



ХРОМАТОГРАФИЯНЫҢ ЗАМАНАУИ АСПЕКТІЛЕРІ

Сапалық хроматографиялық талдау

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – химия ғылымдарының
кандидаты, педагогика ғылымдарының докторы,
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

Хроматографиядағы сапалық талдау

1. Ұсталу уақыты бойынша – жеке қосылыстардың ұсталу уақыттарын хроматографиялық шыңдардың ұсталу уақыттарымен салыстыру.

- Негізгі ереже: тұрақты бөлу параметрлерінде ұсталу уақыты тұрақты

2. Ковач индекстері бойынша – n-алкандардың ұсталу уақытынан Ковач индекстерін есептеу.

- *Мысал:* Ковач индексі 1750 болатын зат хроматограммада дәл n-C17 және n-C18 арасында орналасқан.
- **Ковач ұсталу индексі** n-алкандарға қатысты сорбаттың сақталуын сипаттайтын өлшемсіз параметр болып табылады. *Мысалы,* метан үшін – 100, этан – 200, пропан – 300 және т.б. Талданатын заттың ұсталу көрсеткіші 100 бірлікке көбейтілгенге тең болады.

3. Спектрлік детекторлардан алынған спектрлік ақпараттан: алынған спектрлерді жеке қосылыстардың спектрлерімен салыстыру (масс-спектрометриялық детектор)

Алкандар (парафиндер, сондай — ақ қаныққан немесе шекті көмірсутектер) - қарапайым (жалғыз) байланыстары бар және жалпы формуласы C_nH_{2n+2} болатын, гомологиялық қатарды құрайтын сызықтық немесе тармақталған құрылымдағы ациклді көмірсутектер . Бұл алифатты көмірсутектер класы, олардың көміртегі атомдары бір-бірімен тікелей тізбекте байланысады.

Негізгі түсініктер

- Талданатын қоспаның құрамдас бөліктері (сорбаттар) қозғалмайтын/жылжымайтын фаза (**сорбент**) бойымен жылжымалы фазамен бірге қозғалады/жылжиды.
- Талданатын қоспаны әдетте **колонка** деп аталатын шыны немесе металл түтікке салады.
- **Сорбент** бетімен әрекеттесу (адсорбция немесе басқа механизмнің есебінен) күшіне байланысты компоненттер колонка бойымен **әртүрлі жылдамдықпен** қозғалады.
- Кейбір компоненттер **сорбенттің беткі қабатында** қалады, басқалары сорбентпен аз мөлшерде әрекеттесіп, **колонканың төменгі бөлігіне орналасады**, ал кейбіреулері жылжымалы фазамен бірге **колонкадан түгел шығып кетеді** (бұларды **ұсталмайтын компоненттер** деп атайды), ал олардың ұсталу уақыты колонканың **«өлі уақытын»** анықтайды) .

НЕГІЗГІ ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕР

Негізгі хроматографиялық параметрлер заттың колонкадағы жағдайын сипаттайды.

t_R - **ұсталу уақыты**, анализденетін қоспаны/сынаманы колонкаға енгізгеннен бастап хроматографиялық шың максимумын тіркегенге дейінгі уақыт, оның мәні, бұл колонкаға енгізілетін сынаманың мөлшеріне байланыссыз, бірақ сорбент пен анықталатын заттың табиғатына байланысты болады және басқа колонкаға ауысқанда өзгеруі мүмкін. Сондықтан кейде t_R' - **түзетілген уақыт** ұғымын енгізеді:

$$t_R' = t_R - t_m$$

t_m - мәні сорбцияланбаған компоненттің хроматограф арқылы өту уақытына тең болады.

t_s – жылжымайтын фазада ұсталу уақыты.

Ұсталуды сипаттау үшін көбінесе ұсталу көлемін қолданады: V_R – қозғалмалы фазаның көлемі, затты элюирлеу (бөліп алу) үшін қозғалмалы фазаны колонка арқылы белгілі бір жылдамдықпен жібереді:

$$V_R = F \cdot t_R$$

бұндағы F – қозғалмалы фаза ағымының көлемдік жылдамдығы (см³/с) немесе (мл/мин).

