

3-Laboratoriya ishi

Zamonaviy xromatografik analiz usullari

YUQORI SAMARALI SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI

Kolonkali xromatografiyada harakatsiz faza sifatida o'lchamlari kichik (2–7 mkm) sorbentlar ishlatilganda harakatchan faza sekin o'tadi va moddalar aralashmasini ajratish uchun ko'p vaqt talab qilinadi. Xromatografik jarayonni tezlashtirish maqsadida bosim ostida olib borish yuqori samarali suyuqlik xromatografiya (YUSSX) usulini yaratilishiga sabab bo'lgan. YUSSX usulida maxsus kolonka (nasos, injektor, detektor), hamda o'ziga xos talablarga javob beradigan yuqori tozalikka ega bo'lgan erituvchilar, hamda kimyoviy reaktivlarni qo'llash talab etiladi. YUSSX usulini yaratilganiga qisqa vaqt bo'lishiga qaramasdan, bu usul yuqori rivojlanish darajasiga erishdi.

Klassik kolonkali suyuqlik xromatografiya usulida ishlatiladigan asbob–uskunalarni takomillashuvi natijasida uning istiqbolli, zamonoviy uslubga aylanishiga olib kelgan. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiya usuli qiyin uchuvchan, past va yuqori molekulyar og'irlikka ega bo'lgan birikmalarni sifat va miqdoriy tahlil qilish imkoniyatiga ega bo'lgan usul hisoblanadi. Bu usulning kamchiligi shundaki, erituvchilarda qiyin eriydigan moddalarni tahlil qilish muayyan qiyinchiliklarga olib keladi. Bundan tashqari uslub maxsus ishlangan priborlar va yuqori tozalikdagi erituvchilarni ishlatishni talab qiladi, bu esa tahlilni tan narxini oshishiga olib keladi.

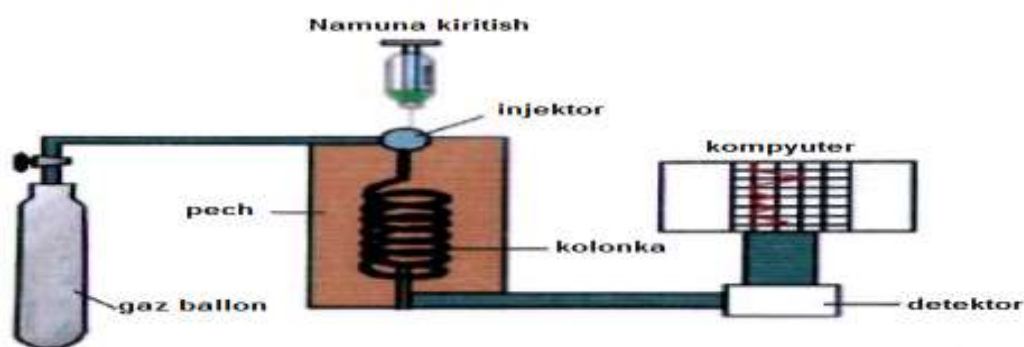
Kolonkali xromatografik usullardan yana biri – gaz xromatografiya usuli bo'lib, harakatsiz fazaning agregat holatiga ko'ra quyidagi turlarga bo'linadi:

1. Gaz adsorbsion xromatografiya.
2. Gaz - suyuqlik xromatografiya.

GAZ ADSORBSION XROMATOGRAFIYASI

Gaz–adsorbsion xromatografiyada – harakatchan faza (elyuent), tashuvchi inert gazlar (vodorod, geliy, azot, argon, karbonat angidrid)lardan iborat va qo'zg'almas qattiq faza (adsorbentlar) aktivlangan ko'mir, silikagel, shisha qipig'i, alyuminiy

oksidi, maydalangan seolit, polimerlar, grafit, stirol, divinilbenzol boshqalardan iborat bo‘ladi. Gaz adsorbsion xromatografiya usulida tashuvchi gazlar qo‘zg‘almas faza molekulalari bilan, shuningdek, ajratiluvchi modda molekulalari harakatchan faza va qo‘zg‘almas fazalar bilan reaksiyaga kirishmasligi lozim. Bunda moddalarning ajralishi tashuvchi gaz va qo‘zg‘almas faza o‘rtasida adsorbsiya – desorbsiyalanishi bilan belgilanadi (13–rasm).



