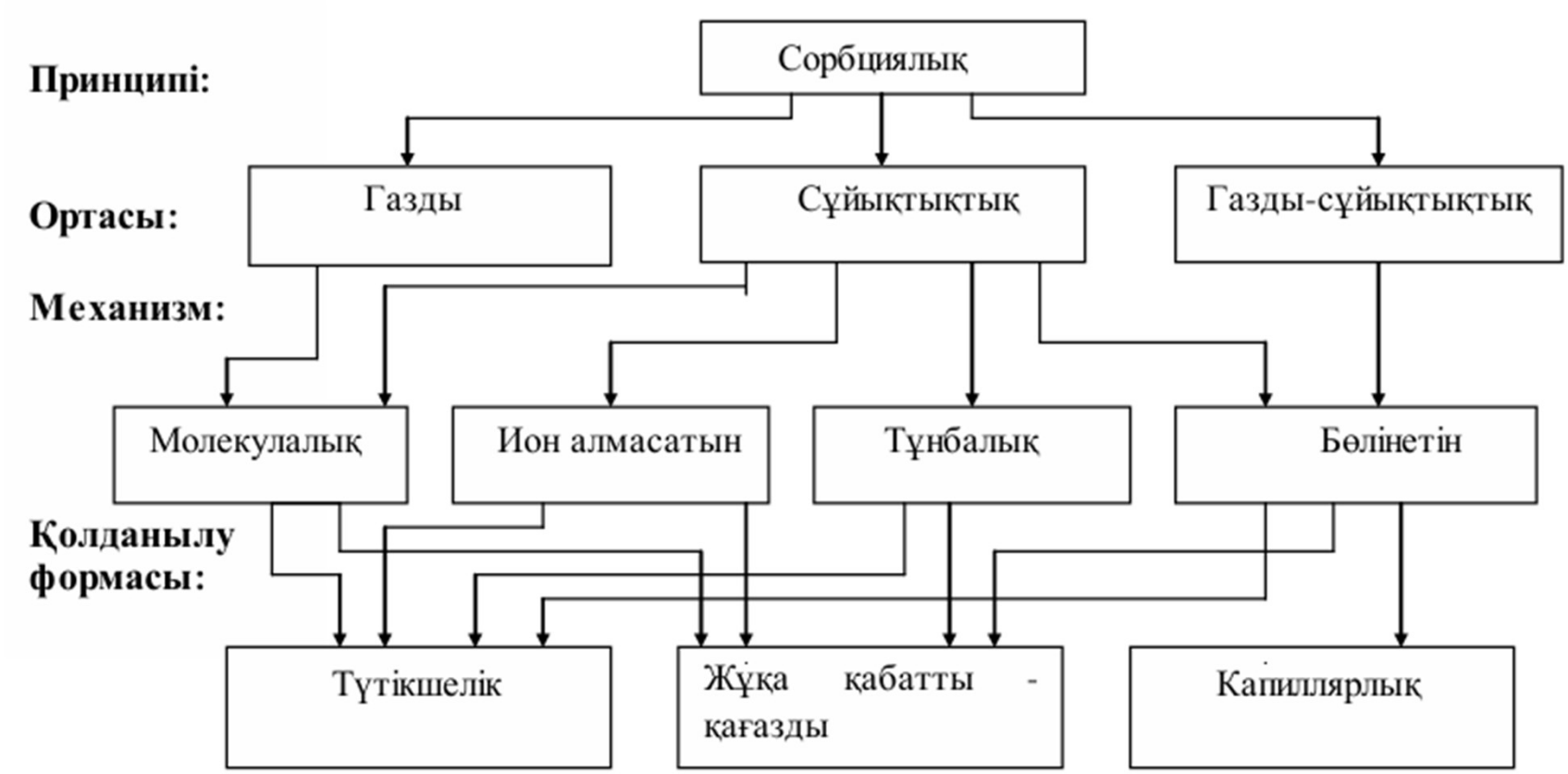
Дәріс 10. Хроматографиялық талдау әдістері. Әдістің мәні. Хроматографтың блок-сызбанұсқасы. Детекторлар түрлері



Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.