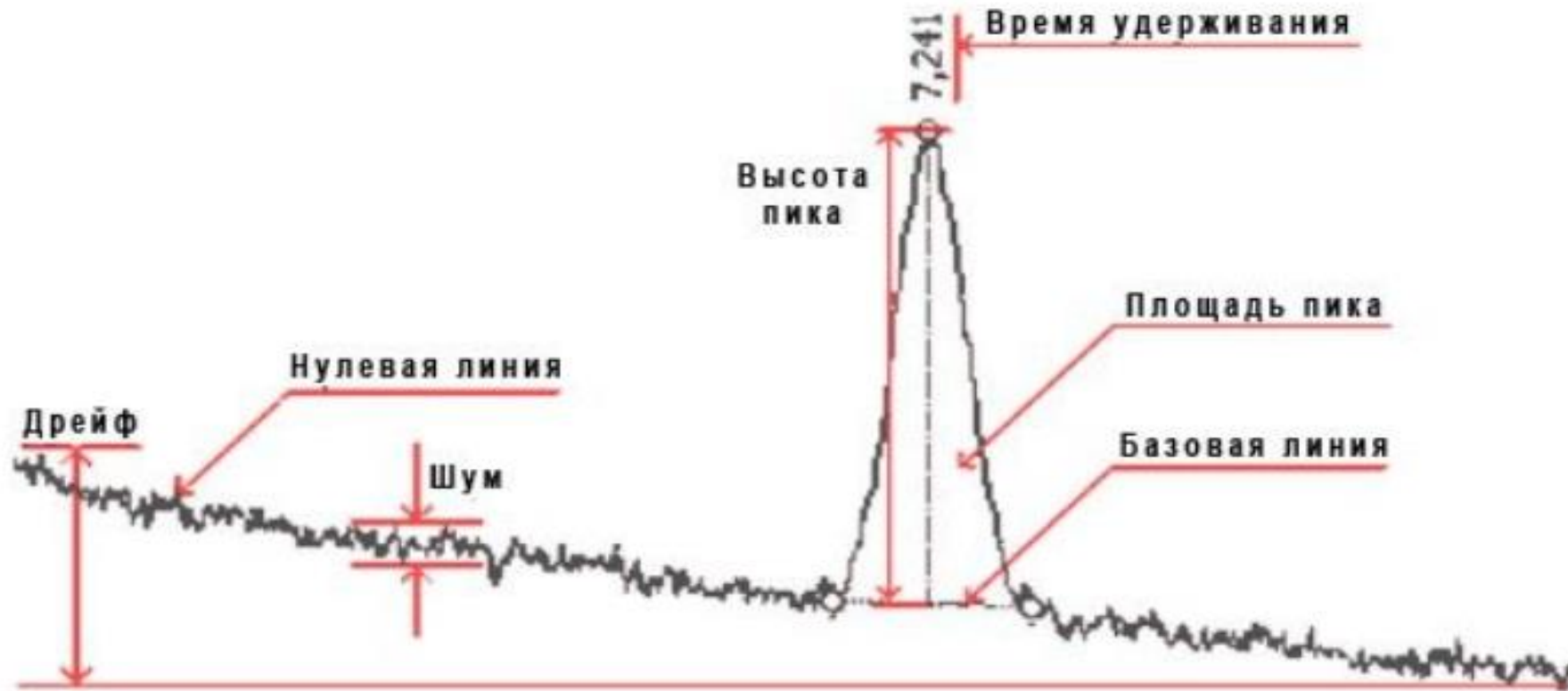
k -ұсталу факторы (сыйымдылық); α – бөлу факторы немесе селективтілік коэффициенті;

R_s -кеңіту мүмкіндігі, бұл мән арқылы хроматографиялық колонканың эффективтігі бағаланады. Бұл хроматографиялық бөлудің оптимальды жағдайын таңдауда қажет болады, яғни ол үшін оның мәні 1,5 мен 4 арасында болуы тиіс.

$$k = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad \alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = D_2/D_1$$

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right)$$

Бұл параметрлердің көмегімен хроматографиялық колонканың эффективтілігін бағалауға болады..



