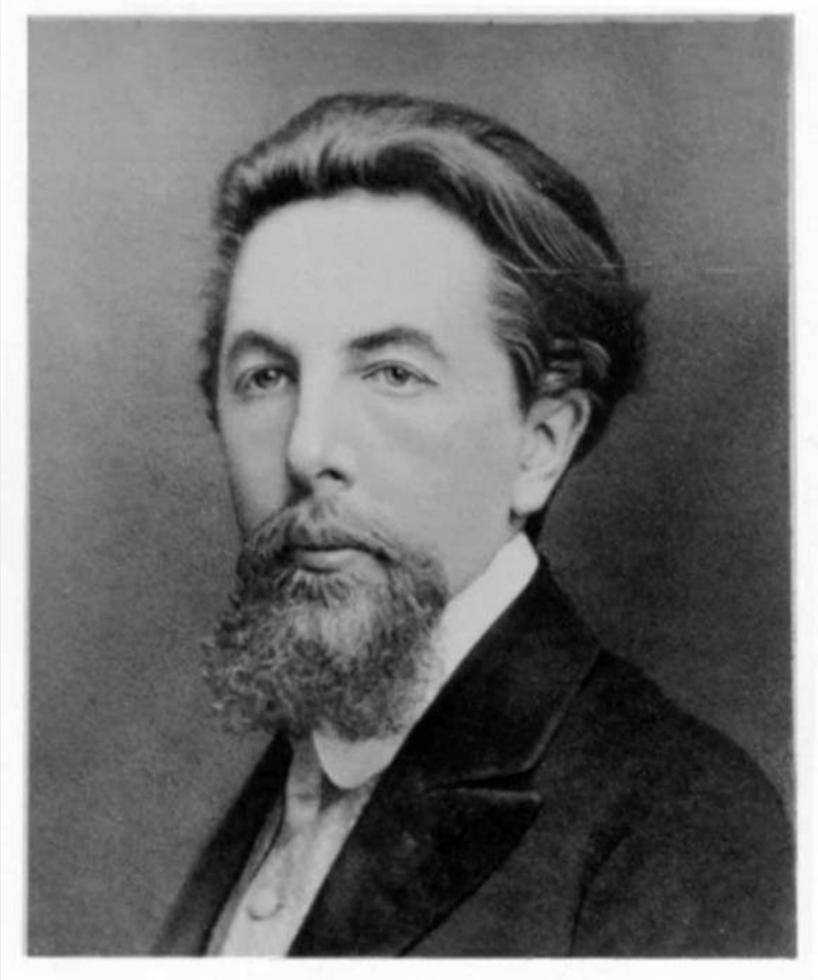
# *Дәріс-12*

1. ***Органикалық заттарды анықтау және идентификациялау***
2. ***Талдаудың хроматографиялықәдістері***

## Хроматография –

Бөлудің физика–химиялық тәсілі және қоспа құрамындағы компоненттердің бір-бірімен араласпайтын фазалар арасында әртүрлі таралуына неізделген талдау түрі.

# Әдістің негізін қалаушы



- Хроматография әдісін 1903 жылы орыс ботанигі Михаил Семенович Цвет ашты, ол өсімдік жапырақтарының пигменттерін бөлуде хроматография әдісін қолданды. Ол «аралас ерітіндіні адсорбент бағанасы арқылы сүзгенде, пигменттер жеке әртүрлі боялған аймақ түріндегі жекелеген қабатқа бөлінетіндегі туралы» бірінші болып көрсетті.

Хроматографиялық талдау әдісі
Агрегаттық күйі
Бөліну механизімі
Хроматография-лау әдіс
Аппаратты жабдықталу
Қозғалат-ын фаза
Қозғалмайт ын фаза
СОРБЦИЯ
Химиялық әрекетттесу
Фронтальді
Коллоналы
Жұқа қабатты
ГАЗ
Сұйық
Адсорбциялық
Ион алмасу
Эльюентті
Хроматографиялық қағаз
Сұйық
Қатты фаза
Таралу
Тұндыру
Ығыстырмалы
Сорбенттің жұқа қабаты
газ-сұйықты
газ-адсорбциялы
Эксклюзионды
сұйық-сұйықты
қатты -сұйық

# *Негізгі ұғымдар*

***Сорбция*** – газдардың, сұйықтардың және сұйық буларының және еріген қосылыстардың қатты немесе сұйық (сорбент) бетінде сіңірілуі (жұтылуы);

***Сорбтив*** – молекулалары сорбциялануға қабілетті қосылыс;

***Сорбат*** – адсорбцияланған қосылыс;

***Элюирлеу*** – қозғалмайтын фаза қабаты арқылы қозғалмалы қосылыстың өту процесі;

***Элюент*** – қозғалмайтын фаза арқылы өткен еріткіш немесе газ– **қозғалмалы *фаза***;

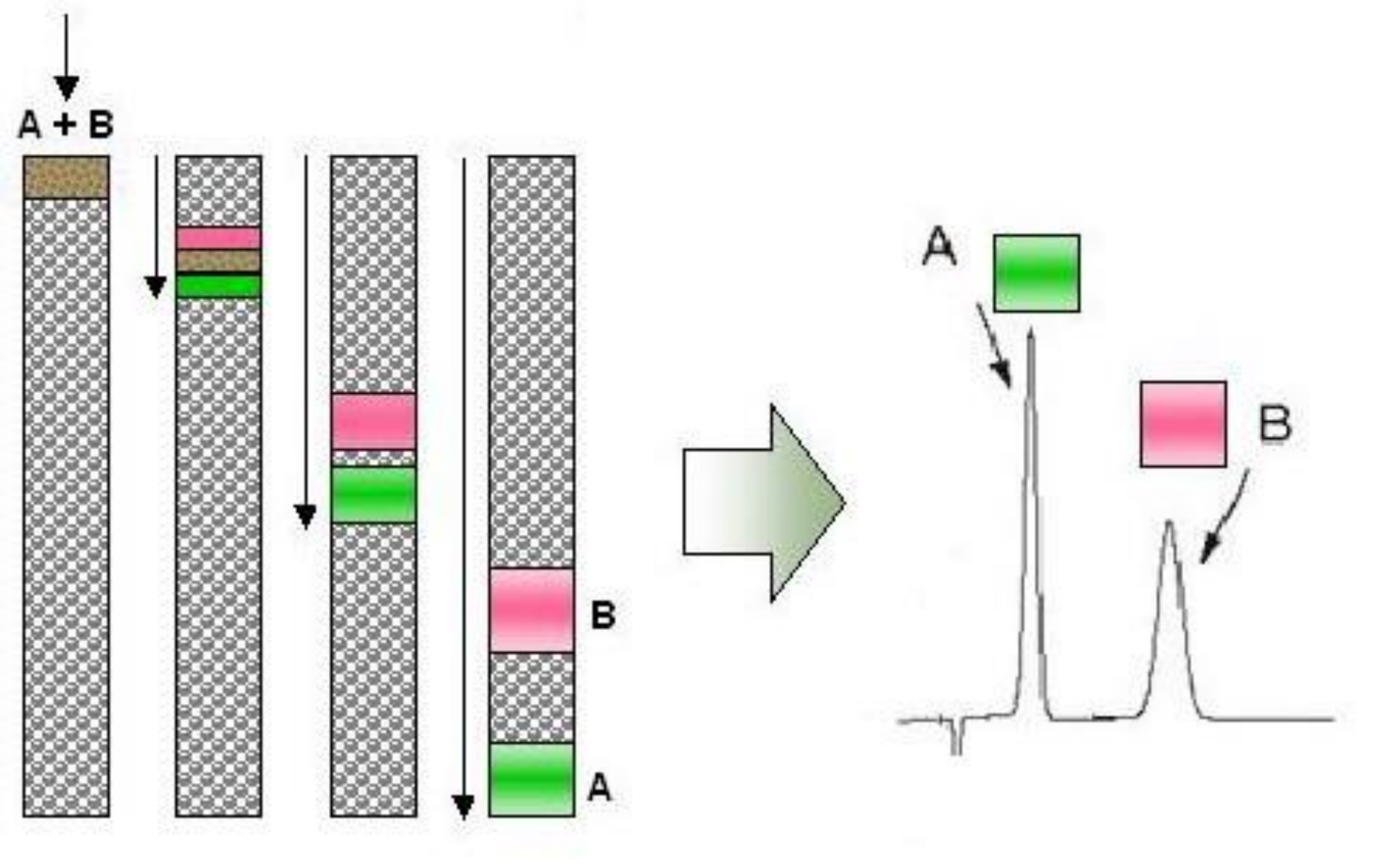
***Элюат*** – колонкадан шыққан құрамында зерттелетін компонент бар қозғалмалы фаза;