38-сурет. Хроматография нұсқаларының жіктелуі

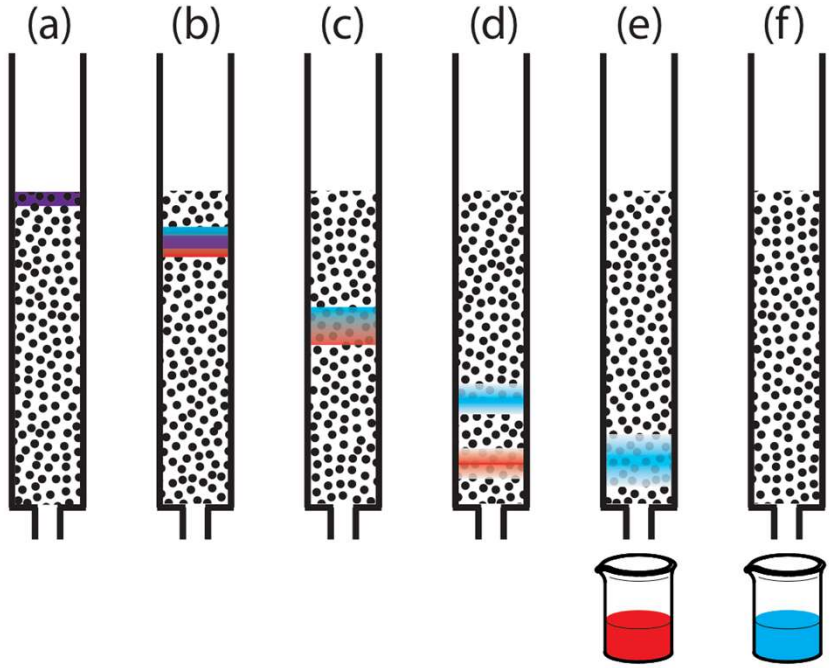
Хроматографиялық бөліну қағидаты

Жылжымалы фаза

Сынама компоненттерін баған бойымен тасымалдайды. Газдық хроматографияда бұл фаза — тасымалдаушы газ.

Стационарлық фаза

Компоненттермен әртүрлі дәрежеде әрекеттеседі. Онымен көбірек әрекеттескен компонент бағанда ұзағырақ ұсталады.



Екі компоненттің бағанда бөлінуінің жалпы үлгісі

Газдық хроматографияның түрлері

Газ–қатты фазалық хроматография

Компоненттер қатты сорбент бетінде әртүрлі адсорбцияланады. Мысалдар — молекулалық елеуіш пен кеуекті полимер.

Газ–сұйық фазалық хроматография

Компоненттер газ бен сұйық стационарлық фаза арасында әртүрлі таралады. Капиллярда фаза ішкі қабырғаға жұқа қабатпен жағылады.



Кварцтан жасалған капиллярлық бағаң. Фото D. Harvey

Молекула құрылысы және ұсталу

Қайнау температурасы ұшқыштықты сипаттайды. Функционалдық топтар фазамен әрекеттесуге ықпал етеді.