13–Rasm. Gaz adsorbsion xromatograf sxemasi.

GAZ – SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI

Gaz – suyuqlik xromatografiyasida harakatchan faza (elyuent) gaz, harakatsiz (qo‘zg‘almas) faza esa qattiq moddaning ustiga singdirilgan suyuqlikdan iborat buladi. Suyuqlik kolonkaga qattiq modda bilan birga yoki uning ustiga qatlam holida joylashtiriladi (14–rasm).



14–Rasm. Gaz–suyuqlik xromatografiyada qo‘llaniladigan kapilyar kolonkalarining tuzilishi (a–to‘ldirilgan kolonka, b–kapilyar kolonka).



15–Rasm. Gaz–suyuqlik xromatografiyasi kapilyar kolonkaning tashqi ko‘rinishi.

Kimyo amaliyotida gaz–suyuqlik xromatografiyasi keng qo‘llaniladi. Bu esa harakatsiz suyuq fazaning xilma–xilligi va samaradorligi bilan bog‘liqdir. Gaz–suyuqlik xromatografiyasida harakatsiz suyuq faza sifatida qattiq moddaning ustiga qoplangan, kolonkaning haroratida deyarli uchmaydigan suyuqliklar ishlatiladi va qattiq modda miqdoriga nisbatan 5–30 % ni tashkil etadi (14–15–rasm). Suyuq fazaning tabiati moddalar ajralishini belgilovchi asosiy omillardan biridir. Suyuq harakatsiz faza – yuqori molekulyar qiyin uchuvchan suyuqliklardan iborat bo‘lib, asosan qutbsiz suyuqliklar sifatida skvalan, silikon yoki, vazelin moylari, apiyezon, kam qutbli (murakkab efirlar, nitrillar va bosh.), qutbli moddalar (polietilenglikollar, yuqori molekulyar poliefirlar, karbovaks yoki gidroksilaminlar) ishlatiladi.

Gaz–suyuqlik xromatografiyasi quyidagi o‘ziga xos xususiyatlarga ega:

Yuqori ajratuvchanlik xususiyati: Ko‘p komponentli aralashmalarni ajratish borasida raqobatlashadigan uslub yo‘q. Boshqa hech qanday uslub yordamida yuzlab komponentlarga ega bo‘lgan neft fraksiyalarini bir soat ichida tahlil qila olmaydi.

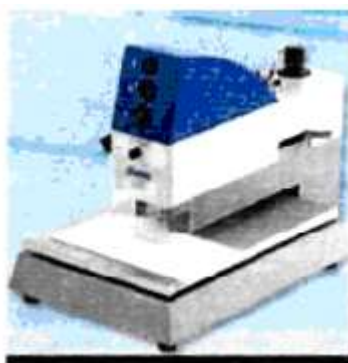
Umumiyliigi: Yengil uchuvchan gazlar aralashmasi, suyuq aralashmalar va qaynash harorati 500°S gacha bo‘lgan har xil aralashmalarni ajralishi (sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashdir). Neft kimyosi va gaz ishlab chiqarishda tahlilning 90–100% ni gaz–suyuqlik xromatografiyasi usulida amalga oshiriladi.

Yuqori sezgirliigi: Qo‘llaniladigan detektorlar yuqori sezgirlikga ega bo‘lib 10^{-8} – 10^{-9} mg/ml konsentratsiyali moddalarni aniqlash mumkin. Selektiv detektorlarni qo‘llash bilan 10^{-10} % li eritmalarini ham aniqlash imkoniyatiga ega.