# Процестің түріне қарай

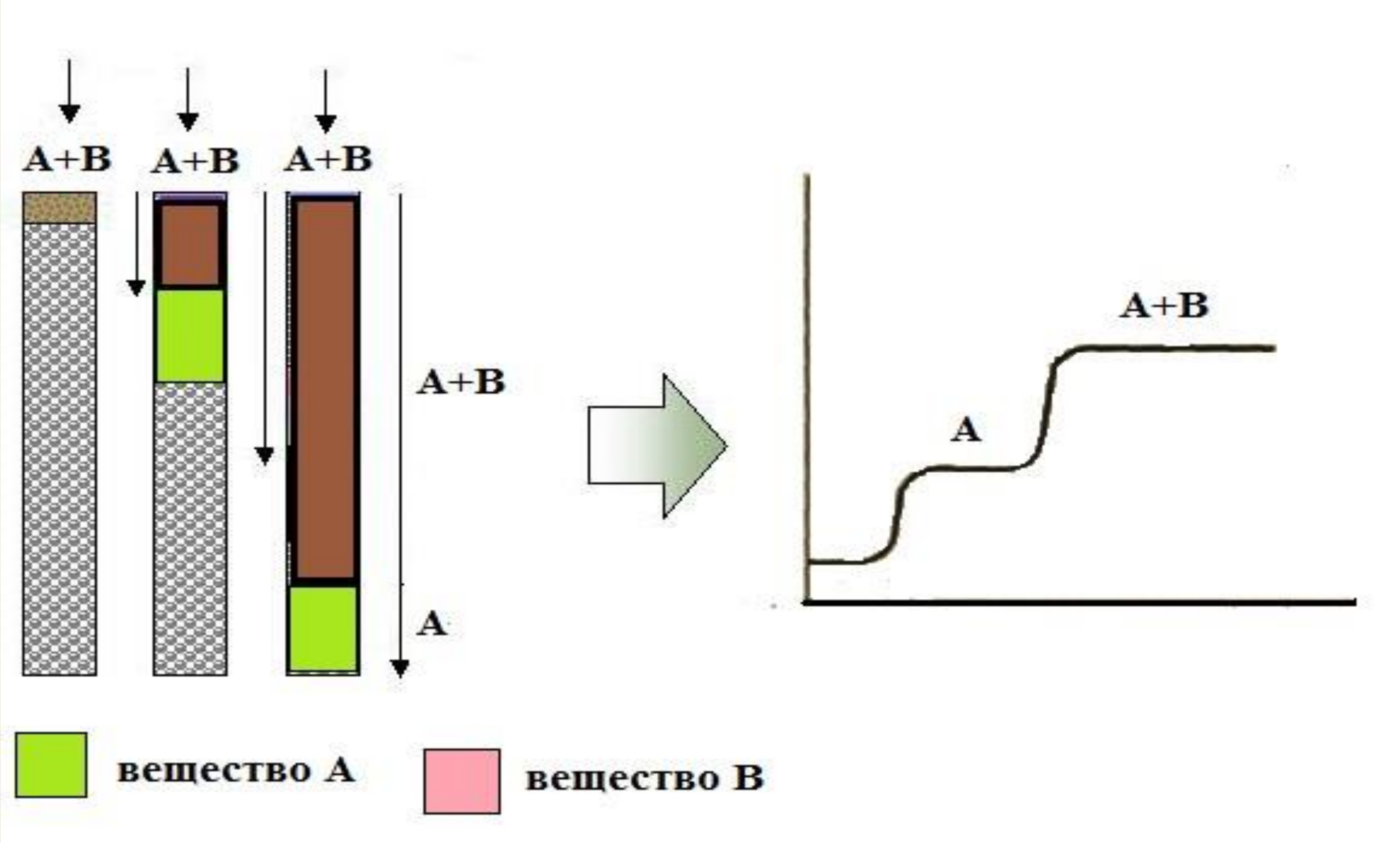
***Колонкалы*** – қозғалмайтын фаза арқылы (колонка) қосылыстың бөлінуі.

***Жазықтықты*** – бөлу процесі хроматографиялық қағазда (қағаз) немесе қатты бетке жұқа сорбент қабатта орындалады (***жұқа қабатты***).

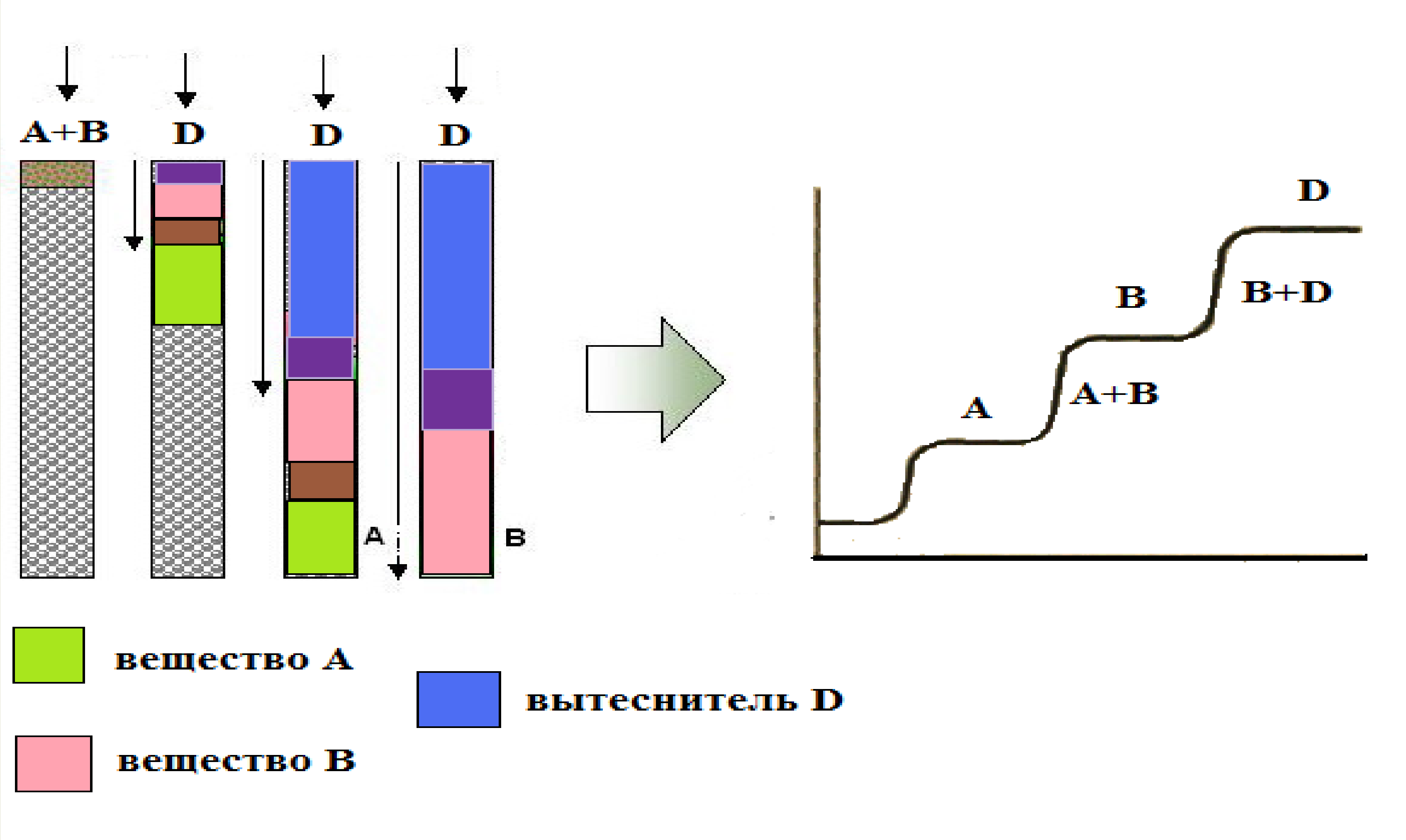
# *Сорбент бойымен өткен сорбаттың жүруіне қарай*




