

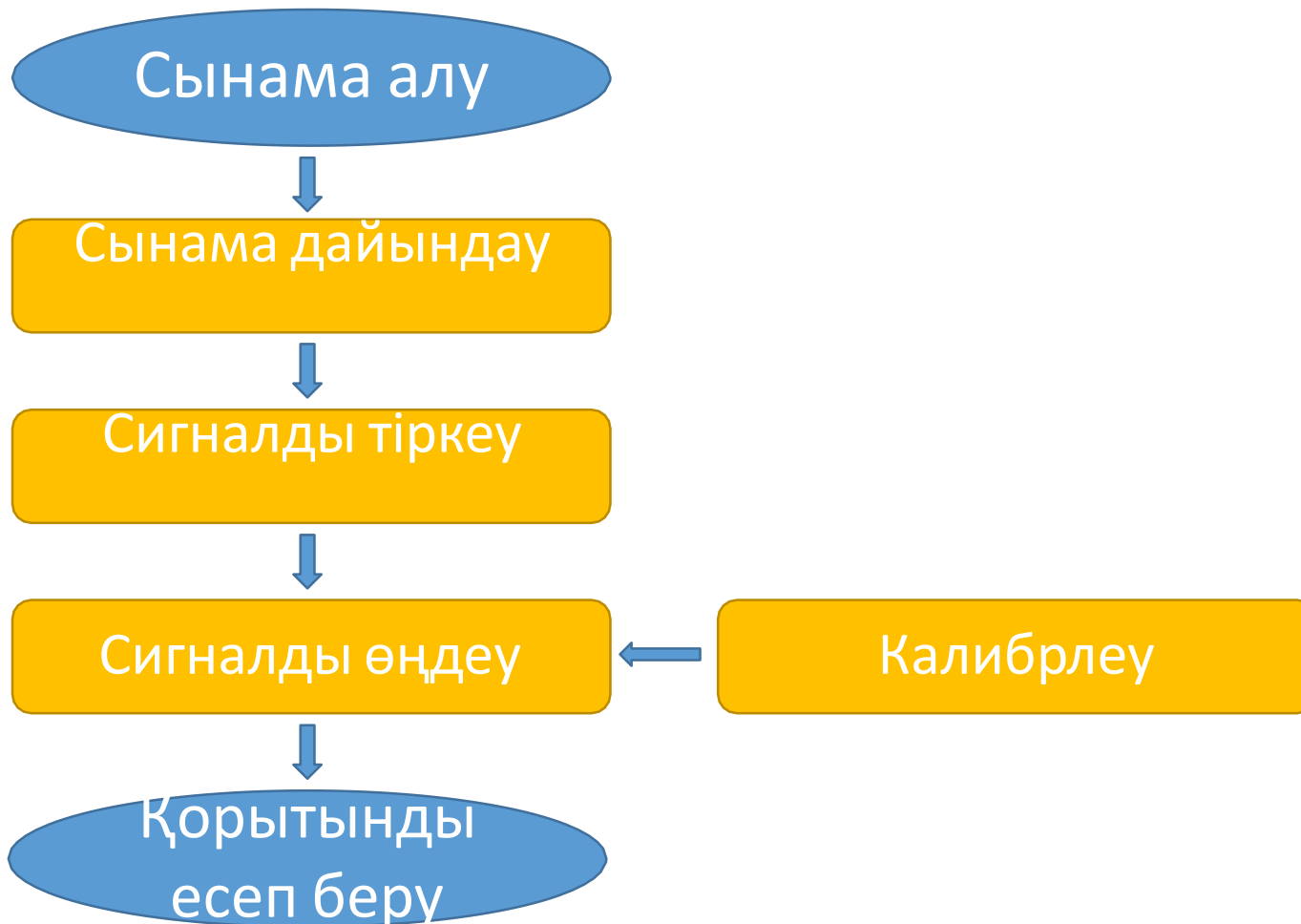


ХРОМАТОГРАФИЯНЫҢ ЗАМАНАУИ АСПЕКТІЛЕРІ

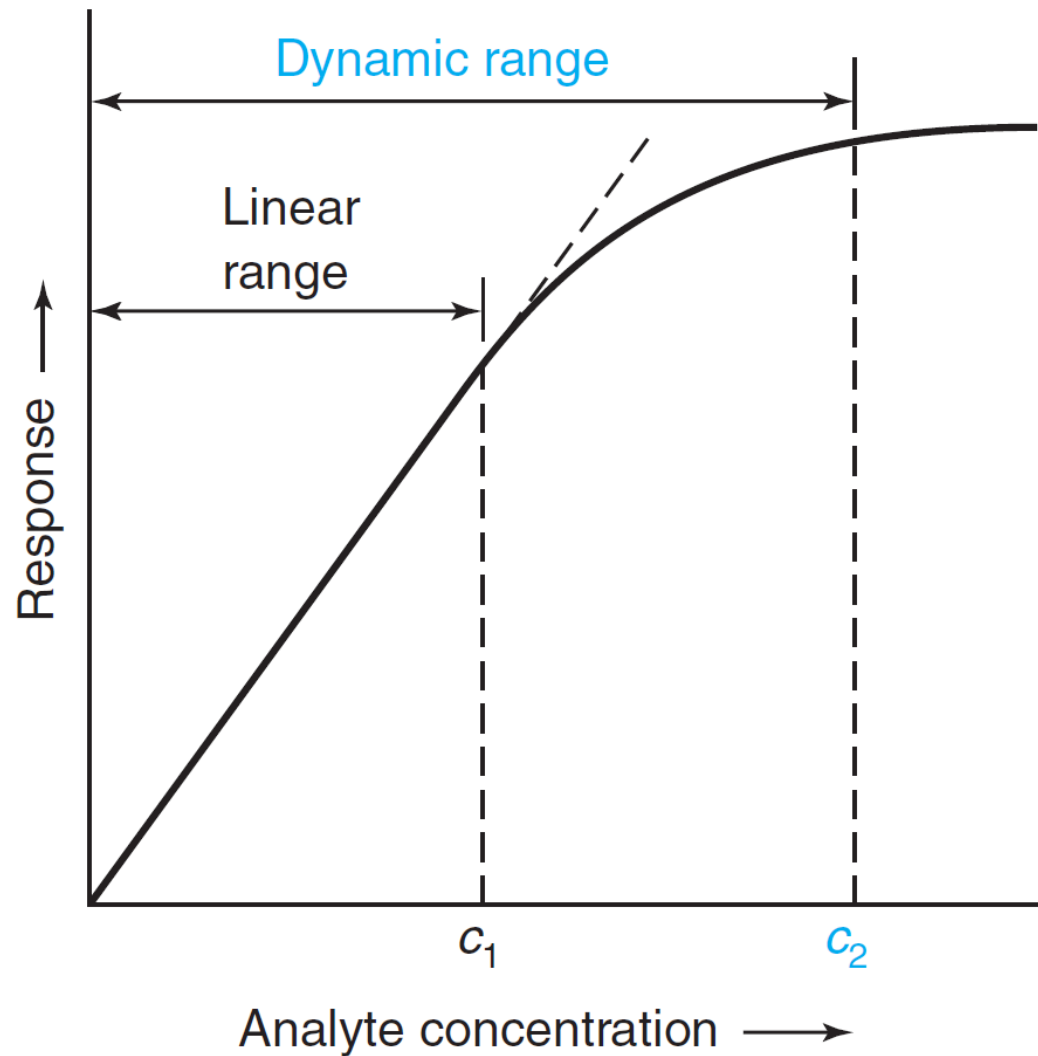
Хроматографиялық сандық талдау

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

Талдау схемасы



Сандық анализ



Негізгі принцип:
аналитикалық сигналды тіркеу
(өлшеу) және оны
концентрацияға көшіру
(ауыстыру)

Сандық анализдің жалпы формуласы

$$S = k \cdot C + b$$

- S – аналитикалық сигнал
- C - концентрация
- k – сезімталдық факторы (қайта есептеу)
- b – коэффициент (селективті әдістер үшін - 0)

Шынайы (реальды) формула

$$S = k_1 C_1 + \underbrace{k_2 C_2 + k_3 C_3 + k_4 C_4 + \dots}_b$$

- Селективті әдістер үшін: $k_1 \gg k_i$
- Анықтау шегі төмендеген сайын селективтілікке қойылатын талаптар артады