Этанол

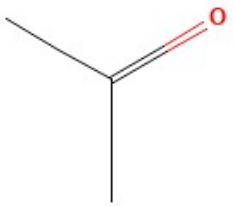


O–H тобы

Сутектік байланыс доноры және акцепторы

≈ 78 °C

Ацетон

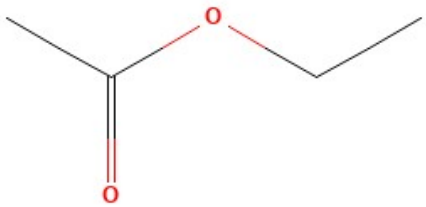


C=O тобы

Карбонил тобының диполі және акцепторлық қасиеті

≈ 56 °C

Этилацетат

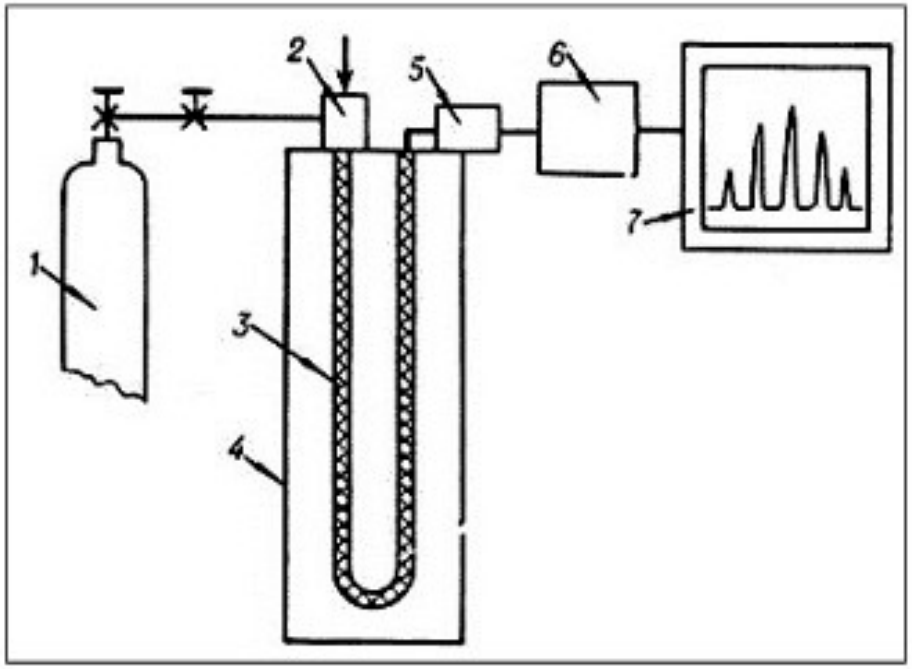


C(=O)–O фрагменті

Күрделі эфирдегі оттек атомдары сутектік байланысты қабылдайды

≈ 77 °C

Газ хроматографының блок-сызбасы



1 Тасымалдаушы газ

Қысым мен ағын реттегіші газды бағанға тұрақты режимде жеткізеді.

2 Сынама енгізгіш

Сынаманы мөлшерлеп енгізеді. Сұйық сынама қыздырылған енгізгіште буланады.

3–4 Баған және термостат

Компоненттер бағанда бөлінеді. Термостат баған температурасын басқарады.

5–7 Детектор және тіркеу жүйесі

Детектор жауабын электрлік сигналға түрлендіріп, жүйе оны уақыт бойынша тіркейді.

Сынаманы енгізу және температура

Ағынды бөлу режимі (split)

Концентрациясы жоғары сынаманың бір бөлігі ғана капиллярға өтеді. Бұл бағанның артық жүктелуін азайтады.

Ағынды бөлмей енгізу (splitless)

Іздік мөлшерлер үшін буланған сынаманың басым бөлігі бағанға жіберіледі.

Бу фазасын талдау (headspace)

Сұйық не қатты үлгінің үстіндегі бу фазасын енгізеді. Матрица мен тепе-теңдік температурасы сигналға әсер етеді.

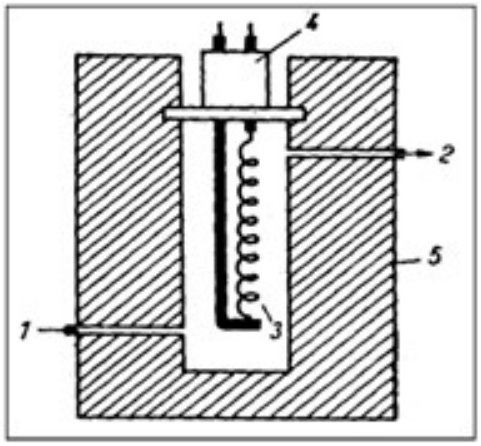


Детектор түрлері және қолданылуы

Детектор	Тіркелетін құбылыс	Қолданылуы және шектеуі
TCD	Жылу өткізгіштігінің өзгеруі	O_2, N_2, CO_2 және басқа газдар. Жауап тасымалдаушы газбен айырмаға тәуелді.
FID	Сутек–ауа жалынындағы иондық ток	Көптеген органикалық заттар. O_2, N_2, CO_2 үшін қалыпты режимде жарамсыз.
ECD	Электрондарды қармау салдарынан токтың азаюы	Галогенді органикалық заттар, мысалы кейбір пестицидтер.
MS	Иондардың масса/заряд қатынасы (m/z)	Белгісіз компонентті спектр мен стандарт бойынша сәйкестендіру.