**элюентті (айқындалатын)**



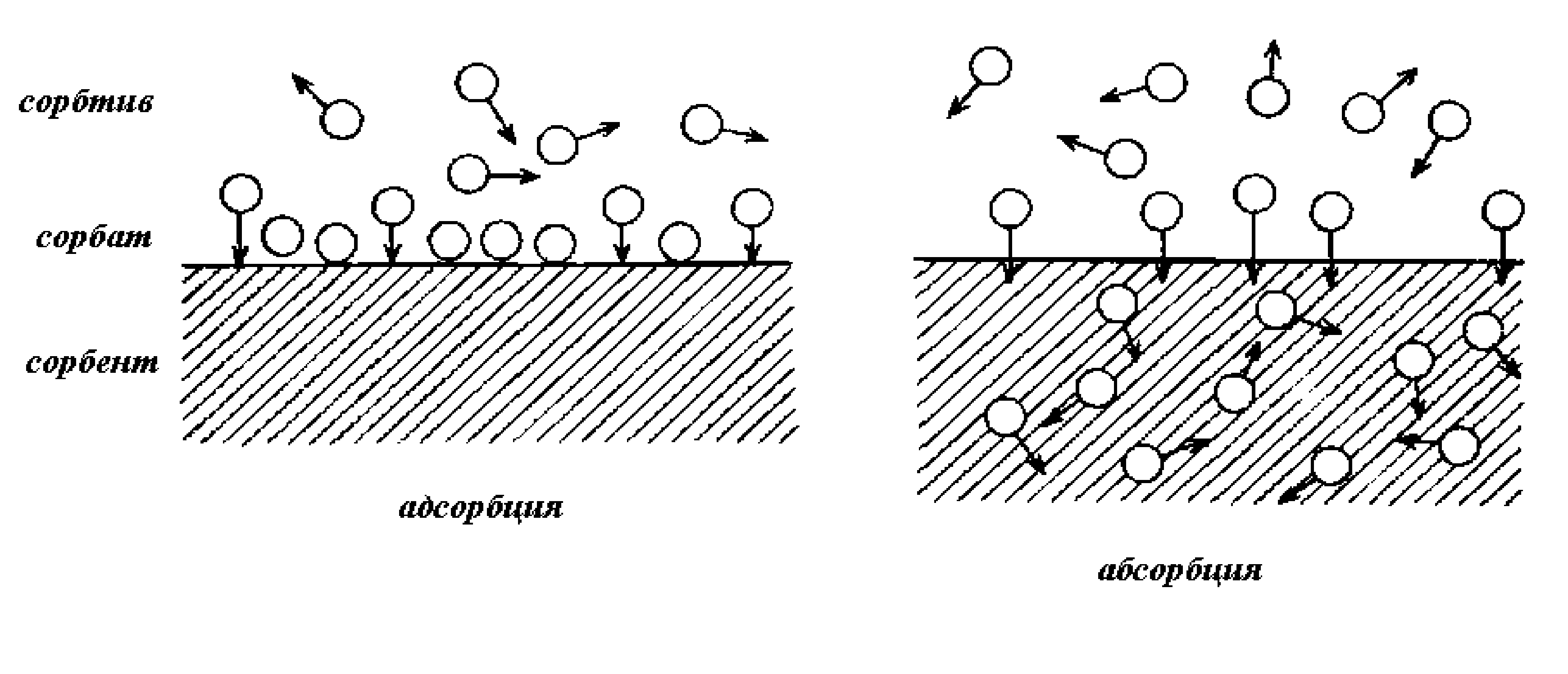

фронтальды




# Бөліп шығару

# Процесс түріне қарай

## Адсорбционды



***Таралу*** – сұйық қозғалмайтын фазадағы сорбаттың ерігіштігне негізделеді;

***Йоналмастыру*** - қозғалмайтын фазадағы ионогенді топтармен қосылыстың құрамына байланысты ион алмасуға негізделген;

***Тұндыру*** – қозғалмайтын фаза құрамындағы тұндырғыш әсерімен алынған тұнбаның ерігіштігіштігіне негізделген;

***Эксклюзионды*** (*молекулалы – ситалы немесе гельді*) – бөлінетін қосылыстардың түріне, өлшемінің түрлілігіне байланысты;

***Аффинды*** – қаты фаза бетіндегі топтармен биологиялық насындардың арнайы әрекеттесуіне негізделген.

# Хроматографияның теориялық негіздері

*Компоненттердің бөліну эффективтілігі теориялық тарелка санымен анықталады* **(N).**

**!** *N неғұрлым көп  және оның биіктігі төмен болған сайын* (*H*), колонка соғұрлым эффективті.

*Теориялық тарелкаға эквивалентті биіктік (*ВЭТТ немесе ТТЭБ) – (**H**), ол Ван-Деемтер теңдігімен өрнектеледі:

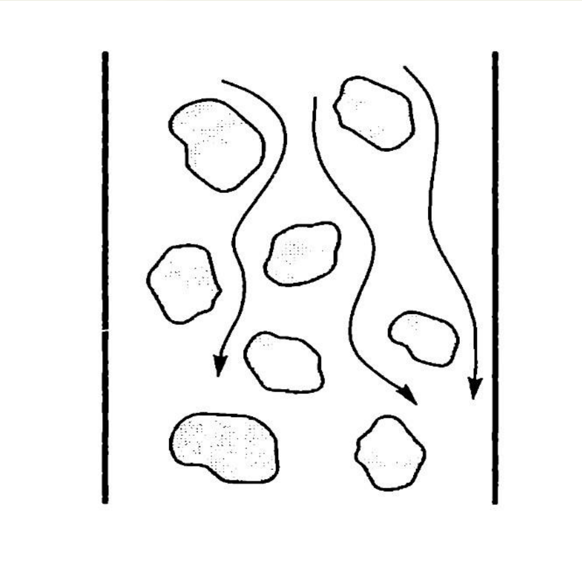
$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u}$$

Бұл жердегі, А – қозғалмайтын фазаның құрылымына байланысты константа; В – ағын жылдамдығына және қозғалмайтын фазадағы диффузия коэффициентіне тәуелді константа; С – масса алмасу жылдамдығын айқындайтын константа; υ немесе u – ағын жылдамдығы.

