifadə edir.

Hərəkətli faza durğun faza içində kapilyarın təsiri ilə hərəkət edir, bəzən yerin cazibəsi və ya elektrik potensialı bu hərəkətə kömək edir. Nizamlı xromatoqrafik metodlar bəzən ikiölçülü xromatoqrafik metod olaraq adlandırılır.

Hazırda nizamlı xromatoqraf, nazik təbəqəli işləmə dayanmaqdadır. Çünkü NTX-nin sürəti daha yaxşı ayırma gücünə malikdir. Bənzəri olan kağızdan daha həssasdır. Hərəkətli fazaların növləri və uyğunluqlarına görə, nazik təbəqə və kalon xromatoqrafiyası olduqca bənzərdirlər. Doğrudan da, bəzi tədqiqatçılar, nazik təbəqə təcrübələrini hər zaman kalon təcrübəsindən öncə istifadə etməklə təyinat aparırlar.

Kalon xromatoqrafik metodlarının inkişaf etdirilməsi, nazik təbəqəli

xromatoqrafiya, dərman sənayesində məhsulun saflığı üçün bütün təyinlərin aparıldığı bir metod halına gəlmışdır. Bu metod eyni zamanda klinik laboratoriyalarda geniş tətbiq sahəsi tapmış, biokimya və bioloji işlərin əsas tədqiqi halına gəlmışdır.

**Nazik təbəqə plakaları.** İstifadə edilən plaka ölçüləri, 5x20, 10x20, 20x20 cm olur. Satışdakı plakaları klasik və yüksək keyfiyyətli olmaqla tanınır. Klassik plakalarda hissəciklərin ölçüləri 20  $\mu\text{m}$  və ya qalın təbəqələr 200  $\mu\text{m}$  malikdir. Yüksək keyfiyyətli plakalar isə fotofilm qalınlığı 200  $\mu\text{m}$ , hissəcik ölçüləri 5  $\mu\text{m}$  malikdir.

Nazik təbəqəli xromatoqrafiyada nümunənin tətbiq edilməsi ən kritik işləmlərdən biridir. Nümunə əsasən 0.01-0.1 % məhlul halında, plakanın bir kənarından 1-2 cm məsafədə bir nöqtə şəklində tətbiq edilir.

Ən yaxşı ayrılma üçün, nümunə nöqtəsi minimum diametrə olmalıdır (vəsfî təyinatlar üçün 5 mm, miqdarı təyinatlar üçün 2-3 mm). Çox duru məhlullar üçün aralarda qurutma işləmlərini aparmaqla, üst-üstə nümunə tətbiq edilir.

Ayrılmadan sonra nümunənin yerinin müəyyən edilməsi üçün müxtəlif metodlar mövcuddur. Bir çox üzvi qarışqlar üçün istifadə edilən yod və ya sulfat turşusu məhlulları ayrezol şəklində püşkündürməsi nəticəsində plakada tünd rəngli analiz edilən maddə görünəcəkdir.

Şəkil 12.7-də bu işləmlərdən sonra plakada görünən ideal olaraq çizilmiş hal görünməkdədir.

Nümunə bir və ya iki maddədən ortaya çıxmışdır. Nümunə 2 isə bir maddədən ibarət olmasını göstərir. Kalon xromatoqrafiyasında istifadə edilən terminlərin kiçik dəyişikliklərə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üçün də tətbiq edilə bilər. Yeni termin olan gecikdirmə faktoru  $R_F$  nazik təbəqəli xromatoqrafiya üçün istifadə edilir. Bir maddənin nazik təbəqə xromatoqrafiyası şəkil 12.7-də nümunə 2-dəki xromatoqram olaraq görünür.

Bu nümunə üçün gecikdirmə faktoru aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

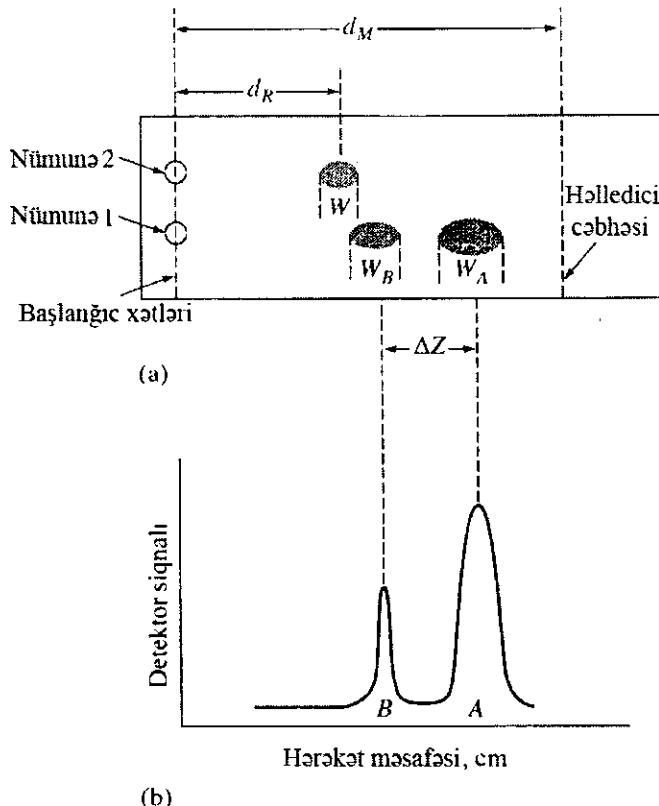
$$R_F = \frac{d_R}{d_M} \quad (12.20)$$

Burada  $d_R$  və  $d_M$  başlanğıc nöqtəsindən etibarən, ləkənin və məhlulun ön cəbhəsinin uzaqlıqlarıdır.  $R_F$  qiymətləri, alıqonmayan maddələr üçün 0-1 arasında dəyişə bilər.

Ləkələrin şəkildən göründüyü kimi simmetrik olmadığı halda  $d_R$  məsafənin maksimum şiddətin olması halında ölçülməsi lazımdır.

Şəkildəki 2 nümunənin xromatoqramlarına baxaq. Burada  $t_R$  və  $t_M$  zamanları, hərəkətli fazanın və həll olan maddənin sabit bir məsafəyə gələ bilməsi üçün ( $d_R$ ) lazım olan vaxt, məsafənin düzgün sürətinin nisbətinə bərabərdir. Bu ifadə aşağıdakı bərabərlikdəki kimi yazılır:

$$t_M = \frac{d_R}{U} \quad (12.21)$$



**Şəkil 12.7.** Nazik təbəqə xromatoqramları (Smith R.M. *Gas and Liquid chromatography in Analytical Chemistry*, Toronto 1998).

Ancaq həll olan maddə, hərəkətli faza  $d_M$  məsafəsinə gəlincəyə qədər bu nöqtəyə gəlməsi üçün aşağıdakı ifadəni yaza bilərik.

$$t_R = \frac{d_M}{U} \quad (12.22)$$

(12.21) və (12.22) bərabərliklər (12.8) tənliyində yerinə yazılırsa, aşağıdakı ifadəni ala bilərik:

$$k' = \frac{d_M - d_R}{d_R} \quad (12.23)$$

Aliqonma faktoru  $k'$  (12.23) bərabərliyinin aşağıdakı şəkildə yazılıması, gecikdirmə faktorundan aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər:

$$k' = \frac{1 - \frac{d_R}{d_M}}{\frac{d_R}{d_M}} = \frac{1 - R_F}{R_F} \quad (12.24)$$

Aliqonma faktorunun nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə alınması, kalonda alınan qiymətlərindən sadə və çox sürətlidir. Şəkil 12.7-də nümunə 2 üçün təbəqə sayı aşağıdakı şəkildə ifadə edilən bilər:

$$N = 16 \left( \frac{d_R}{W} \right)^2 \quad (12.25)$$

Burada  $d_R$  və  $W$  şəkil üzərində verilmişdir. Ona görə də təbəqə yüksəkliyi aşağıdakı bərabərliklə yazılır.

$$H = \frac{d_R}{N} \quad (12.26)$$

## 12.6. Kağız xromatoqrafiyası

Kağız xromatoqrafiyası ilə ayrılmış nazik təbəqə xromatoqrafik metodu ilə tamamilə eynidir. İstifadə edilən kağızları yüksək saflıqlı, keyfiyyətli və qalınlıqları dəyişməyən xüsusi kağızlardır. Bunlar lazımlı olan nisbətdə absorbsiya edilmiş su olduğundan, kağız xromatoqrafiyasını maye-maye xromatoqrafiyası metodu kimi də düşünə bilərik. Kağız xromatoqrafiyası metodunun nazik təbəqə xromatoqrafiyasına nisbətən ucuz olması xaricində heç bir üstünlüyü yoxdur.

**Təcrübə 1. Yüksək güclü (performanslı) maye xromatoqrafiyası metodu ilə  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  və  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlarının təyini.** Bu təcrübədə, yüksək güclü (performanslı) maye xromatoqrafiyanın UB, görünən sahə

detektoru istifadə edərək  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  və  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlarının miqdarı analizləri aparılacaqdır.

**Cihaz və reaktivlər.** HPLC xromatoqrafiyası;

$5 \text{ mgL}^{-1}$   $\text{Cl}^-$  ionu,  $10 \text{ mgL}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  ionu,  $20 \text{ mgL}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$  ionu.

**Analizin gedisi.** YGMX cihazının nasosu işə salınaraq axma sürəti  $1,2 \text{ ml / dəq}$ -yə tənzimlənir. Axma sürətinin davamlı hala gəlməsi üçün  $10 \text{ dəqiqə}$  gözlənilir.  $5 \text{ mgL}^{-1}$  qatılıqlı  $\text{Cl}^-$  ionu olan məhluldan bir neçə ml şirinqaya töküür. Şirinqadakı məhlulun hava qabarcıqlarının olmamasına diqqət etmək lazımdır. Hava qabarcıqları varsa bunları uzaqlaşdırıldıqdan sonra nümunəni YGMX kalonuna injeksiya edərək  $\text{Cl}^-$  ionunun alıqonma vaxtı təyin edilir.

$\text{NO}_3^-$  və  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlarının alıqonma vaxtlarının təyin edilməsi üçün, eyni işləmləri apararaq bu ionların məhlulları ilə təkrar edilir. Daha sonra kalona bu ionların qarışıığı olan bir məhlul injeksiya edilərək, qarışıldakı ionların alıqonma vaxtları, daha öncə hər bir ion üçün ayrı-ayrı təyin edilən alıqonma vaxtları ilə qarşılaşdırılır.

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  və  $\text{SO}_4^{2-}$  ionları üçün nəzəri plaka sayı və plaka yüksəklikləri hesablanır.

**Təcrübə 2. Nazik təbəqa xromatoqrafiyası ilə pH indikatorlarının ayrılması.** Müxtəlif pH indikatorları olan bir qarışqadə bu indikatorların bir-birlərindən ayrılmaları gerçəkləşdiriləcəkdir.

**Cihaz və reaktivlər.** Xromatoqraf vannası;

**İndikatorlar:** konqo qırmızısı, fenol qırmızı, brom fenol mavisi, floresein, metil qırmızı, indikator qarışıığı.

**Həllədicilər:** n-butanol ; etanol ; 2 M ammonyak (15:5:5); n-butanol ; buzlu asetat turşusu ; su (15:5:5).

**Analizin gedisi.** Seçilən həllədicidən  $25 \text{ ml}$  xromatoqraf vannasına qoyulur. Hazırlanan silikagel plaka üzərindəki beş başlanğıc nöqtəsinə bir damla müxtəlif indikator məhlulu damladılır. Altıncı başlama nöqtəsinə isə kapilyarla indikator qarışıığı damladıldıqdan sonra plaka indikator damladılan nöqtələrə həllədicinin əlaqədə olmayıacağı şəkildə xromatoqrafiq vannasına yerləşdirilir. Vannanın qapağı örtülərək  $1,5$  saat gözlənir. Əldə olunmuş xromatoqram qurudulduğdan sonra hər bir birləşmə üçün  $R_F$  qiyməti hesablanaraq indikator qarışığının olduğu birləşmələr təyin edilir.

**Təcrübə 3. Kağız xromatoqrafiyası ilə metal ionlarının ayrılması.**

Bu təcrübədə  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  və  $\text{Mn}^{2+}$  ionlarının bir-birindən ayrılması tədqiq ediləcəkdir.

**Cihaz və reaktivlər.** Rubean turşusu ; etanol 0,1 g / 100 ml; 8 – hidroksixinolin həcmcə 80:20; etanol-su qarışığında (0,5 g/100 ml).

**Həllədicilər:** Aseton ; qatı HCl ; su (86:6:8).

**Analizin gedisi.** 50 ml həllədici silindrin içini qoyulur. 23 cm x 23 cm ölçüsündə hazırlanan kağızın başlangıç xətti üzərinə metal ionları olan qarışqdan bir damla bərabər aralıqda damladılır. Kağız silindrin boyunda qatlaşdırılmış ucları silindrə bağlanır.

Qarışığın damladıldığı uc alta gələcək şəkildə şüşə vannanın içində yerləşdirilərək qapaq bağlanır. Bu sırada kağızın vanna divarları ilə əlaqədə olmaması lazımdır. Həllədici sərhədi kağızın yarısına gəlincə xromatoqram vannadan alınır, həllədici sərhədi bir karandaşla işaret edildikdən sonra kağız açılıraq qurudulur. Daha sonra hər biri bir dəməyə bərabər şəkildə üç bərabər parçaya kəsilən kağız üzərinə sabitləşdirici reaktivlər aşağıdakı şəkildə püskürdülür.

1. Rubeanik turşusu məhluluunun püskürdüləmsindən sonra kağız 0,88 M amonyak məhlulu buخارına tutulur. Bu sırada  $\text{Ni}^{2+}$  mavi,  $\text{Co}^{2+}$  Sarı- qəhvə,  $\text{Cu}^{2+}$  zeytun -yaşlı rənglərində olmalıdır.

2. 8-hidroksixinolin məhluluunun püskürdüləmsindən sonra kağız 0,88 M amonyak məhluluunun buخارına tutulur və UB lampasının altında rənglər müşahidə edilir. Belə ki,  $\text{Al}^{3+}$  ionu başlama xətti yaxınlığında sarı-yaşıl,  $\text{Zn}^{2+}$  ionu isə sərhəd xətti yaxınlığında sarı rənglə təyin edilir. Görünən sahə lampası altında isə  $\text{Mn}^{2+}$  və  $\text{Co}^{2+}$  üçün açıq qəhvə rəngi,  $\text{Cu}^{2+}$  ionu üçün isə sarı rəng təyin edilir. Hər bir metal ionu üçün  $R_F$  qiymətləri hesablanıbilər.

**Təcrübə 4. Qaz-maye xromatoqrafiyası. Daşıyıcı qaz axma sürəti təsirinin tədqiqi.** Bu təcrübədə qaz-maye xromatoqrafiyasında daşıyıcı qaz axma sürətindəki dəyişmələrin təsirləri tədqiq ediləcəkdir. Daşıyıcı qaz axma sürəti birləşmələrin kalon içindən keçməsini təsirdə saxlayan ən önemli parametridir. Ona görə də təcrübədə axma sürətinin optimallını tapmaq lazımdır. Bu prosesi praktikada sınaama metodunu istifadə edərək hesablamaq olar.

**Cihaz və ləvazimatlar.** Qaz xromatoqrafiyası aşağıdakı təcrübə şərtlərində işə salınır: detektorun temperaturu – 120°C; injektor temperaturu – 80°C; kalon temperaturu – 80°C; yazma sürəti – 600 mm / saat; yazma potensialı – 250 mV.

**Analizin gedisi.** Daşıyıcı qaz axma sürəti 20 ml / dəq olaraq tənzimləndikdən sonra kalona injeksiya edilən 0,5  $\mu\text{L}$  heksan üçün pik alınaraq alıqonma vaxtı təpişir. Axma sürəti 10 vahid artırıqlaraq 80 ml / dəq axma sürətinə qədər eyni birləşmə üçün alıqonma vaxtları təyin

edilir. Nəzəri olaraq plaka sayı və yüksəklik qiymətləri hər bir axma sürətində hesablanır. Nəzəri plakanın yüksəklik qiymətlərinə qarşı daşıdığı qaz axma sürəti qrafiki cızlaraq optimal axma sürəti təyin edilir.

**Təcrübə 5. Kalon temperaturasının aliquonma vaxtına təsirinin tədqiqi.** Birləşmələrin kalondan keçmə vaxtına təsir edən başqa bir dəyişkən isə kalon temperaturasıdır. Təcrübənin sabit temperaturda və ya temperatura programı tətbiq edilərək aparılması sırasında kalon temperaturasını çox həssas bir şəkildə kontrol etmək lazımdır. Kalon sobasının temperaturasını kontrol edən sistem  $0.001^{\circ}\text{C}$ -lik dəyişmələrə qarşı həssas olmalıdır.

**Cihaz və reaktivlər.** Qaz xromatoqrafiyası. Qaz xromatoqrafiyası cihazı aşağıdakı şərtlərdə işlədirilir: kalonun temperaturu –  $40^{\circ}\text{C}$ .

**Analizin gedisi.** Axma sürəti – təcrübə 4-də tapılan optimal axma sürəti kalon işlək hala gəldikdən sonra  $0,5 \mu\text{L}$  heksan injeksiya edilərək pik qeyd edildikdən sonra aliquonma vaxtı təyin edilir. Eyni proses  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$  və  $100^{\circ}\text{C}$  kalon temperaturlarında təkrar edilir. Aliqonma vaxtları kalon temperaturuna qarşı qrafiqə keçirilərək, temperaturun təsirləri tədqiq edilir.

**Təcrübə 6. Qarışığların analizi.** Bu təcrübədə heksan, heptan, oktan, karbontetraxlorid və xloroform olan qarışığın analizi aparılacaqdır.

**Cihaz və reaktivlər.** Qaz xromatoqrafiyası.

**Həllədicilər:** yüksək saflıqlı heksan, heptan, oktan, karbontetraxlorid və xloroform.

Qaz xromatoqrafiyası cihazı aşağıdakı şərtlərdə işlədirilir : kalon temperaturu –  $100^{\circ}\text{C}$ ; axma sürəti – təcrübə 4-də tapılan optimal axma sürəti.

**Analizin gedisi.** Yuxarıdakı həllədicilərin hər birindən  $0,5 \mu\text{L}$  injeksiya edilərək pikləri əldə edilərək aliquonma vaxtları tapılır. Məlum olmayan nümunədən  $1 \mu\text{L}$  injeksiya edilərək piklər alınır və aliquonma vaxtları müəyyən edilir. Aliqonma vaxtları məlum həllədicilərdə qarşılaşdırılaraq məlum olmayan qarışıldakı birləşmələr təyin edilir. Qarışıldakı birləşmələrin % miqdarları, birləşmələrin pik sahələrinin saf həllədicinin pik sahələri ilə qarşılaştırıldıqdan sonra hesablanır. Məlum olmayan qarışığın xromatoqrafiyasından seçilən aydın ayrılmış bir piki istifadə edərək nəzəri plaka sayı və plaka yüksəklik qiymətləri tapılır.

**Təcrübə 7. Qarışıklar üçün temperatur programı.** Qaz xromatoqrafiyası metodunda tətbiq edilən optimal kalon temperaturu, nümunə maddəsinin qaynama nöqtəsinə və nümunədəki birləşmələr üçün istenilən ayırmadan asılıdır. Kalon temperaturunun nümunə maddəsinin qaynama nöqtəsi temperaturuna və ya yüksək bir temperaturda tənzimlənməsi ilə uygun aliquonma vaxtları alınır. Ancaq geniş bir temperatur aralığında

qaynayan nümunələr üçün temperatur programlanmasıın aparılması lazımdır. Bu işlər sırasında kalon temperaturu davamlı olaraq və ya hissə-hissə artırılır.

**Cihaz və reaktivlər:** Qaz xromatoqrafiyası

**Analizin gedisi:** Qaz xromatoqrafiyası cihazı aşağıdakı şərtlərdə işlədirilir : kalon temperaturu – 60°C; axma sürəti – təcrübə 4-də tapılan optimal axma sürəti; başlanğıc vaxtı – 1 dəqiqə; qızdırma sürəti – 5°C / dəq; son temperatur – 100°C; bitirmə vaxtı – 5 dəqiqə. Bu şərtlər altında temperatur programlanması aparılaraq heksan, heptan, oktan, karbontetraxlorid və xloroform qarışığı olan nümunə kalona injeksiya edilir. Hər bir birləşmə üçün alınan alıqonma vaxtı, pik sahəsi və ayırıcı temperatur programlanması tətbiq edilməsi ilə əldə edilən qiymətlər müqayisə edilir.

## BÖLMƏ XII

### SUPERKRİTİK MAYE XROMATOQRAFIYASI VƏ EKSTRAKSİYA

Son illərdə superkritik mayelər istifadə edildiyindən iki yeni metodlar inkişaf etdirilmişdir. Bu analiz metodları, ətraf mühitin analizlərində, biotib sahələrində, boyacılıq işlərində, qida analizlərində və s. çox önemli rol oynayır. Bu analiz metodları, superkritik axıcı xromatoqrafiyası (SAX) və superkritik axıcı ekstraksiyasıdır (SAE). Son illərdə hər iki analiz texnologiyası ilə əlaqəli cihazlar satışda vardır.

**Superkritik axıcıların xassələri.** Bir maddə üçün kritik temperatur, təzyiq nə olursa -olsun, o temperaturun yuxarısında maddənin maye faza olaraq olmayıcağı temperaturdur. Maddənin kritik temperaturun buxar təzyiqinə kritik təzyiq deyilir.

Superkritik axıcılar həm temperaturu, həm də təzyiqi kritik nöqtənin üzərində olan maddələr üçün istifadə edilən bir termindir. Cədvəl 13.1-də superkritik şərtlərdəki bəzi axıcıların bəzi xassələri, maddənin maye və qaz hallarındaki xassələri ilə qarşılaştırılması verilmişdir.

