

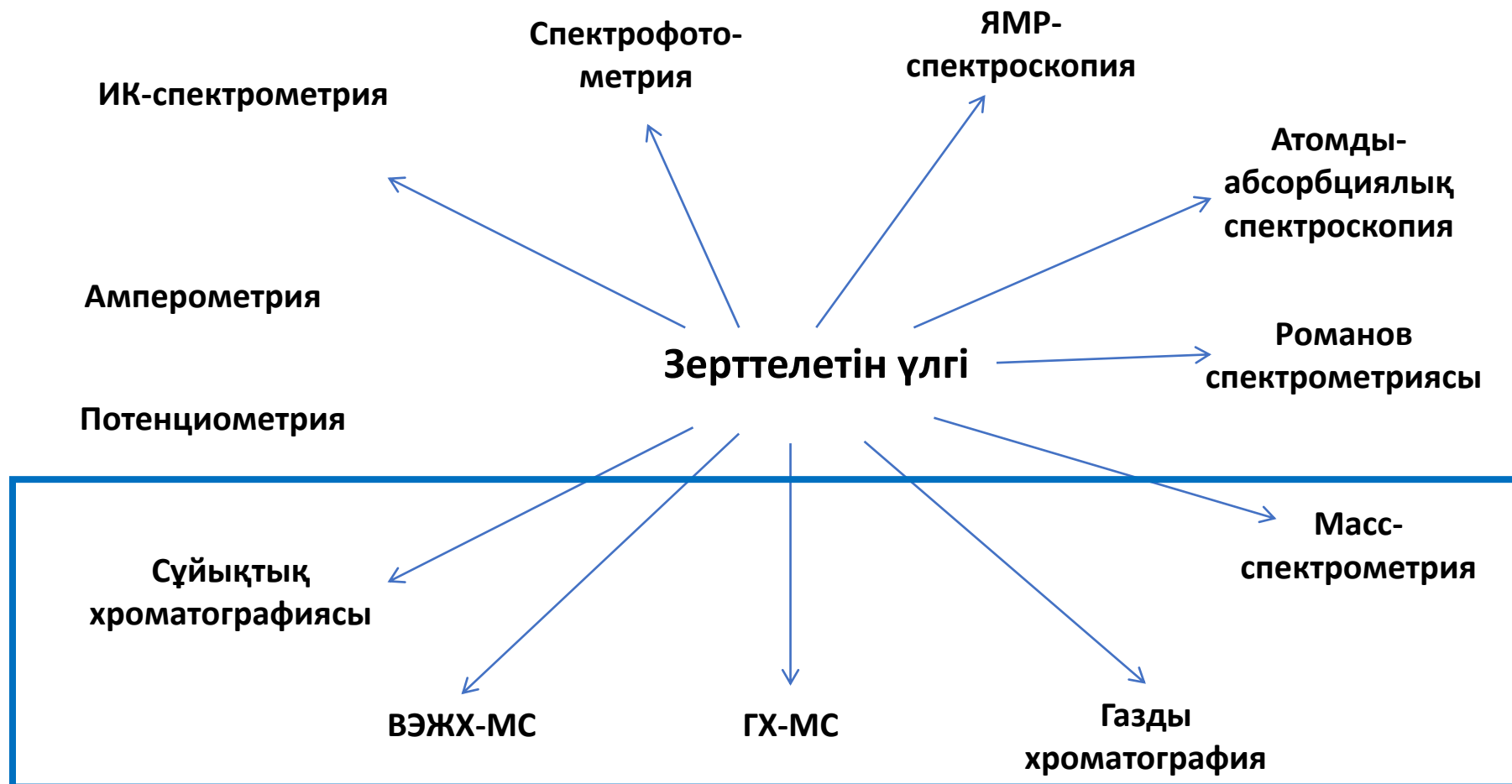


ХРОМАТОГРАФИЯНЫҢ ЗАМАНАУИ АСПЕКТИЛЕРІ

Лекция 1. Хроматографияға кіріспе

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

Талдаудың (анализдің) заманауи инструментальды әдістері

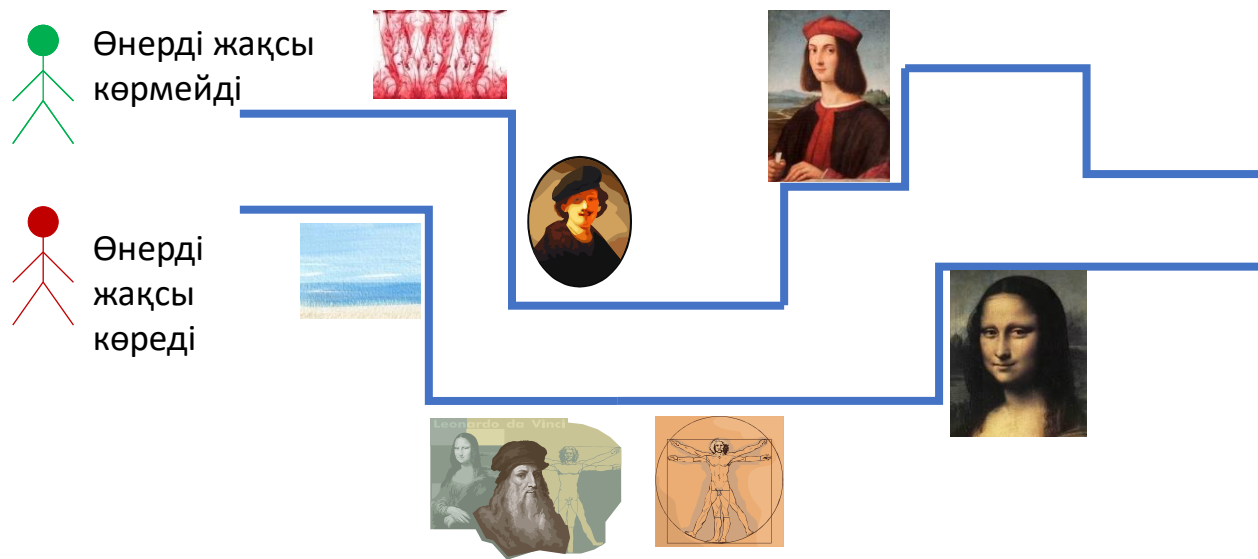


Хроматография деген не?

