



# Хроматографияның заманауи аспектілері

Лекция тақырыбы: Газды хроматография

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

**Газды хроматография (ГХ)** – ұшқыш қосылыстарды бөлу әдісі, бұндағы қозғалмалы, яғни жылжымалы фаза (ЖФ) газ болады. Ол қозғалмайтын фаза арқылы өтеді. Бұндай газ-тасымалдағыштар анықталатын заттармен және жылжымайтын (қозғалмайтын) фазамен әрекеттеспейді.

- **ЖФ** – тасымалдаушы газ (инертті газ: гелий, сутек, аргон, азот);
- **ЖеФ** – қатты сорбент, оның меншікті беттік қабаты үлкен, тек аналитикалық мақсаттар үшін қолданылады және тек колонкада болады.

### **Газды хроматографияның түрлері**

Қозғалмайтын/жылжымайтын фазаның агрегаттық жағдайына байланысты жіктелуі мынадай:

1. газды-қатты фазалы (газды-адсорбциялық);
2. газды-сұйық

**Газды-қатты фазалы** (газды-адсорбциялық) **хроматография**да қозғалмайтын фаза - силикагель, алюминий оксиді, көмір, кеуекті шыны т.б.

**Газды-сұйықты хроматография** (қозғалмайтын фаза – сұйық, инертті тасымалдағышқа жағылған сұйықтық), бұндағы бөлу процесі бөлінетін компоненттердің ұшқыштығының және ерігіштігінің (немесе адсорбциялануының) әртүрлілігіне негізделген.

Колонка арқылы ұшқыштығы жоғары және қозғалмайтын фазаға сіңірілуі төмен қосылыстар тезірек қозғалады.

**Газды хроматография арқылы молекулалық массасы 400 - ден кіші газтәрізді, сұйық және қатты заттарды анықтауға болады және оларға мынадай талаптар қойылады:**

- олар ұшқыш заттар болуы керек (немесе алдын ала ұшқыш туындыларына айналдырылған);
- инертті;
- термиялық тұрақты (350-ге дейін);
- молярлық массасы 400-ге дейін;
- алу жолы оңай болуы керек.

Толық, әрі тез бөлу үшін колонканың жұмыс температурасындағы бу қысымы: 1-4 мм сынап бағанасы бойынша болуы керек. Бу қысымы жоғары зат - ұшқыштығы жоғары зат болып саналады. Яғни, ұшқыш заттардың берілген температурадағы бу қысымы жоғары болады, олар белсенді түрде, әрі оңай буланып, ұшқыш қосылыс түзеді. Осылайша, олар сұйық немесе қатты күйден газға тез ауысады.

# Газды хроматографияның артықшылықтары

- ең көп таралған талдау әдістерінің бірі;
- Деструктивті емес (үлгіні бұзбай жүргізілетін) талдау әдісі;
- жоғары рұқсат етілу мүмкіндігі (разрешение) ;
- анықтау шегі төмен;
- жоғары сезімталдық;
- экспрестілік;
- дәлдік;
- детектрлардың көптеген түрлерімен үйлесімділік.

# Газды-адсорбциялық хроматография (ГАХ)

Газды адсорбциялық хроматографияда бөлу процесі ЖеФ-дағы адсорбцияланудың әртүрлілігіне сәйкес жүзеге асырылады.

## **Жылжымалы емес фаза**

Селективтілік ЖеФ байланысты болады.

## **ЖеФ түрлері**

1. Қатты адсорбенттер
2. Қатты тасымалдағышқа жағылған сұйықтықтар
3. Химиялық байланысқан сұйық фазалар (мысал)

## **ГАХ – да адсорбенттерге қойылатын ерекше талаптар**

- меншіктік беттің жоғарылығы
- каталитикалық белсенділіктің болмауы
- химиялық инерттілік
- ұшқыштығының төмендігі
- термиялық тұрақтылық
- хроматографияланатын қосылыстардың физикалық сорбциясы
- құрылымның біртектілігі

## **Газды-адсорбциялық хроматографияның қолданылуы**

- газдардың анализінде
- төмен молекулалық заттарды талдауда (белсенді функционалды топтар болмауы керек)
- бейорганикалық және органикалық материалдардағы суды талдауда
- ұшқыш металл гидридтерін талдауда