**Cədvəl 13.1.** Superkritik axıcıların xassələrinin maye və qazlarının xassələri ilə qarşılaştırılması

	Qaz (STP)	Superkritik axıcı	Maye
Sıxlıq $\text{g}/\text{cm}^3$	$(0,6-2)\cdot 10^{-3}$	0.2 - 0.5	0.6 - 2
Diffuziya əmsalı $\text{sm}^2/\text{s}$	$(1-4)\cdot 10^{-1}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$(0,2-2)\cdot 10^{-5}$
Viskoziya $\text{g sm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(1-3)\cdot 10^{-4}$	$(1-3)\cdot 10^{-4}$	$(0,2-3)\cdot 10^{-2}$

Cədvəldə seçilən üç xassə – qaz, maye və superkritik axıcı xromatoqrafiyalarda və ekstraksiyalarda çox önemli bir xassədir.

Cədvəl 13.2-də isə superkritik axıcı xromatoqrafiyasında istifadə edilən bir çox birləşmələrdən yalnız dördünün xassələri verilmişdir. Bu maddələrin kritik temperaturunun və kritik təzyiqlərinin YGMX analizinin təcrübə nəticələri ilə üst-üstə düşməsi əhəmiyyətlidir.

Superkritik axıcıların, yüksək sıxlıqlarından  $(0,2-0,5 \text{ g}/\text{sm}^3)$  gələn xassələri, uçucu olmayan böyük molekülləri həll etməsidir. Məsələn, superkritik şərtlərdəki karbon dioksit, 5-30 karbonlu n-alkanları, 4-16 karbonlu alkil qrupları olan di-n-alkil ftalatları və çox halqadan əmələ

gəlmış polisiklik aromatik hidrokarbonları asanlıqla həll edir.

Bir çox sənaye texnologiyasının da üzvi maddəlrin superkritik karbon dioksidləri yüksək həll olmalarını, xüsusilə qeyd etməliyik. Məsələn, qəhvədən kafeini ekstraksiya edərək kafeinsiz qəhvə əldə etmək üçün bu həlledicidən istifadə edirlər.

**Cədvəl 13.2.** Bəzi superkritik axıcıların xassələri

Axıcı	Kritik temperatur, °C	Kritik təzyiq, atm.	Kritik nöqtə sıxlıq, g/ml	400 atm-də sıxlıq, g/ml
CO <sub>2</sub>	31.3	72.9	0.47	0.96
N <sub>2</sub> O	36.5	71.7	0.45	0.94
NH <sub>3</sub>	132.5	112.5	0.24	0.40
N-butan	152.0	37.5	0.23	0.50

\*M.L.Lee and K.E.Markides, Science, 1987, 235, 1345.

Bir çox superkritik axıcıların üstünlüklərindən biri onun ucuz və zərərsiz olmaları və zəhər təsiri göstərməməsidir. Bu axıcılar ekologiyaya heç bir zərər vermədiyi üçün rahatlıqla atmosferə verilə bilər. Ekstraksiya və xromatoqrafik üçün superkritik karbon dioksid əvəzedilməzdir.

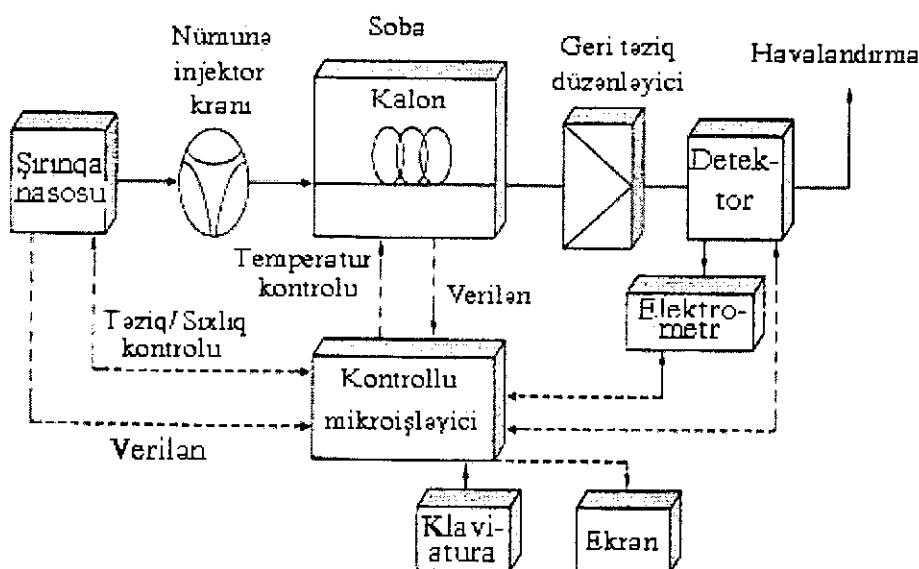
Superkritik axıcıların vizkozu xassələrinin maye vizkozu xassələrindən 10 dəfə aşağı həll olan molekulların bu mühitdəki diffuziyaetmə sürətlərinin də mayelərinkindən 10 dəfə böyük olması diqqəti cəlb edir.

### **13.1. Superkritik axıcı xromatoqrafiya**

Superkritik axıcı xromatoqrafiyası (SAX), qaz və maye xromatoqrafiyasının bir qolu hesab edilə bilər. Ümumiyyətlə, qaz və maye xromatoqrafik metodlarla mümkün olmayan bir qrup maddələrin ayrılması və təyinini superkritik axıcı xromatoqrafiyası ilə aparmaq çox asandır. Şəkil 13.1-də superkritik xromatoqrafiyasında istifadə edilən cihazın sxemi verilmişdir.

Şəkildə hərəkətli fazanın temperaturunu kontrolda saxlamaq üçün qaz xromatoqrafiyada istifadə edilənə bənzər termostatlı kalon sobası görünməkdədir. Kalondakı təzyiqi istənilən səviyyədə saxlamaq və superkritik axıcı halındakı eluatı qaza çevirib detektora göndərmək üçün axma maneçilik sistemi və ya geri təzyiq sistemi olan bir bloğun olmasıdır. 50-100  $\mu\text{m}$  diametrli açıq borulu kalon üçün istifadə edilən geyri-təzyiq sistemləri, kalonun çıxışına yaxın, 2-10 cm uzunluğunda və

5-10  $\mu\text{m}$  diametrli kapilyar borulardan ibarətdir.



Şəkil 13.1. Superkritik axıcı xromatoqrafiya cihazının sxemi (Taylor L.T. Supercritical Extraction. New York, Tokyo, 1996 CA).

Şəkildəki mikro işləmci blok isə təzyiq, soba temperaturu, detektor gücü (performansı) kimi cihaz qiymətlərini kontrol edə bilər.

**Təzyiqin təsiri.** Superkritik xromatoqrafiyada təzyiq dəyişmələri, alıqonma faktoru və ya tutma faktoru adlandırılan k sabitinə çox təsir edir. Bu təsir, kalondakı təzyiq arttıkça hərəkətli fazanın sıxlığının artmasından irəli gəlir. Hərəkətli fazanın sıxlığının artması, həll olmada bir artma əmələ gətirə bilər. Bu da öz növbəsində ayrılaceq maddələrin alıqonma zamanlarını qısalda bilər.

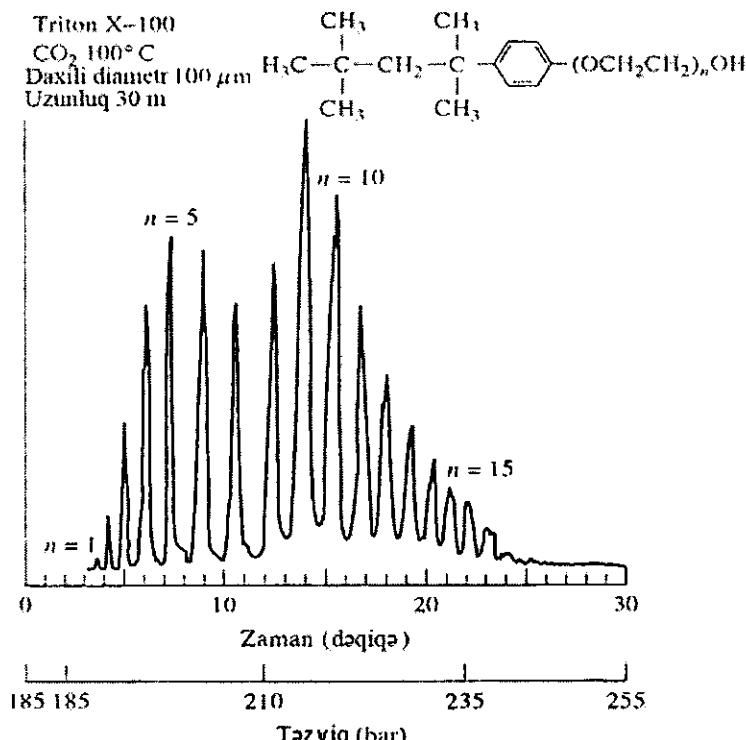
Məsələn, kalondakı karbon dioksid təzyiqi 70 atm-dən 90 atm-ə qədər çıxarıldığında, heksadekanın elusya vaxtını 25 dəqiqədən 5 dəqiqəyə qədər endirir.

**Hərəkətli fazalar.** Superkritik axıcı xromatoqrafiyada ən çox istifadə edilən sahə hərəkətli faza olan karbon dioksiddir. Bu maddə çox sayıda apolar üzvi birləşmələr üçün mükəmməl bir həlledicidir.

UB şüalarını absorblamayan, qoxusuz və zəhərsiz olması, asanlıqla təmin olması və digər xromatoqrafik hərəkətli fazalara görə çox ucuz başa gəlir. Kritik temperatun  $31^{\circ}\text{C}$  və kritik təzyiqin 72.9 atm. olması, müasir HPLC cihazlarının işləmə sərhədlərini aşmadan, geniş bir aralıqda temperatur və təzyiq seçmə imkanı verir.

Superkritik axıcı xromatoqrafiyasının HPLC xromatoqrafiyasından

üstünlüklerindən biri, qaz xromatoqrafiyası üçün inkişaf etdirilmiş alov ionlaşma detektorlarının (FID) SFC üçün də istifadə edilməsidir.



**Şəkil 13.2.** Triton X-100 səthi aktiv maddəsinin, cəm ion axınılı kütlə spektrometrə detektoru ilə qeyd edilən SAX xromatoqrafiyası (R.D.Smith and H.R. Udseth, *Anal. Chem.*, 1987).

Superkritik axıcı xromatoqrafiyası təbii mənbələrdən alınan birləşmələr, dərmanlar, qidalar, pestisidlər, herbisidlər, səthi aktiv maddələr, polimerlər, yanacaqlar, partlayıcılar və raket yanacaqları da daxil, bir çox maddələrin analizinin aparılmasında tətbiq edilməkdədir. Şəkil 13.2-də ion olmayan yuyucu tozun aktiv maddəsi olan Triton X-100 adlı maddəni ayrılması görünüməkdədir.

Son analitik siqnal, kimyəvi ionlaşan kütlə spektrometrindəki yekun ion axımı ölçülümişdir. Hərəkətli faza, həcmcə 1 % metanol buxarı qatılmış  $\text{CO}_2$ -dir. İstifadə edilən kalon 30 m uzunluğunda kapilyardan hazırlanmışdır.

Kalonun daxili 1  $\mu\text{m}$  qalınlığında 5%-lik fenol polisilosan ilə örtülmüşdür. Kalonun daxili təzyiqi 2,5 bar/dəqiqə sürətlə düz xətt boyunca artırılmışdır.

### **13.2. Superkritik axıcı ekstraksiyası**

Mürəkkəb quruluşlu maddələri analiz edərkən, analizlərin, çox zaman ekstaksiya metodu ilə ayrılması lazım gəlir. Analitik ayrıılma metodunun sürətli, sadə və ucuz olması, təyin ediləcək maddələrin parçalanma problemləri olmadan miqdarı təyini çox önemlidir. Ayrıılma işləmi nəticəsində tullantı maddələri nə qədər az olursa analizin nəticələri bir o qədər də yaxşı olacaqdır.

Ekoloji nümunələr, dərmanlar, qidalar və neft məhsulları kimi mürəkkəb quruluşlu qarışqlarda ayırma prosesi üçün illər istifadə edildiyinə baxmayaraq, üzvi həllədicilərlə Sokslet sistemində olan ekstraksiya tətbiq edilən metoddur. Ancaq həllədicilərin bahalı olması, qatlaşma sırasında təyin edilən maddənin parçalanması, havanın çirkəlməsi kimi problemlər də ortaya çıxır.

1980-ci ildən kimyaçılar sənayedə və rəsmi laboratoriyalarda, mürəkkəb quruluşlu nümunələrdən təyin edilə bilən maddələri ayırmaq üçün superkritik axıcıları istifadə etməyə başladılar.

Superkritik axıcıların ekstraksiyasının (SAE) bəzi üstünlükləri aşağıda verilmişdir:

1. SAE sürətli bir metoddur. Nümunə ilə ekstraksiya axıcı arasındaki kütlə göndərmə sürəti, ekstraksiya ediləcək maddənin axıcısındaki diffuziya əmsalına və axıcıının viskozundan asılıdır. Superkritik axıcılarla ekstaksiya 10-60 dəqiqə arasında olduğu halda, üzvi həllədicilərlə aparılan ekstraksiya saatlar, hətta günlər ala bilər.

2. Superkritik axıcıların həllədicilik gücü təzyiq və temperaturu dəyişdirməklə aparmaq olur. Üzvi həllədicilərdə bunun əksinə, həllolma gücü təzyiq və temperaturdan asılı deyil.

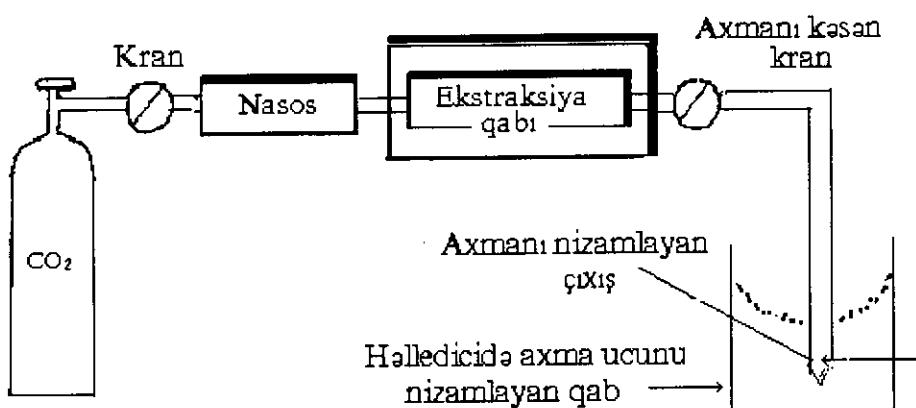
3. Bir çox superkritik axıcılar otaq temperaturunda qazdır. Məhluldan təyin edilən maddələrin təyini, üzvi həllədicilərə görə sadədir. Çünkü üzvi həllədiciləri qızdıraraq buxarlaşdırıldıqda, uçucu maddədərin itkisinə yol verilə bilər. Halbuki superkritik axıcıların təzyiqini qaldırıldıqda, təyin edilən maddələrdən ayırmaq mümkündür.

4. Bəzi superkritik axıcılar ucuz, inert və sağlamlıq, ətraf mühitə zərərsizdirlər. Bu axıcılar ekstraksiyadan sonra yenidən asanlıqla yenidən bərpa oluna bilərlər.

Bunun üçün axıcıni havaya buraxmaq kifayətdir. Superkritik axıcı ekstraksiya cihazının sxemi şəkil 13.3-də göstərilmişdir.

Cihaz parçaları arasında axıcı mənbəyi (karbon dioksid balonu), təzyiqi ən az 400 atm qədər tənzimlənə bilən və təzyiqli axıcıni ən az 2 ml/dəqiqəyə qədər sürətlə axıda bilən injeksiya nasosu, kritik axıcıının axma sürətini kontrol edəcəkdir.

Cihazın ən sadə markalarında təzyiqi tənzimləmək üçün olan çıxış 10-50 cm-lik kapilyar borudur. SAE cihazları iki modeldə işləyə bilirlər:



**Şəkil 13.3. Superkritik axıcı ekstraksiya cihazının sxemi (Taylor L.T. Supercritical Extraction. New York, Tokyo, 1996 CA).**

1. Dinamik ekstraksiya modelində ekstraksiya qabı ilə axma tənzimlənmə, çıxış arasındaki kran açıq olduğu üçün nümunəyə davamlı olaraq superkritik axıcı gələrkən, təyin edilə bilən maddənin superkritik mühitdəki məhlulu yenə davamlı şəkildə, təzyiqin düşürüldüyü toplanma qabına axar;
2. Statistik ekstraksiya modelində isə ekstraksiya qabı ilə axıcı tənzimlənmə çıxışı arasındaki kran bağlıdır. Ekstraksiya qabı statistik şərtlərdə istənilən təzyiqə gətirilə bilər.

Uyğun bir vaxtdan sonra bu kran açılır və ekstraksiya qabındaki superkritik məhlul, axma tənzimləmə çıxışından nasosun saxladığı dinamik axıcının axması köməyi ilə toplama qabına keçə bilər. Dinamik mod, statistik moda görə də əlverişlidir.

Ekstraksiyada superkritik axıcının seçilmsi bir çox faktorlardan asılıdır. Bunlar təyin edilə bilən maddələrin polyarlığı, həll olmaları, təyin edilə bilən maddələrin qatılığı, nümunədki nəm nisbəti və kinetik parametrlərdir. Bir çox tədqiqat işlərində axıcı olaraq karbon dioksid təcrübədə istifadə edilir.

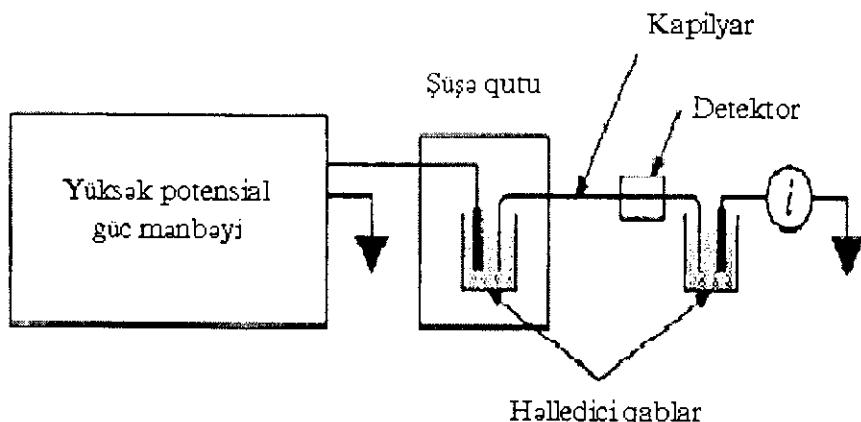
CO<sub>2</sub> apolyar maddələr üçün çox yaxşı bir həllədicidir. CO<sub>2</sub>, metanol kimi polyar bir maddə qatılıraq həllədici gücü modifikasiya edilmədikcə, çox polyar təyin edilə bilən maddələr üçün yaxşı bir həllədici deyildir.

Ən çox istifadə edilən metanol: CO<sub>2</sub>=1:100 nisbətində olan axıcı, torpaq nümunələrinə müxtəlif maddələr ekstraksiya edilir.

### **13.3. Xətdən xaric (Off-Line) və Xətt üstü (On-Line) ekstraksiyası**

Ekstraksiyadan sonra təyin edilə bilən maddələri toplamaq üçün off-line (xətdən xaric) və on-line (xətt üstü) metodları istifadə edilir. Off-line metodу daha sadədir.

Axma kontrol çıkışını bir neçə mıl həllədici mayeyə batırıb, qaz halindəki superkritik axıcı havaya çıxarkən təyin edilə bilən maddələri məhlulda saxlamaqdan ibarətdir (şəkil 13.4).



**Şekil 13.4.** Kapilyar elektroforez cihazının şemsi  
(*Baker D.R. Capillary Electrophoresis. New York, 1999 CA*).

**Cədvəl 13.3. Superkritik axıcıların ekstraksiyaya tətbiqi**

Nümunənin mənbəyi	Təyin edilən maddə *	SM	Ekstraksiya, axma vaxtı, dəqiqə	Off-line (1) On-line (2)
Torpaqlar	Pestisitlər	CO <sub>2</sub>	20	1
Çay çöküntüləri	PAH-lar	CO <sub>2</sub> /5 % MeOH	120	1
Duman, şəkər tozu	PAH-lar	CO <sub>2</sub>	15	2
Dəmir yolu tozları	PCB və PAH	CO <sub>2</sub> / MeOH	45	1
Qidalara	Yağ	CO <sub>2</sub> / MeOH	12	1
Baharat, saqqız	Qoxu maddələri	CO <sub>2</sub>	10	2
Kömür, uçucu kül	PCB, dioksin	CO <sub>2</sub>	15	2
Polimerlər	Əlavə etmələr	CO <sub>2</sub>	15	2
Heyvan toxuması	Dərman qalığı	CO <sub>2</sub>	9	1

\* PAH - polisiklik aromatik hidrokarbonlar; PCB – polixlorlanmış bifenil.

Nümunədən ayrılan təyin edilə bilən maddələri, optik, elektro-

kimyəvi və ya xromatoqrafik analizlə təyin edilir. On-line metodunda, axma kontrol çıxışından gələn qaz axımı təzyiqi düşdükdən sonra xromatoqrafik sistemə verilir.

Bu sistem əsasən qaz xromatoqrafiyası ya da SMX cihazıdır. On-line sisteminin əsas üstünlükləri, ekstraksiya və ölçmə sıralarında təyin edilə bilən maddəin durulaşdırılmasına ehtiyac olmadığı üçün həssaslıq Daha yüksək olur. Cədvəl 13.3-də off-line və on-line markalı SAE sistemlərinin tətbiq edilməsi üçün bəzi misallar verilmişdir.

### 13.4. Kapilyar elektroforez

Elektroforetik ayırma olduqca fərqli iki metodla təbəqə elektroforez və kapilyar elektroforez metodları ilə aparıla bilər. Birinci klassik metoddur. Mürəkkəb, yüksək molekula ağırlıqlı bioloji və biokimyəvi moleküllərin ayrılmásında illərcə istifadə edilmişdir.

Analiz ediləcək nümunədən bir damla təbəqə üzərinə qoyulur və doğru cərəyan potensialı müəyyən bir vaxt tətbiq edilir. Təbəqə elektroforezi hazırda bioloq və biokimyaçılar tərəfindən çox istifadə edilən bir metoddur.