ZAMONAVIY YUPQA QATLAMLI XROMATOGRAFIYA

Yupqa qatlamli xromatografiya usuli maxsus tayyorlangan plastinkalarda va xromatografiyaga mo'ljallangan suvni o'zida tutib turuvchi gidrofil hamda organik erituvchilarni o'zida tutib turuvchi gidrofob qog'ozlarda olib boriladi.

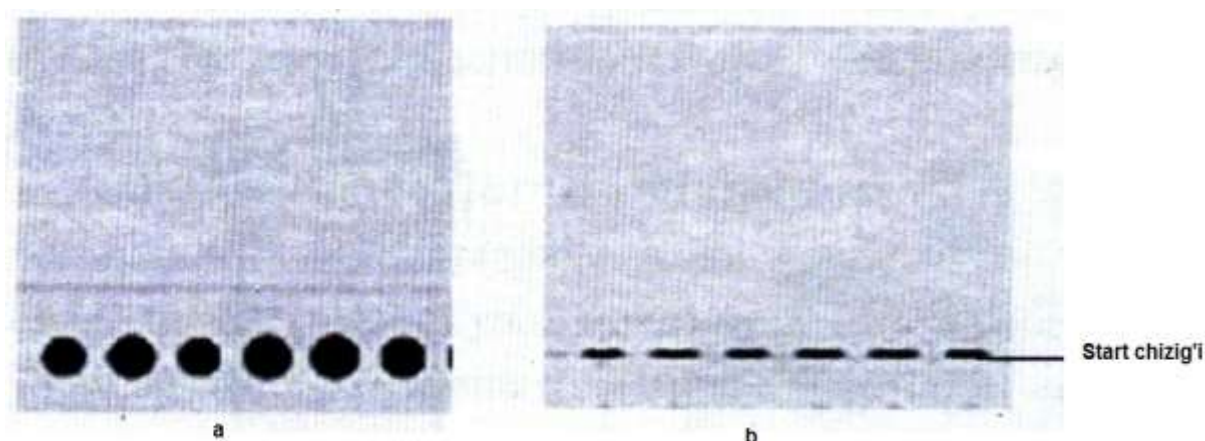
Plastinkali yupqa qatlam xromatografiya usuli keyingi vaqtlarda organik moddalar, hamda tabiiy birikmalarni tahlil qilish va ajratishda keng qo'llanilmoqda. Zamonaviy yupqa qatlamli xromatografiya (ZYUQX)da tahlilning tez bajarilishi, bajarilish texnikasining soddaligi, xromatogrammalarni uzoq vaqt saqlash mumkinligi va ulardan moddalarni ancha oson desorbsiyalab olish mumkinligi kabi imkoniyatlari bilan boshqa xromatografik usullardan farq qiladi. Bu usul yordamida kimyoviy reaksiyalarning borishini nazorat qilish, xromatografik kolonka yordamida ajratilayotgan murakkab aralashmalarning fraksiyalarini tekshirish, moddalarni tez identifikatsiyalash va juda kam miqdordagi organik moddalarni aralashmadan preparativ ajratib olish hamda tozalash ishlari amalga oshiriladi. Bularni bajarish uchun atigi 10–30 minut vaqt talab qilinadi. Bundan tashqari hozirgi vaqtda moddalarni plastinkadan yuvib (desorbsiyalab) olishga mo'ljallangan priborlar yaratilgan (16–Rasm).



16–Rasm. ZYUQX–MS–interfeys pribori.

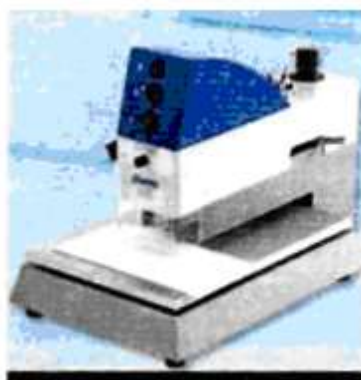
ZYUQX maxsus tayyorlangan shisha, alyuminiy va polimer plastinkalarga yopishtirilgan sorbentning yupqa qatlamlarida bajariladi. Buning uchun adsorbent o'lchami 5X10, 10X10, 10X20, 20X20 sm bo'lgan plastinka sirtiga maxsus yupqa qatlam hosil qiluvchi asbob yordamida yotqiziladi (17-rasm). Plastinkaning bir

chetidan 1–1,5 sm balandlikda bir chiziqda yotuvchi nuqtalar belgilanadi. Bu nuqtalar joylashgan chiziq start chizig‘i deyiladi.