# Газды адсорбциялық хроматографияның артықшылықтары мен кемшіліктері

## Артықшылықтары:

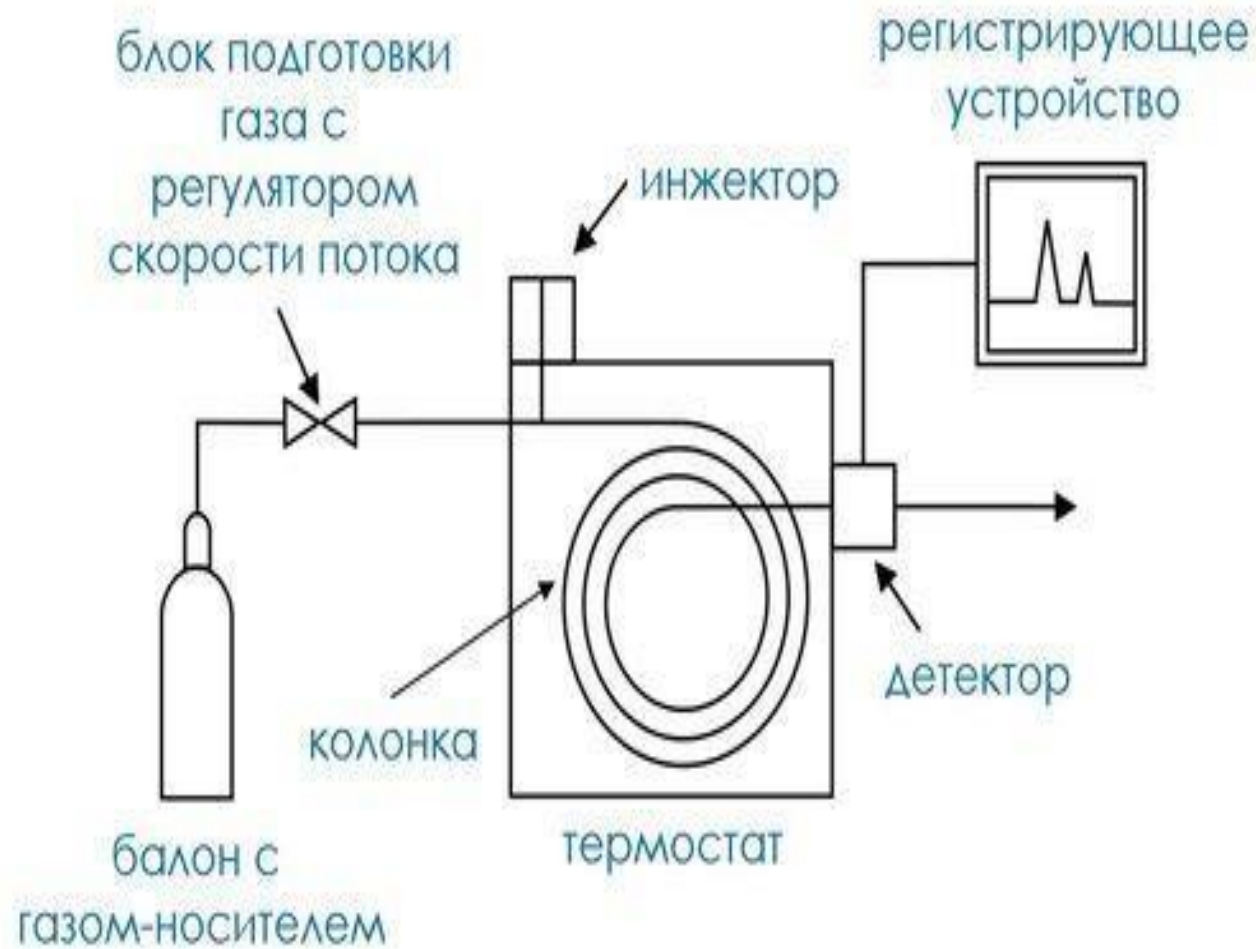
- колонкалардың ұзақ мерзімділігі
- басқа әдістермен хроматографиялау мүмкін болмайтын стереоизомерлерді, бейорганикалық газдарды және басқада қосылыстарды бөлу мүмкіндігі