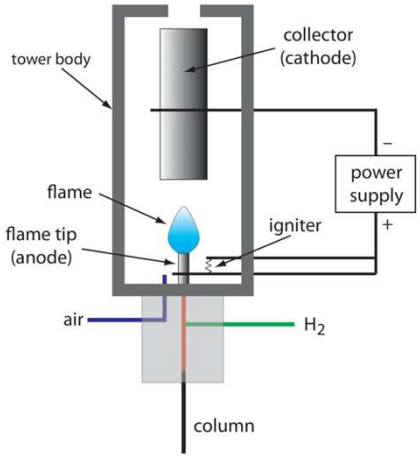
TCD және FID сигналдарының түзілуі

TCD Жылу өткізгіштік детекторы



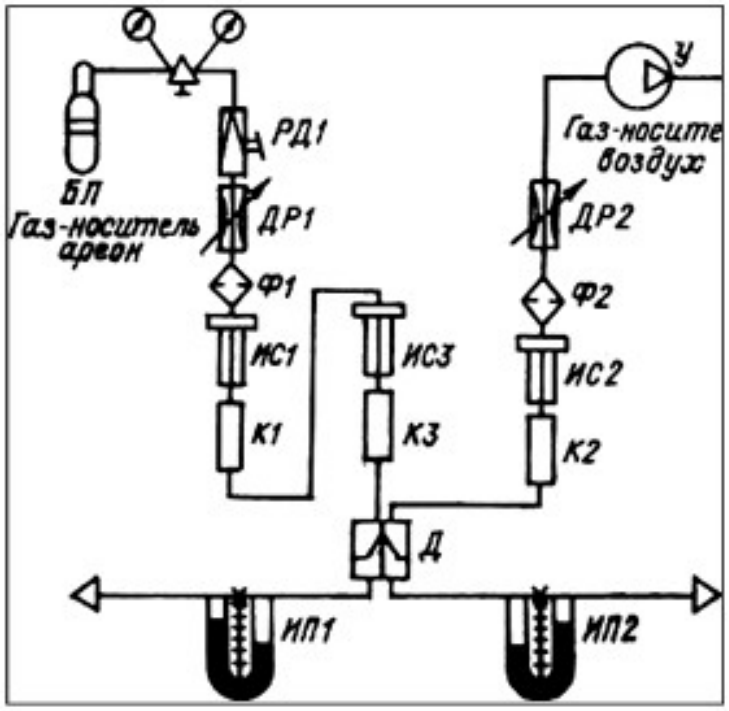
Үлгі ағыны қыздырылған жіпшенің температурасын өзгертеді. Эталон арнасымен айырма кедергілер көпірінің сигналына айналады.

FID Жалынды иондау детекторы



Органикалық қосылыс сутек–ауа жалынында иондар түзеді. Электродтар арасындағы ток детектор сигналы ретінде тіркеледі.

«Газохром 3101» аспабының газ жолдары



Аргон арнасы

К1 молекулалық елеуіші O_2 мен N_2-ні бөледі. К3 белсендірілген көмірі CO_2 талдауына қолданылады.