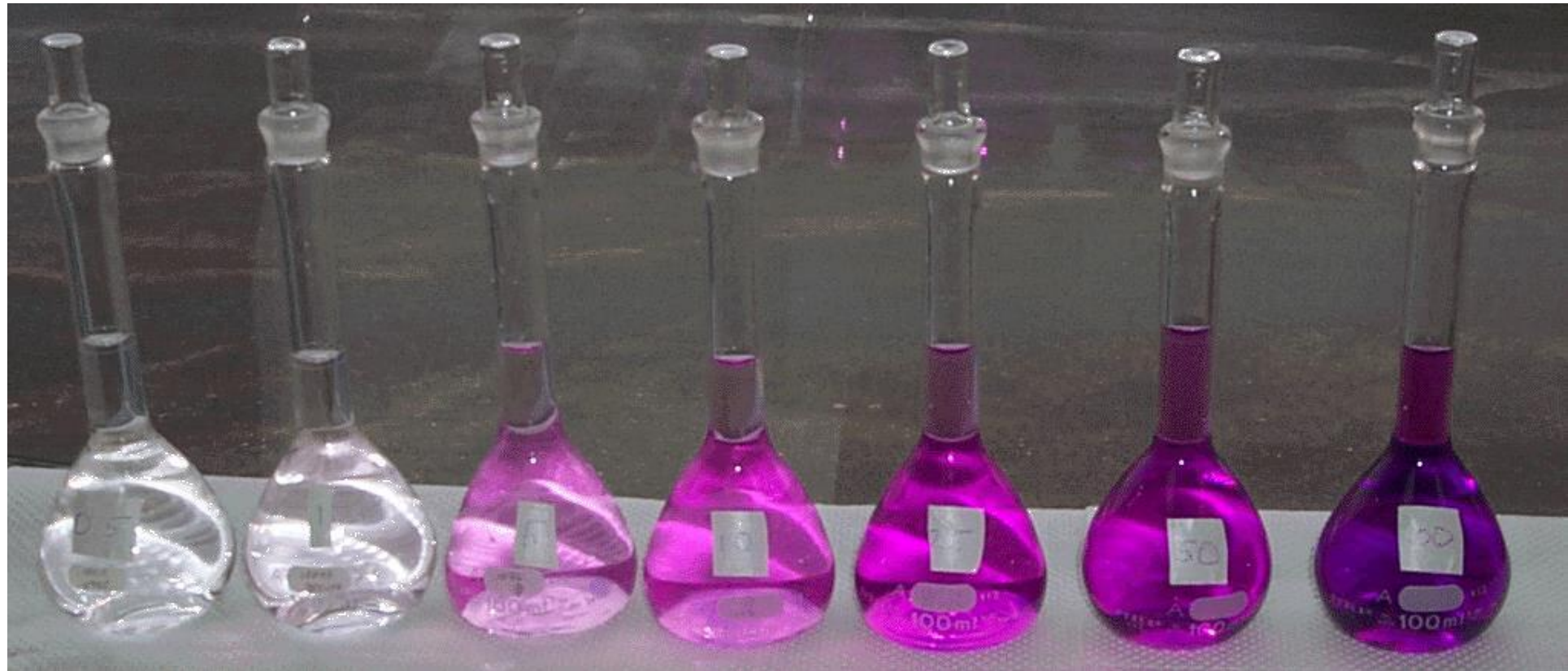
Сапалық анализ сигналдары үшін

- Түс немесе иіс (үлгі, тұнба, жалын)
- Қайнау немесе балқу температуралары
- Тұнбаның түзілуі немесе газдың бөлінуі
- Сыну көрсеткіші
- Спектр (жарықты жұту/шығару, масс-спектр)

Сандық анализдің сигналдары

- Титранттың эквиваленттік нүктедегі көлемі
- Тұнбаның массасы
- Оптикалық тығыздық
- Тотығу немесе тотықсыздану тогы
- **Пиктің ауданы**

Аналит концентрациясының үлгілер түсінің қанықтығына әсері



0,5

1,0

5

10

25

50

100

Концентрация аналита, мг/л

САНДЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Пик ауданы - шың ауданы анықталатын заттың концентрациясына (немесе детекторға түсетін талданатын заттың массасына) тура пропорционал.



Пик ауданын есептеу (1)

Барлық сандық хроматографиялық әдіс үшін пиктердің ауданын есептеу қажет. Бұл есептеулердің негізін үшбұрыштың ауданын табу (триангуляция) құрайды. Триангуляцияның бірнеше тәсілі бар:

- 1) Пик биіктігінің $\frac{1}{2} h$ оның түпкі еніне μ көбейту;
- 2) Пик биіктігін h оның түпкі енінің жартысына $\mu_{0,5}$ көбейту;
- 3) Үшбұрыш (жанама сызықтар жүргізу арқылы алынған) биіктігінің жартысын h' оның түпкі еніне μ көбейту;

$$1/2 h \cdot \mu = 0,80 S_{\text{шынайы}}; h \cdot \mu_{0,5} = 0,90 S_{\text{шынайы}}; \quad 1/2 h' \cdot \mu = 0,97 S_{\text{шынайы}}; \quad h \cdot \mu_{0,368} = S_{\text{шынайы}},$$

бұндағы $S_{\text{шынайы}}$ – пик ауданының интеграторды қолдану арқылы алынған шынайы мәні.

Практикада $S_{\text{шынайы}}$ мына формула бойынша анықталады:

$S_{\text{шынайы}} = h \cdot \mu_{0,5}$ немесе **$S_{\text{шынайы}} = h \cdot \mu_{0,368}$** , яғни пик биіктігін h/e мәніне көбейту арқылы табады, бұндағы e – натурал логарифм негізі.соңғы жағдайда ешқандай географиялық пішіндер сызу қажет болмайды.