- ұстау уақыты - талдаудың басталуынан шыңның максимумына дейінгі уақыт;
- аудан - шың мен оны шектейтін базалық сызық арасында орналасқан аймақ;
- биіктігі - негізгі сызық пен шыңның максимумы арасындағы қашықтық;
- шыңның ені - оның биіктігінің жартысында.

ШЫҢДАРДЫ СӘЙКЕСТЕНДІРУ

Сәйкестендіру - бұл хроматограммадағы шыңдардың осы әдістің компоненттер тізіміндегі бір немесе басқа компонентке жатқызылуы. Бұл жағдайда хроматограммада табылған барлық шыңдардың есептелген ұстау параметрлері компоненттер кестесінде сақталған ақпаратпен салыстырылады.

Компоненттерді бір немесе бірнеше детекторлар бойынша сәйкестендіру мынадай жолдармен жүзеге асырылады:

1. ұстау индекстері бойынша (Ковача);
2. абсолютті ұстау уақыты бойынша;
3. салыстырмалы ұстау уақыты бойынша;
4. ұстаудың салыстырмалы көлемі бойынша;
5. параллель (дәйекті) жұмыс істейтін детекторлардағы шыңдарды ұстау уақыты мен қарқындылық қатынасы бойынша;
6. қайнау температурасы бойынша.

Бағандағы x заттың қозғалмайтын фазамен **ұсталу индексі** (retention Index - RI) n және $n + 1$ көміртек атомдарының саны бар екі n -алканға қатысты T ($^{\circ}\text{C}$) температурада сипатталады, түзетілген ұстау параметрлерінің логарифмдерін сызықтық интерполяциялау арқылы есептеледі: $I(X) = 100((\lg t'R(x) - \lg t'R(n)) / (\lg t'R(n+1) - \lg t'R(n))) + n$

мына шартты сақталған жағдайда: $t'R(n) \leq t'r(x) \leq T'R(n+1)$.

RI жүйесінің басты артықшылығы - оның көрнекілігі. Анықтама бойынша n -алкандарға молекуладағы көміртегі атомдарының санына тең ұстау индекстерінің мәндері 100 бірлікке көбейтіледі. мысалы, метан – 100, пропан – 300, декан – 1000 және т. б. үшін. Бұл сандар ұстау индексінің шкаласында бекітілген нүктелер қатарын құрайды.

Алайда, ұстау индекстерінің мұндай графикалық анықтамасы нәтижелердің қажетті дәлдігін қамтамасыз етпейді, сондықтан жауапты талдауларды орындау кезінде RI индекстерін есептеу арқылы табу ұсынылады.

Ұсталу индекстері (retention Index - RI) сорбаттың n -алкандарға қатысты сақталуын сипаттайтын өлшемсіз параметр. Күрделі мәселелерді шешу үшін **сапалық талдауда** кеңінен қолданылады, мысалы, мұнай компоненттерін анықтау және т. б.

Ковач индекстерінің сандық мәні талданатын заттың физика-химиялық қасиеттерімен, стационарлық фазаның табиғатымен және бағанның температуралық режимімен ғана анықталатындықтан, RI-ді қайнау (балқу) температурасы, тығыздық немесе сыну көрсеткіші сияқты белгілі тұрақтылармен қатар қоюға болады.