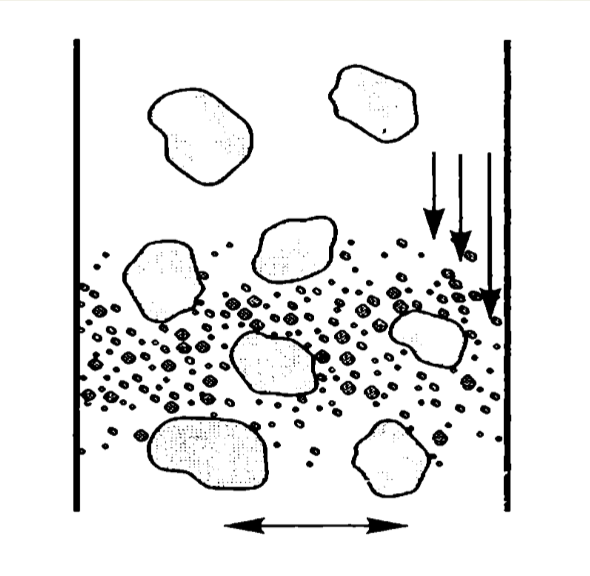
А – құйынды (вихревая) диффузия

$$A = 2\lambda d_p$$

***l*** – толтырылған колонка сипаттамасы, $d_p$ – сорбент диаметрі



Вихревая диффузия



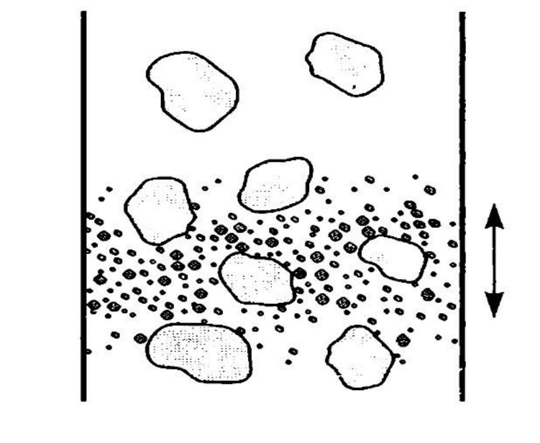
Стеночный эффект

***B*** – колонка бойымен (осьті) диффузия – қозғалатын фазадағы компоненттер диффузиясы

$$B = 2\gamma D_M$$

Бұл жердегі ***g*** – эмпирикалық коэффициент,

$D_M$ – диффузия коэффициенті



Продольная диффузия

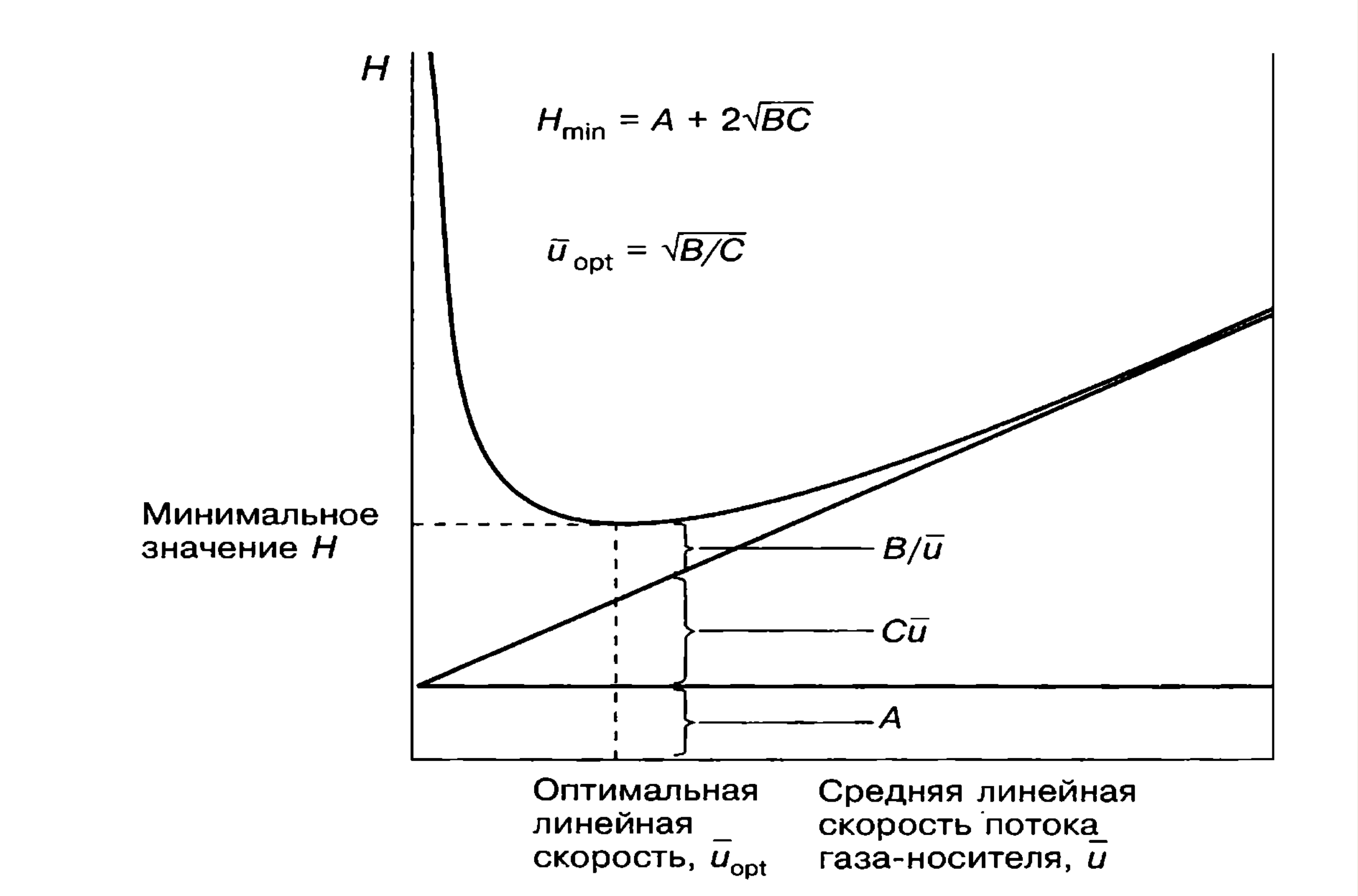
***С*** – ішкі диффузия – қозғалмайтын фазаға адсорбциялану құбылысына тәуелді ;