## Кемшіліктері:

- полярлы және жоғары қайнайтын заттарды жақсы ұстау  $\Rightarrow$  талдау уақытының ұзақтығы, төмен және жалпақ пиктер
- сорбенттің беткі қабатында каталитикалық процестердің өту мүмкіндігі
- біртекті сорбенттерді алудың күрделілігі  $\Rightarrow$  ұстап қалу уақытының қайталанымдылығының төмендігі, хроматографиялық пиктердің асимметриялылығы

# Газды хроматограф

## Газды хроматографтың принциптік схемасы



1. тасымалдаушы газ баллоны
2. ағын жылдамдығын реттегіші бар газды дайындау блогы
3. инжектор (буландырғыш)
4. термостаты бар хроматографиялық колонка
5. детектор
6. тіркеуші құрылғы



# Газ-тасымалдағыштар

- Қолданылу мақсаты - молекулаларды колонка арқылы жылжыту
- Таза және инертті болуы керек
- Ең көп таралғандары He, N<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>
- Тасымалдаушы газдың жылдамдығы колонкаға байланысты және әдетте капиллярлы колонка үшін 1-25 мл/мин және толтырылған колонкалар үшін 25-150 мл/мин құрайды.

Рос, хим. ж. (Ж. Рос, хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. XLVII, No 1

УДК 541.183

Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии

В. Г. Берёзкин

Несколько типичных высказываний хроматографистов о роли газа-носителя «Роль подвижной фазы в газовой хроматографии ограничена перемещением хроматографируемого вещества вдоль колонки» [24] «Подвижная фаза в газовой хроматографии в общем рассматривается как инертная фаза в том смысле, что она не реагирует химически с анализируемым образцом или неподвижной фазой, а также не влияет на сорбционно-десорбционные или распределительные процессы, которые происходят в колонке. Выбор газа-носителя не влияет на селективность» [25]. «Относительные характеристики удерживания имеют большое значение (главным образом) в газовой хроматографии, где фазовое равновесие по существу зависит только от свойств неподвижной фазы» [26]. Приведенные выше высказывания относятся к условиям обычной (традиционной) аналитической газовой хроматографии, которая реализуется при невысоком давлении, когда среднее давление газа-носителя в колонке не превышает 5,0 атм. В последнее десятилетие в результате систематических исследований, проведенных в лаборатории хроматографии Института нефтехимического синтеза РАН, было установлено, что природа газа-носителя и его давление заметно влияют на относительные величины удерживания хроматографируемых органических соединений даже при использовании таких квази идеальных газов, как гелий, водород, азот. Полученные результаты убедительно показали ограниченность распространенного ранее мнения об отсутствии заметной роли газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии.

24. Ravindranath B. Principles and Practice of Chromatography. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1989.

25. We C.F., Schuette S.A. Contemporary Practice of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984.

26. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. Под ред. М. Крейчи, Я. Паю-рек, Р. Комерс. М.: Мир, 1993.

*(продолжение статьи)*

Газ-носитель в газовой хроматографии влияет на величины относительного удерживания. Установлено, что относительные величины удерживания линейно зависят от природы среднего давления газа-носителя в колонке. Следовательно, газ-носитель является важным экспериментальным фактором воздействия на удерживание сорбатов.

Согласно разработанной авторами теории хроматографической константой сорбата является предельная величина относительного удерживания, экстраполированная к нулевому давлению газа-носителя, а не традиционно используемая величина относительного удерживания. По степени влияния газов-носителей на относительные величины удерживания они образуют следующий ряд: гелий < водород < азот < диоксид углерода, который коррелирует с их физико-химическими свойствами, отражающими степень отклонения газов от идеальности.

Раскрытие активной роли газа-носителя в хроматографическом процессе имеет важное практическое значение. Так, выявленный эффект влияния природы газа-носителя открывает новые возможности для улучшения разделения в газовой хроматографии. Предложен новый вариант газовой хроматографии (кислотно-основная хроматография), основанный на использовании химических взаимодействий между сорбатом и газом-носителем в неподвижной жидкой фазе.