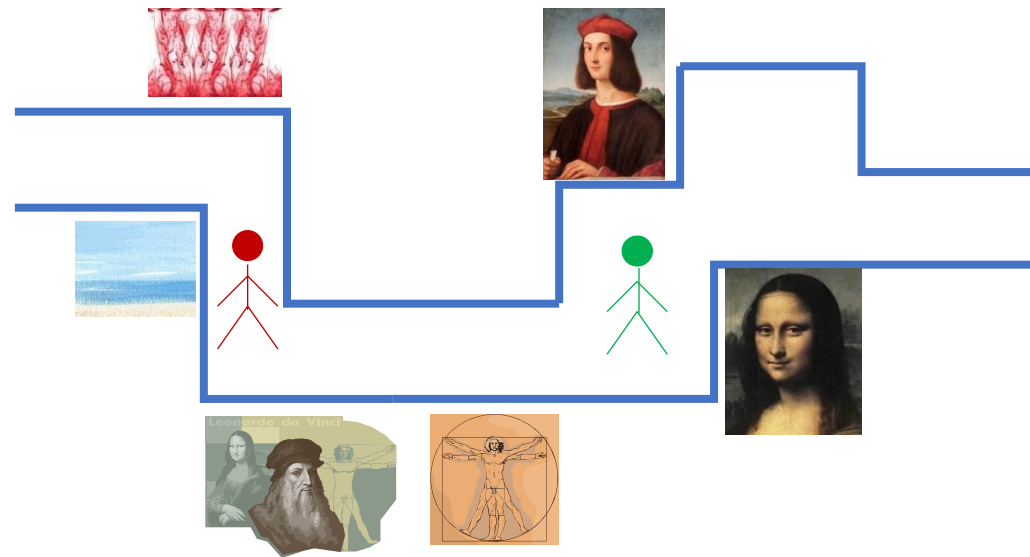
Хроматография (IUPAC бойынша анықтамасы) – қоспаның компоненттерін екі фазаның арасында бөлуге негізделген физикалық бөлу әдісі. Екі фазаның біреуі (жылжымалы фаза) екіншісі (стационарлық-қозғалмайтын) болады. Жылжымалы фаза қозғалмайтын-стационарлық фазаның бойымен белгілі бір бағытта жылжиды, яғни қозғалады.

- Колонкалы хроматографияда қоспа компоненттерінің одан өтіп шығуы үшін әртүрлі уақыт қажет болады, осының негізінде оларды бір бірінен бөлуге болады.
- Қозғалмайтын-стационарлық фазада мықтырақ ұсталатын қосылыстар колонка арқылы ұзағырақ өтеді.

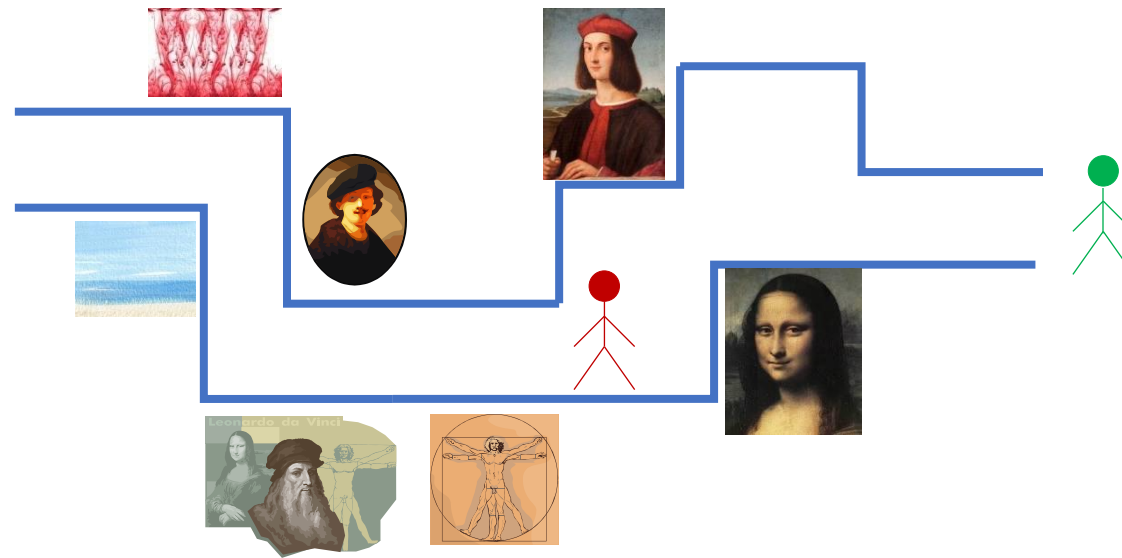
Галерея мысалымен көрсетсек



Галерея мысалымен көрсетсек



Галерея мысалымен көрсетсек



• Жалпы мәліметтер

- Хроматографиялық әдісті 1903 жылы орыс ғалымы Цвет ұсынған;
- Хроматография - қоршаған орта объектілерін зерттеуде кең түрде қолданылады;
- Қозғалмайтын (стационарлық) фаза ретінде қатты зат немесе сұйықтықты қабықшамен қапталған қатты зат алынады, әдетте оны сорбент деп атайды;
- Жылжымалы фаза ретінде сұйық немесе газ қолданылады, ондай сұйық фаза қозғалмайтын фаза арқылы өтеді, кейде ол қысыммен де беріледі;

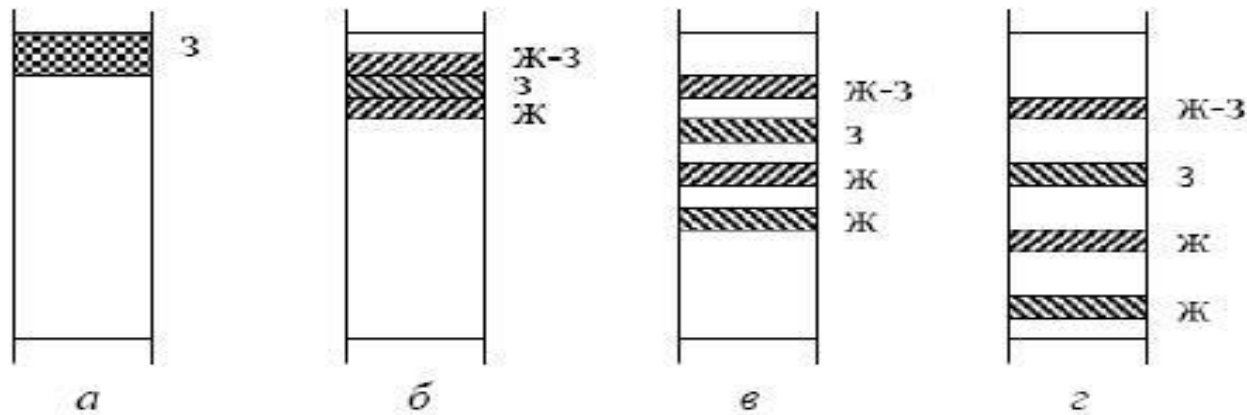
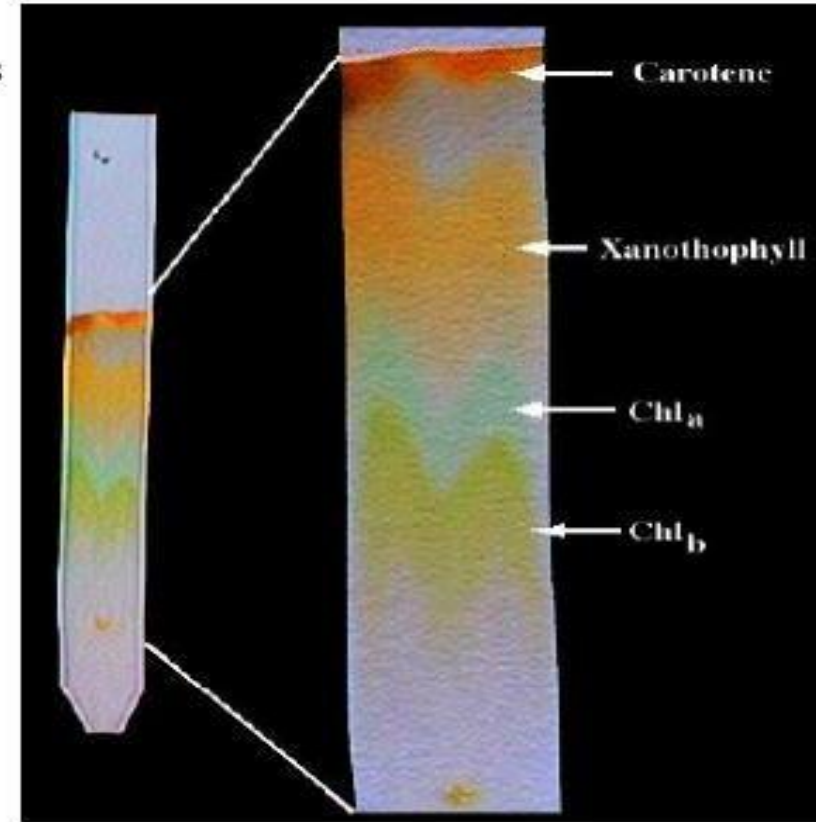