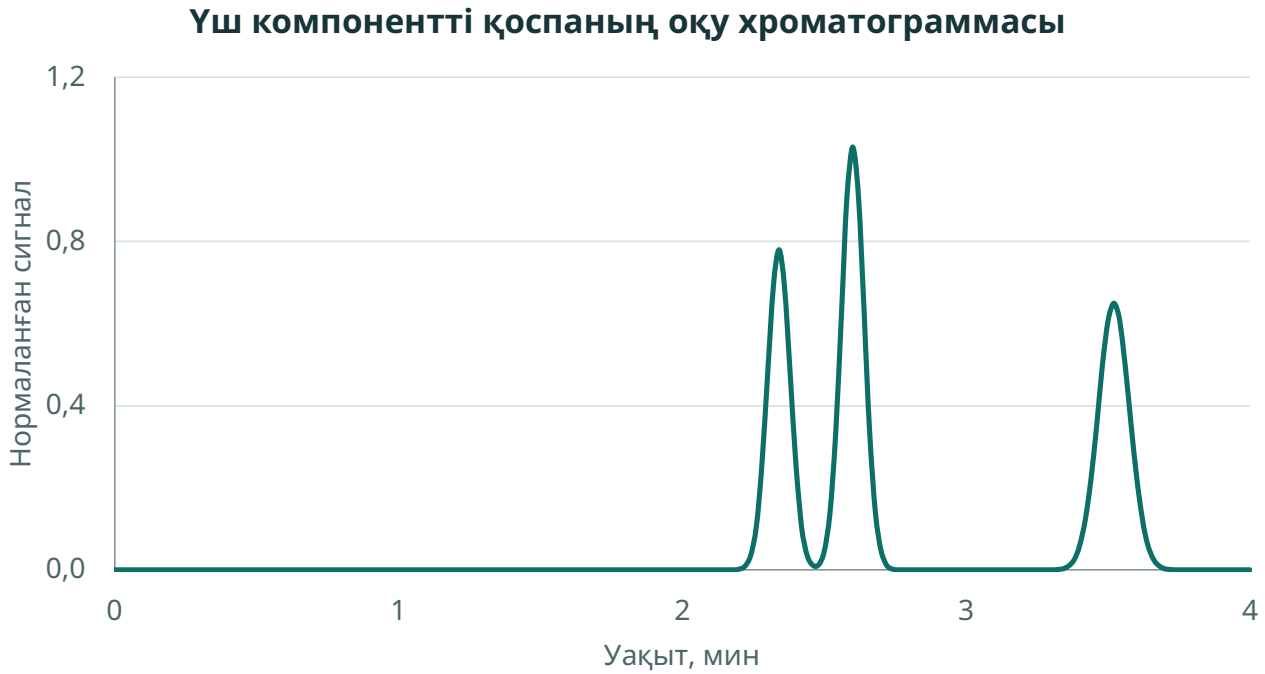
Ауа арнасы

К2-де белсендірілген көмір қолданылады. Арна жанғыш компоненттерді талдауға арналған.

Құрамдастырылған детектор (Д)

Жанғыш газдар үшін термохимиялық жауап, жанбайтын компоненттер үшін жылу өткізгіштік айырмасы өлшенеді.

Хроматограммадағы өлшенетін шамалар



Ұсталу уақыты (t_r)

Сынаманы енгізуден шың максимумына дейінгі уақыт.

Ұсталмай өту уақыты (t_m)

Бағанда ұсталмайтын маркердің өту уақыты. Модельде 0,80 мин.

Шың ауданы (A)

Базалық сызықтан жоғары сигналды уақыт бойынша интегралдау нәтижесі.

Ұсталу, селективтілік және ажыратымдылық

Компонент	t_r, мин	w, мин	k
Ацетон	2,34	0,16	1,93
Этанол	2,60	0,16	2,25

w — шыңның табанындағы ені. t_m = 0,80 мин.

Ұсталу коэффициенті

$$k = (t_r - t_m) / t_m$$

Селективтілік коэффициенті

$$\alpha = k_2 / k_1 = 1{,}17$$

Ажыратымдылық

$$R_s = 2(t_{r2} - t_{r1}) / (w_1 + w_2)$$
$$R_s = 2 \times 0{,}26 / 0{,}32 \approx 1{,}63$$

Бөлінуді жақсартатын параметрлер

Стационарлық фазаны ауыстыру

Қатар шығатын компоненттердің фазамен әрекеттесуі әртүрлі болса, селективтілік өзгереді.

Температураны өзгерту

Бастапқы температура мен қыздыру жылдамдығы ерте және кеш шығатын компоненттердің ұсталуына әсер етеді.

Газдың сызықтық жылдамдығын оңтайландыру

Тым баяу ағын бойлық диффузияны күшейтеді. Тым жылдам ағын фазалар арасындағы масса алмасуды шектейді.