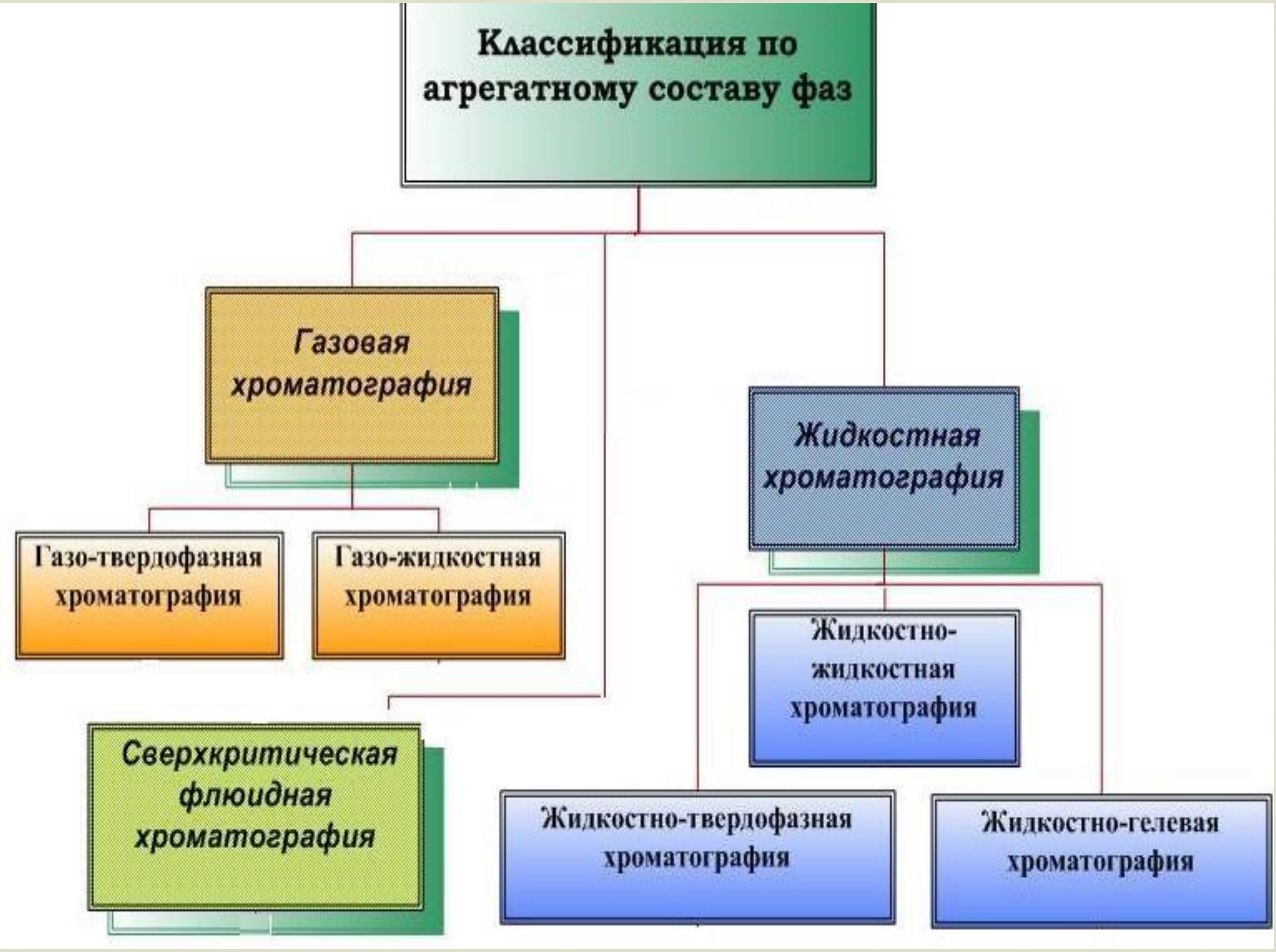
**u немесе** υ – сызықты ағын жылдамдығы

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M}$$

*L* – колонка ұзындығы, $t_M$ – сорбцияланбаған компоненттің ұсталу уақыты.

# *Сызықты ағын жылдамдығы мен ТТЭБ тәуелділігі*:




Классификация по агрегатному составу фаз
Газовая хроматография
Газо-твердофазная хроматография
Газо-жидкостная хроматография
Сверхкритическая флюидная хроматография
Жидкостная хроматография
Жидкостно-жидкостная хроматография
Жидкостно-твердофазная хроматография
Жидкостно-гелевая хроматография

# Газды хроматография

**Газды хроматография** – ұшқыш қосылыстарды бөлуге негізделген әдіс, қосылыс қозғалмалы фаза (***ҚФ***) – **газбен** және қозғалмайтын *фаза* (***ҚзФ***) беттік ауданы үлкен **сорбент** арасында таралады.

***Қозғалмалы фаза*** – **қозғалмайтын фаза арқылы өтетін** инертті газ (*азот, гелий, сутек, аргон, көміртек газы*);

! ***Қозғалмалы фаза*** тасымалдау функциясын атқарады.

! ***Қозғалмалы фаза*** детектордың максимальды сезгіштігін қамтамасыз ету керек.

## *Қозғалмайтын фаза*

**Газды-адсорбциялы** хроматографияда – қатты сорбент беті ұсақ дисперсті ; *өлшем бірлігі 0.1-0.5 мм*

**силикагель**

**Белсендірілген көмір**

**полимерлі адсорбенттер**

**алюмосиликаттар**

<u>**Газды-сұйықтықты** хроматографияда</u> – қатты тасымалдаушы бетіне төселген сұйықты қабыршақ (пленка)

## ***Сұйық қозғалмайтын фаза түрлері*:**

- *Полярсыз* (қаныққан көмірсутектер);
- *Белгілі өлшемді (қалыпты) полярлы* (күрделі эфирлер, нитрилдер);
- *Полярлы* (көпатомды спирттер, гликолдер)

! Қозғалмайтын фаза полярлығы *зерттелетін үлгінің полярлығына жақын болу керек.*

***Сұйық қозғалмайтын фазаға қойылатын талаптар:***

1) қоспа құрамындағы компоненттерді жақсы ерітуі қажет;

2) қатты тасымалдаушы бетінде нық отыруы керек;

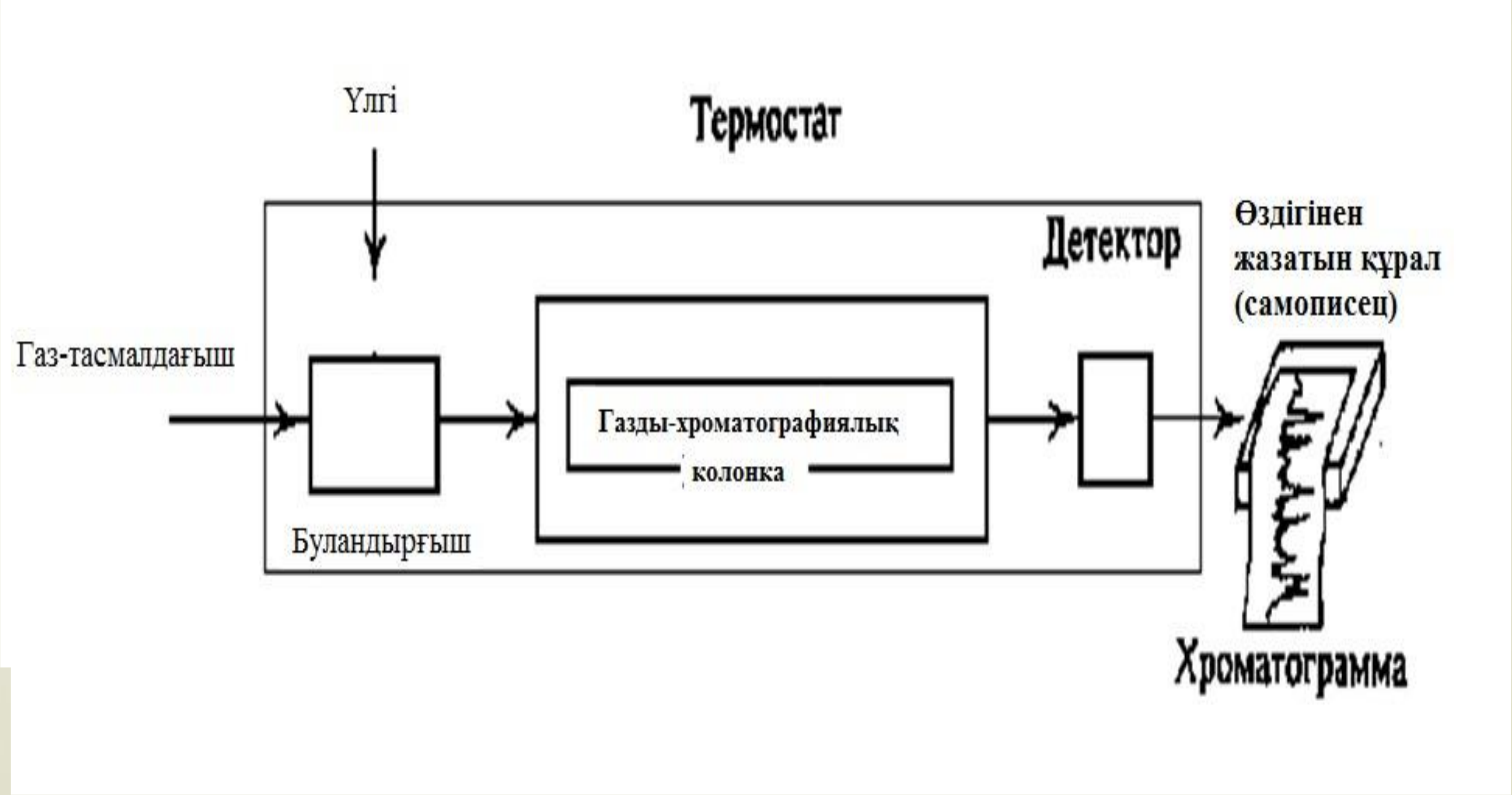
3) термиялық тұрақты;