Схема процесса разделения пигментов, входящих в состав хлорофилла



Хроматографияның негізі – дифференциалдық (әркелкі) миграция, яғни әртүрлі молекулалардың қозғалу жылдамдықтарының әртүрлілігіне негізделген бөлу

ХРОМАТОГРАФИЯНЫҢ ТҮРЛЕРІ

АТАЛУЫ	АНЫҚТАМАСЫ
Адсорбциялық (молекулалық) хроматография	Бөлінетін қоспаның әртүрлі компоненттерінің сорбентте сорбциялануының әртүрлі болуына негізделген
Хемосорбциялық хроматография	Сутектік байланыстың түзілуіне, химиялық ұқсастықтың болуына және т.б. байланысты
Таралу хроматография	Қозғалмайтын қоспадағы компоненттердің ерігіштігінің әртүрлілігіне негізделген
Ионалмасу хроматографиясы	Қозғалмайтын фаза мен бөлінетін қоспа компоненттері арасындағы ионалмасу тепе-теңдігі константасының әртүрлілігіне негізделген
Лигандаалмасу хроматографиясы	Бөлінетін органикалық молекулалар мен адсорбенттің беткі қабатына енгізілген топтардағы (лигандалардағы) метал катиондары арасында координациялық байланыстың түзілуіне негізделген
Ситалық (эксклюзивті) хроматография	Молекула мөлшеріне байланысты
Афинді хроматография	Қозғалмайтын фазаның арнайы тобына енгізілу арқылы бөлінген компоненттің тек біреуімен тұрақты комплекс түзілуі нәтижесінде

ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРДІҢ ТОПТАСТЫРЫЛУ СИПАТЫ:

Белгілері	Мысалдар
Фазалардың агрегаттық күйіне сәйкес	Газды Сұйықтықты Флюидті <small>Флюид – магмалық сұйықтық, газ тәріздес компоненттері бар немесе жердің терең қабатындағы газдармен қаныққан ерітінділер.</small>
Фаза аралық таралу механизміне сәйкес	Таралу Адсорбциялық Ион алмасу
Жүргізілу тәсіліне сәйкес	Бағаналы (колонкалы) Жазықтықты (планарлы)
Сорбатты жылжыту тәсіліне сәйкес	Элюентті Ығыстырғыш Фронтальды
Мақсаты мен міндеттері бойынша	Аналитикалық Препаративті

ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРДІҢ АЙЫРМАШЫЛЫҚТАРЫ

Әдіс атауы	Жылжымалы фаза	Жылжымалы емес фаза	Жылжымалы емес фазаны бекіту әдісі	Хроматографияның түрі
Адсорбциялық (сұйық)	Сұйықтық	Қатты дене	Колонка бетіне	Колонкалы
Таралу (сұйық) хроматографиясы	Сұйықтық	Сұйықтық	Кеуекті затқа адсорбция	Колонкалы
Қағаз хроматографиясы	Сұйықтық	Сұйықтық	Қағаз талшық ұстап қалады	Тегіс
Жұқа қабатты хроматография	Сұйықтық	Сұйықтық немесе қатты дене	Шыны пластинкаға немесе фольгаға жағылған сорбент немесе қатты тасушы	Тегіс (жазықтық)
Газ-адсорбциялық хроматография	Газ	Қатты дене	Колонка бетіне	Колонкалы
Газ-сұйықтық хроматографиясы	Газ	Сұйықтық	Кеуекті затқа немесе капиллярға адсорбция	Колонкалы
Гель хроматографиясы	Сұйықтық	Сұйықтық	Қатты полимердің кеуектерінде болады	Колонкалы
Ион алмасу хроматографиясы	Сұйықтық	Қатты дене	Колонка бетіне	Колонкалы

Фазалар жиынтығының жағдайы бойынша хроматографиялық әдістердің жіктелуі

Газды хроматография

- *Жылжымалы фаза - инертті газ (тасымалдаушы газ);*
 - *Температура қатты әсер етеді;*
 - *Ұшатын заттар мен газдарды хроматографиялау үшін қолданылады.*
1. газ-қатты фазалы (газ-адсорбциялық)
 2. газ-сұйықтық

Сұйықтықты хроматография

- *Жылжымалы фаза – сұйықтық;*
 - *Полярлық заттар мен макромолекулаларды хроматографиялау үшін қолайлы.*
1. сұйықтық-сұйықтық
 2. сұйықтық-қатты фаза
 3. сұйықтық-гель

Хроматографиялық әдістің артықшылықтары мыналар:

1. Хроматографиялық бөлудің:

- динамикалық сипаты бар;
- бөлінетін компоненттердің сорбциялау-десорбциялау актілері бірнеше рет қайталанады;
- сол себепті хроматографиялық бөлудің статистикалық сорбция және экстракция әдістерімен салыстырғанда эффективтілігі жоғары.

2. Бөлу кезінде сорбаттар мен қозғалмайтын фаза әрекеттесулерінің әртүрлі типтерін пайдаланады: физикалықтан бастап хемосорбциялыққа дейінгі типтерін. Бұл селективті түрде бөлінетін заттардың қатарын кеңейтуге мүмкіндік береді.

3. Бөлінетін заттарға әртүрлі қосымша өрістер беруге болады (гравитациялық, электрлік, магнитті және т.б.), бұлар бөлу жағдайдаларын өзгерте отырып, хроматографияның мүмкіндіктерін кеңейтеді.

4. Хроматография – бұл бір мезгілде бірнеше компонентті бөлумен қатар олардың анықталуында біріктіретін **гибридті әдіс**.