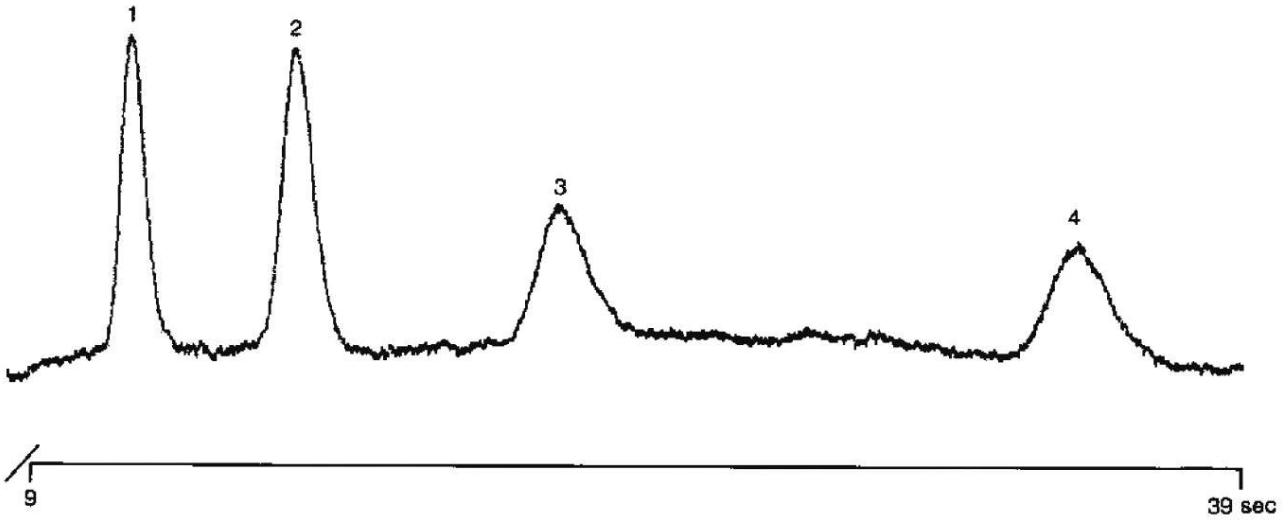
Ван-Деемтер теңдеуі

$$H = A + B/u + Cu$$

H — теориялық табақша биіктігі
u — газдың сызықтық жылдамдығы
N = L/H, мұндағы L — баған ұзындығы

Ашық капиллярда A мүшесі ≈ 0.

Тұрақты газдардың өлшенген хроматограммасы



Шың	Компонент	ppm
1	O_2	10
2	N_2	10
3	CH_4	10
4	CO	20

Белгісіз сынаманың концентрациясы

Енгізу	Шың ауданы, шарт. бірл.
1	29 520
2	30 080
3	30 640
Орташа	30 080

Сұйылтылған сынама

c = (30 080 − 80) / 1200 = 25,0 мг/л

Бастапқы сынама

c_0 = 4,00 × 25,0 = 100 мг/л

100 мг/л

Этанол концентрациясы, оқу нәтижесі

Талдау нәтижесінің сапасын бақылау

Бақылау	Нені тексереді	Ауытқыса не істейді?
Бос сынама	Ластану және алдыңғы үлгіден тасымал	Жүйені тазалап, бос сынаманы қайта өлшейді.
Бақылау стандарты	Калибрлеу тұрақтылығы	30,00 орнына 29,70 мг/л өлшенсе, ауытқу −1,0%. Оны әдіс критерийімен салыстырады.
Матрицаға стандарт қосу	Матрица әсері және қосылған заттың қалпына келуі	Матрицаға сәйкес калибрлеуді немесе ішкі стандартты бағалайды.
Қайталау және LOQ	Қайталанғыштық және сандық анықтау шегі	Қайталау түрін көрсетеді. LOQ-тан төмен нәтижені әдіс талабына сай хабарлайды.

Бақылау сұрақтары:

01 Хроматографтың блок схемасын келтіріп, жұмыс істеу принципін талдаңыз.

02 O_2, N_2 және CO_2 қоспасын қандай детектормен өлшейсіз? Этилацетат үшін қандай детекторды таңдайсыз? Таңдауыңызды түсіндіріңіз.

03 Хроматограммадағы өлшенетін шамаларды айқындаңыз.

Әдебиеттер:

1. Полуэктова В. А., Мухачева В. Д. Физико-химические методы анализа. Теория и практика: учебное пособие. — М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2025. — 200 с.
2. Плисс Е. М. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов. — М.: Юрайт, 2025. — 198 с.
3. Инструментальные методы в химии / под ред. В. В. Лунина, А. К. Буряка. — М.: КУРС, 2024. — 360 с.
4. Конюхов В. Ю., Бондарева Г. М. Хроматография в физической химии. Практикум. — СПб.: Лань, 2022. — 252 с.