Elektroforezin instrumental versiyası olan kapilyar elektroforez son on il içində inkişaf etdirilmişdir. Bu metod çox əhəmiyyətli ayrılma metodu olaraq kimyaçılar, bioloqlar, biokimyaçılar, farmakoloqlar, ekoloqlar, fiziki kimyaçılar tərəfindən istifadə edilməkdədir.

Bir ionun saniyədə  $\text{cm}$  olaraq elektrik sahəsindəki köç sürəti, sahə şiddəti  $E(\text{V cm}^{-1})$  ilə elektroforetik hərəkətlilik  $\mu_e (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$ -in hasilinə bərabərdir. Yəni

$$U = \mu_e E \quad (13.1)$$

Bundan asılı olaraq, elektroforetik hərəkətlilik təyin edilə bilən maddənin ion yükü ilə düz, sürtünən gecikdirmə əmsalı ilə tərs mütənasibdir. Elektrik sahə sadəcə ionlar üzərində təsirdə olur. Əgər iki fərqli maddə buferdən keçdiykdə fərqli sürtünmə qüvvəsinə malikdirsə, bu iki maddə bir-birindən ayrıla bilər. Neytral hissəciklər ayrılmazlar.

Kapilyar elektroforez olduqca sürətlidir. Çox kiçik həcmidəki 0,1 ilə 10  $\text{nL}$  nümunələrdə yüksək ayrılma gücünə malikdir. (13.1)-ci bərabərlikdən göründüyü kimi bir ionun köç sürəti ( $U$ ), elektrik sahəsinin şiddətindən asılıdır. Elektrik sahəsi isə tətbiq edilən potensialın böyüklüyününe ( $V$ , volt) və tətbiq edildiyi kapilyarın uzunluğundan ( $L$ ) asıldır.

$$U = \mu_e \cdot \frac{V}{L} \quad (13.2)$$

Bu əlaqə, arzu edilən sürəti ion köçü və sürətli ayrılmayı aparmaq üçün, yüksək bir potensialın tətbiq edilməsinin lazıım olduğunu göstərir. Elektroforezdə təbəqə sayını ( $N$ ) aşağıdakı bərabərliklə ifadə etmək olar:

$$N = \frac{\mu_e V}{2D} \quad (13.3)$$

Burada  $D \text{-cm}^2\text{s}^{-1}$  qiymətindən həll olan maddənin diffuziya əmsalıdır. Elektroforezdə təbəqə sayı, xromatoqrafik təyin edilə bilən maddənin əksinə kalonun uzunluğu ilə artmaqdadır. Kapilyar elektroforezdə 20.000 ilə 60.000 V potensial istifadə edilir. Şəkil 13.4-də kapilyar elektroforez cihazının sxemi verilmişdir.

Burada pik genişliyi, boyuna diffuziya təsiri maksimum qiymətə yaxınlaşır. Kapilyar elektroforez normalda 100.000 ilə 200.000 aralığında olan təbəqə sayına malikdir.

Bufer məhlul olan kapilyar balona yüksək bir potensial verdikdə elektroosmotik axma əmələ gəlir. Ona görə də həllədici katod və ya anoda doğru köç edir. Bu köç sürəti önəmli ölçülərdə ola bilər. Məsələn, pH 8-də 50 mM bufer məhlulunun 50 cm-lıq kapilyarda 25 kV-luq tətbiq edilən potensialda katoda doğru 5 cm/dəqiqəlik sürətlə hərəkət etdiyi müşahidə edilmişdir.

Elektroosmotik axma sürəti, əsasən ionların təkbaşına elektroforetik köç sürətindən böyükdür. Kapilyar sahə isə elektroforezdə hərəkətli fazanı idarə edən mənbədir. Elektroosmotik axma sürəti ( $U$ ), (13.1)-ci bərabərlikdəkinə bənzər şəkildə verilir:

$$U = \mu_{e0} E \quad (13.4)$$

Elektroosmos olması halında ionun sürəti onun köç sürəti və elektroosmos axış sürətinin cəmi olduğu üçün aşağıdakı ifadəni yaza bilərik.

$$U = (\mu_e + \mu_{e0}) E \quad (13.5)$$

Şəkil 13.4-dən göründüyü kimi kapilyar elektroforez cihazı çox sadədir. 10-100  $\mu\text{m}$  daxili diametri və 40-100 cm uzunluğunda buferlə salınmış ərimiş silika kapilyar, içində  $P_t$  elektrodlar olan iki bufer xəzinəsi arasında yerləşdirilmişdir.

Nümunə bir ucdan verilirkən ayrılan maddələr digər ucdə təyin edilə bilər. Cihazın sadə olmasına baxmayaraq, nümunənin verilməsində ciddi təcrübə çətinliklər vardır.

Normal bir kapilyarın həcmi 4 ilə 5  $\mu\text{L}$  olduğundan, injeksiya və deteksiya həcmləri bir neçə nanolitrə və daha az olur.

**Cədvəl 13.4. Kapilyar elektroforezlə təyin metodları\***

Təyin metodu	Gözlənən sərhəd, mol.
Spektrometriya:	
Absorbsiya	$10^{-15} \text{--} 10^{-13}$
Flüoressensiya:	
Kalondan öncə	$10^{-17} \text{--} 10^{-20}$
Kalondan sonra	$2 \cdot 10^{-17}$
Dolayı flüoressensiya	$5 \cdot 10^{-17}$
Termal merçəklər	$4 \cdot 10^{-17}$
Roman	$2 \cdot 10^{-15}$
Kütlə spektrometriyası	$1 \cdot 10^{-17}$
Elektrokimya:	
Ampermetriya	$1 \cdot 10^{-17}$

\* A.G.Evinq, R.A.Vallingford and T.M.Olefiroviev, Anal.Chem. 1999, 61, 298 A.

Cədvəl 13.4-də kapilyar elektroforez üçün son 10 ildə verilən hissəcikləri təyin etmə metodları verilmişdir. Cədvəlin ikinci sütununda detektorların müşahidə edilən sərhədləri də verilmişdir.

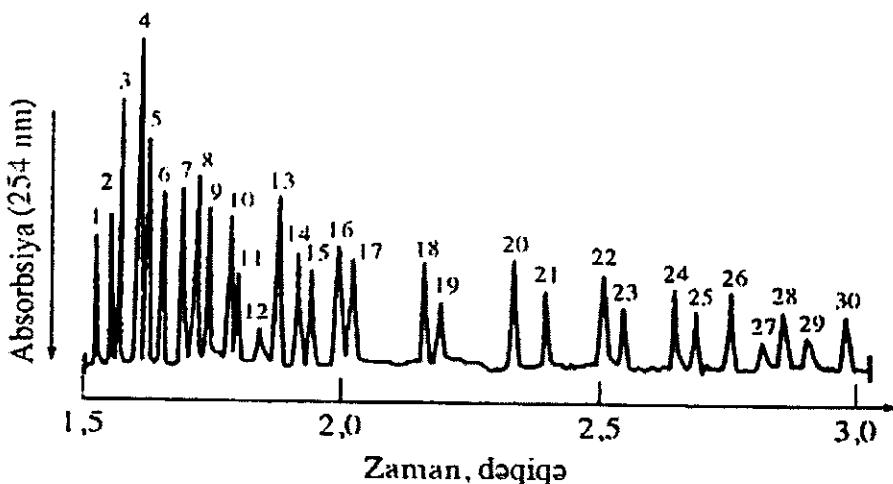
### 13.5. Kiçik ionların ayrılması

Kiçik ionların elektroforetik ayrılmasında, təyin edilə bilən maddənin ionlarını elektroosmotik axma istiqamətində hərəkət etdirmək üçün lazım olan zamanın az olması metodun pozitiv xassəsidir. Buna görə də, kation ayrılmalarında kapilyarın daxili hissəsinə hər hansı işləm aparılmaz. Belə ki, elektroosmotik axma və kationların hərəkət istiqaməti katoda doğru olur.

Anionların analizində isə kapilyarın daxili səthinin setil- trimetilammonium bromid ilə elektroosmotik axma istiqaməti tərs çevrilir. Pozitiv yüksü ammonium ionu neqativ yüklü silika səthinə toxunaraq, məhlulda neqativ yüklü ikiqat (cüt) təbəqəni əmələ gətirdiyi üçün anoda doğru hərəkət edər.

Elektroforez cihazının maliyyəti, atom spektroskopiya cihazlarına

görə xeyli ucuzdur. Satışda elektroforez cihazlarının qiymətləri 15.000 \$ ilə 40.000 \$ arasında dəyişir. Şəkil 13.4-də kiçik ionlar üçün elektroforezlə ayrılmmanın yüksək sürəti göstərilmişdir. Şəkildə 30 anion üç dəqiqə içində çox aydın şəkildə ayrılmışdır.



**Şəkil 13.4.** 30 anionun ayrılmısını göstərən elektroferogram. (W.A.Jones and P.JAndik, *J.Chromatogr.*, 1991).

Tipik iondəyişmə ayrılma metodunda bu qədər qısa zamanda ancaq üç və ya dörd anion ayrıla bilər. Şəkil 13.5-də isə qısa bir zamanda daha çox nümunənin ayrılması göstərilmişdir. İki dəqiqdən az bir zaman içində 19 kation ayrılmışdır.

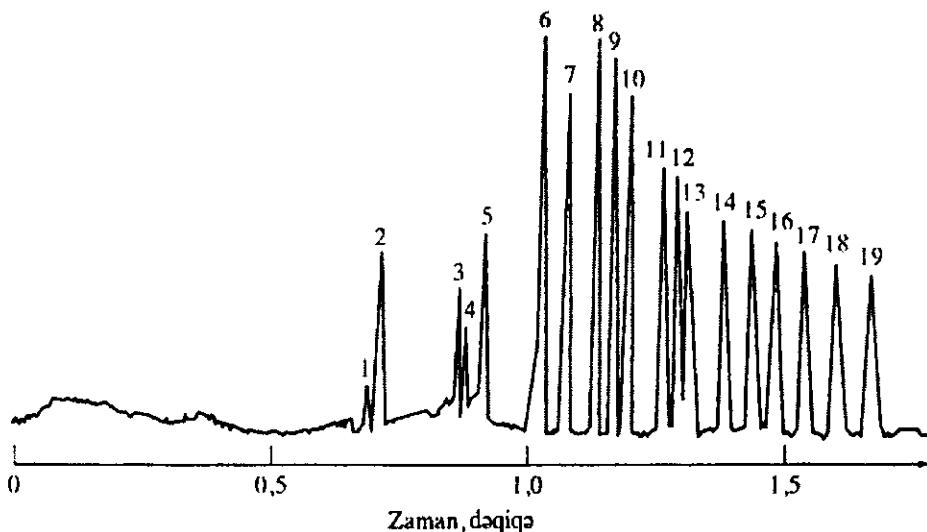
Müxtəlif kiçik molekullu ion olan sintetik herbisit, pestisit və dərmanlar və bunların ionlaşa bilən törəmələri kapilyar elektroforez ilə ayrırlaraq analiz edilə bilərlər.

Kapilyarın daxili diametri  $50 \mu\text{m}$  ərimiş slika. UB 254 nm. Piklər: 1-tiosulfat 4 ppm; 2-brom 4 ppm; 3-xlor 2 ppm; 4-sulfat 4 ppm; 5-nitrit 4 ppm ; 6-nitart 4 ppm; 7-molibdat 10 ppm;

8-azit 4 ppm; 9-volframat 10 ppm; 10-monoflorofosfat 4 ppm; 11-xlofat 4 ppm; 12- sitrat 2 ppm; 13-ftor 1 ppm; 14-formiat 2 ppm; 15-fosfat 4 ppm; 16- fosfit 4 ppm;

17-xlorit 4 ppm; 18-qalaktarat 5 ppm; 19-karbonat 4 ppm; 20-asetat 4 ppm; 21-etansulfonat 4 ppm; 22-propionat 5 ppm; 23-propansulfonat 4 ppm; 24-bütirat 5 ppm;

25-butansulfonat 4 ppm; 26-valerat 5 ppm; 27-benzoat 4 ppm; 28-1 qlukonat 5 ppm; 29-pentansulfonat 4 ppm; 30-d qlukonat 5 ppm.



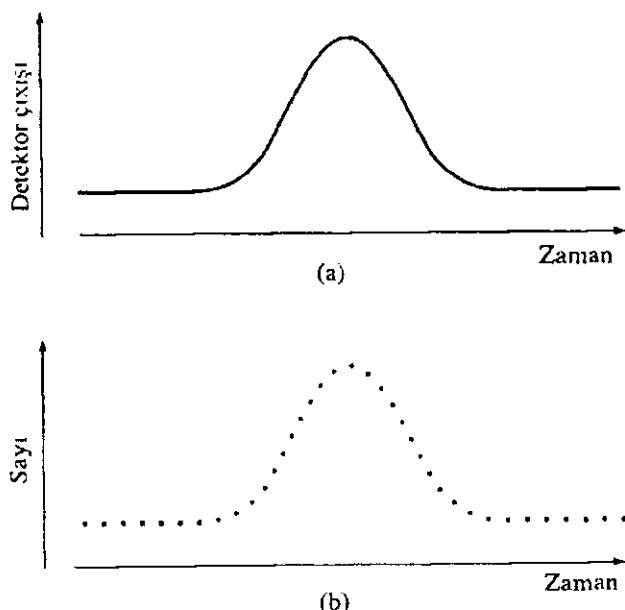
**Şəkil 13.5.** Qələvi, qələvi torpaq elementləri və lantanitlərin ayrılması  
(P.Jandik, W.R.Jons, O.Weston and P.R.Brown, LC-GC, 1991).

Kapilyar  $36,5 \text{ cm} \times 75 \text{ mm}$  ərimiş slika,  $+ 30 \text{ kV}$ . injeksiya hidrostatik,  $10 \text{ cm-də } 20 \text{ saniyə}$ . Dedeksion UV,  $214 \text{ nm}$ . Piklər: 1 - rubidium 2 ppm; 2 - kalium 5 ppm; 3 -kalsium 2 ppm; 4 -natrium 1 ppm; 5 -maqnezium 1 ppm; 6 -litium 1 ppm; 7 -lantan 5 ppm; 8 -serium 5 ppm; 9 -prozedium 5 ppm; 10 -neodium 5 ppm; 11 -samarium 5 ppm; 12 -evropium 5 ppm; 13 -qadolinium 5 ppm; 14 -terbiyam 5 ppm; 15 -disprozium 5 ppm; 16 -holmium 5 ppm; 17 -erbium 5 ppm; 18 -tulium 5 ppm; 19 -iterbium 5 ppm (P.Jandik, , O.Veston and P.R.Brown, LC-GC, 1991, 9, 634).

## BÖLMƏ XIV

### RƏQƏMSAL ELEKTRONİKALAR VƏ MİKROKOMPYUTERLƏR

Elektron cihaz və mikrokompyuterlər texnologiyası hazırda çox böyük sürətlə inikşaf etməkdədir. 1980-ci illərdə kompyuterlər kimya laboratoriyalarında nadir istifadə edilən bahalı cihazlar sayılırdı. Ancaq son on ildə aşağı maylıyyəti ilə seriya istehsalı olan mikrokompyuterlər artıq hər kəs tərəfindən istifadə edilir. Mikrokompyuterlər artıq analitik və elektron tərəzilər, pH metrlər daxil bir çox laboratoriya cihazının quruluşuna girmişdir.



**Şəkil 14.1.** Eyni siqnala aid iki ayrı detektor çıxış –zaman  
a) analoq; b) rəqəmsal (dijital).

Avtomatik olan və kompyuterlərlə istiqamətdəndirilən cihazların hər an çoxalması kimyaçıları çağdaş elektron cihazların və kompyuterlərin əhəmiyyətli, lazımlı və tətbiq sahələri haqqında daha çox məlumat almaq üçün məcbur etmişdir. Həqiqətən də kimyaçıların kompyuterlər və elektronika layihələrdə məlumat sahibi olmaları gözlənilməz və bəlkə də

lazımsızdır.

Ancaq yüksək işləmə həcmində malik, mürəkkəb quruluşlu və geniş bilgi tutumu olan belə elektronika cihazlarının və kompyuterlərin bütün istiqamətlərdə diqqətə alınması lazımdır.

Bir cihazın özünü əmələ gətirən funksional parçaların topluluğu sxematik olaraq diaqramlarda bloklar halında şəkil 14.1 və şəkil 14.2-də göstərilmişdir.

Rəqəmsal (dijital) dövrələrin analoq dövrələrə görə bəzi üstünlükleri vardır. Rəqəmsal dövrələr ətraf mühit təsirlərinə qarşı daza az həssasdır. Buna görə də rəqəmsal siqnallar daha güclüdürələr. Başqa bir üstünlüyü isə rəqəmsal siqnalların rəqəmsal kompyuterlərə mütləq qoşulmalarıdır. Bu isə kimyəvi cihazların siqnal çıxıntılarının yazı yolu ilə kompyuterlərdə həll edilməsi deməkdir.

Bu bölümde məqsəd rəqəmsal kompyuterlərin bilgilərinin necə kodlanması mövzusunu anlamaq, rəqəmsal dövrələrin və mikrokompyuterlərin bəzi əsas blok birləşmələrini öyrənmək, çox istifadə edilən cihaz-kompyuter cütlərindən bəzilərini tanımaq, analitik laboratoriyalarda istifadə edilən kompyuterlərin və yazı sistemlərinin necə işlədildiyini izah etməkdən ibarətdir.

## 14.1. Analoq və Rəqəmsal (Dijital) siqnallar

Daha öncə göstərildiyi kimi kimyəvi maddələrə aid bilgilər rəqəmsal, analoq və ya zaman-asılı olaraq kodlanır. Rəqəmsal sahəyə asanlıqla çevrilə bilən və elektriki olmayan bir sahədə əmələ gələn xüsusi kəsikli bir hadisəyə misal olaraq radioaktiv hissəciklərin parçalanmasından əmələ gələn şüa enerjisi göstərilə bilər. Burada qeyd edilən bilgi, parçalanma atomlardan əmələ gələn bir seriya enerji pulslarından.

Bu pulslar uyğun olan giriş tranzisteri istifadə edərək elektrik siqnallarına çevrilə bilər. Elektrik siqnallar öncə analoq pulslar şəklində əmələ gəldikdən sonra qəbul edilən rəqəmsal pulsara çevirilir. Parçalanma elektriki bir hadisə olmadığı halda elektriki pulsara çevrilə bilər. Parçalanma sayına görə isə son çıxdı əldə edilir.

Kimyəvi bir hadisədən əldə edilən siqnalın fasiləsiz və ya kəsikli olması, o siqnalın şiddətindən və necə müşahidə edilməsindən asılıdır. Bu çox önemli bir nöqtədir. Məsələn, natrium ionlarının qızdırılmasından alınan sarı rəngli şüa enerjisini analoq axma çevirən fototranzistor ilə ölçülür. Bir seriya analoq pulsdan əmələ gəlmış siqnallar, rəqəmsal pulsara çevirilərək sayıla bilər.

Müasir cihazlarda çox zaman analoq siqnallar (şəkil 14.1 a) məlum

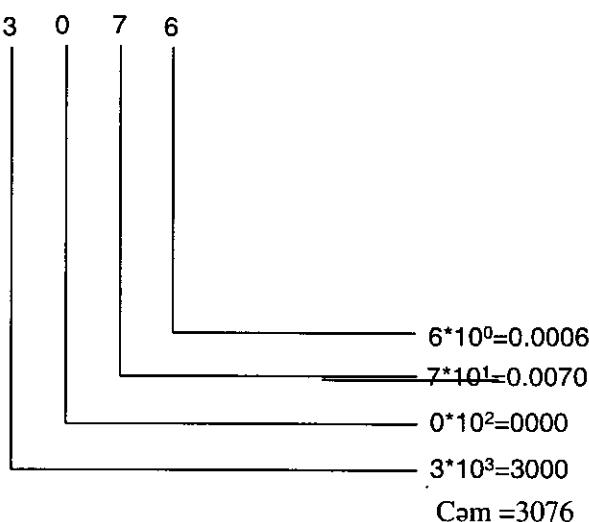
zaman aralıqları ilə qeyd edilərək rəqəmsal siqnallara çevirilir (şəkil 14.1,b).

## 14.2. İkili say sistemi ilə sayma və arifmetika

Tipik bir rəqəmsal ölçmə zamanı, məlum sərhəd şərtlərdə meydana gələn hadisələrin sayını saymaq üçün yüksək sürətli elektron saygaclar istifadə edilir. Bir nümunənin bir saniyədə yaydığı fotonların və ya alfa hissəciklərin sayı, bir titrantın damla sayı, belə siqnallara misal ola bilər. Sərhəd şərtlərinə Herz vahidində siqnalın əmələ gəldiyi bir saniyə olan qısa zaman aralığındaki pH, absorbsiya, cərəyan və volt kimi təcrübədə görünə bilən dəyişmələr də misal ola bilər.

Bu siqnalları elektronika olaraq saymaq üçün ilk olaraq saygacın rəqəmsal dövrəsinə uyğun, bərabər volt pulsları almaqla, siqnallar rəqəmsal siqnalala çevrilə bilər. Nəticədə bu pulsalar, kompyuterlərdə işlənməsi üçün saygac tərəfindən ikili sayılar şəklində çevrilərək ekranə verilir.

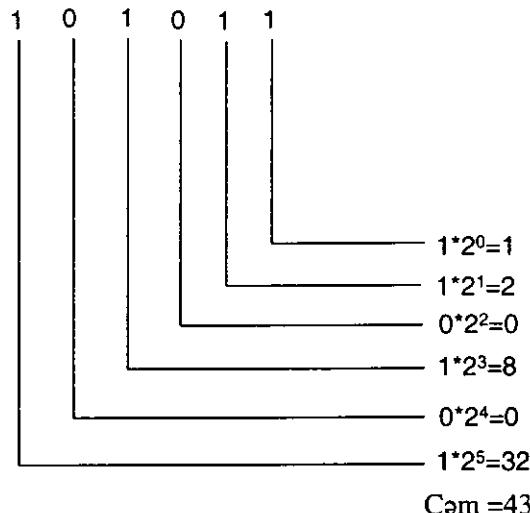
Elektron hesablamada ikili say kodlu onlu (BCD) sayılır. Hər iki kodlamada da yalnız iki rəqəm (0 və 1) bütün sayıları təmsil etmək üçün kifayətdir. Elektron hesablamalarda 0 rəqəmi həmin anda 0 V- luq bir siqnal ilə ifadə edilir. Təqribən 5 V- luq voltda 1 rəqəmini göstərir.