17–Rasm. Kontakt a) shpris, kapillyar va purkash usuli, b) (maxsus priborlar) da namuna tomizilgan plastinkalar.

Moddalar yuqori samarali ZYUQX plastinkalarga to‘liq eriydigan erituvchida 1mg/ml (0,1%) li eritma holida tomizilganda muqobil konsentratsiya hisoblanadi, oddiy ZYUQX plastinkalarga esa 10 mg/ml (1,0 %) konsentratsiyali eritma ishlatiladi. Moddalar eritmasini plastinkaga purkash uchun zamonoviy priborlar ham mavjud (18–rasm). Namuna pribor bilan purkalganda start chizig‘i nuqtalar bilan belgilanmaydi, balki priborga tomiziladigan nuqtalarning koordinatalari bo‘yicha komanda beriladi.



18– Rasm. Limonat purkash apparati.

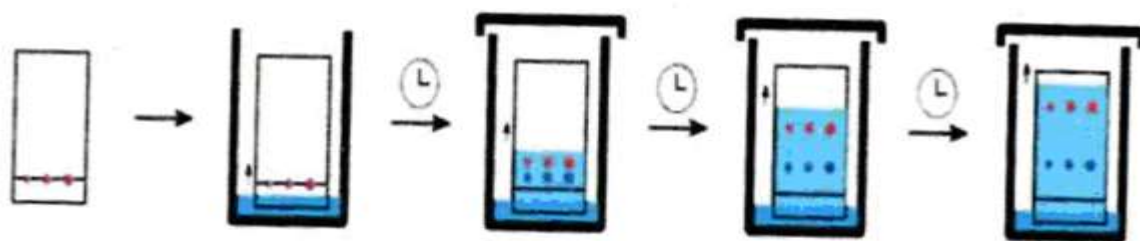
Start chizig‘iga bir xil miqdordagi tekshirilayotgan modda eritmasi maxsus shisha kapillyar, mikroshprits yoki maxsus pribor yordamida bir necha tomchidan (1–10 mkl) tomiziladi. Plastinka erituvchilar sistemasi solingan xromatografiyalash

kamerasiga, modda tomizilgan nuqtalarini pastga qilib tushiriladi, bunda modda tomizilgan nuqtalar erituvchiga tegmasligi kerak.



19–Rasm. Turli xil o'lchamdagi va ko'rinishdagi xromatografik kameralar.

Xromatografiyalash kamerasining usti zich qilib yopilishi lozim, aks holda, plastinkaning yuzasidagi erituchilarni uchishi natijasida xromatografiyalash jarayoni notekis ketishi mumkin, bu esa takroriy qo'yilgan xromatogrammalarni turli xil chiqishiga olib keladi. Plastinka kameraga qiya holda o'rnatiladi. Yupqa qatlamli xromatografiyada harakatchan faza kapillyarlik hodisasi natijasida yuzada harakatlanadi (19–Rasm).