5. Хроматография бірнеше **аналитикалық** (*бөлу, идентификация, анықтау сияқты*) және **препаративті** (*тазалау, оқшаулау, концентрлеу сияқты*) мәселелерді шешуге мүмкіндік береді. Бұндай міндеттерді оларды біріктіре отырып, “*on line*” түрінде жүргізу арқылы шешуге болады.

ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ БӨЛУДІҢ ПРИНЦИПТЕРІ

Бөлу сорбент қабаты арқылы компоненттердің қозғалу жылдамдығының әртүрлілігіне байланысты жүзеге асырылады. Бөлу эффектісі хроматографиялық қоспаның компоненттері белгілі бір бөлу жүзеге асырылатын қашықтықты берілген қосылысқа тән жылдамдықпен өтуіне негізделген.

Теориялық тұрғыдан алғанда, компоненттердің қозғалу жылдамдығы еріткішке, заттардың табиғатына, олардың концентрациясына байланысты болмауы керек, бірақ кейде практикада бұл принциптер іске аспайды.

Хроматографиялық процесс - тепе-теңдік процесі, ол тепе-теңдіктің жаңа күйіне әкелетін сорбция және десорбция, еру және элюирлеудің қарапайым актілерінен тұрады.

Хроматографиялық бөлудің негізгі күрделі мәселесі: пиктердің уақыт өте келе шайылуы. Градиентті хроматографияда барлық пиктер өте жіңішке келеді. *(Қандайда бір физикалық шаманың белгілі бір ұзындықта қозғалу барысында өсу немесе кему бірлігі – градиент деп аталады).*

Хроматографиялық әдістерді жүргізу тәсілі бойынша жіктеу:

1. Бағаналы/колонкалы

2. Жазықтықты

- қағаз түрінде

- жұқа қабатты

Хроматографиялық әдістерді мақсаттары мен міндеттері бойынша жіктеу:

1. Аналитикалық хроматография - ақпарат алу (сапалық және сандық талдау)

2. Препаративті хроматография - заттарды бөлу және тазалау

1. Өндірістік хроматография - өнімді автоматтандырылған бақылау

Бөліну механизмі бойынша хроматографиялық әдістерді жіктеу (қарапайым актінің сипаты бойынша)

- 1. Адсорбциялық** - Сорбент бетіндегі заттардың әртүрлі адсорбциясына негізделген
- 2. Таралу** - жылжымалы фазада және қозғалмайтын фазада заттардың әртүрлі ерігіштігіне (абсорбциясына) негізделген
- 3. Ион алмасу** – ион алмасу қабілетінің әртүрлілігіне негізделген
- 4. Хелатты** – хелаттарды түзу қабілетінің әртүрлілігіне негізделген (хелаттар (кleshня) - ішкі немесе циклдік комплексті қосылыстар – металлорганикалық комплексті қосылыстар, металл иондарының полидентантты лигандтармен әрекеттесуі кезінде түзіледі).
- 5. Гель-фильтрация** – гель кеуектеріне диффузиялану немесе ену қабілетінің әртүрлілігіне негізделген. Заттар мөлшері бойынша бөлінеді, молекулалық массасы жоғары алғашқы заттар колонкадан шығып кетеді, өйткені олар үлкенірек және кеуектерде қалып қоймайды.
- 6. Аффинді** – лиганд хроматографиясының бір түрі болып табылады. Бұл әдіс қоспалардың лигандпен (инертті тасымалдаушымен байланысқан лигандпен) әрекеттесу реакциясына негізделген.

Адсорбция мен абсорбцияның бір-бірінен айырмашылығы бар, оның мәні бір заттың екіншісінен қалай бөлінетіндігінде.

Абсорбция кезінде заттың жұтылуы, яғни сіңірілуі және таралуы сұйық абсорбенттің бүкіл көлемінде жүзеге асады.

Адсорбция кезінде қатты, сұйық немесе газтәрізді сорбат адсорбенттің беттік фазасына (қатты немесе сұйық заттың беттік қабатына) шоғырланады.

Адсорбцияны **физикалық** және **химиялық** деп бөледі:

1. Физикалық адсорбция, заттардың адсорбент бетінде шоғырлануы спецификалық емес және заттың табиғатына байланыссыз молекулааралық күштердің әсерінен болады.

2. Хемосорбция (немесе химиялық адсорбция) — бұл сорбент пен жұтылатын заттың арасындағы химиялық әрекеттесуге байланысты болатын сорбциялық процестер.

3. Адсорбция кезіндегі екі молекулааралық әрекеттесуді атауға болады:

-еріген заттың молекуласы адсорбенттің беткі қабатындағы молекулалар немесе атомдармен әрекеттеседі;

-еріген заттың молекуласы гидратациялану процесі кезінде сумен әрекеттеседі.

4. Адсорбенттің бетінде затты ұстап қалу немесе ұстап тұру осы көрсетілген молекулааралық күштердің әртүрлілігіне байланысты болады. Еріген зат молекуласы гидратациялану энергиясын өсіргенде ерітіндідегі заттың адсорбциясы нашарлайды, өйткені бұл кезде еріген зат молекулаларының қарсы әсерлері күштірек болады.

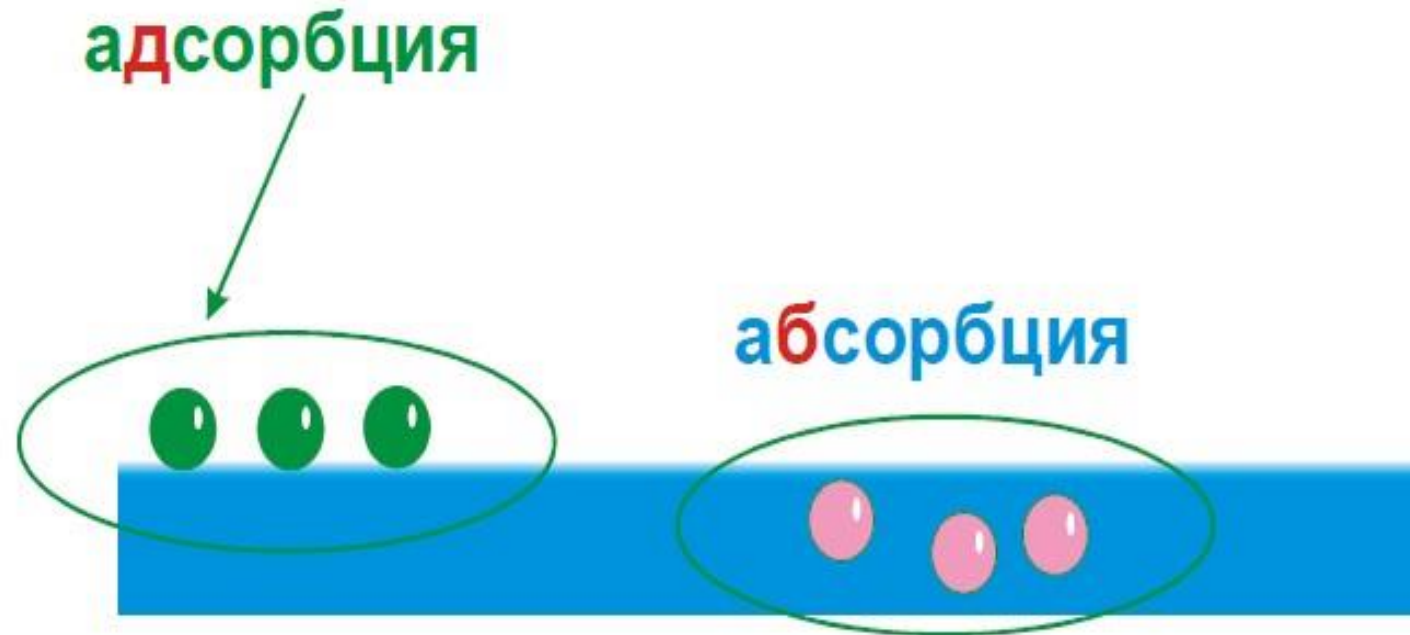
Сорбент сіңірген заттың мөлшері мен тепе-теңдік орнағанда ерітіндіде қалатын заттың мөлшері арасындағы байланыс **таралу заңына** бағынады.