4) зерттелетін температурада ұшқыш болмауы тиіс;

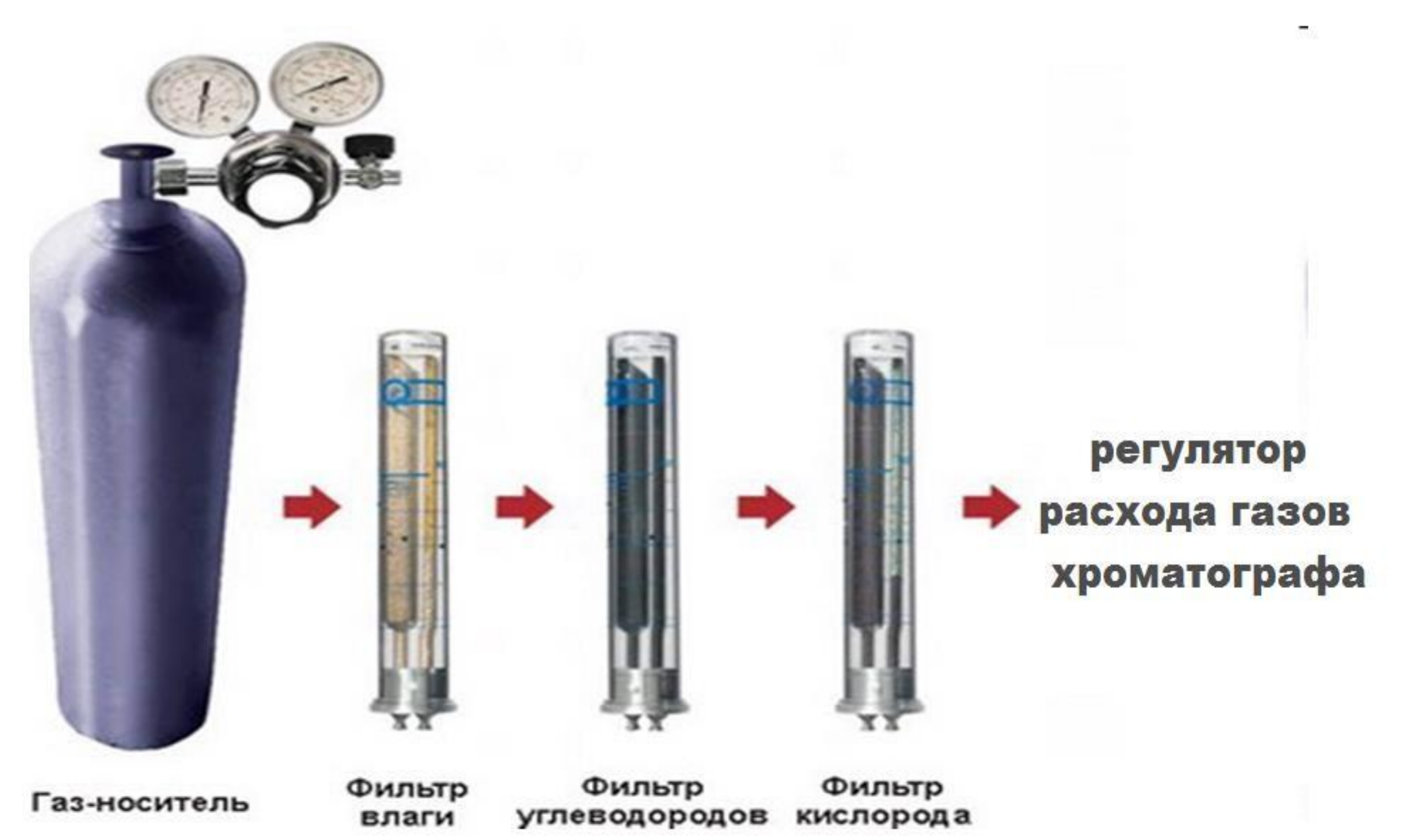
5) жоғары селективтілігі;

6) химиялық инерттілігі .