Сонымен, газ хроматографиясында қолданылатын газдар:

**Жылжымалы (жылжымалы) фаза немесе басқаша тасымалдаушы газ** - бұл үлгіні хроматографтың кіреберісінен (инжектордан) бүкіл баған арқылы детекторға дейін және одан әрі ағызу үшін жылжытатын газ;

**Қолдау газдары** - бұл детекторлардың белгілі бір түрлерінің жұмыс істеуі мүмкін емес қосалқы газдар және олардың сезімталдығын арттыру мақсатында детекторларға енгізілетін ("үрленетін") қосымша газдар (үрлейтін газ).

Тасымалдаушы газ зерттелетін қоспаның компоненттеріне қатысты инертті болуы керек. Одан тек аналитикалық аймақтарды немесе жолақтарды хроматографтың кіреберісінен баған арқылы өткізіп, сенсорға беру қажет. Газдың тазалығына қойылатын талаптар оның атқаратын қызметіне, талдаудың сезімталдығына және детектор түріне байланысты.

*Мысалдар келтірейік.*

Тасымалдаушы газдағы оттегінің қоспасы зиянды, өйткені ол фазаның тұрақты тотығуы арқылы колоннаның қызмет ету мерзімін қысқартады, бірақ сонымен бірге жалын-иондаушы детекторға арналған қосалқы газ құрамындағы сол оттегі оның сезімталдығына әсер етпейді. Көмекші газдағы Ұшпа галоидты көміртектердің 1 ppb қоспалары жалын иондаушы сенсорға (PID, FID) мүлдем көрінбейді, бірақ электронды ұстау сенсорының сигналына (Edd, ECD) айтарлықтай әсер етеді. Керісінше, Ұшпа көмірсутектердің аз мөлшері PID-ге әсер етеді, бірақ ezd-ге әсер етпейді. Тасымалдаушы газдағы 1 ppm деңгейіндегі көмірсутектердің қоспалары бағандағы талданатын заттың едәуір мөлшерін ескере отырып, жалынды иондау процесіне аздап әсер етеді және сенсор сигналының әлсіреуіне әкелмейді.

**Галоидты көміртектер** - олардың молекуласында көміртек атомдары және бір немесе одан да көп галоген атомдары (фтор, хлор, бром немесе йод) бар органикалық қосылыстар класы.

Бұл қосылыстар өнеркәсіпте, ғылыми зерттеулерде, медицинада және басқа салаларда әртүрлі қолданыстарға ие.

**Галоидты көміртектердің мысалдарына** фреондар (CFC) және галлон сияқты хлорофторкөміртектер, хлороформ және трихлорметан сияқты хлорланған еріткіштер, бромометан сияқты бромдалған қосылыстар және т.б. жатады.

**Галоидты көміртектерді** органикалық синтезде, сондай-ақ пластмасса, отқа төзімді материалдар, дәрі-дәрмектер, зиянкестермен күресу және басқа салаларда реагенттер ретінде пайдалануға болады.

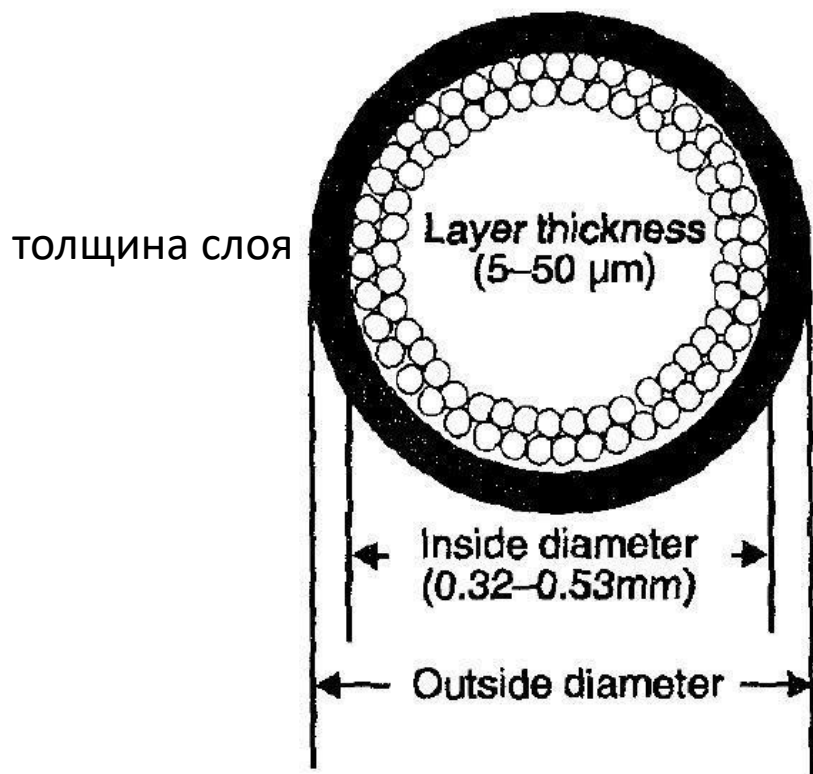
Алайда, CFC сияқты кейбір галоидты көміртектер қоршаған ортаға зиянды әсер етуі мүмкін, өйткені олар стратосферадағы озон қабатын бұзуы мүмкін.