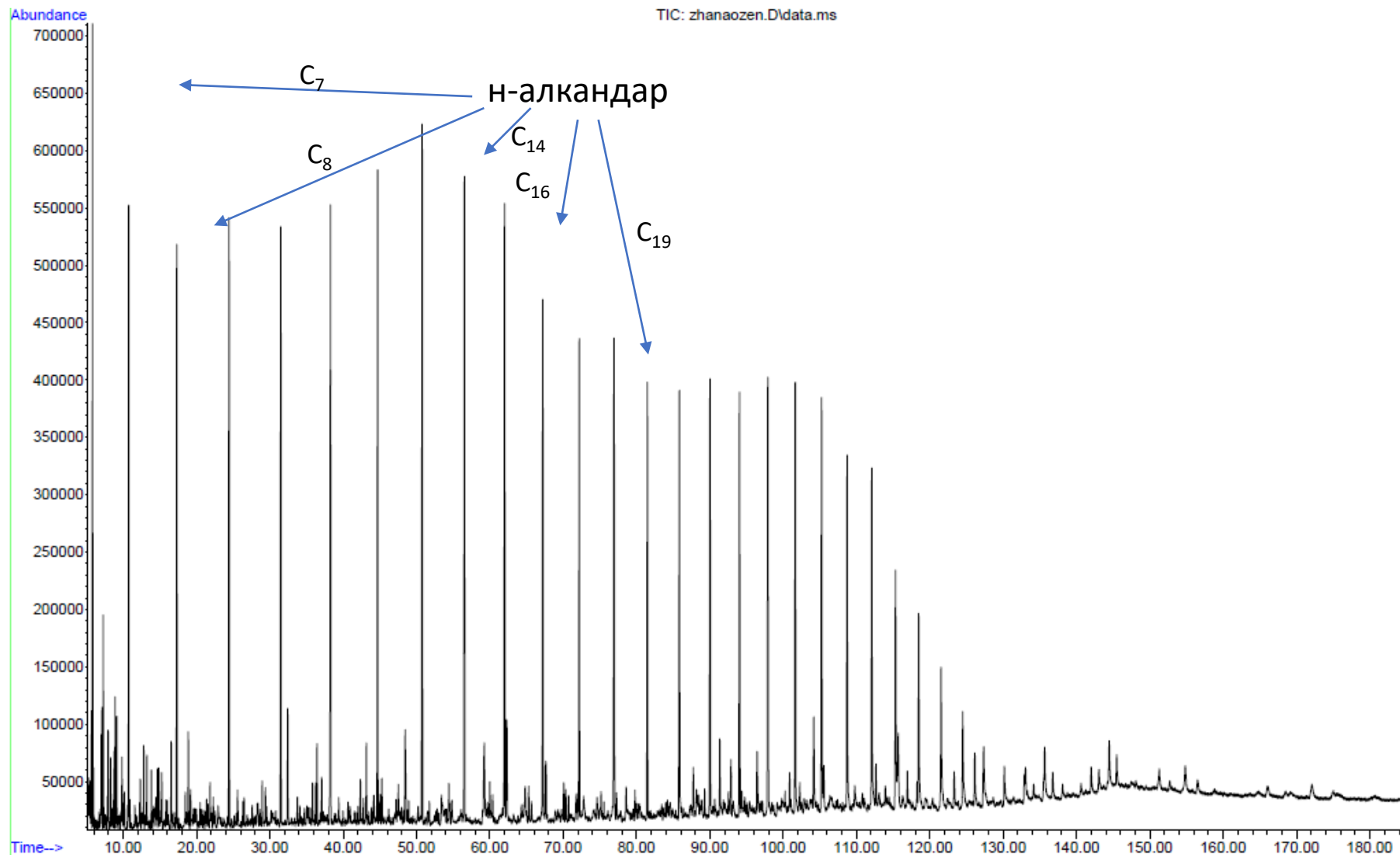
Ковач Индекстері

$$\bullet RI = X \times 100 + \frac{(RT_A - RT (n\text{-alkane } X))}{(RT (n\text{-alkane } X) - RT (n\text{-alkane } X+1))} \times 100$$