# Газды хроматографтың сызбанұсқасы

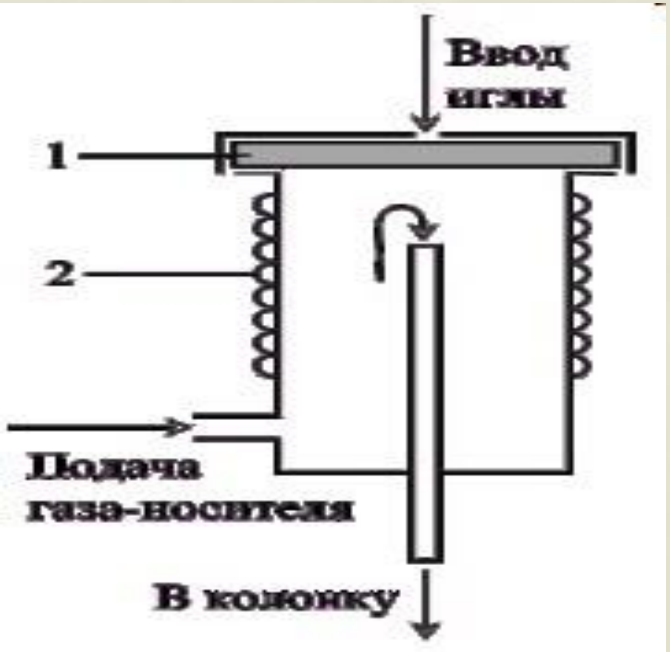


# Газ дайындалатын блок



# Үлгіні енгізу тәсілдері

*буландырғыш*

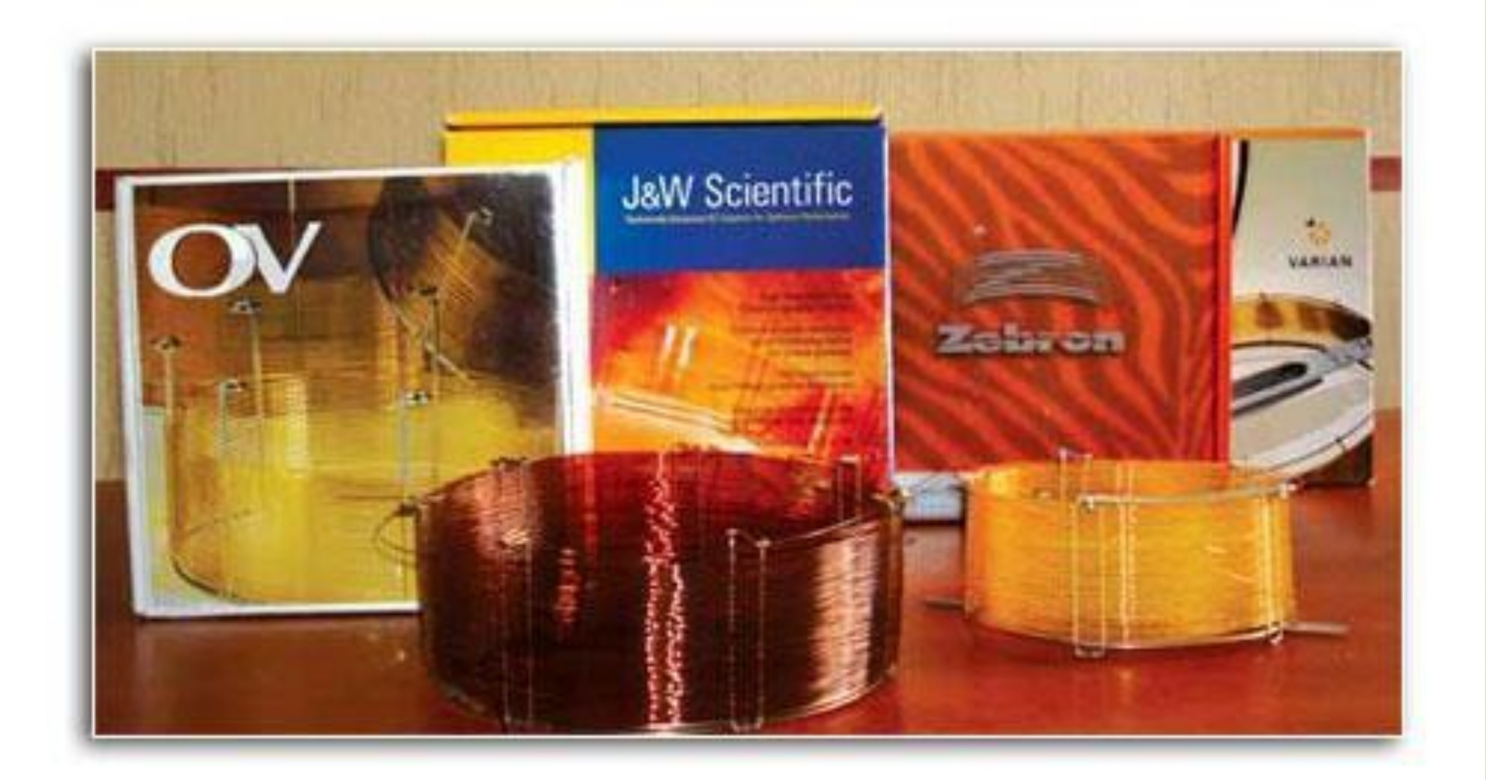


*дозаторлы- шприцтер*

*автосамплерлер*

# Хроматографиялық колонкалар

*колонкалар*




капиллярлы колонкалар

Пленка жидкости
Внутр. диам.
- 0,2 мм
Капиллярная
колонка
Капиллярная трубка
Внутр. диам.
- 2 мм
Насадочная колонка
Твердый носитель, покрытый жидкой фазой

# Детекторлар

**Жалынды-ионизацияланған детектор (ЖИД)** – көп жағдайда органикалық қосылыстарды анықтауда кеңінен қолданылады.

Жұмыс жасау принципі – молекулалардың иондануы сутекті жалын арқылы орындалады.

*Қосылыстың атомдық қатынасы көп болған сайын сезімталдық арта түседі.*

**Жылу өткізгіштікке байланысты детектор -** ***катарометр, немесе көп салалы селективтілігі төмен*** детектор.

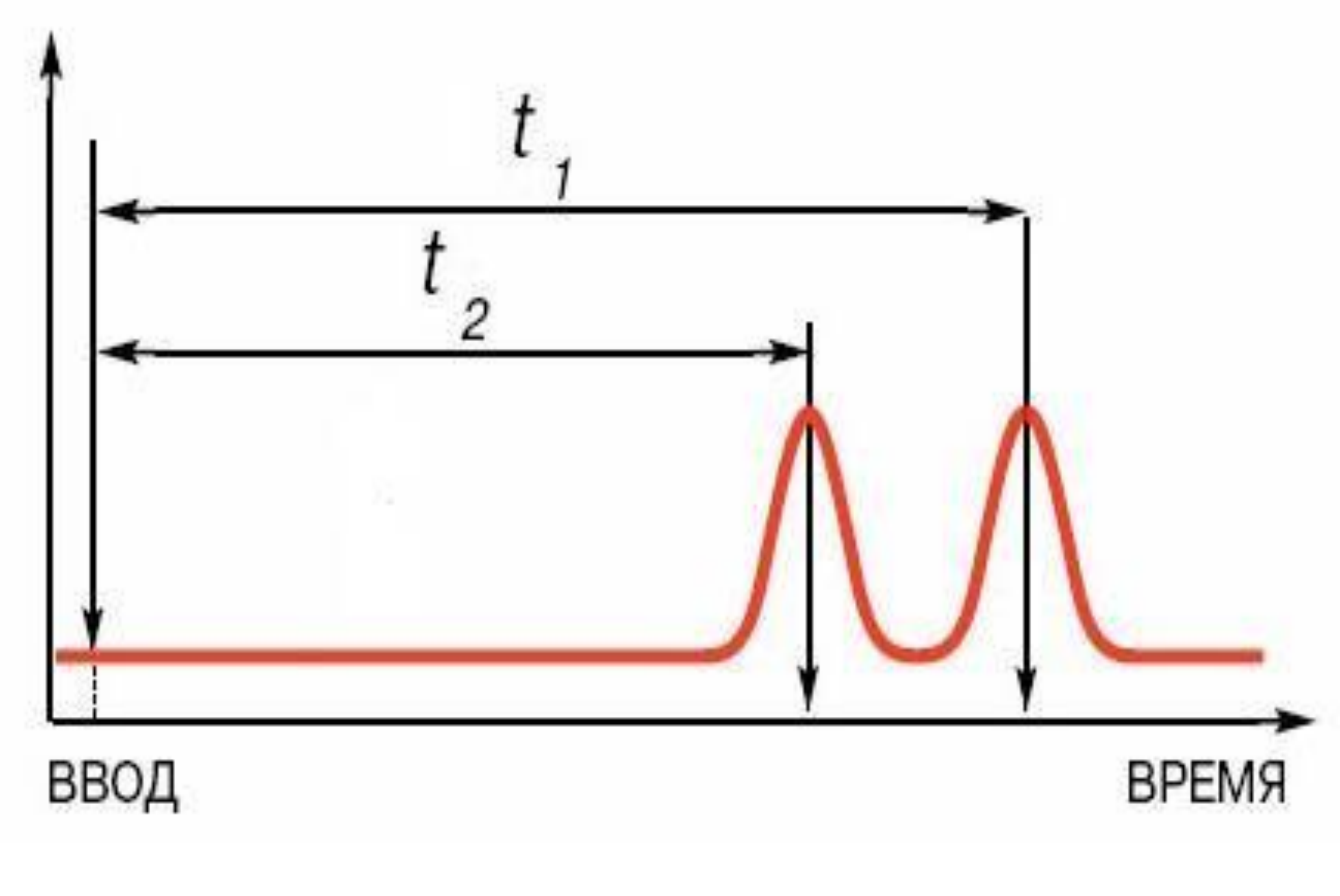
Жұмыс жасау принципі – температураға байланысты қосылыстардың кедергілерінің айырымын өлшеуге негізделеді.