## ГХ - да үлгіні енгізу

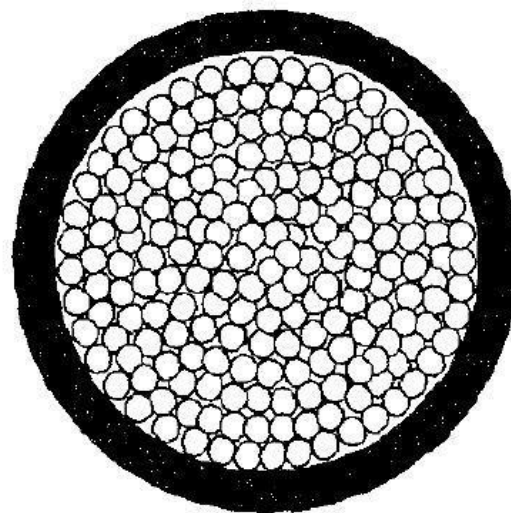
- Тік баған (колонка) - термолабильді қосылыстар үшін (термолабильді – жоғары температура әсерінен ыдырайтын және фармакологиялық белсенділігін жоғалтатын заттар)
- Ағынды бөлумен/бөлусіз – классикалық әдіс
- Бағдарламаланған булану – ең икемді әдіс
- ГХ-да тек газ және сұйық үлгілерді талдауға болады
- Барлық қатты және лас үлгілер үлгілерді алдын ала дайындау қажет болады

# Колонка (баған)

Porous layer open tubular column (PLOT)

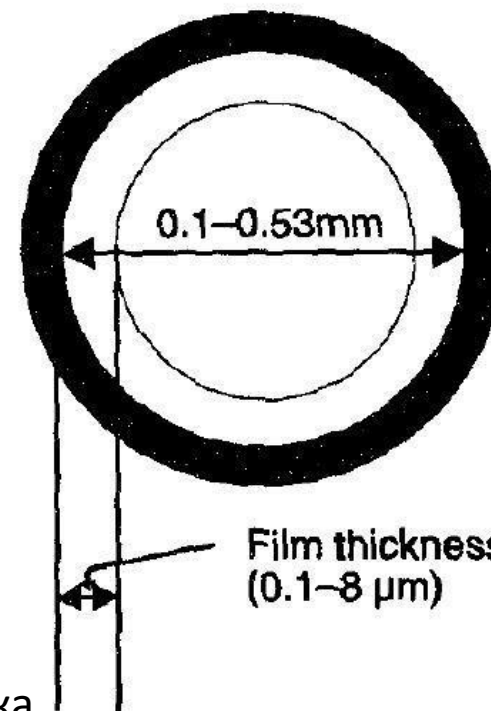


Packed capillary column  
(diam < 1mm)