Адсорбция процесі. Анықтамалары

Сорбция – заттардың екі фазаның шекарасында жұтылуы

Адсорбция – « жабыстыру»

Абсорбция – «еріту, сіңірілу»



Адсорбция процесінің жылдамдығына әсер ететін сипаттамалар:

- сорбаттың концентрациясы;
- еріген заттың табиғаты мен химиялық құрылысы;
- судың температурасы;
- адсорбенттің түрі және қасиеттері.

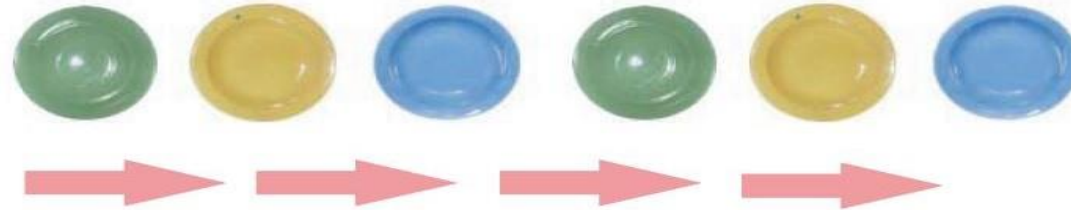
Адсорбция процесі үш этаптан тұрады:

- Ерітінді құрамындағы заттарды беттік қабаттағы адсорбенттің түйірлеріне (сыртқы диффузиялық аймаққа) тасымалдау;
- Адсорбция процесі;
- Затты адсорбенттің түйірлерінің ішіне (ішкі диффузиялық аймаққа) қарай тасымалдау.

Адсорбция үлкен жылдамдықпен жүреді деп есептеледі және адсорбция стадиясы жалпы процестің жылдамдығын шектемейді.

Сондықтан шектеуші стадия ретінде не сыртқы не болмаса ішкі диффузияны қарастырады. Кейбір жағдайларда процесті екі диффузияның да шектеуі мүмкін.

Теориялық тәрелкелер концепциясы

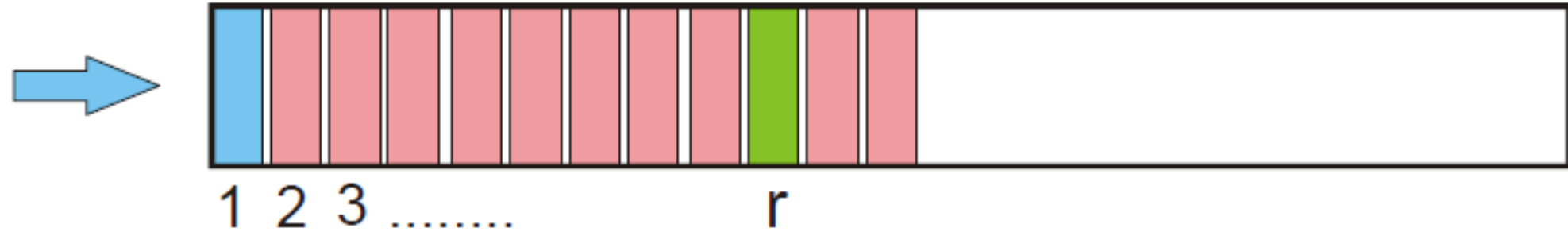


Анықтамалар

Теориялық тәрелкелер – хроматографиялық колонканың шартты бөлігі, бұл жерде жылжымалы (қозғалмалы) және жылжымайтын (қозғалмайтын) фазалар арасында бөлшектердің **тепе-теңдігі** орнайды.

1952 ж – Мартин мен Сидж теориялық тәрелкелер теориясын ұсынған, ол үшін Нобель сыйлығын алды.

Теориялық тәрелкелер концепциясы



- $t = 0$ уақыт сәтінде бірінші тәрелкеге ($r=1$) тасымалдаушы-газдың және зерттелетін заттың алғашқы сынамасы енгізіледі
- содан кейін ($n > 1$) тек газ-тасымалдаушы енгізіледі
- келесі тәрелкеге ($r+1$) алдыңғы тәрелкеде (r) газ фазасында болған молекулалар ғана өтеді
- (r) тәрелкесінің бетінде болған молекулалар ($r+1$) тәрелкесіне өту кезінде - яғни газ-тасығыштың тағы бір порциясын бүрку кезінде ($n+1$) - десорбцияланған сияқты қарастырылады

Өзгерістер:

- Бұрынғы (адсорбция)
- P – қысым, r – радиус, n - тығыздығы

- Қазіргі (теориялық тәрелке теориясы)
- P – ықтималдығы, r – тәрелке нөмірі
- N – газ-тасымалдаушының порция саны (нөмірі)

Хроматографиялық бөлудің негізгі критерийлері

Көпкомпонентті қоспаны хроматографиялық бөлу процесін сипаттау үшін мынадай бағалау критерийлері ұсынылады:

- жайылу (кеңею) дәрежесі - колонканың тиімділігі;
- бөлу дәрежесі - колонканың рұқсат етілу дәрежесі;
- таңдамалылық – колонканың селективтілігі.

Хроматографияның тиімділігі ретінде - жүйенің бөлінетін заттар аймақтарының жайылуын «алдын алу» (шектеу) мүмкіндігі қарастырылады.

Хроматографиялық параметрлер

Stationary – жылжымалы емес (қозғалмайтын)

Mobile – жылжымалы

To **r**etain – ұстап қалу

Нернстің таралу заңы (НТЗ -1890 жылы В.Нернст ашқан):

Зат екі бір-бірімен араласпайтын фазаның арасында таралады, осылайша екі фазадағы концентрациялардың бір-біріне қатынасы температура тұрақты болғанда тұрақты мәнге ие болады.

НТЗ – сұйылтылған идеалды ерітінділерге әділетті заңдылықтардың бірі.

НТЗ бойынша тепе-теңдік жағдайында үшінші компонент концентрацияларының екі сұйық фазадағы қатынасы тұрақты шама болып табылады.