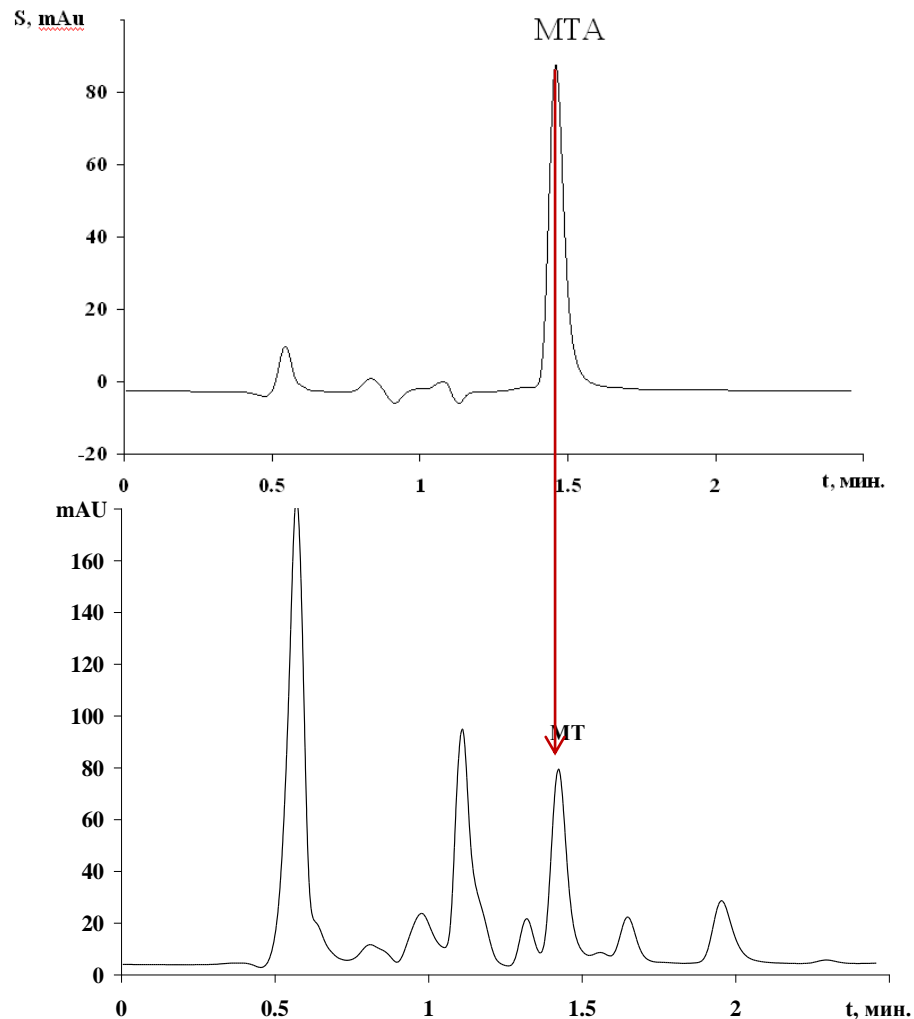
Мұндағы:

- *RI - Retention Index*
- *X – колонкадан талданатын заттың (аналиттің) алдында шығатын n-алкандар;*
- *X+1 – колонкадан талданатын заттан (аналиттен) кейін шығатын n-алканның нөмірі,*
- *R_T – сақтау уақыты, мин*

Мұнай хроматограммасындағы н-алкандар



Ұсталу уақыты бойынша идентификациялау



**Триазол стандартының
хроматограммасы:
RT = 1.45 min**

**Су үлгісінің
хроматограммасы:
триазол ұсталу уақыты
бойынша идентификацияланған
(1.45 min)**

Мысал 1

Белгісіз шыңның ұсталу уақыты 14,44 мин. Хроматограммадағы бұл шың $n\text{-C}_{10}$ және $n\text{-C}_{11}$, шыңдарының арасында орналасқан, олардың ұсталу уақыты сәйкесінше 13,83 және 15,51 мин. Белгісіз шыңның ұсталу индексін табыңыз.

$$\bullet RI = 100 \times 10 + \frac{14,44 - 13,83}{15,51 - 13,83} \times 100 = 1036$$