Bir çox hallarda mikro əməlyatlarda 1 rəqəmi üçün 3 V; 0 rəqəmi üçün 0 V istifadə edilir. Onluq sayı sistemindəki hər rəqəm 10 - un qüvvələrinindən birinin əmsalıdır. Buna görə 3076 sayı aşağıdakı kimi

yazılı bilər. Eyni şəkildə ikili sayı sistemindəki hər rəqəm 2 sayının bir qüvvətinin əmsalına qarşılığıdır.

**Misal 1.** İkili sistemdəki 101011 sayını onluq sistemdə bir sayıya çevirək. İkili sistemdə sayılar 2 əsasə görə yazılır. Yəni



**Misal 2.** 710 sayını ikili sayıya çevirək. Öncə 2 -nin, 710-dan daha kiçik olan ən böyük qüvvətini tapınaq.  $2^{10} = 1024$  olduğuna görə  $2^9 = 512$  və  $710 - 512 = 198$ .

Eyni düşüncə ilə 198 üçün yenidən eyni əməliyyatlar aparılaq,  $2^7 = 128$  və  $198 - 128 = 70$  alarıq.

Eyni şəkildə bu əməliyyatlar davam edilirsə,

$$\begin{aligned} 2^6 &= 64 \quad \text{və } 70 - 64 = 6 \\ 2^5 &= 32 \quad \text{və } 6 - 32 = 2 \\ 2^4 &= 16 \quad \text{və } 2 - 16 = 0 \end{aligned}$$

alarıq. Nəticədə 710 sayını ikili sistemdə aşağıdakı kimi yaza bilərik.

1	0	1	1	0	0	0	1	1	0
$2^9$	-	$2^7$	$2^6$	-	-	-	$2^2$	$2^1$	-

İkili sayı sisteminə görə yazılmış sayının ən sağındakı rəqəmə ən az mənalı bit ən kiçik informasiya vahidi – LSB, ən solundakı rəqəmə isə ən mənalı bit (MSB) deyilir.

İkili sistemdə arifmetik, onlu sistem arifmetriyinə bənzər olmasına

baxmayaraq daha sadədir. Burada sadəcə dörd kombinasiya mümkündür.

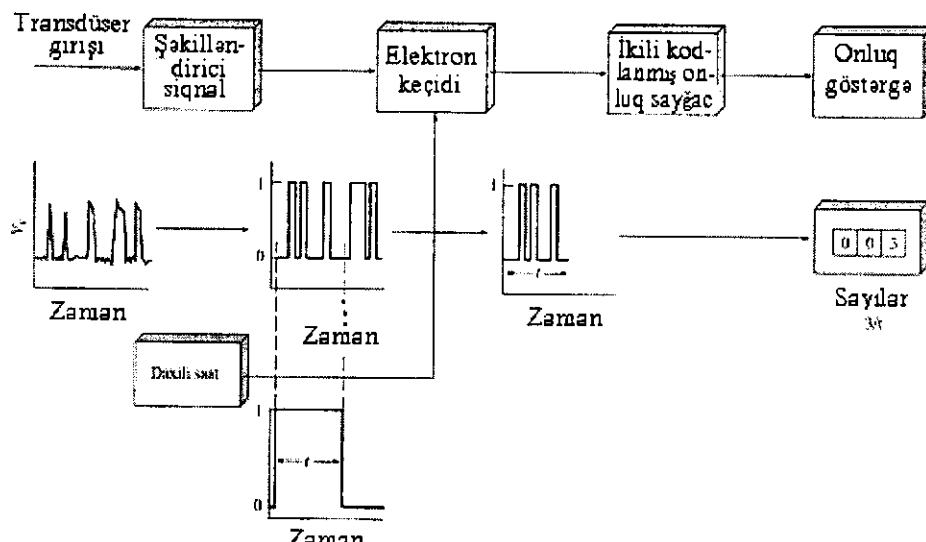
0	0	1	1
+0	+1	+0	+1
0	0 1	0	

Son toplama əməlyatlarında 1 sayı 1-in üstüne gəlirsə, 2-nin bir sonrakı qüvvətinə keçəcəkdir. Bənzər şəkildə vurma kombinasiyonları aşağıdakı şəkildə yazılı bilər:

0	0	1	1
x 0	x 1	x 0	x 1
0	0	1	0

### 14.3. Rəqəmsal dövrələrin əsas blok birləşmələri

Şəkil 14.2-də bir tranzistordan vahid zamanda alınan elektrik pülsərinin sayılması üçün istifadə edilən cihazın diaqramı verilmişdir. Tranzistordan gələn volt siqnalları ilk olaraq siqnal şəkilləndiricini keçərək zemin gurultulardan süzüldükdən sonra əmələ gələn geniş siqnal pulsları girdi pulsları ilə eyni tezliyə malik düzbucaqlı pulsılara çevriləcəkdir.



Şəkil 14.2. Bir saniyədə volt pulslarını təyin etmək üçün istifadə edilən sayacı (Press V.H., Flannery B.P. Of Scientific Computing 2000).

Bu siqnallar belə əməliyyatlardan sonra daxildəki bir saatın çıxdıları və girdi siqnallarının saygacda toplanma vaxtı ( $t$ ) tam olaraq göstərilir. Nəticədə ikili kodlanmış onlu çıxdı şifrəsi həll edilərək onlu sistemdə bir sayı olaraq verilir.

Şəkil 14.3 a -da tipik bir siqnal şəkilləndirici dövrəsini göstərməkdədir. Bu dövrə bir volt komparatorundan istifadə edərək girdi siqnalını şəkil 14.3 c-dəki kvadrat dalğa ölçüsünə şevirir. Komparator girdi volt ( $V_i$ ), etanol voltdan ( $V_{et}$ ) daha artıq olduğunda çıxdıları 1 mantik səviyyəsindədir.

Digər tərəfdən  $V_i$ -nin  $V_{et}$ -dan az olduğu hallarda çıxdılar 0 mantik səviyyəsindədir. Diqqət edilərsə komparator yalnız  $V_{et}$ -dan daha çox olan siqnalları alır və siqnalda dalğalanmaları ləğv edir. Bunun üçün zəmin gurultusunun  $V_{et}$ -dan kiçik olması kifayətdir.

#### 14.4. Mikro işləmlər və mikrokompyuterlər

Mikro əməliyyat aparan – uzunluğu bir neçə millimetrə olan silisium çip üzərinə montaj edilmiş milyonlarca tranzistor, müqavimət, diod və başqa elementlərindən əmələ gələn çox mürəkkəb bir integrallı dövrədir. Mikro əməliyyat aparanlar çox zaman kompyuterlərin mərkəzi əməliyyata birləşməsi Central Processing Unit (CPU) -dir. Kompyuterlərin arifmetik və mantik blok birləşməsidir. Analitik cihazlarda avtomobil atəşləmə sistemlərində, mikrodalğa sobalarında, hərbdə və elektronik oyunlarda geniş tətbiq sahəsi tapmışdır.

Mikrokompyuterlər bir və ya daha çox mikro əməliyyat aparanlardan və digər dövrə parçalarından əmələ gəlirlər. Bu parçaları hafizə, zamanlama, girdi və çıxdı əməliyyarlarını saxlayır. Mikrokompyuterlərin istifadəsi sürətlə artmaqdadır. Bunlardan bəziləri analitik cihazların kontrolu və bu cihazlardan alınan bilgilərin işlənməsi, hafizədə saxlanması və göstərgəyə qeyd edilməsidir.

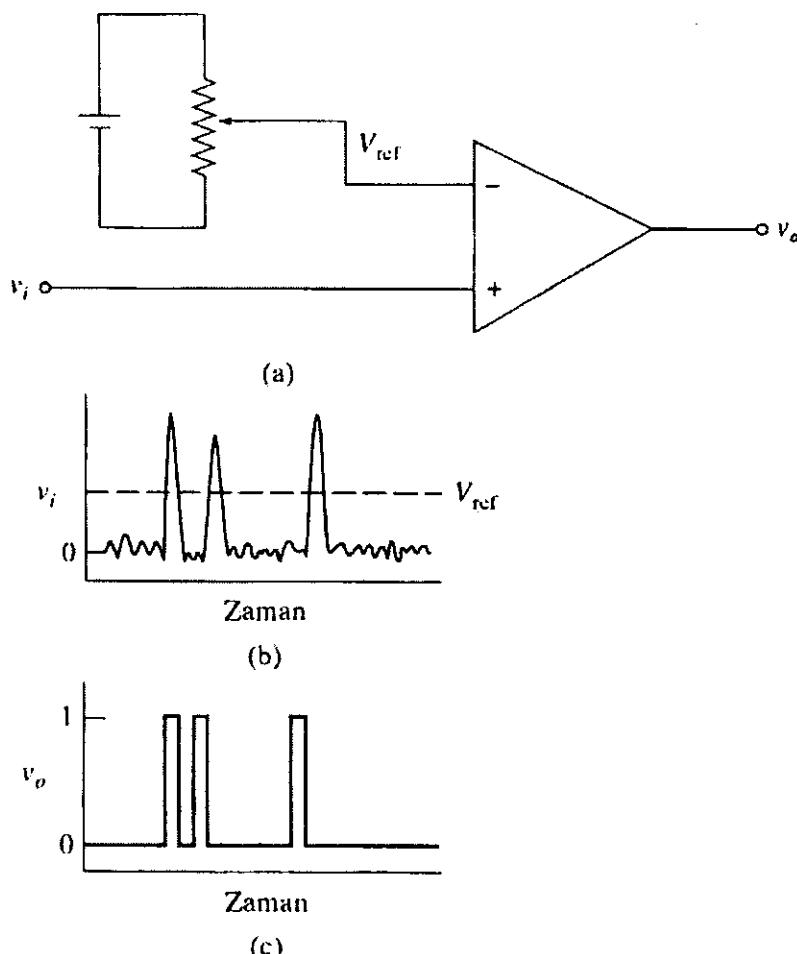
Bir analitik cihaza kompyuter bağlanmasıının iki önemli səbəbi vardır. Bu, ölçmələrin qismən və ya tam olaraq avtomatlaşmasıdır. Yəni daha sürətli məlumatların yerləşməsinin əldə edilməsində analiz üçün lazımlı olan zaman qıсадır.

Analitik cihazlara kompyuter bağlanmasıının ikinci faydası məlumatların işlənməsini və hesablanması sürətləndirməkdən ibarətdir.

Potensiometrik titrləməni avtomatik olaraq aparan mikroişləyiçi kontrlli bir cihazı, anında, əməliyyat aparan bir sistem olaraq düşünə bilirik. Çox zaman belə cihazlar oxuduğu potensialı reaktivin həcmində qarşı sayılı olaraq qeyd etmək üçün lazımlı olan hafizə ilə təchiz

edilmiştir. Ayrıca titrlemə sonucunu göstərmək üçün gərəkli bilgiler də program şəklində yüklənmiş haldadır. Belə cihazlar potensialın həcmi dəyişməsinin birinci törəməsini anında ala bilər. Bu bilgini matora bağlı olan xüsusi balondan reaktiv damlama sürətini tənzimləmək üçün istifadə edilir.

Titrlemənin başlangıcında potensialın dəyişmə sürəti kiçik ikən törəmə də kiçik olduğundan titrant sürətlə damladılır.



**Şəkil 14.3.** Bir siqnal şəkilləndirici:

- a) dövrə; b) girdi siqnalı; c) çıxdı siqnalı  
(Press V.H., Flannery B.P. Of Scientific Computing 2000).

Ekvivalent nöqtəsinə yaxınlaşdıqca, törəmə böyüb, kompyuter titrantın damlama sürətini yavaşlatmağa başlayır. Ekvivalent nöqtəsinə keçincə bu sürət tərsinə dönməyə başlayır.

#### **14.5. Hafızə çipləri (bilgi saxlayan)**

Mikrokompyuterdə doğrudan açıq olan bir bilgi saxlama unitesi hafızə adlanır. Hafızədə həm rəqəm, həm də program bilgiləri olduğu üçün hər programlama sistemində kompyuter program vahidinin (KPV) ən az bir dəfə hafızəyə gəlməsi lazımdır. Hafızə çipinin təməl quruluş vahidinə sistem deyilir. Hər sistemin iki məntiq səviyyəsi vardır. Daha doğrusu hər sistem bir bilgi biti saxlaya bilir.

Tək bir silisium hafızə çipində bu sistemlərdən bir neçə milyard ədəd olur. Hafızə çipləri dövrədə lövhələr şəklində kompyuterin kassasına bağlanır. Hafızədəki bilginin ünvanlanması və saxlanması istehsalatda hazırlanlığı üçün KPV tərəfindən kontrol edilir. Buna görə kimyaçıların kompyuterlərin hafızəsini ətraflı bilməsinə ehtiyac yoxdur. Ancaq istifadə edilən terminologiyanın bilinməsində fayda vardır. Çünkü belə terminologiya məlum olan hesablama üçün gərəkli hafızə həcmini seçməkdə köməkçi olur.

Mikrokompyuterlərin bir çoxunda iki tip hafızə vardır. Bunlar Random Access Memory – RAM (sərbəst yerləşən bəlləyi) və Read Only Memory ROM (sadəcə oxuma bəlləyi). Sərbəst yerləşmə hafızədəki bütün saxlanma işləmlərinə bərabər şəkildə və yeni sürətdə yerləşdirildiyini göstərmək üçündür. Buna görə də RAM üçün yaz - oxu hafızəsi terminini istifadə etmək daha doğrudur. ROM tipli hafızələr isə istehsal əsasında yerləşdirilən qalıcı informasiyaları daşıyırlar. Bu hafızələr cihazın istifadə edilməsi ömrü boyunca eyni qaldıqları üçün sabit hafızələr adlanır. ROM hafızəsinin tərkibi yenidən programlama ilə dəyişdirilə bilməz.

Ancaq mikrokompyuter kiçik hesab машınlarında müxtəlif riyazi əməliyyatları aparmaq üçün lazım olan programları saxlamaq üçün ROM işləmləri gərəklidir.

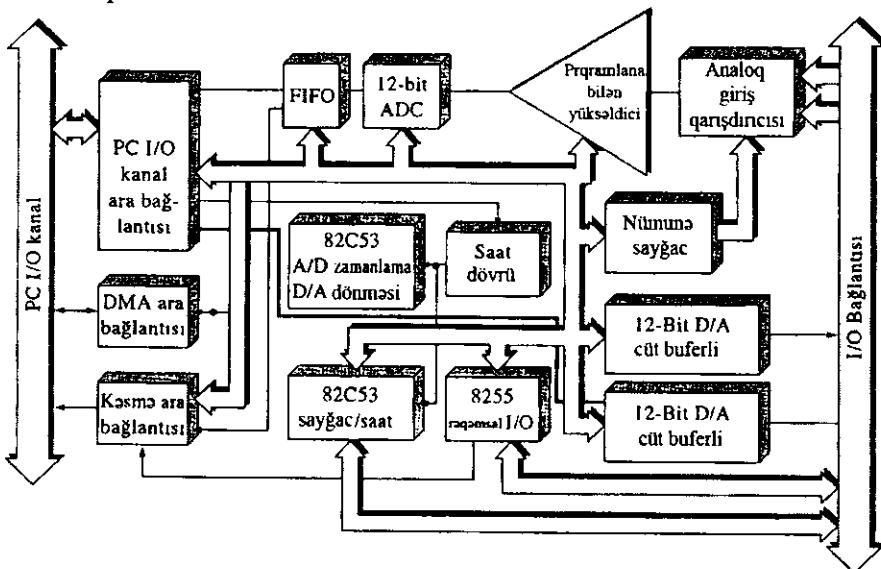
Kompyuterlərdə giriş - çıxış sistemləri istifadə edən şəxs (operator) ilə kompyuter arasındaki əlaqəni saxlaya bilər. Kompyuterin giriş parçaları klaviatura maqnitli piklər, diskler, CD ROM və analitik cihazlardan çıxan işlənmiş signallardır. Çıxış parçaları isə qeydlər, yazıçılar, cizgilər, katod şüası balonlar, maqnitli piklər və ya disklardır. Şəkil 14.4-də tipik bir bilgi alma modulunun diaqramı göstərilmişdir.

Bu diaqramda ADC, DAC programlana bilər. Bir yüksəldici, rəqəmsal giriş və çıxış xətləri, keçici hafızə işləmləri və bilgi yerləşməsi vaxtını təyin edən həssas zaman nizamlayan saat vardır.

Kompyuterlə əlaqə milyardlarca açarı 0 və 1 vəziyyətinə gətirmək anlaşıılır. Kompyuter programı, programın hər bir pilləsində düymələrin necə nizamlanacağını göstərir (R.E.Dessy, Anal.Chem., 1983, 55, 650 K,

756 A). Proqramdakı hər komanda ikili sistemdəki kompyuter koduna görə yazılımalıdır.

Kompyuter kodlaması çox yorucu zaman alıcı və xətaya açıq bir işdir. Buna görə də açılan pillələrin qruplar halında bir qrup dilləri inkişaf etdirilmişdir. Belə qruplar simvollarla göstərilir. Məsələn, «çixarma apar» komandası (əmri) SUB ilə göstərilə bilər. Bu kompyuter dilində 101- in qarşılığıdır. Proqramçı üçün SUB işarəsini xatırlamaq 101- i xatırlamadan daha asandır.



Şəkil 14.4. Kompyuter bilgi-moduluunun blok diaqrammı.

Kompyuter dili proqramlamadan daha asan olsa belə qrup proqramlaması yenə də zaman alıcıdır. Nəticə olaraq FORTRAN, BASIC, APL, PASKAL, FORTH və C kimi bir çox yüksək səviyyədə proqramlama dilləri yazılmışdır. Bu dillərin yazılmasının məqsədi istehsalda olan proqramlarının sürətlə və doğru gerçəkləşdirilməsidir. Bu yuxarı səviyyəli dillərlə yazılan əmrlər kompyuter deyilən bir proqram tərəfindən ortaql dilə, yəni kompyuter dilinə çevrilir.

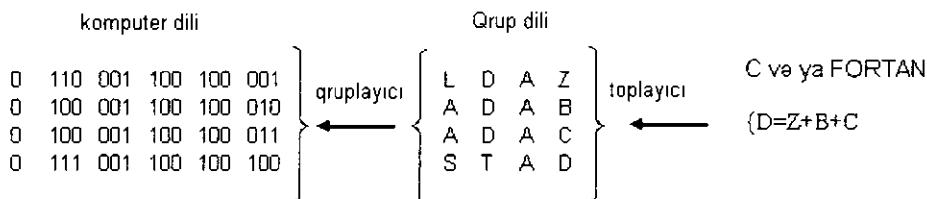
1985-ci ildən önce kompyuter dilləri sistemin mövcud hafızəsi ilə kompyuterin proqramlanması üçün lazım olan zaman arasında uyğun olan ayırmə aparma halında idi. Ancaq son 20 ildə kompyuter hafızəsinin tutumu hər iki ildə bir iki dəfə artmış, bit başına saxlanma maliyyəti aşağı düşmüşdür. Kompyuterin geniş bir şəkildə kontrolu üçün qrup dilini bilmək lazımdır.

Nizamsız verilənlərin giriş-çıxışları və yüksək səviyyədə mürəkkəb əməliyyatların istifadəsi üçün C proqramlama dili məsləhət görülür. Elmi araşdırmlarda istifadə ediləcək kompyuterlər üçün FORTAN ən uyğun

dildir. Bu dil təqribən 50 il önce yazılmış və hazırda da çox istifadə edilən bir elmi dildir.

FORTAN formatında alt programlarla verilən kitabxanalar mövcuddur (V.H.Press, S.A.Tenkolskiy, Villiam T.Vetterlinq and B.P.Flannery, Numerical Recipes in FORTAN: The Arf of Scientific Computing, New York, Cambridge, 1992).

FORTAN, C və qrup dillərinin toplamanın necə aparması aşağıda göstərilmişdir.



Burada kompyuter dili, qrup dili və yüksək səviyyəli FORTAN və C dilləri arasındaki əlaqələr verilmişdir. ( $LDAZ = Z$  -nin qiymətini A qeyd mərkəzinə yüklə).

$A \cdot D \cdot B = B$ -nin qiymətini A qeydinə yüklə;

$A \cdot D \cdot C = C$  -nin qiymətini C qeydinə yüklə;

$S \cdot T \cdot A \cdot D = A$  qeydini D halında saxla;

Kompyuterlərdə PC çağrısının bir sonucu də tələbə, müəllim, tədqiqatçı kimi hər kəs üçün hazır və faydalı olan programlar satılmaqdadır. BASIC, FORTAN və C kimi kompyuter dilləri, kəlmə işləmləri, dil bilgisi qaydaları, bilgi işləmə idarə sistemləri, internet bağlantıları və s. kimi çox istifadə olunan paket programlar vardır. Hazırda mətn yazma və düzənləmə, işləmə göstərməsi və qrafik çizmaq üçün çox istifadə edilən programlarda mövcuddur.