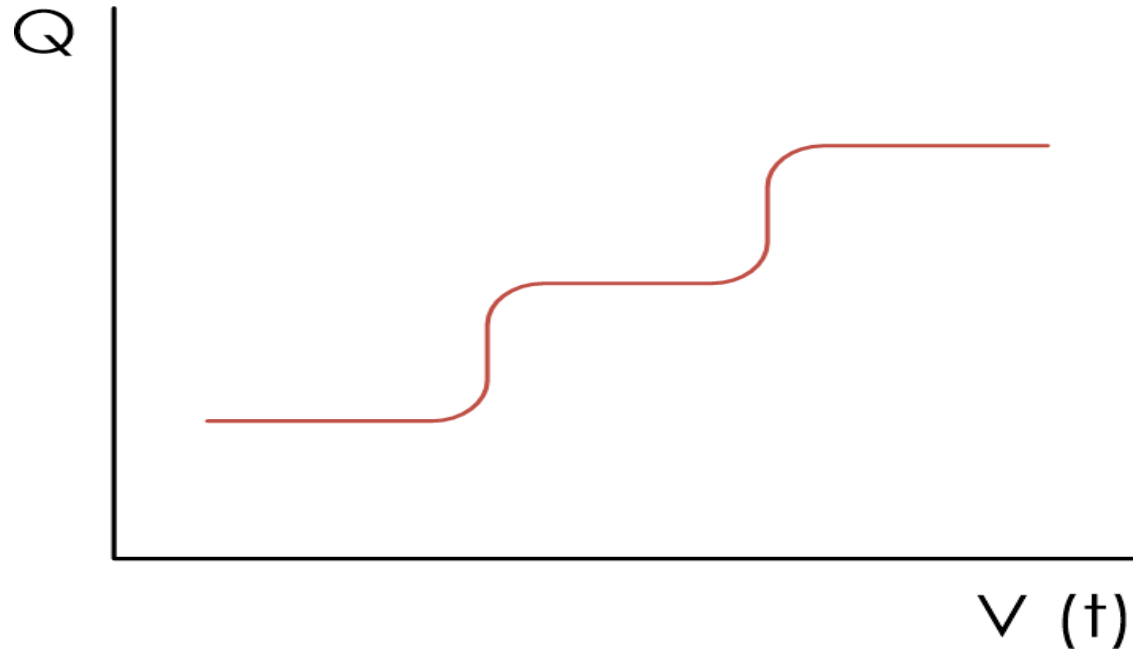
НТЗ-ын: $c_1/c_2 = k$ түрінде жазуға болады, мұндағы c_1 және c_2 - бірінші және екінші фазалардағы үшінші компоненттің тепе-теңдік молярлық концентрациясы; k –тұрақты мән, температураға байланысты таралу коэффициенті:

$$K = C_S / C_M$$

Таралу коэффициенті - фаза-аралық тепе-теңдіктің константасы деп те аталады.

Бөлінудің хроматографиялық көрінісі

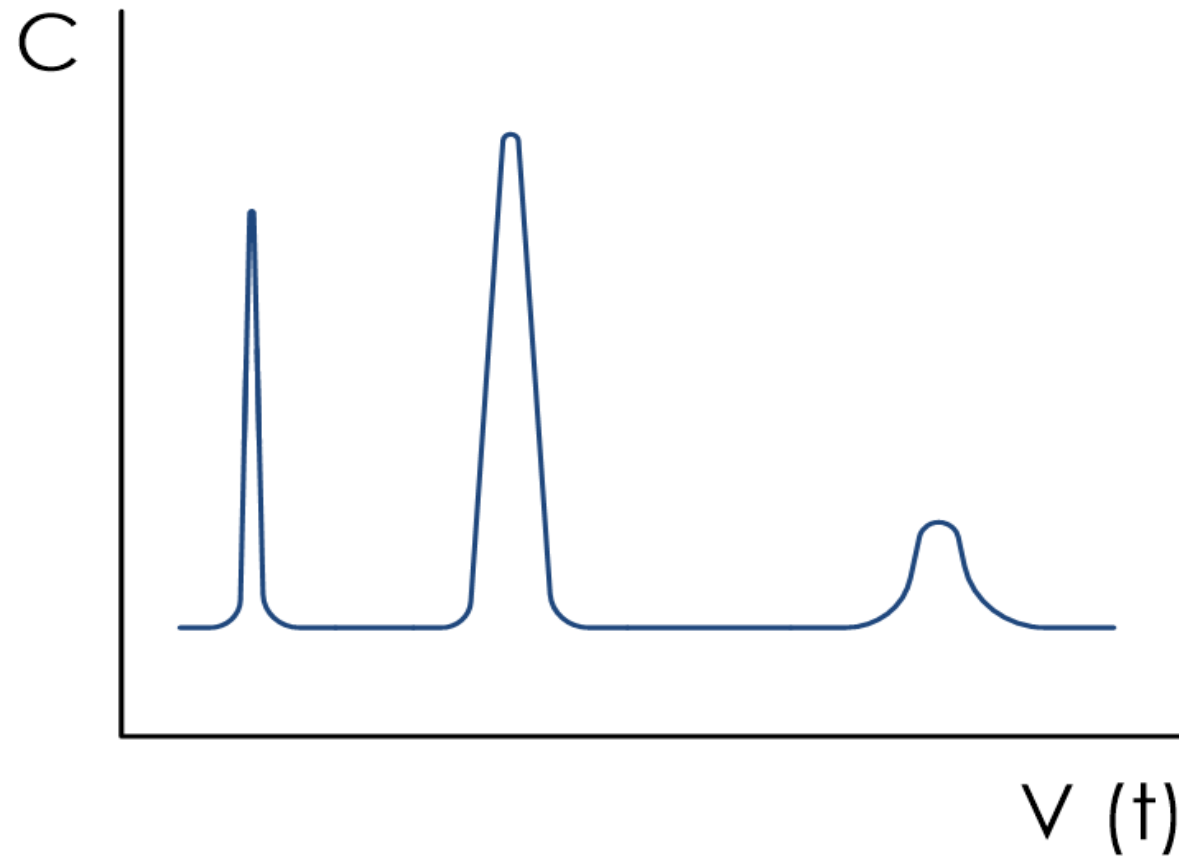
1. Интегралды (практикада қолданылмайды)
2. Дифференциалды