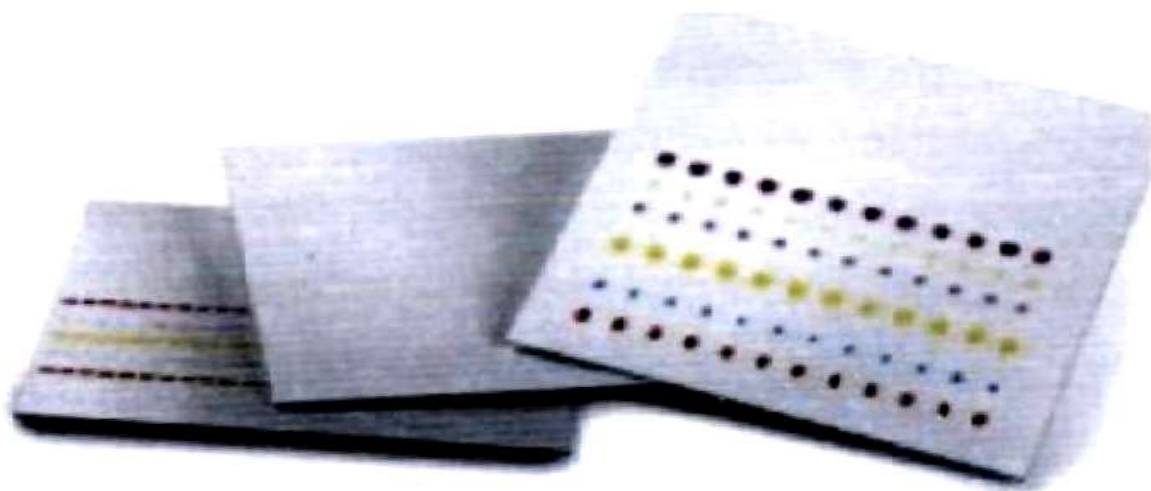


20–Rasm. YUQX ni elyuirlanish jarayoni.

Maxsus kameralar bo'lmaganda kamera sifatida keng stakan, eksikator va boshqalardan foydalanish mumkin, lekin idishning tubi tekis va og'zi yaxshi yopilishi lozim. Erituvchi yuqoriga ko'tarilib, plastinkaning yuqori qismiga 1 sm qolganda xromatografiyalash to'xtatiladi(20-rasm). Buning uchun plastinka kameradan olinadi va quritiladi. Quritish jarayoni ochiq havoga qo'yish yoki fen yordamida amalga oshirilishi mumkin.

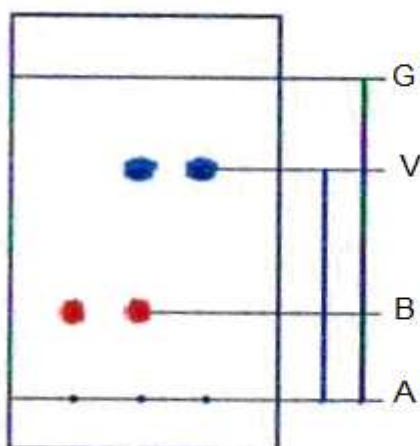
Elyuirlangan plastinka quritilgandan so‘ng ionogen va kompleks hosil qiluvchi maxsus reagentlar bilan ishlanganda, ya’ni pulverizator yordamida purkalganda, yod kamerasiga qo‘yilganda yoki UB nurlari orqali qaralganda rangli dog‘lar hosil bo‘ladi. Bu jarayonga plastinkalarni ochiltirish deyiladi (21–Rasm).

Moddalarni sifat jixatidan tahlil qilish uchun bu dog‘larning R_f qiymatlari «guvoh» moddalarning R_f qiymatlari bilan taqqoslanadi. Guvoh moddalar yordamida moddalarni topish uchun aralashmada bo‘lishi taxmin qilinayotgan moddaning aniq namunasi eritilib, tekshirilayotgan eritma bilan yonma–yon yoki aralashtirib qo‘yiladi.



21–Rasm. Elyuirlangan va ochiltirilgan plastinkalar.

Moddalarni R_f qiymatni aniqlash uchun (21–rasmda 1–modda uchun) modda qo‘yilgan start chizig‘i (A) dan modda hosil qilgan dog‘ markazi (B) gacha bo‘lgan (AB) masofa start chizig‘idan sistema (elyuent) yetib borgan front chizig‘igacha bo‘lgan masofa (AG) ga bo‘linadi:

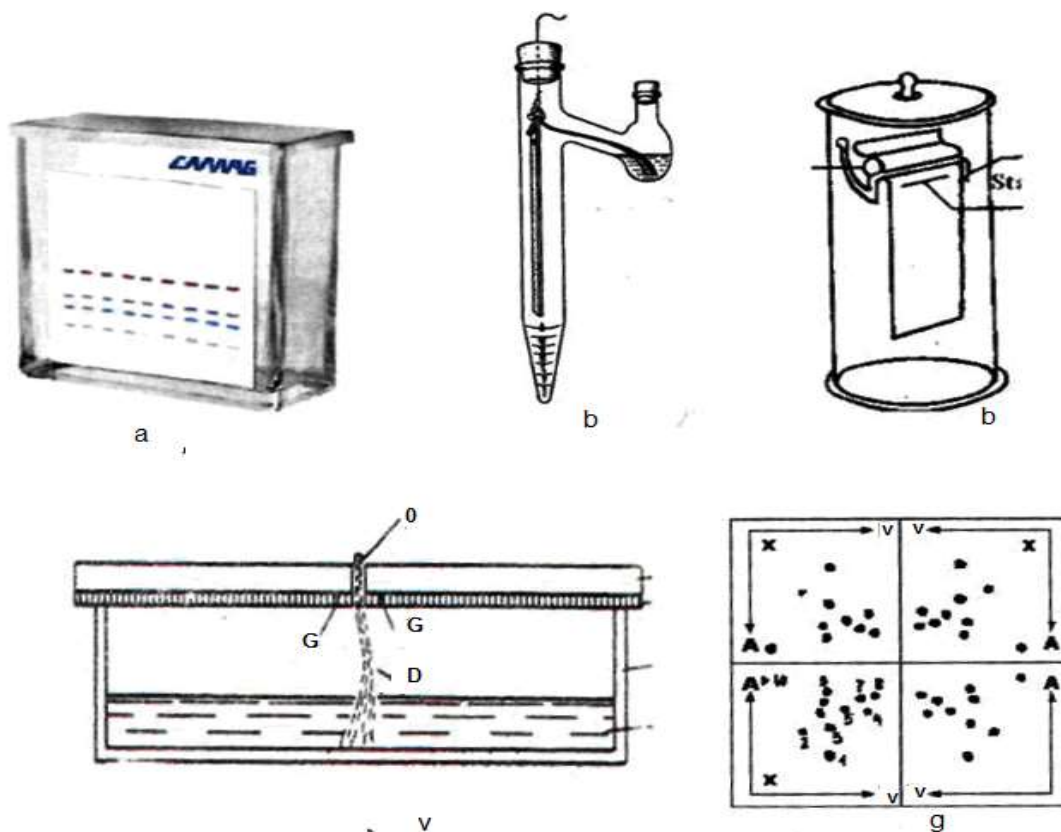


$$R_f = \frac{AB}{AG}$$

22–rasm. Xromatogramma, A–start chizig’i, B– birinchi modda hosil qilgan dog’, V– ikkinchi modda hosil qilgan dog’, G–front chizig’i.

Xromatografiyalash (elyuirlash) jarayoni erituvchining yunalishiga qarab, a) yuqoriga ko‘tariluvchi, b) pastga tushuvchi va v) radial xromatografiyalash usullariga bo‘linadi (23–rasm).

Bulardan tashqari ba‘zan ikki o‘lchamli elyuirlash ham amalga oshiriladi. Agar aralashmadagi moddalar ko‘p komponentli bo‘lib, ba‘zi sistemalarda ikki va undan ortiq moddalar bir xil R_f qiymatlariga ega bo‘lsa, u holda ularni ikki o‘lchamli xromatografiyalash yordamida ajratish mumkin. Buning uchun kvadrat shakldagi plastinkaga moddalar eritmasi tomizilib, oldin bir xil erituvchilar sistemasida elyuirlash o‘tkaziladi, so‘ngra plastinka quritiladi va plastinka 90° ga burilib ikkinchi erituvchi sistemasida xromatografiyalash o‘tkaziladi (22–rasm g).



23–rasm. a) pastdan yuqoriga, b)yuqoridan pastga, v)radial g) iki o‘lchamli xromatografiyalalar.