Мысал 2

- NIST кітапханасының мәліметі бойынша, фенолдың Ковач индексі 955. n-алкандар қоспасын талдай отырып, n-C9 және n-C10 ұсталу уақыты сәйкесінше 9,55 және 11,32 мин екені анықталды. Фенолдың есептелген ұсталу уақытын анықтаңыз.
- **NIST** – National Institute of Standards and Technology – американдық ұлттық стандарттау институты, мемлекеттік стандарттардың аналогы. 1990 жылдардың басынан бастап Орталық ақпараттық қауіпсіздік саласында Стандарттарды (FIPS) және толығырақ түсіндірмелерді/ұсыныстарды (Special Publications) жарыққа шығарады.

Шешуі

$$\bullet 955 = 900 + \frac{X - 9,55}{11,32 - 9,55} \times 100$$

$$\bullet X = 0,55 (11,32 - 9,55) + 9,55 = 10,52 \text{ мин}$$

FIPS (Federal Information Processing Standards) - АҚШ Нист жариялаған стандарттар жиынтығы. Бұл стандарттар ақпараттық қауіпсіздіктің әртүрлі аспектілеріне, соның ішінде шифрлау алгоритмдеріне, аутентификация әдістеріне, деректерді өңдеу стандарттарына және басқа техникалық аспектілерге қойылатын талаптарды анықтайды. FIPS стандарттары АҚШ-тың барлық федералды агенттіктерінде міндетті болып табылатындығын және көбінесе жеке секторда Ақпарат қауіпсіздігі бойынша ұсыныстар ретінде қолданылатындығын ескеру маңызды.

Хроматографияда **сәйкестендіру** және **аутентификация** да қолданылуы мүмкін, дегенмен бұл терминдер ақпараттық қауіпсіздікпен жиі байланысты.

1. Хроматографиядағы сәйкестендіру: хроматограф бағанында ұстау уақыты, спектрлік сипаттамалар (мысалы, масс-спектр, ультракүлгін спектр) немесе анықтамалық мәліметтерге сәйкес келетін басқа сипаттамалар сияқты бірегей сипаттамаларына негізделген затты немесе қосылысты анықтау.

2. Хроматографиядағы аутентификация: үлгінің анықтамаға немесе стандартқа сәйкестігі негізінде оның түпнұсқалығын немесе тазалығын тексеру. Бұл хроматографиялық талдау нәтижелерін анықтамалық мәліметтермен салыстыруды, сондай-ақ спектрлік деректерді немесе химиялық қасиеттерді салыстыру сияқты басқа әдістерді қолдануды қамтуы мүмкін. Сонымен, хроматография контекстінде сәйкестендіру заттың анықтамасын, ал аутентификация оның түпнұсқалығын немесе стандартқа сәйкестігін тексеруді білдіреді.

АБСОЛЮТТИ ҰСТАЛУ УАҚЫТЫ БОЙЫНША СӘЙКЕСТЕНДІРУ

Идентификациялаудың ең оңай жолы-ұсталу уақыты, яғни талданатын құрамдас бөліктің ұсталу уақытын белгілі қосылыстың қатаң берілген талдау шарттарында ұсталу уақытымен салыстыру. Сақтау уақыты бойынша шыңды сәйкестендіру үшін компоненттер кітапханасында ақпарат болуы керек:

- компоненттің атауы;

- ұстау уақыты;