насадочная капиллярная колонка

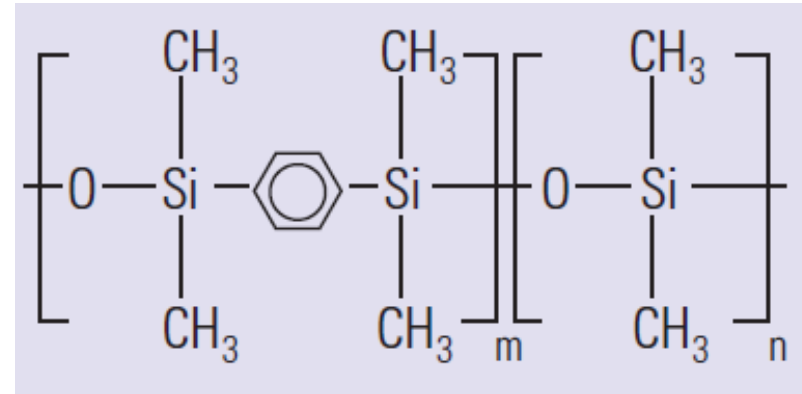
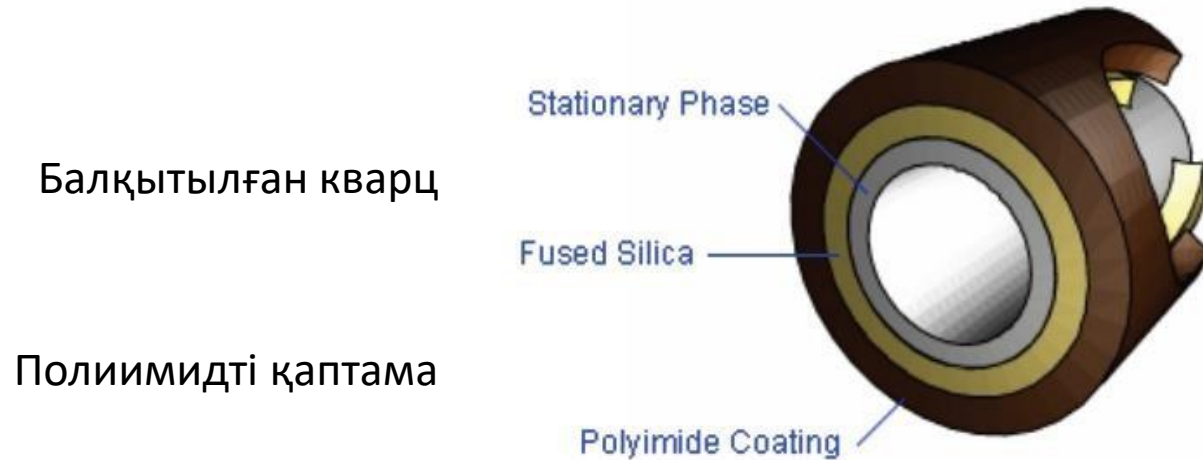
Wall coated open tubular column (WCOT)



открытая трубчатая колонна с облицовкой стен

открытая трубчатая колонна с пористым слоем

# Капиллярлы колонкалар (бағандар)



Стационарлы фаза:

Полярлығы әртүрлі полимерлер

Көбінесе полидиметилсилоксан (ПДМС – полярлы емес) және полиэтиленгликоль (полярлы).

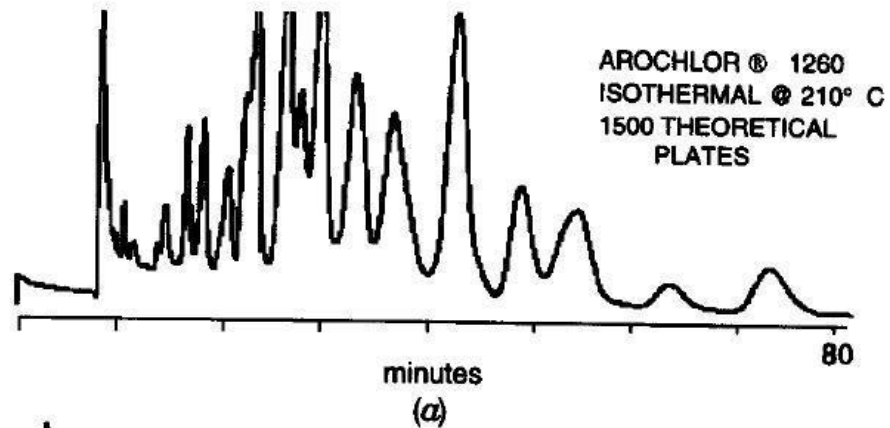
Орташа полярлы фазаны дайындау үшін хош иісті және PDMS құрамына кіретін басқада функционалды топтарды қосады.