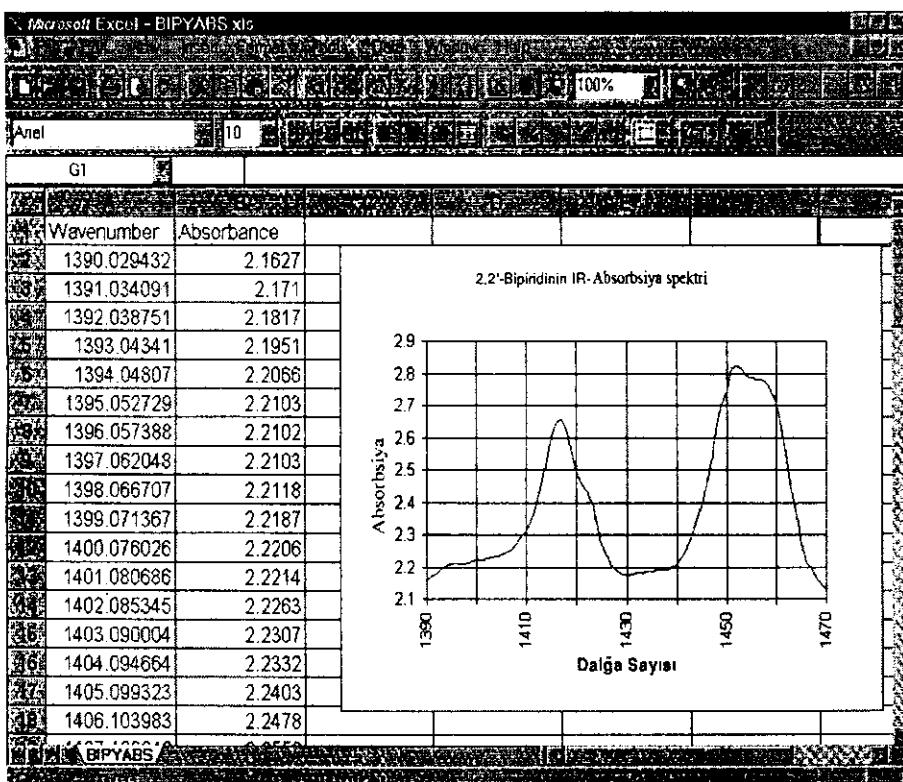
Kimyaçılar üçün əsasən praktik və əhəmiyyətli olan Excel®, Lotus 1-2-3® və Quattro Pro® programlarını xüsusilə qeyd etmək lazımdır.

Əsas statistik funksiyaları olan orta standart kənara çıxma, orta qiyməti, statistik işləmləri olan müxtəlif paylanma funksiyaları, dəqiqliy olmayan ən kiçik kvadratlar,  $x^2$  analizləri qrafikdə yazılıa bilər.

Şəkil 14.5-də spektral analizlərin nizamlanmasının Microsoft Excell® tərəfindən necə işlənməsini göstərir. Verilənlər 2.2-bipiridinin FT-IR spektrindən alınmış, floppy diskdə saxlanmış və mətn programı halında ikinci bir kompyuterdə istənilən Excell® programına verilmişdir. Tənliklə həll etmə kimyaçıların çox sevdiyi və çox mürəkkəb riyazi tənlikləri anında həll edən programlardır.

TK Solver Plus® Matematical® Maple® və Mathcad® kimi müxtəlif programlar satılmaqdadır. Yüksək sürətə malik olan bu programlar çox istifadə edilən programlardır. Ucuz, güclü, istifadəsi sadə və asanlıqla istifadə edilməsində baxmayaraq Mathcad® marka tənlikli həll edənlər fizika, mühəndislik və kvant kimyasında çox istifadə edilir.

*Elmi yazı paketləri.* Bəzi yazı paketləri xüsusi olaraq kimya və onunla əlaqəli elmlər üçün hazırlanmışdır. Bu programların bəziləri üzvi molekul xətlərini saxlayan Chem Windows® və Chem Draw®, termodinamik hesablamaları aparan HSC Chemistry for Windows®, elmi tədqiqat işlərini nizamlayan Jandel Scientifics Sigma Plot® və Mathcofts Axum®, əyri birləşdirmək üçün Jandel Scientific Table Curve® və Peak Fit® və spektroskopik informasiyaların analizini aparan GRAMS / 32® kimi programlardır.



**Şəkil 14.5.** 2,2'-Bipiridinin absorbsiya spektri olan Excel® elektron qrafikinin kompyuter ekranındaki görüntüsü.

Kompyuter və analitik cihazların təsirləri iki cürdür. Bunlar passiv və aktiv təsirlərdir. Passiv tətbiq edilmədə kompyuterlər təcrübənin kon-

trolunda iştirak etmir. Ancaq informasiyaların işlənməsini, saxlanması, olan məlumatın axtarmasını aparar. Aktiv bir təsirdə kompyuter çıxışı, cahazın işləməsi üçün lazım olan pilləli sıraları kontrol edər.

Passiv tətbiq işlərində kompyuterlərin informasiyanı işləməsi nisbətən sadə olan riyazi hesablarla gerçəkləşə bilər. Məsələn, qatılığın hesablanması, verilənlərin orta qiymətlərinin hesablanması, ən kiçik kvadratlar analizi, statistik analiz və pik sahələrini tapmaq üçün integral kimi.

Bilgiləri saxlama kompyuterin digər bir passiv funksiyasıdır. Məsələn, qaz xromatoqrafiyası (QX), kütlə spektrometriyasına (KS) bağlanaraq (kombinə edilərək) birlikdə istifadə edilincə, çox güclü bir analiz sistemi alınır. Alınan bu sistemdə çox mürəkkəb nümunələr analiz edilə bilər. QX -na bağlanmış KS cihazları bir neçə dəqiqədə 100-ə qədər spektr verə bilər.

Hər bir spektrdə onlarca, hətta yüzlərcə pik ola bilər. Bunları həmin anlarda şərh edərək qrafikə keçirmək çox zaman imkansız olur. Buna görə də verilən informasiyalar çox zaman rəqəmsal formatda saxlanaraq, daha sonralar işlənərək qrafik halına gətirilir.

Aktiv tətbiq edilmədə kompyuterlər, zamanın sadəcə bir qismini bilgi saxlamasına ayıräkən, geri qalan zamanı bilgi işləminə və cihazın kontroluna ayırır. Kompyuterlər cihaz kontolu, verilən informasiya misalındakı kimi sadə olması, daha mürəkkəb kontrollarla aparıla bilər. Məsələn, avtomatik emissiya analizi ilə element qatılıqlarının təyini. Hər element üçün xarakteristik olan dalğa uzunlığında, emissiya piki yüksəkliklərinin ölçülülməsini göstərir. Nəticə olaraq hər bir elementin qatılıqları hesablanır və yazılı çıxış halında əldə edilir.

## **ƏLAVƏ A**

### **Analitik kimyada istifadə edilən çox mühüm qısaltmalar**

Qısaltmalar və qısa göstərmələr kimyada çox geniş miqyasda istifadə edilməkdədir. Aşağıda verilən cədvəldə analitik kimyada daha çox istifadə edilən və bu kitabda da olan qısaltmalar yer almışdır. Məsələn, FT-Fourier çevirimli, MS – kütlə spektrometriyası, İQ – infraqırmızı və NMR – nüvə maqnit rezonans ilə birlikdə istifadə edildikdə sırə ilə FTMS, FTIR və FTNMR olaraq verilməkdədir.

<b>Qısa adı</b>	<b>İngiliscə adı</b>	<b>Azərbaycanca adı</b>
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Atom Absorbsiya Spektroskopiyası
AEO	Atomic Emission Dedektor	Atom Emissiya Detektoru
AES	Atomic Emission Spectroscopy	Atom Emissiya Spektroskopiyası
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy	Atom Flüoresensiya Spektroskopiyası
AMU	Atomic Mass Unit	Atom Kütlə Vahidi
ADAC	Association of Official Analytical Chemists	Analitik Kimyaçılar Birliyi
ASTM	American Society for Testing Materials	Amerikan Standartlar İnstitutu
CE	Capillary Electrophoresis	Kapilyar Elektroforez
CGE	Capillary Gel Electrophoresis	Kapilyar Gel Elektroforez
CL	Chemi Luminescence	Xemilüminessensiya
CL	Confidence Level	Etibarlı (güvən) səviyyəsi
CL	Confidence Limit	Etibarlı (güvən) sərhədi
CV	Continuous Ware (Lazer)	Sürətli Dalğa (Lazer)

<b>Qısa adı</b>	<b>İngiliscə adı</b>	<b>Azərbaycanca adı</b>
DAC	Digital-to-Analog Converter	Rəqəmsal Analoq Çevirici
DMCS	Dimethyl Chloro Silane	Dimetil xlorosilan
DME	Dropping Mercury Elestrode	Damlayan Civa Elektrot
DTA	Differential Thermal Analysis	Diferensial Termiki Analiz
DYM	Digital Volt Meter	Rəqəmsal Volt Metrə
EAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spektrometry	Elektrotermiki Atom Absorbsiya Spektrometriya
EC	Electro Chromatography	Elektro xromatoqrafiya
EMİ	Electro Magnetic Induction	Elektro Maqnit İnduksiya
EMR	Electro Magnetic Radiation	Elektro Maqnit şüa
EOF	Electro Osmotic Flow	Elektro osmotik axma
ESR	Electron Spin Resonance Spectroscopy	Elektron Spin Rezonans Spektroskopiya
ETAAS	Elektro Thermal Atomic Absorption Spectroscopy	Elektro Termiki Atom Absorbsiya Spektroskopiya
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy	Alov Atom Absorbsiya Spektroskopiya
FES	Flame Emission Spectroscopy	Alov Emissiya Spektroskopiya
FIA	Flov İnjektion Analysis	Axan İnjeksiya Analizi
FID	Flame Ionization Dedector	Alov İonlaşma Detektoru
FL	Fluorescence	Flüoressensiya
FPD	Flame Photometric Dedector	Alov Fotometrik Detektor
FT	Fourier Transform	Fourier Çevirimli
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroscopy	Fourier Çevirimli İnfragırmızı Spektroskopiya
FTMS	Fourier Transform Mass Spektrometry	Fourier Çevirimli Kütlə Spektrometriya

<b>Qısa adı</b>	<b>İngiliscə adı</b>	<b>Azərbaycanca adı</b>
FTNMR	Fourirer Transform Nuclear Magnetic Rezonance	Fourier Çevirimli Nüvə Maqnetik Rezonans
GC	Gas chromatography	Qaz Xromatoqrafiya
GC/FTIR	Gas chromatography/ Fourier Transform Infrared Spektrometry	Qaz chromatografiya / Fourier Çevirimli İnfracırmızı Spektroskopiyası
GC/MS	Gas chromatography/ Mass Spektroscopy	Qaz Xromatoqrafiya / Kütlə Spektroskopiyası
GLC	Gas-Liquid Chromatography	Qaz-maye xromatoqrafiya
GSC	Gas-Soild Chromatography	Qaz-bərk xromatoqrafiya
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	Yüksək güclü (performanslı) maye xromatoqrafiya
İC	Ion Chromatography	İon xromatoqrafiya
İEC	Ion Exchange Chromatography	İon dəyişdirmə xromatoqrafiya
İR	İnfra Red	İnfra qırmızı
İSE	Ion selective Electrode	İon seçici elektrod
İUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Beynəlxalq tətbiqi kimya və kimya birlüyü
LC	Liquid Chromatography	Maye xromatoqrafiya
LC/MS	Liquid Chromatography/ Mass Spectroscopy	Maye xromatoqrafiya /kütlə spektroskopiyası
LOD	Limit of Dedection	Gözlənə bilən sərhəd
LOL	Limit of Linearity	Doğruluq sərhədi
LOQ	Limit of Quantitation	Miqdar sərhədi
LSB	Least significant Bit	Ən az anlamlı bit
MS	Mass Spectrometry	Kütlə spektroskopiyası
MSB	Most Significant Bit	Ən anlamlı bit

Qısa adı	İngiliscə adı	Azərbaycanca adı
NAA	Neutron Activation Analyses	Neytron Aktiv Analiz
NİR	Near İnfra Red Spectroskopy	Yaxın İnfragirmizi Spektroskopiya
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Nüvə Maqnit Rezonansı
PAH	Polynuclear Aromatic Hydrocarbons	Çoxnüvəli Aromatik Hidrokarbonlar
PAS	Photo Acoustic Spectrometry	Foto Akustik Spektroskopiya
PC	Paper Chromatography	Kağız Xromatoqrafiya
PİD	Photo Ionization Dedektor	Foto İonlaşma Detektoru
PMT	Photo Multiplier tube	Foto çoxaldıcı element
PPM	Parts Per Million	Milyonda hissə
QCM	Quartz Crystal Misrobalance	Kvars kristal mikrotərəzi
RRS	Resonance Raman Spectroskopy	Rezonans Raman Spektroskopiya
RSD	Relative Standart Deviation	Nisbi standart kənara çıxma
SCE	Saturated Calomel Electrode	Doymuş kalomel elektrod
SCF	Super Critical Fluid	Super kritik maye
SEAC	Society for Electro Analytical Chemistry	Elektro analitik kimyaçılar dərnəyi
SFC	Supercritical Fluid Chromatography	Superkritik maye xromato-qrafiya
SFE	Supercritical Fluid Extraction	Superkritik maye Ekstraksiya
SHE	Standart Hydrogen Electrode	Standart hidrogen elektrod
SPE	Solid Phase Extraction	Bərk faza ekstraksiya
TA	Thermal Analysis	Termiki analiz
TGA	Thermo Gravimetric Analysis	Termogravimetrik analiz
TLC	Thin-Layer Paper Chromatography	Nazik təbəqə xromatoqrafiya
TMS	Tetra Methyl Silane	Tetra metil silan

<b>Qısa adı</b>	<b>İngiliscə adı</b>	<b>Azərbaycanca adı</b>
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spektroscopy	Ultrabənövşəyi fotoelektron spektroskopiya
ALU	Arithmetric Logic Unit	Aritmetik işləmə vahidi
BJT	Bipolyar Junction Transistor	Bipolyar tranzistor
CHC	Chlorinated Hydro Carbons	Xlorlanmış hidro karbon
CL	Chemical Ionization Source	Kimyəvi ionlaşdırıcı mənbə
CİD	Charge-Injektion Dericə	Yük-injeksiyalı cihazlar
CMC	Critical Micelle Concentration	Kritik Mişel Qatılıq
CT	Computerized Tomography	Kompyuter tomoqrafiya
CTD	Charge Transfer Detector	Yük göndərici detektor
CVD	Chemical Vapor Deposition	Buxardan kimyəvi ökdürülmə
DCP	Direct Current Plasma	Sabit cərəyan plazması
OCPMS	Direct Current Plasma Mass Spektrometry	Sabit cərəyan plazmali kütlə spektrometriya
DPV	Differential Pulse Voltammetry	Diferensiallı impuls voltametriya
ECD	Electron Capture Dedektor	Elektron tutma detektoru
ELCD	Evaporative Light Scattering Dedector	Buxarlaşdırıcı işıq səpici detektor
EMR	Electro Maqnitc Radiation	Elektromaqnit şüalanma
EPA	Environmental Protection agency	Ətraf mühiti qoruya bilən birlilik
ERT	Electrical Resistance Tomography	Elektrik müqaviməti Tomo-qrafiya
ESCA	Electron Spectroskopy for Chemical	Kimya üçün elektron Spektroskopiya
ETV	Electro Thermal Vaporization	Elektrotermiki buxarlanması
FAB	Fast Atom Bombardment (MS)	Sürətləndirilmiş atom bombardmanı
FDA	Food and Drug Administration	Qida və dərman idarəsi
FET	Field Effect Transistor	Sahə effektli tranzistor
FI	Field İonization	Sahə ionlaşması
FİD	Free İnduction Decay	Sərbəst induksiya Pozulması
FTİR	Fourier Transform İnfraçəmə	Fourier infraqırımızı çevirici
HCL	Hollow Cathode Lamp	Qabarıq katod lampası
HDME	Hanging Drop Mercury Electrode	Asılmış damcı civə elektrodu

<b>Qısa adı</b>	<b>İngiliscə adı</b>	<b>Azərbaycanca adı</b>
ICP	Inductively Coupled Plasma	İnduktiv cütləşmiş plazma
IEF	İso Electric Focusing	İzo elektrik fokuslama
İSFET	Ion-Selective Field Effect Transistor	İonseçici sahə təsirli Tran -zistor
LCD	Liquid Crystal Display	Maye kristallı ekran
LCEC	Liquid Chromatography with Electrochemical Dedection	Elektrokimyəvi təyinatlı maye xromatoqrafiya
LED	Light Emitting Diode	İşıq yayan diod
LİF	Laser-İnduced Fluorescence	Lazer induksiya flüoressensiya
LİMS	Laboratory İnformation Management Systems	Laboratoriya informasiyasını tənzimləyən sistemlər
DM	Data Management	Məlumat idarəsi
SM	Sample Management	Nümunə hazırlanması
LMMS	Laser Microprobe Mass Spectrometry	Lazer mikroskoplu kütlə spektrometriya
MİP	Microwave-İndused Plasma Source	Mikrodalğa-induksiyalı plazma mənbəyi
MSD	Mass Selective Dedector	Kütlə seçici detektoru
NSF	National Sciense Foundation	Milli elmi fond
OT	Open Tubular	Açıq borulu
PC	Paired-ion Chromatography	İon cütlü xromatoqraf
PD	Plasma Desorption	Plazma desorbsiyası
PDA	Photo Diode Array	Fotodiód seriyaları (matrisa)
SAW	Surface Acoustic Wave	Səthi səs dalğası
SGE	Slab Gel Electrophoresis	Gel təbəqəli elektroforez
TİD	Thermo-ionic Dedector	Termoion detektoru
TİMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry	Termiki ionlaşdırıcı kütlə spektrometriya
TMA	Thermo Mechanical Analysis	Termo mexaniki analiz
VOC	Volatile Organic Compound	Uçucu üzvi birləşmə
XES	X-Ray Emission Spectroscopy	X- rentgen şüali emissiya spektroskopiya
XFS	X-Ray Fluorescence Spectroscopy	X- rentgen şüali flüoressen -siya Spektroskopiya
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	X- rentgen şüali fotoelektron spektroskopiya
XRF	X-Ray Fluorescence	X-rentgen şüali flüoressensiya
AFM	Atomic Force Mikroskope	Atom qüvvə mikroskopu

## ƏLAVƏ B

### İZAHLI TERMİNLƏR LÜĞƏTİ

Absorbsiya , A.	Bir şuanın absorbsiya edən bir mühitdən keçmədən əvvəlki intensivliyinin, keçidkən sonrakı intensivliyinə olan nisbəti
Absorbsiya	Bir maddənin başqa bir maddənin səthində tutulması hadisəsi
Absorbsiya filtrləri	Elektromaqnit spektrə nisbətən dar bir hissəsini keçirən rəngli bir mühit(əsasən şüşə)
Absorbsiya spektri	Absorbsiyanın və dalğa uzunluğunun asılılıq (bir funksiyasının) qrafiki
Absorbsiya xromatoqrafiya	Hərəkətsiz fazanın çox incə üyüdülmüş bərk maddə ilə ayırma metodu
Aqar	Elektrolit məhlulları ilə keçirici gel əmələ gətirən polisaxarit; bir-birinə bənzəməyən məhlullar arasında, bu cür məhlulların qarışmasının qarşısını alaraq elektrik əlaqəsini saxlamaq üçün duz körpülərində istifadə edilir
Açıq borulu kalon	Hərəkətsiz fazanın, az miqdarda olan maddəsi kalonun divarına çəkilmiş kapilyar kalon
Aktivlik, a	Bir kimyəvi tarazlıqda yer alan hissəciyin aktiv qatılığı. Bu hissəciyin aktivlik əmsalı ilə molar tarazlıq qatılığının vurulması kimi bilinir
Alov fotometrik detektor	Kükürd və fosforlu birləşmələrin pirolizi nəticəsində əmələ gələn absorbsiyaya dayanan QMX detektoru
Alov ionlaşma detektoru (AİD)	Təyin edilə bilən üzvi maddənin pirolizindən əmələ gələn ionların keçiriciliyinə dayanan QMX detektoru

Amfiprotik maddə	Mühitdən asılı olaraq proton verə bilən və ala bilən maddələrdir
Analit	Nümunədə analitik istiqamətdə tədqiq edilən komponent və ya nümunədə təyin edilə bilən maddə
Analitik molyarlıq, $C_x$	1,000 L məhlul hazırlamaq üçün məlum miqdarda həllədicidə həll olan X maddənin mol sayı; eyni zamanda məhlulun millilitrinə görə həll olan maddənin millimol sayına bərabərdir
Anod	Bir elektrokimyəvi sistemin səthində oksidləşdirməni əmələ gətirən elektrod
Anion dəyişdiricilər	Amin qruplarının asılı olduğu molekul kütləsi polimerlər; məhluldakı anionların yerinə resinədəki hidrooksid ionlarının keçməsini tənzimlər
Aritmetik orta qiymət	Orta qiymət ilə eyni mənada olan termin
$\alpha$ funksiya	Xüsusi bir hissəciyin qatılığı ilə onun əmələ gətirdiyi həll olan maddənin analitik qatılığı arasındaki fərq
Artıq cərəyan	Damlayan cıvə elektrodda görünən kiçik, Faradey yüksülü cərəyan
Azbest	Bir çox növləri konserogen olan lifli mineral. Rusiya və keçmiş Sovetlər məkanında ən çox istifadə edilir
Atom absorbсиya	Həyacanlanmış atomların özəl bir mənbədən gələn şüanı absorbсиya etmə prosesi
Atom emissiya	Atomları qığılçım və ya alovda həyacanlanmış hallarına keçə bilən şüanın atomlar tərəfindən yayılması
Atom flüoressensiya	Elektromaqnit şüalarla həyacanlanmış atomlardan şüa yayılması
Atom spektroskopiya	Nümunədə qatılığı məlum olmayan komponentin (analitin) absorbсиya (AAS), emissiya (AES) və flüoressensiya (AFS) xüsusiyyətlərində istifadə edilən metodlar

Ayırma gücü, $R_s$	Xromatoqrafik kalonun iki təyin edilən maddənin ayırma qabiliyyətinin ölçüsü düşünülür
Bronstend-Louri turşu və əsasları	Bir turşunun proton verməsi və bir əsasın proton alması (alıcısı) olaraq bilindiyi turşu-əsas anlayışıdır; bir turşunun proton itirməsiylə, proton alma potensialı olan o turşunun qoşulmuş əsası olan hissəcik əmələ gətirir
Böyük xəta	Nə rəsqałə nə də sistematik xəta sinfinə aid olan, çox nadir qarşılaşan, böyük ölçüdə kənara şixan qiymətlərin əldə edilməsinə yol açan xətadır
Cərəyan şiddəti, $i$	Bir elektrik dövərsində vahid zamanda keçən elektrik yükünün miqdarı
Cərəyan sıxlığı, $A$	Elektrodun vahid sahəsi başına olan cərəyanı, bir çox elektrokimyəvi reaksiyalar cərəyan sıxlığına həssasdır
Civə elektrod	Reduksiya olunmayan hissəciklər üçün aparılan analiz öncəsi, asanlıqla reduksiya olunan hissəciklərin uzaqlaşdırılmasında istifadə edilən elektrod
Cizgi mənbəyi	Atom spektroskopiyada qatılığı məlum olmayan komponentin xarakterik xəttini yayan, bir şüa mənbəyi çox istifadə edilən cizgi mənbəyi, qabarık-katod lampasıdır
Dəqiqlik, təkrarlılıq	Təkrar ölçmələri arasındaki ümumi yaxınlığın bir ölçüsüdür. Daha doğrusu dəqiqliyi ifadə edir
Dalğa ədədi, $\tilde{\nu}$	Dalğa uzunluğunun tərsi, vahidi $\text{cm}^{-1}$
Dalton	Atom kütlə vahidi ilə bərabər anlamlı
Debay-Hükkel bərabərliyi	İon qüvvəsi 0,1-dən kiçik olan mühitlərdə aktivlik əmsallarının hesablanmasında istifadə edilən bir ifadə
Debay-Hükkel sərhəd qanunu	İon qüvvəsi 0,01-dən aşağı məhlullara tətbiq edilən Debay-Hükkel bərabərliyinin sadələşdirilmiş şəkli