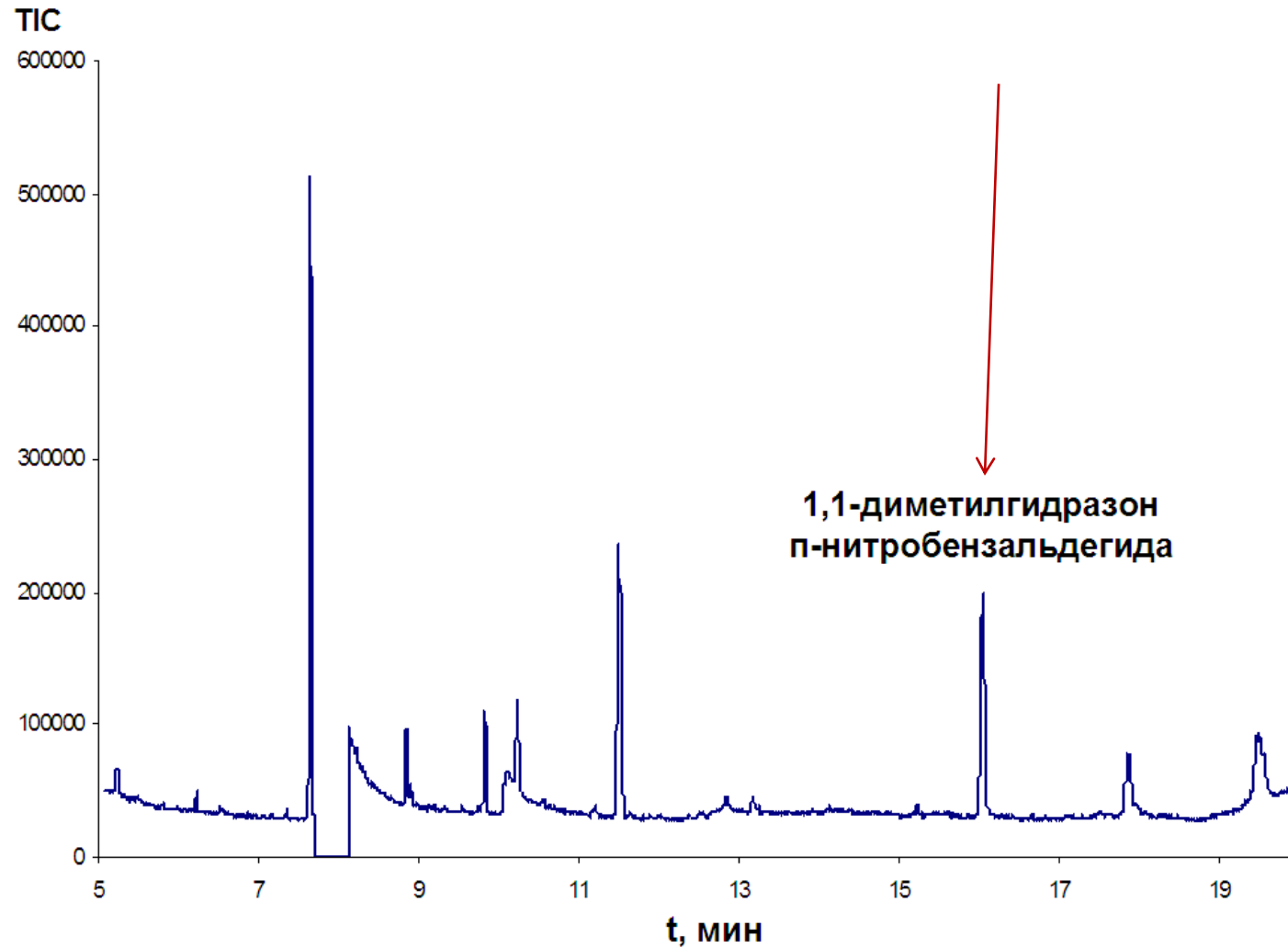
- уақыт бойынша іздеу терезесі (уақыт бірлігінде).

Іздеу терезесі - кестеде көрсетілген ұстап тұру параметрінің оң және теріс жағында шыңды іздейтін аймақтың шекаралары.