Интегралдық хроматографиялық қисық,

$$Q=f(V) \text{ немесе } Q = f(t).$$

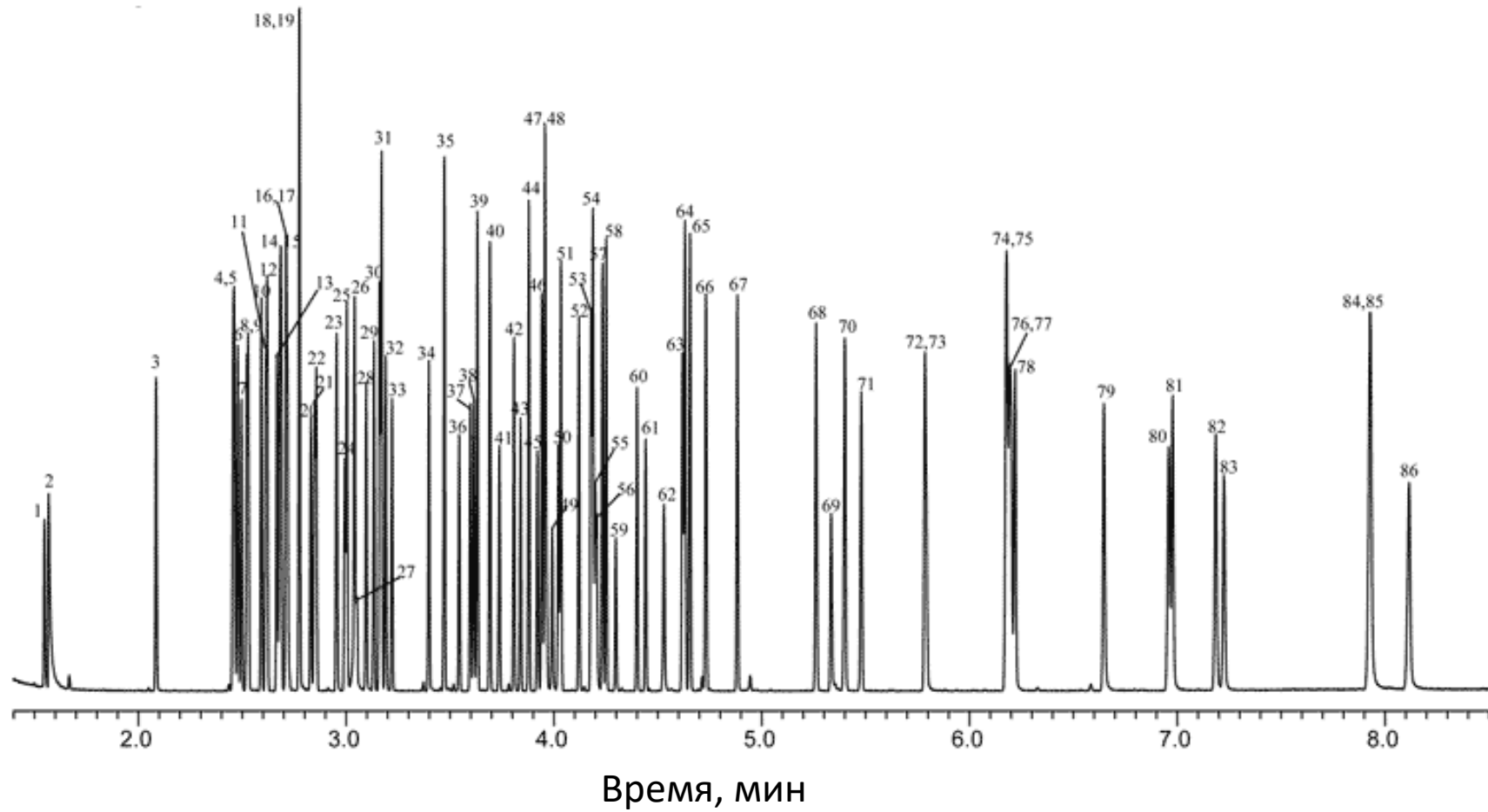
Q - элюирленетін заттың салмағы, V - еріткіштің көлемі, t - хроматографиялау уақыты.



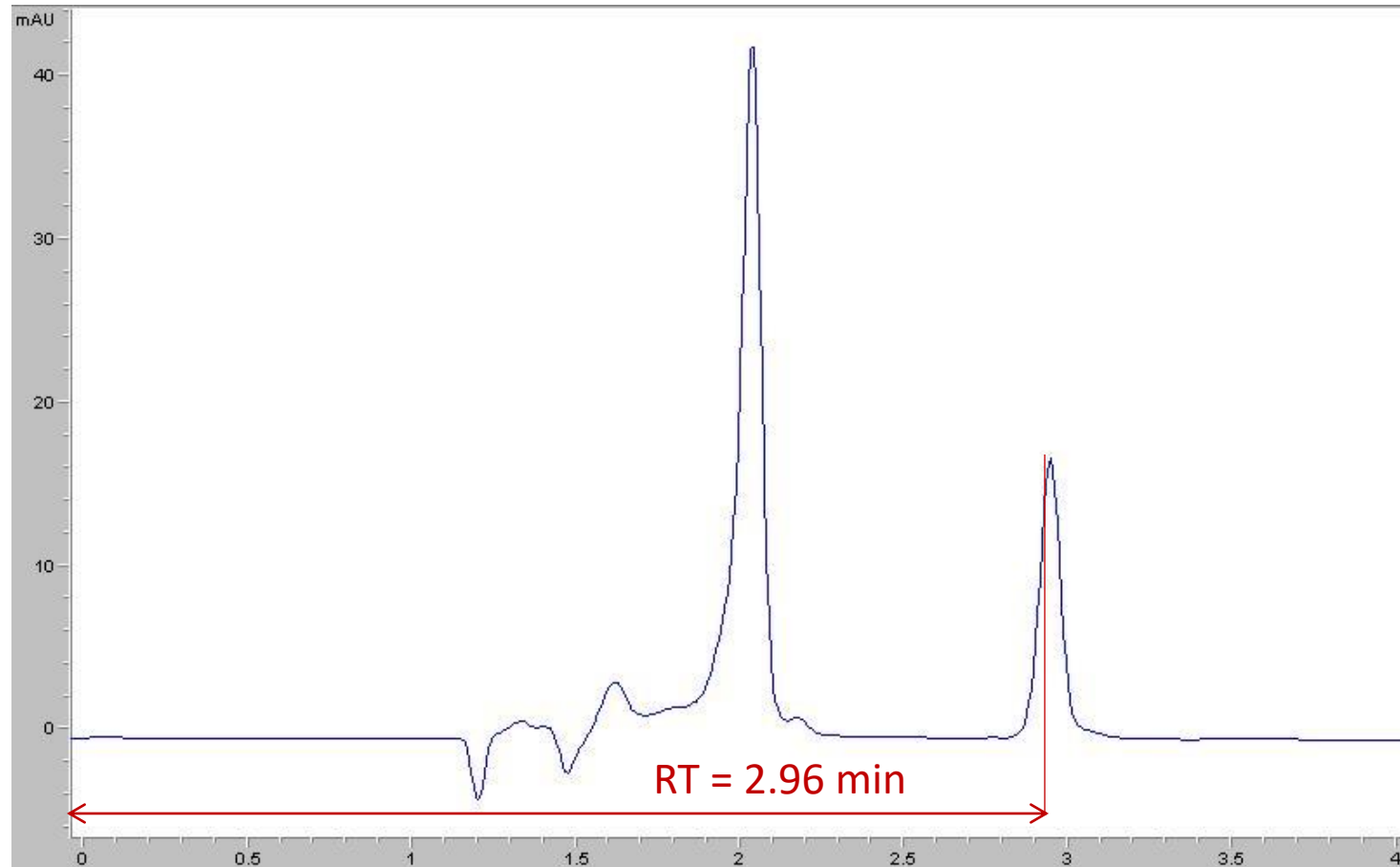
Дифференциалдық хроматографиялық қисық,
 $C=f(V)$ немесе $C=f(t)$. C - хроматографияланатын заттың концентрациясы.