**Электронмен қамтылған детектор (ЭҚД)** – құрамында *галоген*-, оттек- и *азотқұрамдас қосылыстарды анықтайды*.

**Жұмыс жасау принципі** – электрон қосып алуға қабілетті атомы бар қосылыстың детекторға түсуі ток көзінің төмендеуімен сипатталады.

# Газды хроматографтар түрі

# Сапалық талдау



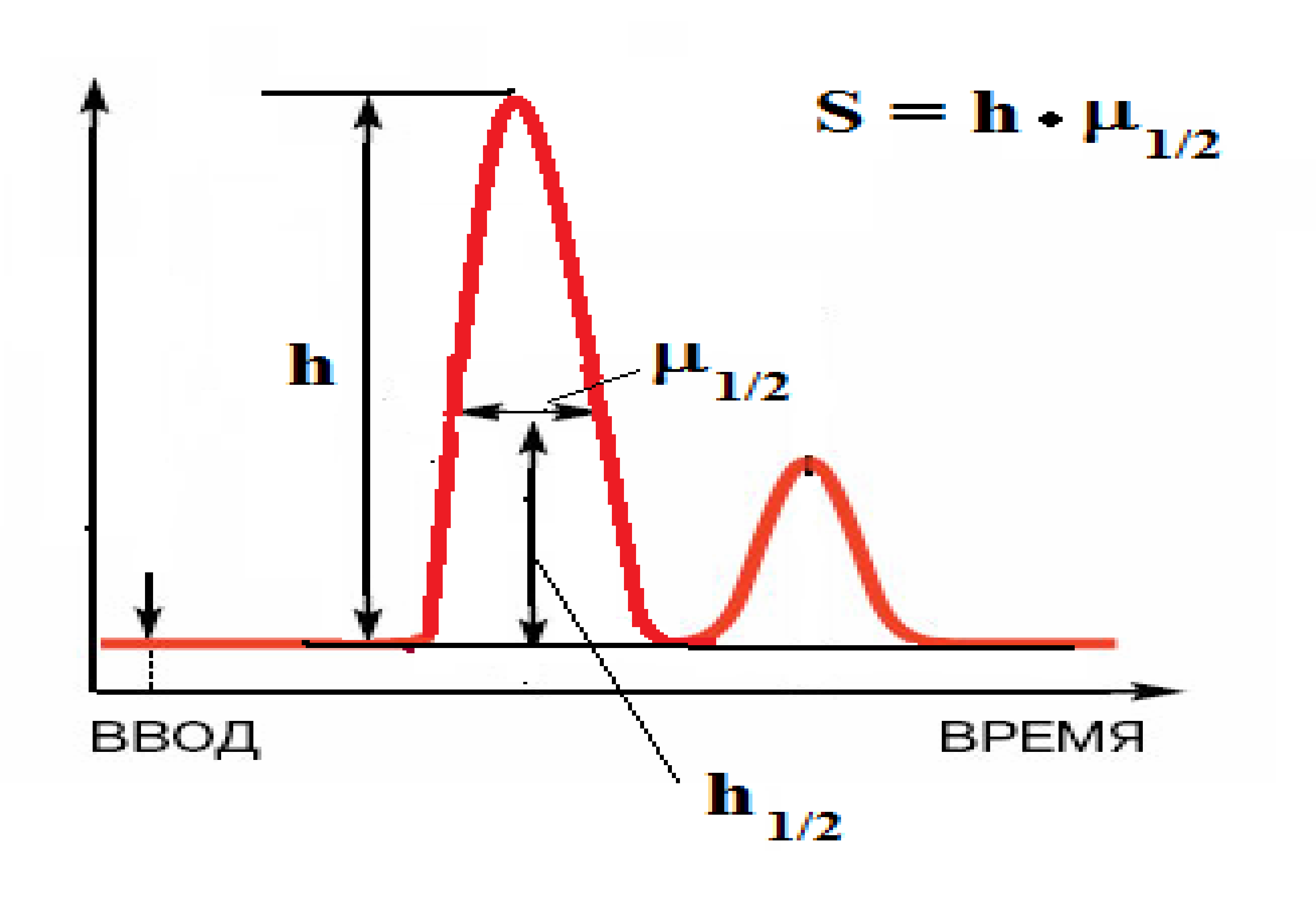
# Сапалық параметрлер

**Ұсталу уақыты ($t_r$)** – *үлгінің колонкаға кіргеннен шыңның максимумы тіркелгенге дейінгі уақыт;*

**Ұсталу көлемі ($V_r$)** – *ұсталу уақытының қозғалмалы фазаның көлемдік жылдамдығына көбейтіндісі;*

! Сапалық мәлімет алу үшін эталон мен белгісіз қосылыстың ұсталу уақыттарын салыстырады.

# Сандық талдау



***S*** *– шың ауданы*

h *– шың биіктігі*

! Егер алынған шың ені тар болса есептеу шың биіктігі, ал шың ені кең не жайылмалы болса, онда есептеу шың ауданы бойынша жүргізіледі.

***Ауданды есептеу үшін*:**

1) **$h \cdot \mu_{1/2}$** (шың биіктігі мен жартылай еннің көбейтіндісі).
2) **$h \cdot t_R$** (шың биіктігі мен ұсталу уақытының көбейтіндісі).

## ***Хроматограммаларды талдау тәсілдері:***

Қарапайым нормалау (нормировка) әдісі.

! Детектор сезгіштігі барлық екомпоненттерге бірдей болуы керек.

$$\omega_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100$$

## Ішкі нормалау әдісі.

*k – үлгі құрамындағы компоненттерге сезімтал детектор коэффициенті*

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{\sum k_i S_i} \cdot 100$$

# Ішкі стандарттар әдісі

Зерттелетін ерітіндіге «*ішкі стандарт*» деп аталатын мөлшері нақты белгілі қосылыстың енгізілуі.

$$\omega_i = \frac{k_i r S_i(x) \cdot 100}{S_{CT}(x)} \%$$

***$S_i(x)$***, ***$S_{cm}(x)$*** – үлгідегі компоненттің және стандарттың шындарының аудандары;

***r*** – ішкі стандарт массасының үлгі массасына қатынасы;

***$k_i$*** – түзету коэффициенті (алдын ала есептеледі):

$$k_i = \frac{S_{CT} C_i}{S_i C_{CT}}$$

# Қолданылған әдебиеттер тізімі


1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К.Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы.Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А.,Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химялық әдістері. Оқу құралы.2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник.Т.1,2. М.: Бином, 2009, 623 с.
8. МООК. Минажева Г.С. Аналитикалык химия.
9. Л.К. Кудреева, Ә.Қ. Тоқтабаева «Сапалық талдаудың теориялық негіздері оқу құралы», – Алматы: Қазақ университеті 2017. ISBN 978-601-04-2161-5 С.198