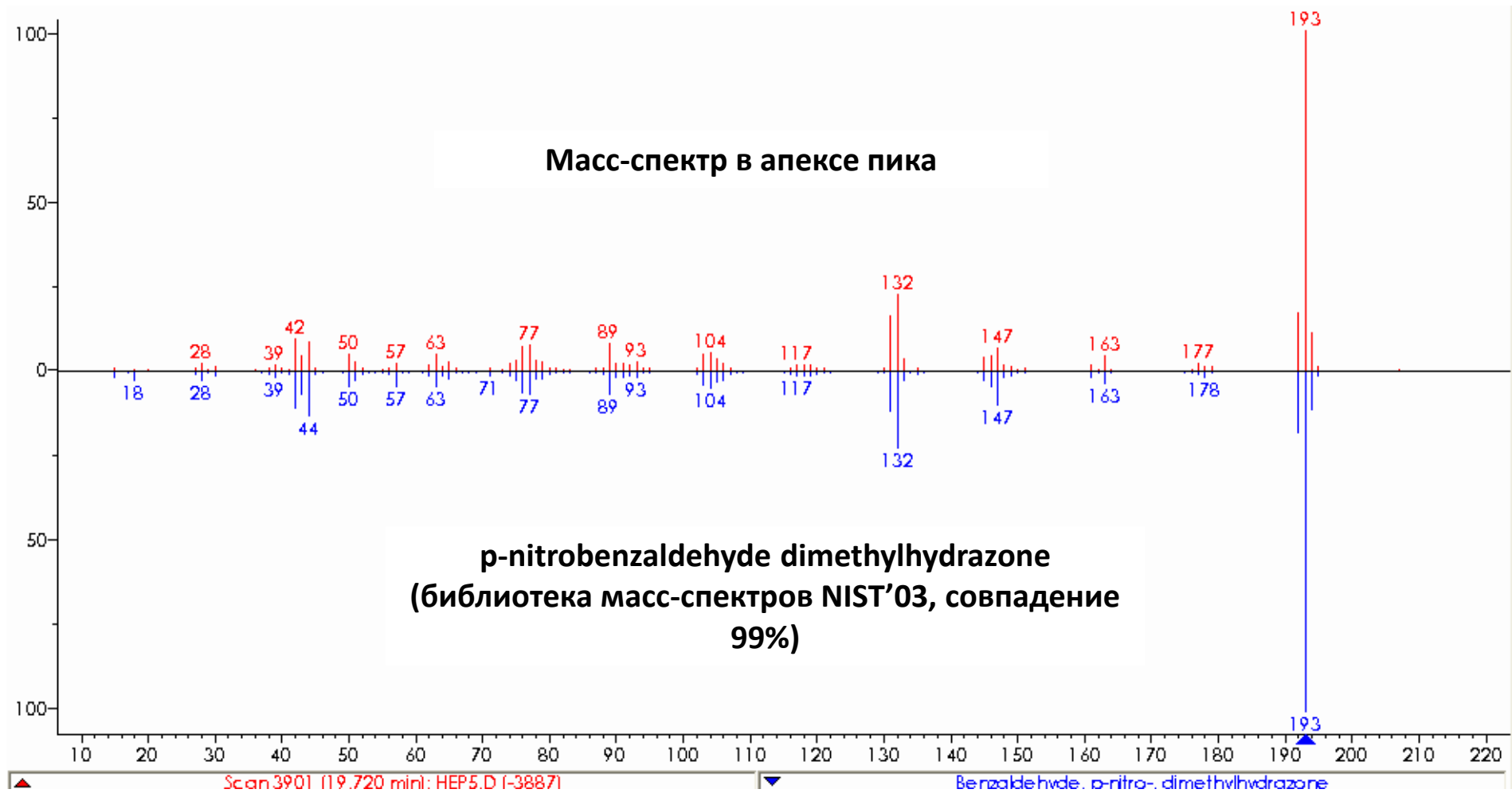
Терезені орнатқан кезде, оның ені ұстап тұру уақытының сөзсіз өзгеруімен терезеге шыңға жету үшін жеткілікті болуы керек, бірақ сонымен бірге көрші шыңдарға түспеуі үшін тым үлкен емес.

Егер іздеу терезесінде бірнеше шыңдар пайда болса, онда олардың арасында сәйкестендірудің максималды ықтималдығы бар шың таңдалады (ең қарқынды немесе кітапхана уақытына жақын).

Спектр бойынша идентификациялау



Спектр бойынша идентификациялау





СҰРАҚТАР ???