Detektor	Tədqiq edilən sistemin bəzi xassələrinə cavab verən və bunu ölçü bilən bir siqnalda çevirən sistem
Dehidratlaşma	Su itirməsi. Su itirmiş bir şüşə elektrod pH-ı xətalı olaraq ölçər
Diffuziya cərəyanı, $i_d$	Polyaroqrafik dalğada sərhəd cərəyanı ilə artıq cərəyan arasındaki fərq
Diffuziya	Bir məhlulda yüksək qatılıqlı sahədən daha aşağı qatılıqlı sahəyə hərəkət edən hissəciklər.
Dinamik metodlar	Kinetik metodlar ilə bərabər anlamlıdır. Kimyəvi sistemlərdə meydana gələn dəyişmələrlə əlaqəlidir. Statistik metodların tərsidir
Doğruluq	Ölçülən bir böyüklük üçün qəbul edilə bilən qiymətlər, analitik nəticə arasında yaxınlaşmanın bir ölçüsüdür. Bu da xəta ilə ifadə olunur
Doppler genişlənməsi	Bir kimyəvi hissəcik tərəfindən şuanın sürətli şəkildə absorbsiya edilməsi və ya yayılması nəticəsində spektral xətlərin genişlənməsi; hissəciyin işıq yolundakı hərəkətindən asılı olaraq, detektor tərəfindən alınması ilə dalğa uzunluğundan bir az daha kiçik və ya böyük dalğa uzunluğu alınır
Doymuş kalomel elektrod (DKE)	Bir şüşə boruda doymuş kalium xlor məhlulu olan kalomel elektrod, potensiometrik, kulometrik və voltametrik analizlərdə bir etalon (referans) elektrod olaraq istifadə edilir
Dumas metodu	Təyin edilə bilən maddəyən asılı olan azotun atom halına çevrilməsinə əsaslanan analiz metodudur. Analiz toplanan azotun voltmetrik ölçülməsiylə tamamlanır
Durulma (releqsasiya)	Həyəcanlanmış bir hissəciyin əsas (normal) vəziyyətə dönməsi. Bu hadisə həyəcanlanma enerjisini istilik (absorbsiya) və ya işıq (flüoressensiya) olaraq geri verilməsiylə əmələ gəlir

Dərəcələmə (kalibirovka)	Nümunədəki təyin edilə bilən maddə miqdarı ilə məlum olan və ortaya çıxan analitik siqnalın alınması. Dərəcəli şüşə qabların, büretlərin və pipetlərin etalon standartlarına uyğun həcmərinin tənzimlənməsi
Etibar (Güvən) aralığı	Məlum olan bir ehtimal səviyəsində, gerçek orta qiymətlərin təcrübədə alınan orta qiymətlərə yaxın olduğu qiymətdir
Elektrik cüt (ikiqat) təbəqə	Kolloid bir hissəciyin səthindəki yük ilə bu yükü tarazlıqla saxlayan qarşı ion təbəqəsini göstərir. Bundan başqa işçi elektrodunun səthindəki yüksü təbəqəni də göstərir
Elektroanalitik metodlar	Nümunədəki təyin edilən maddə miqdarı ilə əlaqəli olan elektrik xassələrinin ölçülüyü metodlardır
Elektroqravimetrik analiz	Elektrokimyəvi sistemin elektrodu üzərində yığılan maddənin kütləsinin ölçüləşməsinə əsaslanan qravimetrik analizin bir metodudur
Elektrokimyəvi sistem	Bir-birindən ayrılmış və bir-birinə bənzəməyən birləşmələrin məhlullarında əlaqədə olan iki elektroddan ibarət olan bir sistemdir. Duz körpüsü ilə məhlullar arasındaki elektrik əlaqəsi olarkən, xarici keçiriciliklə elektronlar bir-birlərinə bağlanara bilər
Elektrokimyəvi metodlar	Təyin edilə bilən maddənin elektrokimyəvi xassələinə əsaslanan analitik siqnalın əldə edildiyi metodlardır
Elektrolit təsiri	Tarazlıq sabitinin sayılı qiymətlərinin məhlulun toplam elektrolit qatılığından asılılığı
Elektrolitlər	Məhlullarda elektrik keçirən, həll olan maddələr
Elektroliz dövrəsi	Üç elektroolu bir sistemdə, işçi elektroda qarşı elektrod arasındaki potensialın tənzimlənməsini təmin edən bir dc mənbəyi
Elektromaqnit şüa şiddəti , I	Şuanın vahid bucaq altında olan şiddəti (gücü)

<b>Elektromaqnit şüanın absorbsiyası</b>	Şüanın, atom və molekullarını həyəcanlanmış vəziyyətlərinə keçməsinə səbəb olduğu proseslərdir. Absorbsiya olunmuş enerji, həyəcanlanmış maddələr, normal vəziyyətlərinə dönerkən istilik halında yox olurlar
<b>Elektromaqnit radiasiya</b>	Xassələri onun müşahidə edildiyi metoddan asılı olaraq dalğa terminləri və ya hissəciklərin fotonlar tərəfindən izah edilə bilən bir enerji növüdür
<b>Elektromaqnit spektr</b>	Elektromaqnit radiyasiyanın (şúa) qamma şüalarından radio dalğalarına qədər dəyişən dalğa uzunluqları və ya enerjiləri
<b>Elektromaqnit şüa gücü, P</b>	Bir saniyədə məlum olan bir sahəyə gələn enerjidir
<b>Elektron keçidləri</b>	Elektronun bir elektronlu vəziyyətdən həyəcanlanmış bir elektronlu vəziyyətə və ya əksinə olan keçidlərdir
<b>Elektrod potensialı</b>	Əlaqəli elektrodun katod və standart hidrogen elektrodu ilə ( $E_{SHE}^0 = 0.000 \text{ V}$ ) anod olan elektrokimyəvi sistemin potensialıdır
<b>Elektrotermiki analizator</b>	Təyin edilə bilən maddə olan atomlaşdırılmış qaz almaq üçün elektriklə qızdırmağın əmələ gətirdiyi bir neçə əməliyyatdan biridir. Atom absorbsiya və atom fluoressensiya ölçmələrinin həssaslığını artırmaq üçün istifadə edilir
<b>Elektrodsuz boşalma balonu</b>	Radio dalğaları və ya mikro dalğalarından güc alan bir atomun xətti spektr mənbəyidir
<b>Eluent</b>	Hərəkətli faza ilə eyni anlamda işlənir
<b>Emissiya spektri</b>	Həyəcanlanmış vəziyyətdəki maddələrin yüksək enerjilərini elektromaqnit şüa vəziyyətinə gətirərək durulduqları zaman gözlənə bilən spektral xətti qruplardır
<b>Ekvivalent nöqtəsi</b>	Titirləmədə əlavə edilən standart titrant miqdarının nümunədəki təyin edilə bilən maddə miqdarına ekvivalent olduğu nöqtə

Ekvivalent nöqtəsinin potensialı	Oksidləşmə-reduksiya titrləməsində əlavə edilən titrant miqdarının, nümunədəki təyin edilə bilən maddə miqdarına ekvivalent olduğu andakı elektrod potensialı
Ən kiçik kvadratlar metodu	Əyridəki nöqtələrin düz xətdən rəsqalə kənarə çıxma - larını ən azə endirərək ideal olan bir dərəcəli əyrinin əldə edilməsini təmin edən statistik bir yaxınlaşmadır
F testi	İki ölçmə seriyasının dəqiqliyini qarşılaşdırmaq üçün istifadə edilən statistik bir metoddur
Faradey, F	$6.022 \times 10^{23}$ elektronun elektrik yük miqdarı
Faradey cərəyanı	Bir elektrokimyəvi sistemdə oksidləşmə reduksiya reaksiyalarından gələn yük axımı
Faradey olmayan cərəyan	Bir elektrod səthində oksidləşmə və ya reduksiya xarici hadisələrdən gələn cərəyan
Flüoressensiya pikləri	Bir-birindən fərqlənməyən yaxın flüoressens xətlər - dən əmələ gəlmış qruplardır
Flüoressensiya kvant məhsuldarlığı	Flüoressensiya əmələ gətirməkdə olan həyəcanlanmış molekulların durulması zamanı yayılan şüanın kəsrı
Flüoressensiya spektri	Dalğa uzunluğunda həyəcanlanma sabit saxlanarsa, flüoressensiya şiddətinin dalğa uzunluğunun funksiyası qrafiki
Flüoressensiya	Həyəcanlanmış bir atom və ya molekulun normal halda durulma yollarından biridir. Şüa enerjisiniin bütün istiqamətlərdə yayılması ilə xarakterizə edilir
Formal potensial, $E^0$	Elektrod reaksiyalarında olan bütün hissəciklərin analitik qatılığının vahid olduğu və məhluldakı digər hissəciklərin qatılıqlarının məlum olduğu zaman əmələ gələn elektrod potensialıdır
Formal qatılıq, F	Məhlulun hər bir litrində həll olan maddənin mol say- ıdır. Analitik molyarla eyni anlama gəlir

Formul kütлə	Bir maddənin kimyəvi formulundakı atomların atom kütлələrinin cəmidir. Mol, kütлəsi ilə eyni anlama gəlir
Fosforessensiya	Flüorossensiyaya bənzər fosforessensiya ilə durulan həyəcanlanmış hissəciklər, flüorossensiya ilə durulurlardan önemli ölçüdə daha uzun ömürlüdür
Fotoçoxaldıcı diod	Elektromaqnit şüa üçün həssas bir detektordur. Diod tərəfindən alınan hər bir foton üçün çox sayıda elektron verən diod seriyası ilə çoxalma işləmələrini əmələ gətirir
Fotodiод, vakuüm	Şuşə və ya kvars bir qab içində olan naqıl (tel) bir anod ilə foton yayan katodun olduğu və təqribən 90 voltluq potensialda işləyə bilən fotoelektrik sistemdir. Katoda şüa göndərildikdə cərəyan əmələ gəlir
Fotoelektron	Bir fotonun şüa yayan bir səthə çarpması nəticəsində qopan bir elektrondur
Fotoionlaşma detektoru	Təyin edilə bilən maddəni ionlaşdırmaq üçün davamlı ultrabənövşəyi şüa istifadə edən xromatoqrafik detektordur
Foton detektoru	Optik siqnalı eletkrik siqnalına dönüsdürə bilən transdüserlərlə işlədirilən terminidir
Fotonlar	Elektromaqnit şüa paketləri, kvant olaraq bilinməldədir
Fotosel Gurultu	Elektromaqnit şüa detektorudur. Təyin edilə bilən maddə siqnalının yaranmasına dağıdıcı təsir edən hər hansı bir başqa siqnal
Həbs etmə	Böyüməkdə olan bir kristal içindəki boşluqlarda qarışıkların fiziki olaraq tutulması
Hərəkətli faza	Təyin edilə bilən maddələri, maye və ya bərk halında durğun faza içində davam etdirə bilən maye və qaz
Xromatoqraf	Təyin edilə bilən maddələrin durğun faza ilə hərəkətli faza arasında paylanmasına əsaslanan ayırma metodları üçün istifadə edilən termin

Xromatoqrafik pik	Eluent edilən hissəciklərin mərkəzi qiymət ətrafında paylanması. İdeal olaraq Qaus əyrisi şəklində
Xemilümenessensiya	Kimyəvi bir reaksiya gedisində elektromaqnit şüa halında enerjinin açığa çıxmazı
IUPAC sistemi	Elektrokimyəvi sistemlər və onların potensiyalları ilə əlaqəli olan təyinat
İstilik detektoru	Mühitin temperaturasındaki dəyişmələrə həssas olan infraqırmızı şüalar üçün istifadə edilən sistem
İkili metodlar	İki və daha çox cihazların birlidə istifadə edildiyi metodlar. Buna kombinə edilmiş metodlar da deyilir
İnert elektrod	Sistemin potensialına ( $E$ sistem) cavab verən və sistemin reaksiyası ilə əlaqəli olmayan bir elektroddur
İon dəyişdirici	Turşu və əsasların asılı olduğu yüksək molekul ağırlıqlı polimerlər. Katod resinələri, məhluldakı kation - ların əvəzinə hidrogen ionlarını anion resinələr isə anionların yerinə hidroksil ionlarının keçməsini təmin edir
İon xromatoqrafiyası	İon hissəciklərin maye hərəkətli fazası bərk polimer ion-dəyişdirici arasındaki paylanması ilə ayrılmış metodu
İon şiddəti, $\mu$	Məhluldakı ionların toplam qatılığına və ionların hər birinin yükündən asılı olan məhlulun xassəsi anlaşıılır
İzoelektrik nöqtə	Amin turşusunun elektrik sahəsi təsiri altında kütləyə meyil etmədiyi bir pH qiyməti
Gel keçirici Xromatoqrafiyası	Hidrofik dolgu maddsinin istifadə etdiyi ölçü ayırma xromatoqrafiya
Kəsmə nöqtəsi, $b$	Dərəcəli əyridə düz xətlə əlaqədə olan maddənin qatılığı sıfır olduğu zaman, düz xəttin işçi əyrisindən alınan analitik böyüklük

Keçiricilik, T	Bir şuanın absorbsiya edən bir mühitdən keçidikdən sonrakı şiddətinin, şuanın başlangıcındaki şiddətinə olan nisbətidir. Faizlə ifadə edilir ( $T \% = \log P/P_0 \times 100$ )
Kimyəvi kənara çıxmalar	Absorbsiya spektroskopiyasında, təyin edilə bilən maddənin assosiyası və ya dissosiyası reaksiyaları nəticəsində bu qanundan kənara çıxmalardır
Kinetik polyarizasiya	Elektrokimyəvi sistemdə, elektrotların birinin və ya hər ikisinin səthindəki reaksiyanın yaranmasından gələn doğru olmayan davranışdır
Keldal balonu	Nümunələrin isti qatı sulfat turşusu ilə parçalanması üçün istifadə edilən uzun-boğazlı şüşə balon
Kalloid suspensiya	Hissəciklərinin hər biri eyni şəkildə çökəmə meyli göstərməyəcək şəkildə bərk maye fazada çox nazik yayılmış qarışq adlanır
Kolon ayırma gücü, $R_s$	Kolonun iki təyin edilə bilən maddə pikini ayıra bilən ölçü
Kolon xromatoqrafiyası	Durğun fazanın kolonun içinde və ya səthində tutul - duğu xromatoqrafik metod
Kalon termostati	Xromatoqrafik kalonun temperaturunu ən uyğun qiymətdə saxlayan bir sistem
Konduktometrik detektor	Yüklü hissəciklər üçün istifadə edilən detektor. İon xromatoqrafiyasında istifadə edilir
Kontrol dövrəsi	İşçi elektrodu ilə etalon elektrod arasında potensialın sabit qalmasını saxlayan üç elektroldü elektrokimyəvi cihaz
Kolomel elektrod	$Hg_2Cl_{2(berk)} + 2\bar{e} \leftrightarrow Hg_{(maye)} + 2Cl^-$ yarı reaksiya - sına əsaslanan istifdə edilə bilən etalon elektrod
Konveksiya	Bir məhlulda hissəciklərin kütlə göndərməsi iştirakında olan mexanizm

Çar arağı (kral suyu)	Qüvvətli xlorid turşusu və nitrat turşusu qarışqları. Eyni zamanda qüvvətli oksidləşdirici məhlul
Kristal çöküntülər	Böyük ölçülü, asanlıqla süzülə bilən çöküntülər əmələ gətirmə meyili olan bərk maddələr
Kristal membran elektrod	Həssas, hissəsi bir anion təyin edilə bilən maddənin aktivliyinə cavab verən bərk elektrodlar
Kristal suspensiyaalar	Bir maye içində keçici olaraq paylanmış, kolloid ölçülərdən daha böyük ölçülü hissəciklər
Kulon ,C	Bir amperlik sabit olan bir cərəyanın bir saniyədə daşıdığı yük miqdarı
Kvant	Foton ilə eyni anlama gəlir
Kül sobası	1100°C temperaturdan yüksək temperatura verə bilən soba
Kütlə tarazlığı bərabərliyi	Bir məhluldakı maddənin molyar analitik qatılığının o maddədən əmələ gələn hissəciklərin molyar tarazlıq qatılıqlarından olan ifadə
Kütlə	Bir cismin yer kürəsi arasındaki çəkmə qüvvəsidir mmol g <sup>-1</sup> olaraq ifadə edilən titrant qatılığı
Kütlə molyarlığı, $M_a$	mmol /g olaraq ifadə edilən titrant qatılığı
Kütlə / həcm faizi , (a/h)	Həll olan bir maddənin kütləsinin məhlulun həcmində nisbətinin yüzə vurulmasıdır
Kütlə faizi (a/a)	Həll olan bir maddənin kütləsinin məhlulun kütləsinə nisbətinin yüzə vurulmasıdır
Kənarə çıxma	Tək bir qiymət ilə təcrübədə alınan analiz seriyası nəticələrini ticələrinin orta qiyməti arasındakı fərq.
Kor təcrübə	Bir analizin sistematik xətasını təsbit və xətanı minimuma endirmək üçün istifadə edilir. Kor təcrübə şahid təcrübə kimi də ifadə edilir.
Klark oksigen sensoru	Həll olmuş oksigen üçün voltametriksən sensor

Korninq 015 şüşəsi	pH elektrodunun membranında istifadə edilən şüşə
Qoşulmuş (Konjide) turşu əsas cütləri	Bir protonu alıb verəcək və bir-birinə çevirə bilən hissəciklər
Qatılıq tarazlıq sabiti, K'	Molyar tarazlıq qatılıqlarına əsaslanan tarazlıq sabiti. Onun qiyməti mühitin ion qüvvəsindən asılıdır
Qatılıq polarizasiyası	Bir elektrokimyəvi sistimdə, hissəciyin anod səthində və ya anod səthindən aparılması üçün uyğun cərəyanın alınması vəziyyəti
Qalvanik element	Çalışdığı zaman enerji istehsal edən elektrokimyəvi bir sistem
Qauss paylanması	Mərkəzi qiymətdən kiçik kənara çıxmaların boyu kənara çıxmala görə, daha çox sıxlıqla pozitiv və neqativ istiqamətdəki kənara çıxmaların bərabər tezlikdə meydana gəldiyi paylanması. Belə paylanması analitik nəticələrdəki rasqalə xətaların fokal içindəki detektorun çıxışında və xromatoqrafik kalondan təyin edilə bilən maddənin keçməsi qarşılaşa bilir
Qaz elektrod	İşlədiyi zaman müddətində bir qazın əmələ gətirdiyi və ya istifadə etdiyi elektroddur
Qaz xromatoqrafiyası	Qaz halında hərəkətli fazanın maye halında və ya bərk halda olan fazanın istifadə edildiyi metodlar
Qarşı ion təbəqəsi	Kolloid bir hissəciyin ətrafındakı hissəciyin səthin - dəki yükü tarazlaşdırma bilən yüksək dərəcədə yük saxlayan məhlül sahəsi
Qaçaq şüalar	Optik cihazda seçilmiş dalğa uzunluğundan başqa digər şüalar
Qratinq	Polixromatik bir şüanı əmələ gətirən və dalğa uzunluqlarına ayırmak üçün istifadə edilən qayda
Qradiyent elusiya	Qarışıldakı birləşmələrin xromatoqrafik ayrılması təmin edən hərəkətli faza birləşməsinin sistematik bir şəkildə dəyişdirməsi

Qravimetrik faktor, QF	Qravimetrik analizdə təyin edilə bilən maddə ilə çöküntü arasındaki stexiometrik nisbət
Qravimetrik titrləmə	Titrantın qatılığını məhlulun hər qramına milli mol olaraq ( $\text{mmol ml}^{-1}$ deyil) ifadə edildiyi titirləmələr
Qoruyucu maddə	Atom spektroskopiyada təyin edilə bilən maddə ilə həll olan komplekslər əmələ gətirərək, aşağı uçuculuğu olan birləşmələrin əmələ gəlməsinin qarşısını ala bilən hissəciklər
Q testi	Bir təkrar rəqəmlər seriyasında kənara çıxan ölçmələrin məlum olan ehtimal səviyyəsində verilmiş bir Qauss paylanmasıının üzvü olub olmadığını göstərən statistik testdir
Laminer cərəyan	Elektrod səthinə yaxın bir sahədə mayenin bir-biri üzərində nazik maye təbəqələr halında axması
Le Şatele Prinsipi	Tarazlıqdakı bir sistemə xarici təsir edərsə, tarazlığın vəziyyəti bu təsiri azaldığı istiqamətə sürüşdürər
Matris	Təyin edilə bilən maddə olan mühit
Meqabor kolon	Normal dolğulu kolondakılardan daha böyük nümunələrin olduğu açıq boru kolon
Mexaniki həbsetmə	Qarışqların böyüyən bir kristal içərisində tutulması
Metodun qeyri-müəyyənliyi, cm	Bir ölçmə metodu ilə əlaqəli standart kənara çıxmasıdır. Başqa bir ifadə ilə desək analizin toplam standart kənara çıxmasının təyinində nümunənin standart kənara çıxması ilə birlikdə istifadə olunun faktordur
Mikroelektrod	Kiçik ölçülü bir elektrod. Voltametrik tədqiqatlarda istifadə edilir
Milliqramm	$1 \times 10^{-6}$ kg
Millilitrə	$1 \times 10^{-3}$ L
Millimol, mmol	$1 \times 10^{-3}$ mol