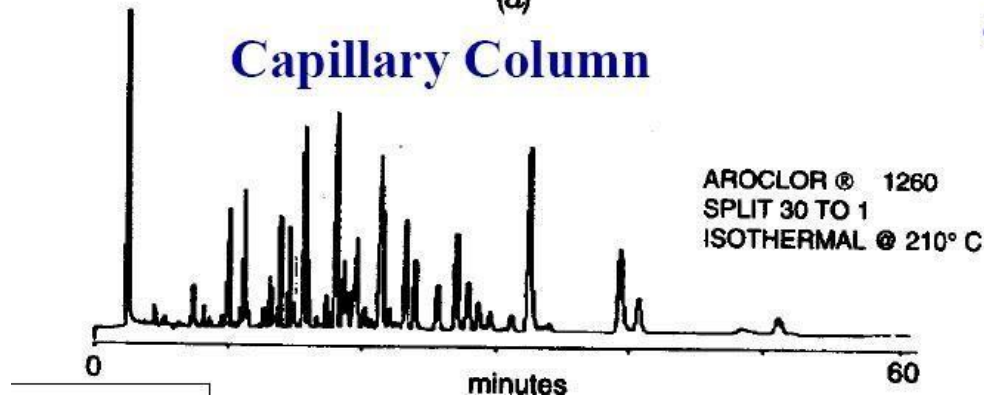
- Колонка (баған) - хроматографтың негізгі конструктивті элементі.
- Олар – шыны немесе металл түтіктер, қозғалмайтын фазамен толтырылады, колонка арқылы жылжымалы фаза және анықталатын сынама (үлгі) қозғалады.
- Колонкада зерттелетін (анықталатын) қоспа компоненттерінің бөлінуі жүзеге асырылады.
- Колонканың сипаттамалары - тиімділік, селективтік және сыйымдылық.
- Тиімділік - пиктерді кеңейту мүмкіндігі, теориялық тәрелкелер санымен тығыз байланысты;
- Селективтік - қозғалмайтын фазада табиғаты әртүрлі заттардың ұсталу дәрежесі;
- Сыйымдылық – колонканың физикалық мөлшері және енгізілетін сынаманың максимальды көлемі.

# Қапталған және капиллярлы бағандарды салыстыру

## Packed Column



## Capillary Column



- **Packed Column**

- Lower resolution
- Fewer peaks (16)
- Fewer plates

Саптамалы баған

Рұқсат етілуі мейлінше төмен

Шыңдары аз

Тәселкелері аз

- **Capillary Column**

- Small sample needed
- Better resolution
- More peaks
- Faster Analysis

Капиллярлы баған

Үлгінің аз мөлшері қажет

Рұқса тетілуі жақсы

Шыңдары көп

Талдау әлдеқайда тез

# Негізгі детекторлар

- Жылуөткізгіштік (thermal conductivity, TCD)
- Жалынмен иондандыру (flame ionization, FID)
- Азотты-фосфорлы (nitrogen phosphorus, NPD)
- Электронды ұстағыш (electron capture, ECD)
- Фотоиондаушы (photo ionization, PID)
- Инфрақызыл (infrared, IR)
- Масс-спектрлі (mass spectrometric, MSD)

# Детекторларды салыстыру

Детектор	Түрі	Сұрыптылығы	Сезімталдығы	Сызықты диапазон
FID	Универсалды	-	10 pg C	10 <sup>7</sup>
ECD	<b>Сұрыптылығы</b>	Галогенделген қосылыстар	0,2 pg Cl	10 <sup>4</sup>
NPD	<b>Сұрыптылығы</b>	Азот және фосфор қосылыстары	1 pg N, 5 pg P	10 <sup>4</sup>
PID	<b>Сұрыптылығы</b>	Ароматты көмірсутектер		10 <sup>7</sup>
IR	<b>Сұрыптылығы</b>	Кез келген ИК сәулелерді жұтатын қосылыстар	1 ng	10 <sup>3</sup>
MSD	<b>Сұрыптылығы</b>	Ұқсас иондар	1 pg	10 <sup>5</sup>



**СҰРАҚТАР ???**