Аналитикалық практикада хроматограммаларды бағалаудың үш тәсілі қолданылады:

- 1) Абсолютті калибрлеу (сыртқы стандарт тәсілі);
- 2) Нормализация тәсілі;
- 3) Ішкі стандарт тәсілі.

Абсолютті калибрлеу әдісі әдетте басқа физикалық әдістердегі сияқты стандартты қоспалар үшін калибрлеу графигін құруды қамтиды.

Ішкі нормалау әдісінде қоспаның барлық мүмкін болатын компоненттерінің шыңдары хроматограммада бекітілген және олардың аудандарының қосындысы (S) 100%-ға тең деп есептеледі. Детектордың әртүрлі компоненттерге сезімталдығындағы айырмашылықтарға түзету коэффициенттерін (K_i) енгізу арқылы ескеріледі.

Есептеу мына формула бойынша жүзеге асырылады:

$$X(\%) = \frac{S_i K_i}{\sum_{i=1}^n (S_i K_i)} 100 \quad (8),$$

Бұндағы n – қоспадағы компоненттер саны, S – хроматографиялық шыңның ауданы, K_i - әрбір i -компоненті үшін түзету коэффициенті.

Ішкі стандартты әдіс талданатын үлгіге эталондық қосылыстың белгілі мөлшерін енгізуді, алынған қоспаның хроматографиясын және формула бойынша есептеуді қамтиды:

$$c_i(\%) = \frac{S_i}{S_{st}} k c_{st} \quad (9),$$

бұндағы c_{st} - сынамаға енгізілген ішкі стандарттың концентрациясы, **k** - формула бойынша анықталатын талданатын зат пен эталондық қосылыстың стандартты қоспасынан есептелетін түзету коэффициенті

$$k = S_{st} \cdot c_i / S_i \cdot c_{st} \quad (10),$$

Бұндағы индекс i анықталатын затқа, ал st – стандартқа қатысты.

Пик ауданын есептеу (2)

Абсолютті калибрлеу тәсілі бойынша сынамадағы компонент санын калибрлі график– пик ауданының (S_i) немесе пик биіктігінің (h_i) заттың өлшеулі мөлшері (C_i) арасындағы тәуелділік бойынша анықтайды .

$h_i(S_i) = f(c_i)$ тәуелділігі түзу сызықты болған жағдайда бұрыштық коэффициентті k_i (калибрлік көбейткіш) және сынамадағы i –ші компоненттің мөлшерін формула бойынша анықтайды:

$$C_i = \frac{k_i \cdot h_i}{g} \cdot 100 = \frac{k_i \cdot S_i}{g} \cdot 100 ,$$

Пик ауданын есептеу (3)

Бұл жағдайда эксперименттің орындалуына мынадай талаптар қойылады:

1) таза сынама мен анықталатын затты өлшемдеу дәлдігі және қайталанымдығы;

2) калибрлеу кезінде колонканың жұмыс режимін қатаң сақтау. Абсолютті калибрлу тәсілі қоспаның барлық компоненттері бірдей емес, тек бір-екеуі ғана анықталатын жағдайда қолданылады.

- Нормалау тәсілі хроматограммадағы пик аудандарының қосындысын алуға негізделген, түзету коэффициенті ескеріледі, оны 100 % деп алады, ал әрбір жеке пик олардың қосындысының белгілі бір бөлігін алады. Пиктерді алдын ала детектрлеу сезімталдығының бірдей шкаласына келтіреді. Есептеу кезінде мына формула қолданылады:

$$C_i = \frac{f_i \cdot h_i}{\sum f_i \cdot h_i} \cdot 100 = \frac{f_i \cdot S_i}{\sum f_i \cdot S_i} \cdot 100 ,$$

- бұндағы f_i – нормалау көбейткіші.
- Нормалау тәсілі енгізілетін сынаманың дәл мөлшерін қажет етпейді, бірақ қоспаның барлық компоненттерінің табиғатын білу міндетті.

Пик ауданын есептеу (4)

Ішкі стандарт (эталондық) тәсілі анықталатын заттың белгілі мөлшеріне ішкі стандарттың белгілі мөлшерін қосу және дайын болған қоспаны хроматографиялайды.

Анықталатын қоспадағы компоненттердің концентрациясын C_i (% , масс. или об.) мына формула бойынша анықтайды

$$C_i = \frac{f_i \cdot h_i \cdot g_{cm}}{h_{cm} \cdot g_{CM}} \cdot 100 = \frac{f_i \cdot S_i \cdot g_{cm}}{S_{cm} \cdot g_{CM}} \cdot 100 ,$$

бұндағы g_{cm} , g_{CM} – стандартты зат пен талдау үшін алынған анықталатын қоспаның мөлшері (г, моль, см³).



СҰРАҚТАР ???