Milyonda qisim, ppm	Ən kiçik miqarda mövcud olan və həll olan bir hissəciyin qatılığını ifadə edə bilən uyğun olan qatılıqdır. Çox duru məhlullar üçün ppm, mg həll olan $L^{-1}$ məhlul ilə eyni anlama gəlir
Mol kütləsi, M	Kimyəvi bir maddənin bir molunun qram olaraq kütləsidir
Molyar udma əmsali, $\varepsilon$	Ber qanunu bərabərliyində, b cm və C isə mol $L^{-1}$ ifadəsindən olduğu nisbət əmsalıdır.
Molyarlıq	Məhlulun bir litrəsində həll olan maddənin mol sayısını və ya məhlulun bir millilitrəsində həll olan maddənin millimol sayını ifadə edən qatılıq vahididir
Molekulyar absorbсиya	Molekullardakı kvantlanmış keçidlərdən gələn ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı şüaların absorbсиyası
Molekulyar flüoressensiya	Moleküllərində həyecanlanmış haldakı elektronların yüksək enerjilərini xaricə elektromaqnit şüa vəziyyətində verərək normal hala dönməsidir
Monoxromatik şüa	İdeal olaraq bir dalğa uzunluğundan ibarət olan elektromaqnit şüa. Praktikada isə çox dar dalğa uzunluğu pikinə malik şüa adlanır
Mütləq xəta	Bir təcrübə ölçmə ilə onun həqiqi və ya qəbul edilə bilən qiymətləri arasındaki fərq olaraq bilinir
Mütləq standart kənara çıxma	Bir seriya analizdəki qiymətlər ilə o seriyanın orta qiymətləri arasındaki kənara çıxmala dayanan dəqiqlik ölçüsüdür
Müqaisə (Referans) elektrod	Potensiyali məlum olan və digər elektronların potensialları buna qarşı ölçülə bilən elektroddur. Bir referens elektrodun qatılığı təyin edilə bilən maddə qatılığından tamamən müstəqildir
Maye-bərk xromatoqrafiya	Durğun fazanın polyar bərk olduğu paylanma xromatoqrafiyası

Maye-maye xromatoqrafiya	Durğun fazanın kolon dolgusunun səthində adsorbsiya olunan paylanması xromatoqrafiyası
Nanometr, nm	$1 \times 10^{-9}$ m
Nernst çubuğu	İnfragirmizi şüa mənbəyi
Nernst diffuziya təbəqəsi, $\delta$	Elektrod səthindəki nazik durğun maye təbəqəsi. Səthdən axan maye arasındakı sürtünmə nəticəsində meydana çıxar
Nernst bərabərliyi	Bir elektrodun potensialı ilə bu potensialın əmələ gəlməsinə səbəb olan məhluldakı hissəciklərin aktivlikləri arasındaki əlaqəni göstərən riyazi ifadə
Normal xəta əyrisi	Bir Qaus əyrisidir
Nümunə matrisi	Təyin edilə bilən maddə olan bir mühiti ifadə edir
Nümunə orta qiyməti, $\bar{x}$	Məlum sayıda ölçmə aparılan bir seriya analizin orta qiyməti
Nümunə standart kənara çıxmazı, $\sigma$	Məlum sayıda ölçmə aparılan bir seriya analizin orta qiymətinə ( $\bar{x}$ ) görə olan dəqiqlik. Ayrıca standart kənara çıxma olaraq da ifadə edilir
Nisbi elektrod Potensiali	Bir elektrodun standart hidrogen elektroduna görə olan potensiali
Nisbi xəta	Ölçmə zamanı, ölçmənin həqiqi qiyməti ilə bölünmiş xəta. Faiz olaraq ifadə edilir
Nisbi standart kənara çıxma	Təcrübədə alınan seriyalar üçün orta qiymətə bölünmiş standart kənara çıxma
Optik cihazlar	Təyin edilə bilən maddə hissəciklərinin absorbsiyası, emissiyası və flüoressensiyası ölçüldüyü cihazlar üçün istifadə edilən termin
Ortaq ion təsiri	Tarazlıqdə olan ionun əlavə edilməsi nəticəsində tarazlıq vəziyyətində meydana gələn sürüşmə

Paylanması nisbəti, D	Təyin edilə bilən maddələri bir-birilə qarışmayan məhlullar arasında olan analitik qatılıqlarının nisbəti
Paylanması əmsalı	Təyin edilə bilən maddənin qarışmayan iki həllədicidə molyar tarazlıq qatılıqları arasındaki nisbət
Piroelektrik detektor	Piroelektrik material ilə ayrılan elektrodlar arasında yeniləşən temperaturdan asılı potensiala dayanan bir istilik detektoru
Plazma	Çox miqdarda elektron və ion saxladığı üçün keçiriciliyi olan qaz mühiti
Polixromatik şüa	Birdən çox dalğa uzunluğu olan elektromaqnit şüa
Prizma	Polixromatik şüanı, onu əmələ gətirən dalğa uzunluqlarına ayıran optik cisim
Puls polyarografiyası	Düz xətt boyunca artan həyəcanlanma potensiyalı üzərinə periodik bir şəkildə bir pulsun uyğunlaşan voltametrik metodlar. Ölçülən cərəyandakı fərq $\Delta i$ , yüksəkliyi təyin edilə bilən maddə qatılığı ilə nisbətdə pik verir
p Funksiyası	Həll olan maddənin qatılığının neqativ loqarifması; p qiymətləri çox böyük qatılıq aralıqlarının nisbətən kiçik sayılarla ifadə edilməsini ifadə edər
Radiasiya buferi (tamponu)	Atom emissiya ölçmələrinə təsirlərini azaltmaq üçün, nümunə və standartlara böyük miqdarda əlavə edilən maddələr
Rasqalə xəta	Ölçmə sırasında olan, kiçik və kontrol edilməyən dəyişmələrin təsirindən gələn qeyri-müəyyənsizliklər. Məlum olmayan xəta olaraq da adlanır
Redoks elektrod	Sistemin elektrod potensialına cavab verə bilən inert elektrod
Redoks indikator,	Sistemdəki dəyişmələrə cavab verən indikatorlardır
Referans standartlar	Tam olaraq analizi aparılmış mürəkkəb quruluşlu maddələrdir

Reqradasiya analizi	Dərəcəli əyri seriyası üçün «Ən yaxşı» olan əyrinin qurulması üçün statistik əməliyyatlar
Reqradasiya standart kənara çıxma, $S_r$	Ən kiçik kvadratlar metodu ilə əldə edilən düz xətt əyrisindən olan kənara çıxmalarla əlaqəli ifadədir
Rezonans xətt	Bir atom və ya bir molekulun həm həyəcanlanma, həm də flüoressensiyasından cavabdeh bir şuanın dalğa uzunluğuudur
Rezonans flüoressensiya	Həyəcanlaşdırıcı dalğa uzunluğu ilə eyni uzaqlıqda olan dalğa uzunluğunun flüoressens yolu ilə emissi - yası
Reqresiya standart kənara çıxma	$S_r$ ən kiçik kvadratlar metodu ilə əldə edilən düz xətti olan kənara çıxma
Sabit xəta	Analiz edilən nümunə miqdarı azaldıqda nisbi böyüklüyü artan sistematiq xəta
Seçicilik	Bir reaktivin və ya bir instrumental metodun bir neçə hissəciklərə bənzər şəkildə cavab vermə meylidir. Yəni hər hansı maddə, sistemdə olan digər maddələr - dən hər hansı birinin analizinə maneçilik törətmə potensialına malikdir
Seçicilik faktoru	Xromatoqrafik kolonda iki alikonan hissəcik üçün, paylanması nisbətlərini göstərən $K_A$ , $K_B$
Sərbəstlik dərəcəsi	Statistik nümunədə, analiz seriyasının dəqiqliyinin müstəqil ölçüsünü verən sayı
SHE	Standart hidrogen elektrodu
SI vahidləri	Yeddi əsas vahid əsaslanan ölçmə sistemləri. Digər bütün vahidlər bu yeddi vahiddən əmələ gəlir
Sərhəd cərəyanı, $i_s$	Polyaroqrafik analizdə diffuziya cərəyanı ilə eyni anlama gəlir
Sıçrayış nöqtəsi	Əlavə edilən titrant miqdarının nümunədəki təyin edilə bilən maddələri miqdarına kimyəvi olaraq ekvivalent olduğunu göstərə bilən dəyişmə

Sistematik xəta	Mənbəyi məlum olan, ölçmələrə yalnız bir istiqamət - də təsir edən, prinsipcə böyüklüyü hesablanı bilən xətalardır
Sistemin elektrod potensialı, $E_{\text{sistem}}$	Tarazlıqda olan məhlulda bütün oksidləşmə-reduksiya cütlərinin potensialı
Spektroflüorimetriya	Flüoressensiya şuanı ayırmak və onu izolyasiya etmək üçün monoxromatoru olan cihaz
Spektroqraf	Spektrini fotoqrafik olaraq qeyd edən, qratinq və ya prizma kimi dalğa uzunluğunu ayra bilən optik cihaz
Spektrometrik metod	Nümunədəki təyin edilə bilən maddə miqdarına mütənasib olan elektromaqnit şuanın absorbsiyası, emissiyası və flüorossensiyasına dayanan metodlardır
Spektr	Absorbsiya, keçiricilik və emissiya dalğa uzunluqlarının və ya dalğa sayılarının funksiyalarının qrafiki
Spesifik səth sahəsi	Bir bərk maddənin səthi ilə onun kütləsi arasındaki nisbət
Spesifik metodlar	Sadəcə tək bir hissəcik ilə reaksiyaya girən maddələri və bu hissəciklərlə əlaqəli metodları göstərir
Standart elektrod potensialı, $E^{\circ}$	Bütün maddələrin aktivlikləri SHE qarşı vahid olduğunda SHE qarşı oksidləşmə reduksiya reaksiyalarının potensialını ifadə edir
Standart hidrogen elektrodu, SHE	Hidrogen ionu aktivliyi 1.00 və 1.00 atm təzyiqdə hidrogen qazı ilə doymuş olan məhlula salınmış, platin atomları ilə atomlaşmış platin elektroddan ibarət bir qaz elektrodu
Standart əlavə etmə metodu	Dərəcəli əyrinin əldə edilməsinin digər yolu. Daha doğrusu təyin edilə bilən maddənin məlum qatılıqdağı miqdaları nümunəyə əlavə edilir. Hər bir əlavədən sonra cihazın siqnalları qeyd edilir
Standart kənara çıxma, $S$ və ya $\sigma$	Qaus paylanmasında, ortalama $\mu$ və ya $\bar{x}$ ilə əlaqəli olan və verilənlərin təqribən 67 %-ni əhatə edən sərhədləri göstərir

Stoks sürüşmələri	Flüoressensiya edən, bir hissəcik tərəfindən absorbсиya olunan və ardınca yayılan dalğa uzunluqları arasındaki fərq
Super kritik axıcı maye Şüşə elektrod	Kritik temperaturun üstündə qızdırılan maddə. Maye və qaz arası xassələrə malik olur Hidroksonium ionu qatılıqları müxtəlif olan və məhlulları ayıran, incə bir şüşə membranda bir potensial əmələ gətirən elektrod
Tutma faktoru, $k_A$	Hissəciklərin xromatoqrafik kolonda köçünü izah etmək üçün istifadə edilən termin. Gecikmə süresi olan $t_R$ ilə tm arasındaki fərqiin tm-yə bölünməsidir
Tarazlıq molyarlığı	Həll olan bir hissəciyin qatılığını mol L <sup>-1</sup> və mmol mL <sup>-1</sup> ilə ifadə edilir. Hissəciyin molyarlığı ilə barəbər anlaşılmışdır
Tarazlıq sabiti	Kimyəvi reaksiyada iştirak edən hissəciklər arasında tarazlıq əlaqəsini göstərən cəbri bir ifadə
Tezlik (frekans), $\nu$	Elektromaqnit şuanın saniyədəki rəqs sayı. Vahidi Herz (Hz) –dir
t testi	Verilən etibarlı səviyyəsinə aparılan ölçmələrin populyasiyaya aid olub olmadığına qərar vermək üçün istifadə edilən statistik test. $\sigma$ və $\mu$ məlum olmadığı zaman S və $\bar{x}$ ilə istifadə edilir
Təyin sərhədi	Bir sistem və ya metodun ölçü və təyin edə bildiyi ən kiçik təyin edilə bilən maddə miqdarıdır
Varyans, $S^2$	Standart kənara çıxmanın kvadratStandart kənara çıxmanın kvadratından ibarət oolan bir dəqiqlik
Varyasiya əmsali, $V\Theta$	Nisbi standart kənara çıxma faiz olaraq ifadə edilir, yəni 100-ə vurulur
Yarım reaksiya	Bir hissəciyin yalnız oksidləşməsini və ya reduksiyasını ifadə edən kimyəvi reaksiya
Yenidən çökmə	Çöküntünün təmizliyini artırmaq üçün isti-fadə edilən metod. Çöküntü alınır, süzülür, yenidən həll edilir və təkrar çökdürülür

## ƏLAVƏ C

---

### BƏZİ ELEMENTLƏRİN STANDART MƏHLULLARININ HAZIRLANMASI ÜÇÜN TƏKLİF EDİLƏN BİRLƏŞMƏLƏR

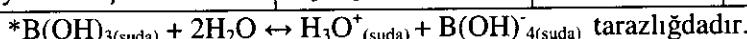
Element	Birləşmə	M <sub>a</sub>	Həlledici
Aluminium	Al metal	26.98	isti duru HCl
Mis	Cu metal	63.55	duru HNO <sub>3</sub>
Barium	BaCO <sub>3</sub>	197.35	duru HCl
Bismut	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	485.07	HNO <sub>3</sub>
Bor	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83	H <sub>2</sub> O
Brom	KBr	119.01	H <sub>2</sub> O
Civə	HgCl <sub>2</sub>	271.50	H <sub>2</sub> O
Sink	ZnO	81.37	HCl
Dəmir	Fe metal	55.85	isti HCl
Flüor	NaF	41.99	H <sub>2</sub> O
Fosfor	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136.09	H <sub>2</sub> O
Gümüş	AgNO <sub>3</sub>	169.87	H <sub>2</sub> O
Yod	KIO <sub>3</sub>	214.00	H <sub>2</sub> O
Kadmium	CdO	128.40	HNO <sub>3</sub>
Qalay	Sn metal	118.69	HCl
Kalsium	CaCO <sub>3</sub>	100.09	duru HCl
Xrom	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.19	H <sub>2</sub> O
Kobalt	Co metal	58.93	HNO <sub>3</sub>
Qurğuşun	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331.20	H <sub>2</sub> O
Kükürd	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174.27	H <sub>2</sub> O
Lantan	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.82	isti HCl
Manqan	MnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	169.01	H <sub>2</sub> O
Molibden	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	241.94	isti H <sub>2</sub> O
Nikel	Ni metal	58.70	isti HNO <sub>3</sub>
Silisium	SiO <sub>2</sub>	60.08	HF
Stronziun	SrCO <sub>3</sub>	147.63	HCl
Titan	Ti metal	47.90	1:1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Volfram	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	329.86	H <sub>2</sub> O
Vanadium	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181.88	isti HCl
Maqnezium	MgO	169.31	H <sub>2</sub> O

### C. 1. Qoşulmuş turşu-əsas cütlərinin gücləri

Turşunun adı	Formulu	Əsasın adı	Formulu
<b>KÜVVETLİ TURŞU</b>		<b>ÇOX ZƏİF ƏSAS</b>	
Hirogen yodid	HI	Yod ionu	I <sup>-</sup>
Perxlorat	HCIO <sub>4</sub>	Perxlorat ionu	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Hidrogen bromid	HBr	Bromid ionu	Br <sup>-</sup>
Hidrogen xlorid	HCl	Xlor ionu	Cl <sup>-</sup>
Sulfat	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hidrosulfat ionu	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Xlorit	HCIO <sub>3</sub>	Xlorat ionu	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nitrat	HNO <sub>3</sub>	Nitrat ionu	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Hidroksonium ionu	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Su	H <sub>2</sub> O
Hidrogen sulfat ionu	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Sulfat ionu	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Hidrogen fiüorid	HF	Flüorid ionu	F <sup>-</sup>
Asetat	CH <sub>3</sub> COOH	Asetat ionu	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Karbon	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Hidrokarbonat ionu	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Hidrogen sulfid	H <sub>2</sub> S	Hidrosulfid ionu	HS <sup>-</sup>
Ammonium ionu	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonyak	NH <sub>3</sub>
Hidrogen sianid	HCN	Sianid ionu	CN <sup>-</sup>
Hidrokarbonat ionu	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Karbonat ionu	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Metilammonium ion	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Metilamin	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
Su	H <sub>2</sub> O	Hidroksid ionu	OH <sup>-</sup>
Ammonyak	NH <sub>3</sub>	Amit ionu	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Hidrogen	H <sub>2</sub>	Hidrir ionu	H <sup>-</sup>
Metan	CH <sub>4</sub>	Methid ionu	CH <sub>3</sub>
Hidroksid ion	OH <sup>-</sup>	Oksid ionu	O <sup>2-</sup>
<b>ÇOX ZƏİF TURŞU</b>		<b>QÜVVƏTLİ ƏSAS</b>	

## C. 2. Turşuların ionlaşma sabitleri ( $25^{\circ}\text{C}$ )

Turşuların adı	Formulu	$K_{\text{a1}}$	$K_{\text{a2}}$
Triklor asetat	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$3.02 \times 10^{-1}$	
Sulfobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2.01 \times 10^{-1}$	
Yodit	$\text{HIO}_3$	$1.71 \times 10^{-1}$	
Sulfit	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.50 \times 10^{-2}$	
fosfat	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.60 \times 10^{-3}$	$6.6 \times 10^{-8}$
xlorasetat	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$1.40 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-8}$
nitrit	$\text{HNO}_2$	$4.32 \times 10^{-4}$	
hidrogen flüorid	$\text{HF}$	$3.51 \times 10^{-4}$	
Formiat	$\text{HCOOH}$	$1.83 \times 10^{-4}$	
Benzoit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6.50 \times 10^{-5}$	
Asetat	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.80 \times 10^{-5}$	
Karbon	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.31 \times 10^{-7}$	
Hipoklorit	$\text{HClO}$	$3.00 \times 10^{-8}$	$4.5 \times 10^{-11}$
Hipobromid	$\text{HBrO}$	$2.01 \times 10^{-9}$	
Bor	$\text{B}(\text{OH})_3^*$	$7.20 \times 10^{-10}$	
Hidrogen sianid	$\text{HCN}$	$4.93 \times 10^{-10}$	
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1.31 \times 10^{-10}$	
Arsenat	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5.80 \times 10^{-3}$	
Mindal	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CHOH})\text{COO}$	$4.00 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^6$
Oksalat	$\text{HOOCCOOH}$	$5.60 \times 10^{-2}$	
Hidrogen sulfid	$\text{H}_2\text{S}$	$9.60 \times 10^{-8}$	$5.4 \times 10^{-5}$
Sulfat	$\text{H}_2\text{SO}_4$	qüvvətli	$1.3 \times 10^{-14}$
Hidrogen tiosianid	$\text{HSCN}$	0.13	$1.0 \times 10^{-2}$
Tartrat	$\text{CHOH}(\text{COOH})_2$	$9.21 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-2}$
Ammonium ionu	$\text{NH}_4^+$	$5.70 \times 10^{-10}$	$4.3 \times 10^{-5}$
Anilin ionu	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2.51 \times 10^{-5}$	
Dimetil ammonium ionu	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$	$1.68 \times 10^{-11}$	
Etanol ammonium ionu	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$	$3.18 \times 10^{-10}$	
Etil ammonium ionu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2.31 \times 10^{-11}$	
Hidrazinium ionu	$\text{H}_2\text{NNH}_3^+$	$1.05 \times 10^{-8}$	
Metil ammonium ionu	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$2.31 \times 10^{-11}$	
Trimetil ammonium ionu	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$1.58 \times 10^{-10}$	
Salisil turşusu	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1.06 \times 10^{-3}$	
Periyodat turşusu	$\text{H}_5\text{IO}_6$	$2.01 \times 10^{-2}$	



### C.3. Ösasların ionlaşma sabitleri

Ösasların adı	Formula	$K_b$	p $K_b$
Üre	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$1.31 \times 10^{-14}$	13.90
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$4.32 \times 10^{-10}$	9.37
Piridin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	$1.80 \times 10^{-9}$	8.75
Hidroksilamin	NH <sub>2</sub> OH	$1.09 \times 10^{-8}$	7.97
Nikotin	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	$1.11 \times 10^{-7}$	5.98
Morfin	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	$1.62 \times 10^{-6}$	5.79
Hidrazin	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$1.70 \times 10^{-6}$	5.77
Ammonyak	N H <sub>3</sub>	$1.80 \times 10^{-5}$	4.75
Trimetilanilin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	$6.51 \times 10^{-5}$	4.19
Metilamin	CH <sub>3</sub> NH	$3.62 \times 10^{-4}$	3.44
Dimetilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	$5.41 \times 10^{-4}$	3.27
Etilamin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$6.50 \times 10^{-4}$	3.19
Trietilamin	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	$1.01 \times 10^{-3}$	2.99
Piperidin	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N	$1.70 \times 10^{-3}$	3.04
Trietanolamin	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	$6.58 \times 10^{-7}$	6.37
Xinolin	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	$8.67 \times 10^{-10}$	9.75
Difenilamin	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	$1.62 \times 10^{-1}$	0.79
Benzilamin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$4.67 \times 10^{-10}$	9.33
n-butilamin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$1.67 \times 10^{-11}$	10.78
Dietilamin	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	$8.13 \times 10^{-12}$	11.09
İzoxinolin	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH) <sub>3</sub> N	$4.17 \times 10^{-6}$	5.38
Pirazin	N <sub>2</sub> H(CH) <sub>3</sub>	$2.24 \times 10^{-1}$	0.65
Piramidin	(CH) <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	$2.24 \times 10^{-1}$	0.65
o-toludin	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	$3.55 \times 10^{-5}$	4.4
Etilendiamin	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$1.07 \times 10^{-7}$	6.99
Sikloheksilamin	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CNH	$1.56 \times 10^{-11}$	10.81