Хроматограмма

Сигнал детектора

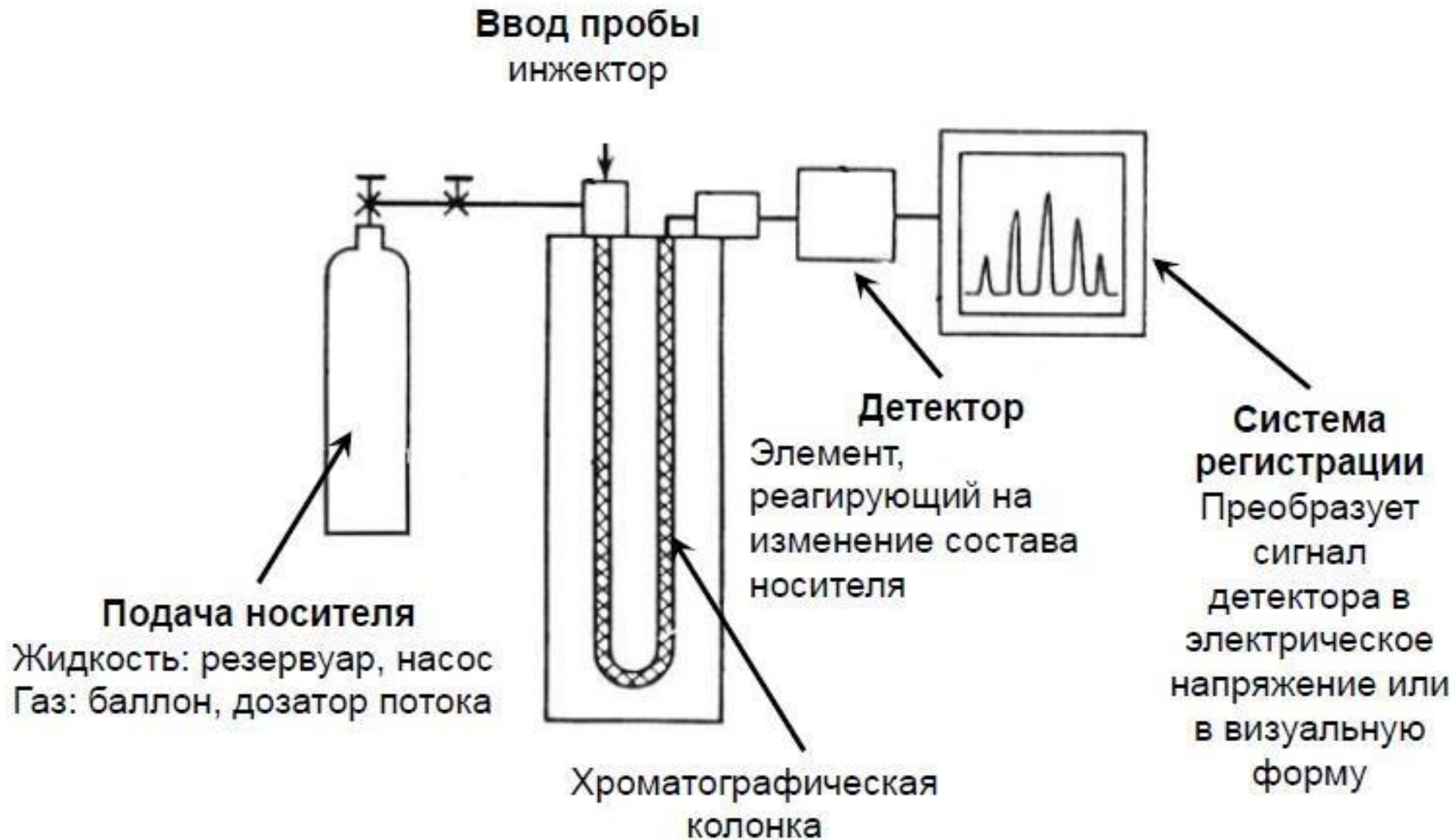


ҰСТАЛУ УАҚЫТЫ



Әр пик үшін өте маңызды параметр

Хроматографтың жалпы құрылысы



Важные указания

В эксплуатационной документации и в маркировке оборудования важные указания выделены соответствующими символами. В общем случае указания можно разделить на три типа: указания позволяющие избежать травм или избежать повреждений оборудования, а также указания, позволяющие эффективно организовать работу с оборудованием. Символы, связанные с безопасностью выделены красным цветом и помещены в общепринятый знак «треугольник».



Указания, отмеченные данным символом, необходимо выполнять, чтобы исключить получение травм.



Указания, отмеченные данным символом, необходимо выполнять, чтобы исключить повреждение оборудования.



Размещение, эксплуатация (учёт) хроматографа с электрозахватным детектором должны выполняться в соответствии с указаниями СанПиН 2.6.1.1015-01 и ОСПОРБ-99и эксплуатационной документации. Уровень излучения на поверхности хроматографа с электрозахватным детектором не превышает природного фона.



Данный символ предупреждает об опасности ожога.



Не смотря на то, что хроматограф оснащен защитой от утечек водорода, данный символ предупреждает о повышенном внимании и опасности взрыва при утечке водорода, используемого в качестве газа-носителя.



Примечания, выделенные данным символом, помогают организовать эффективнее работус оборудованием и избежать нерациональных действий.



В примечаниях, выделенных данным символом, приведена последовательность действий, например при настройке или техническом обслуживании

Quiz 1/5

Хроматографияның негізгі мақсаты не?

1 – заттарды талдау

2 – спектрлер алу

3 – шыңның ауданын анықтау

4 – химиялық қосылыстардың қоспасын бөлу

Quiz 2/5

Хроматографияда заттар қандай фаза арқылы жылжиды?

1 – қозғалмайтын фаза арқылы

2 - еріткіш арқылы

3 - қозғалмалы

4 - су арқылы

Quiz 3/5

Хроматографиялық шыңның қандай параметрі сапалық талдауда қолданылады?

1 – ұсталу уақыты

2 – шыңның ені

3 – шың ауданы

4 – шың биіктігі

Quiz 4/5

Хроматографиялық шыңның қандай параметрі сандық талдауда қолданылады?

1 – ұсталу уақыты

2 – шыңның ені

3 – шың ауданы

4 – шың биіктігі

Quiz 5/5

Ұсынылып отырған тәсілдердің қайсысы хроматографиялық екі шыңның бөліну тиімділігін жақсартпайды?

- 1 – колонканың тиімділігін өзгерту
- 2 – колонканың тиімділігін арттыру
- 3 – колонканы қию
- 4 – шыңның енін кішірейту



СҰРАҚТАР ???