## C. 4. Həllolma sabitləri

Birləşmə	Formul	$K_{hb}$
Alüminium hidroksid	Al(OH) <sub>3</sub>	$3.0 \times 10^{-3}$
Mis (I) bromid	CuBr	$5.0 \times 10^{-9}$
Mis (I) hidroksid	CuOH	$2.0 \times 10^{-5}$
Mis (I) yodid	CuI	$1.0 \times 10^{-12}$
Mis (I) xlorid	CuCl	$1.9 \times 10^{-7}$
Mis (I) sianid	CuSCN	$4.0 \times 10^{-14}$
Mis (II) hidroksid	Cu(OH) <sub>2</sub>	$4.8 \times 10^{-20}$
Mis (II) sulfid	CuS	$8.0 \times 10^{-37}$
Barium hidroksid	Ba(OH) <sub>2</sub> x 8 H <sub>2</sub> O	$3.0 \times 10^{-4}$
Barium karbonat	BaCO <sub>3</sub>	$5.1 \times 10^{-9}$
Barium xromat	BaCrO <sub>4</sub>	$2.1 \times 10^{-10}$
Barium sulfat	BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$
Civə (I) xlorid	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-18}$
Civə (II) sulfid	HgS	$2.0 \times 10^{-53}$
Sink hidroksid	Zn(OH) <sub>2</sub>	$3.1 \times 10^{-16}$
Sink karbonat	ZnCO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-10}$
Sink oksalat	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8.1 \times 10^{-9}$
Dəmir (II) hidroksid	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.1 \times 10^{-15}$
Dəmir (III) hidroksid	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.0 \times 10^{-32}$
Gümüş bromid	AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$
Gümüş yodid	AgI	$8.3 \times 10^{-17}$
Gümüş xlorid	AgCl	$1.8 \times 10^{-12}$
Gümüş xromat	AgCrO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-12}$
Kadmium hidroksid	Cd(OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-15}$
Kalsium hidroksid	Ca(OH) <sub>2</sub>	$6.5 \times 10^{-6}$
Kobalt hidroksid	Co(OH) <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-15}$
Qurğuşun hidroksid	Pb(OH) <sub>2</sub>	$8.8 \times 10^{-15}$
Qurğuşun xlorid	PbCl <sub>2</sub>	$1.7 \times 10^{-5}$
Maqnezium hidroksid	Mg(OH) <sub>2</sub>	$7.1 \times 10^{-12}$
Manqan hidroksid	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-13}$
Nikel hidroksid	Ni(OH) <sub>2</sub>	$6.1 \times 10^{-16}$
Nikel karbonat	NiCO <sub>3</sub>	$1.3 \times 10^{-7}$
Stronziun karbonat	SrCO <sub>3</sub>	$9.3 \times 10^{-10}$
Stronziun oksalat	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5.0 \times 10^{-8}$

\*Cədvəllərdə verilən qiymətlər IUPAC -nın internetdəki web səhifəsindən götürülmüşdür: [www.chem.gmw.ac.uk/iupac](http://www.chem.gmw.ac.uk/iupac)

## ƏLAVƏ D

---



---

### ƏSAS FİZİKİ SABİTLƏR

Sabitlər	Simvol	Qiymətlər
İşiq sürəti (boşluqda)	c	$2,99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Plank sabiti	h	$6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Avoqadro ədədi	N	$6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faradey sabiti	F	$96485,31 \text{ C mol}^{-1}$
Gaz sabiti	R	$8,31451 \times \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $8,20578 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $8,31451 \text{ L.k.Pa.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $62,3639 \text{ L.Torr.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Bolsman sabiti	k	$1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Elektronun kütləsi	$m_e$	$9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektron yükü	e	$1,60217 \times 10^{-19} \text{ C}$
Protonun yükü	$m_p$	$1,67262 \times 10^{-24} \text{ g}$
Notronun yükü	$m_n$	$1,67493 \times 10^{-24} \text{ g}$
Atom kütlə vahidi	u	$1,66054 \times 10^{-24} \text{ g}$
Qravitasiya sabiti	G	$6,67000 \times 10^{-11} \text{ H.m}^2/\text{kg}^2$
Yerin cazibə qüvvəsi	g	$9,80665 \text{ m.s}^{-2}$

### D.1. Enerji çevirmə faktorlar

	Coul	Erq	Kalori	Litr, atm.	Elektron volt
1 coul	1	$10^7$	$2,390 \cdot 10^{-1}$	$9,869 \cdot 10^{-3}$	$6,2415 \cdot 10^{18}$
1 erq	$10^{-7}$	1	$2,390 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$	$6,2415 \cdot 10^{11}$
1 kalori	4,1840	$4,1840 \cdot 10^9$	1	$4,129 \cdot 10^{-2}$	$2,6114 \cdot 10^{19}$
1 litr, atm.	$1,0133 \cdot 10^2$	$1,0133 \cdot 10^9$	24,217	1	$6,3242 \cdot 10^{20}$
1 ē volt	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	$1,6022 \cdot 10^{-12}$	$3,829 \cdot 10^{-20}$	$1,581 \cdot 10^{-21}$	1

## D.2. Çox önemli çevirmə faktorlarının əsas vahidləri

Həcm	Təziq
SI vahidi: metr kub, m <sup>3</sup> 1 litr, L = $1.00 \times 10^{-3}$ m <sup>3</sup> = =1000 cm <sup>3</sup> = 1,056688 quart 1 qalon = 4,00 quart	SI vahidi: Paskal, Pa 1 paskal = 1 N / m <sup>2</sup> = 1 kg m <sup>-1</sup> s 1 atmosfer = 101,325 kilopaskal = = 760 mm Hg = 14,70 lb / in <sup>2</sup>
Enerji	Temperatur
SI vahidi: Coul, J 1 coul = 1 kg m <sup>2</sup> / s <sup>2</sup> = = 0,23901 kalori = 1C x 1V 1 kalori = 4,184 coul	SI vahidi : Kelvin, K T(K) = T (°C) (1K/°C) +273,15 K T (°C) T(°C) = (5/9°F) T (°F) - 32°F T(°F) = (9°F / 5°C) T (°C) + 32°F
Uzunluq	Kütlə
SI vahidi: Metr, m 1 kułometr = 1000 metr = 0,62137 mil 1 metr = 100 santimetр 1 santimetр = 10 millimetр 1 nanometр = $1.00 \times 10^{-9}$ metr 1 pikometр = $1.00 \times 10^{-12}$ metr 1 inch = 2,54 santimetр 1 angstrom = $1.00 \times 10^{-10}$ metr	SI vahidi: Kiloqram,kg 1 kilogram = 1000 qram 1 qram = 1000 milliqram 1 pound = 453,59237 qram = 16 ons 1 ton = 2000 pound

## D.3. Görünən sahə spektrləri

Dalğa uzunluğu aralığı, nm	Rəng	Tamamlayıcı rəng
400 – 435	Bənövşəyi	Sarı-yaşıl
435 – 480	Mavi	Sarı
480 – 500	Mavi -yaşıl	Qırmızı
500 – 560	Yaşıl	Cəhrayı
560 – 580	Sarı -yaşıl	Bənövşəyə
580 - 595	Sarı	Mavi
595 – 650	Narincı	Yaşıl- mavi
650 - 750	Qırmızı	Mavi -yaşıl

#### D.4. Vahid simvollar

Simvol	Adı	Simvol	Adı
A	amper	Hz	herz
Å	angstrom	J	coul
atm	atmosfer	K	kelvin
C	kolumb	L	litr
°C	selsi dərəcəsi	m	mol /litr
eV	elektron volt	m	metr
F	farad	min	dəqiqə
G	gaus	s	saniyə
g	qram	T	tesla
hr	saat	V	volt
Ω	omeqa, ohm	W	vatt

#### D.5. CI sistemləri

Adı	Simvolu	vurma
atto	a	$10^{-18}$
femto	f	$10^{-15}$
piko	p	$10^{-12}$
nano	n	$10^{-9}$
mikro	μ	$10^{-6}$
milli	m	$10^{-3}$
santi	c	$10^{-2}$
desi	d	$10^{-1}$
kilo	k	$10^3$
mega	M	$10^6$
giga	G	$10^9$
tera	T	$10^{12}$

## D.6. Bəzi fiziki və kimyəvi kəmiyyətlərin simvolları

Simvol	Adı	Simvol	Adı
A	Absorbsiya,sahə	S/N	Siqnal / gurultu nisbəti
a	Aktivlik əmsalı	T	Keçiricilik, temperatur
B	Maqnit sahə	t	Zaman
C	Tutum	V	dc potensial, həcm
D	Diffuziya əmsali	ý	ac potensial, sürət
d	Radius, məsafə	x	nümunə ortalaması
E	Elektrik potensiyali	γ	qamma,aktivlik əmsalı
e	Elektron	ε	epsilon,molyar udma
F	Faradey	λ	lamda, dalğa uzunluğu
f	Tezlik	μ	mü, tezlik
G	sərbəst enerji	ý	dalğa sayı
H	entalpiya	ρ	ro, sıxlıq
I	dc cərəyan	σ	siqma,standart kənara çıxma
i	ac cərəyan	τ	tau, period
K	tarazlıq sabiti	φ	fi, faza bucağı
L	induktiv	ω	omeqa, bucaq sürəti
n	mol sayı	s	nümunə standart
P	şüa və ya elektrik gücü		kənara çıxması
Q	dc yük miqdarı	R	elektrikli muqavimət
q	ac yük miqdarı		və qaz sabiti

## **İSTİFADƏ OLUNAN ƏDƏBİYYAT**

---

1. Əliyeva R.Ə., Hüseyinli A.Q. Optiki analiz metodlarından praktikum. Bakı. 2001 – 100 s.
2. Koji Makanishi. Infrared absorbtion spectroskopy. Holden-Day, İMC, San Fransisco, Düsseldorf, London, Panama, Singopore, Sydney. 1977 – 287 p.
3. Banvell C.N. Fundamentals of Molecular Spectroskopy. London, New York, St.Lous, San Fransisco, Düsseldorf, Mexico, Montreal, New Delhi, Panama, Paris, Rio de Janeiro, Singapure, Sydney, Toronto. 1972 – 350 p.
4. Heinz-Helmut Perkampus. UV-VİS Spectroskopy and its Applications. Springer-Verlag, Berlin, Heiderberq, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Konq, Barselona, Budapest. 1992 – 244 p.
5. Thomas L.C., Chamberlin G.J. Calorietric Chemical Analytical Methods. Erland, Viley, London, New York, Toronto. 1974-470 p.
6. Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Elements. Viley, New York, London, Sydney, Toronto. 1976 –558 p.
7. Skood D.A., Vest D.M., Holler F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry. New York, Toronto, Montreal, London, Paris, Sydney, Tokyo. 1991 - 870 p.
8. Kılıç E., Koşeoğlu F. Fundamental Analitik Kimya. Bilim yayınları Ankara. 1999 – 450 s.
9. Metin Balcı. Nukleer Magnetik Rezonans spektroskopisi. Metu Press, Ankara. 2000 - 452 s.
10. Hüseyin T. Analitik kimya. Bornova-İzmir. 1997 - 307 s.
11. Harris D.C. Analitik kimya. Ankara. 1994 - 570 s.
12. Skood D.A., Holler F.J., Nieman T.A. Principles of Instrumental Analysis. Philadelphia, Chicago, San Francisco, Montreal, Toronto, Lonlon, Sydney, Tokyo. 1998 - 850 p.
13. Christon G.D. and Oreillu J.E. Instrumental Analysis. 3 nd ed.Boston, London .1996- 497 p.
14. Strobel H. and Heineman W.R. Chemical Instrumentation. 4 nd ed.Boston, Toronto , Sidney.1999-514 p.
15. Willard H.H.,Meritt L.L.,Dean J.A. and Settle F.A. Instrumental Methods of Analysis.8 th ed.New York . 1998-601 p.
16. Kılıç E., Koşeoğlu F., Yılmaz H. Enstrümental analiz. Ankara.: Bilim yayınları 1992 – 890 s.

17. Hettman E..*Chromatography; Fundamentals and Applications of Chromatography and Electrophoretic Methods*. New York; Elsevier 1993-496 p.
18. Sewell P. and Clarke B. *Chromatographic Theory and Basic principles*. New York, Marsel. 1987 -376 p.
19. Marshall A.G. and Verdun F.R. *Fourier Transforms in NMR Optical and mass Spectrometry*. New York. Elsevier 1990 – 470 p.
20. Sneddon J. *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*. New York. Elsevier 1990 - 346 p.
21. Lajinen H.J. *Spektrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge, Toronto. 1992 – 480 p.
22. Adams F., Gijbels R., Grieken V. *Inorganic Mass Spectrometry*. New York. Wiley.: 1983 – 370 p.
23. Guilbault G.G. *Practical Fluoroscopy*. New York, Marsel, Dekker.: 1990 -346 p.
24. Schilman S.G. *Molecular Luminescence Spectroscopy*. New York, Wiley. 1985 - 436 p.
25. Schrader B. *Infrared and Raman Spectroscopy*. New York. VCH Press 1995 - 412 p.
26. Bard A.J. and Faulkner L.R. *Electrochemical Methods*. New York, Wiley 1995 – 506 p.
27. Sawyer O.T., Sobkoviak A and Roberts J.L. *Experimental Electrochemistry for chemists*. New York. Wiley 1995 - 506 p.
28. Bond A.M. *Modern polarographic methods in Analytical Chemistry*. New York, Marsel Dekker. 1980 - 620 p.
29. Smith R.M. *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*. New York, Toronto, Wiley. 1988 - 540 p.
30. Robards K., Haddad P., Jackson P. *Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods*. New York, Toronto, Sydney. 1997 - 480 p.
31. Crob R.L. *Modern Practice of Gas Chromatography*. New York, Wiley. 1995 - 380 p.
32. Meyer V.R. *Practical High Performance Liquid Chromatography*, New York, Chicago, Toronto, Sydney. 1988 - 412 p.
33. Taylor L.T. *Supercritical Fluid Extraction*. New York, Toronto, Tokyo. 1996 - 498 p.
34. Baker D.R. *Capillary Electrophoresis*. New York, Austin, London, Sydney, Tokyo. 1995 - 396 p.
35. Dessy R.E. *J. Analytical Chemistry*. 1983 v. 55, 650 A, 756 A. pp.93 & 462.

36. Press V.H., Teukolsky S.A., Villiam T. and Flannery B.P. Numerical Recipes in FORTAN the art. Of Scientific Computing. New York, Cambridje, London, Paris.1992 - 406 p.
37. Holler F.J. Mathcal Applications for Analytical Chemistry Philadeph , New York, Sydney, Tokyo. 1994 - 503 p.
38. Bloch S.C. İntroduction to Classical and Yuantum Harmonic Oscillators. New York, Chichester, Veinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. 1997 – 364 p.
39. Guray T., Uysal U., Gedikbey T., Hüseyinli A. J.Analytical Chemical Acta, 545, 2005, pp 107-112.
40. Sadixov V., Nasibov Ş., Ogretir C., Berber H. and Hüseyinli A. J.Organic Molecules, 2004, NO 09, pp 922-938.
41. Aliyeva R. and Hüseyinli A. J.Analytical Sciences, 2001, V.41, NO 17, pp 1683-1687.
42. Smith R.M. Gaz and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry . New York. Wiley 1988-409 p.
43. Yıldız A., Gemza C., Bektaş S. Enstrumental analiz. Hacattepe univ. Yayınları. Ankara. 1999 – 580 s.
44. Hacıyeva S., Hüseyinli A. and Mamedov P.R. Booc of Spectroscopy in Theory and Practice, Nova Gorica, Sloveniya 2007, 396 p.

## MÜNDƏRİCAT

---

<b>Ön söz.....</b>	<b>3</b>
<b>Bölmə I. Analitik metodların təsnifatı .....</b>	<b>5</b>
1.1. Analiz üçün cihazlar.....	8
1.2. Detektorlar, tranzistor, alqılıayıcılar .....	16
1.3. Analitik metodların seçilməsi .....	18
1.4. İnstumental metodların dərəcəli qrafikləri .....	25
1.5. Ən kiçik kvadratlar metodu.....	29
<b>Bölmə II. Analitik nəticələrin qiymətləndirilməsi.....</b>	<b>35</b>
2.1. Statistikada istifadə edilən bəzi terminlər .....	40
2.2. Etibarlı sərhədlər .....	42
2.3. Etibarlı sərhədlər və etibarlı interval .....	44
2.4. Hipotez testində statistiliyin istifadə edilməsi .....	48
2.5. Təcrübədə alınan orta qiymət ilə həqiqi qiymətlərin qarşılaşdırılması .....	49
2.6. İki təcrübə orta qiymətlərin qarşılaşdırılması.....	52
2.7. Ölçmələrin dəqiqliyinin qarşılaşdırılması. F testi .....	54
2.8. Böyük xətalar. Q testi.....	56
2.9. Təyin sərhədlərinin hesablanması .....	57
2.10. Kənara çıxma testi.....	59
<b>Bölmə III. Ultrabənövşəyi və görünən sahə molekulyar absorbsiya spektroskopiyası.....</b>	<b>60</b>
3.1. Şuanın absorbsiyası.....	60
3.2. Ultrabənövşəyi (UB) və görünən sahə absorbsiya spektrofotometrləri .....	66
<b>Bölmə IV. Molekulyar lüminissent spektrometriya .....</b>	<b>77</b>
4.1. Fotoluminissensiya molekullar üçün enerji səviyələri .....	79
4.2. Flüorossensiyada keçidlər .....	83
4.3. Flüorossensiya spektrofotometrləri .....	85
<b>Bölmə V. Atom absorbsiya spektroskopiyası .....</b>	<b>91</b>
5.1. Atom absorbsiya spektrofotometrləri.....	93
<b>Bölmə VI. Alov emissiya spektroskopiyası .....</b>	<b>109</b>
6.1. Alov emissiyası spektrofotometrləri .....	112
6.2. Alov emissiya spektroskopiyasında seçicilik.....	114

<b>Bölmə VII. İnraqırmızı spektroskopiya .....</b>	117
7.1. İnraqırmızı spektrofotometrləri.....	123
7.2. Fourier Transformalı inraqırmızı spektrofoto metrləri .....	126
7.3. İnraqırmızı spektroskopiya və analiz.....	129
<b>Bölmə VIII. Nüvə maqnit rezonans spektroskopiyası.....</b>	136
8.1. NMR spektroskopiyasında durulma (releksasiya) .....	140
8.2. Kimyəvi sürüşmə .....	141
8.3. Spin-spin parçalanması .....	145
8.4. NMR spektrometrləri .....	151
<b>Bölmə IX. Molekulyar kütlə spektroskopiyası.....</b>	158
9.1. Kütlə spektrometriyası .....	159
<b>Bölmə X. Refraktometrik analiz.....</b>	168
10.1. Abbe refraktometri .....	171
<b>Bölmə XI. Potensiometrik analiz.....</b>	175
11.1. Metal indiqator elektrodlar.....	177
11.2. Potensiometrik ölçmələr .....	180
11.3. Potensiometrik titrləmələr .....	182
11.4. Voltampermetriya .....	186
11.5. Polyaroqrafik metod .....	186
<b>Bölmə XII. Xromatoqrafik metodlar .....</b>	194
12.1. Maye xromatoqrafiyası .....	200
12.2. Qaz –maye xromatoqrafiya .....	201
12.3. Nümunə injeksiya sistemi .....	203
12.4. Yüksək güclü maye xromatoqrafiyası .....	204
12.5. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya .....	208
12.6. Kağız xromatoqrafiya .....	211
<b>Bölmə XIII. Superkritik maye xromatoqrafiyası və ekstraksiya .....</b>	216
13.1 .Superkritik axıcı xromatoqrafiya .....	217
13.2. Superkritik axıcı ekstraksiya .....	220
13.3. Xətdən xaric ( Off- line) və xətt üstü (On-line) ekstraksiya .....	222
13.4. Kapilyar elektroforez .....	223
13.5. Kiçik ionların ayrılması .....	225
<b>Bölmə XIV. Rəqəmsal (dijital) elektronikalarr və mikrokompyuterlər ..</b>	228
14.1. Analoq və rəqəmsal (dijital) siqnallar .....	229
14.2. İkili say sistemi ilə sayma və arifmetika .....	230
14.3. Rəqəmsal dövrələrin əsas blok birləşmələri .....	232
14.4. Mikro işləmlər və mikrokompyuterlər .....	233
14.5. Hafızə çipləri (bilgi saxlayan).....	235

<b>Əlavə A. Analitik kimyada istifadə edilən çox mühüm qısaltmalar</b>	240
<b>Əlavə B. İzahlı terminlər lüğəti</b>	246
<b>Əlavə C. Bəzi elementlərin standart məhlullarının hazırlanması üçün təklif edilən birləşmələr</b>	265
C.1. Qoşulmuş turşu -əsas cütlerinin gücləri	266
C.2. Turşuların ionlaşma sabitləri	267
C.3. Əsasların ionlaşma sabitləri	268
C.4. Həllolma sabitləri	269
<b>Əlavə D. Əsas fiziki sabitlər</b>	270
D.1. Enerji çevirmə faktorları	270
D.2. Çox önemli çevirmə faktorlarının əsas vahidləri	271
D.3. Görünən sahə spektrləri	271
D.4. Vahid simvollar	272
D.5. SI sistemləri	272
D.6. Bəzi fiziki və kimyəvi böyüklüklərin simvolları	273
<b>İstifadə olunan ədəbiyyat</b>	274

**«Elm və təhsil» nəşriyyatının direktoru:  
*professor* Nadir MƏMMƏDLİ**

*Dizayn:* İbrahim Nizamioğlu

Yığılmağa verilmiş **25.06.2010.**

Çapa imzalanmış **15.09.2010.**

Serti çap vərəqi 12,5. Sifariş № 505.

Kağız formatı 70x100 1/16. Tiraj 300.

---

Kitab «Elm və təhsil» nəşriyyat-poligrafiya  
müəssisəsində səhiflənib çap olunmuşdur.

E-mail: [elm\\_ve\\_tehsil@box.az](mailto:elm_ve_tehsil@box.az)

Tel: 497-16-32; 050-311-41-89

Ünvan: Bakı, İçərişəhər, 3-cü Maqomayev döngəsi 8/4.