**Qaz xromatoqrafiyası və onun əczaçılıq analizində tətbiqi.**

Xromatoqrafıya - qarışıqların ayrılmasına əsaslanan fiziki-kimyəvi analiz üsuludur. Əczaçılıq və analitik kimya üsulları arasında an çox istifadə olunan üsul xromatoqrafiyadır. Onu qarışıqları ayrı-ayrı komponentlərinə ayırmaq, qazşəklli qarışıqları fərqləndirmək və təyin etmək, kimyəvi reaksiyaların gedişində ragentlərin qatılığının dəyişməsinə nəzarət etmək, dərman preparatlarının təmizliyi, eyniliyiyi və miqdarı təyinatını aparmaq və s. üçün tətbiq edirlər. Çoxsaylı xromatoqrafıya üsulları arasında qaz xromatoqrafiyası xüsusi yer tutur. Qaz xromatoqrafiyası müasir dövrdə ən geniş istifadə edilən analiz üsullarından biridir.

Bu ekspress və yüksək həssaslığa malik üsul geniş imkanlara görə səciyyələnir. Qaz xromatoqrafıyasının imkanları və əczaçılıq analizində geniş tətbiq olunması bu istiqamətə yüksək elmi və praktiki marağın olduğunu göstərir.

***Qaz xromatoqrafiyasının kəşf olunma tarixi.*** İlk dəfə 1941-ci ildə ingilis biokimyaçıları Arçer Con Porter Martin və Riçard Lourens Millinqton (Şəkil 1.1) bölüşdürücü xromatoqrafiya üsulunu təklif etmiş və qaz xromatoqrafiyasının istifadə mümkünlüyü haqqında məlumatlar vermişlər. 1944-cü ildə N.M.Turkeltaub qazların xromatoqrafik bölünməsini izah etmişdir. 1952-ci ildə A.T.Ceyms və A.C.Martin qaz-maye xromatoqrafiyası üsulunu təklif etmişlər. 1952-ci ildə A.Martin və R.Sinqə bölüşdürücü xromatoqrafiyanın kəşfi üçün biokimya üzrə Nobel mükafatı təqdim olunmuşdur. 1956-cı ildə M.Qol yüksək effektivli kapilyar qaz xromatoqrafiyası üsulunu kəşf etmişdir.

*Şəkil 1.1. Xromatoqrafiya üsulunu ilk dəfə təklif etmiş alimlər.*

Qaz xromatoqrafiyasının təsnifləşdirilməsi variantlarında belə fikir var ki, hərəkətli faza (qazdaşıyıcı) hərəkətsiz fazalara və bölünən birləşmələrə qarşı tamamilə ətalətlidir. Belə olduqda variantların təsnifləşdirilməsi yalnız hərəkətsiz fazaların xüsusiyyətinə əsaslanır. Beləliklə, hazırda qaz xromatoqrafiyasının aşağıdakı variantları vardır:

* Qaz-adsorbsion xromatoqrafıya;
* Qaz-maye xromatoqrafiyası;
* Kapilyar qaz xromatoqrafiyası;
* Reaksion qaz xromatoqrafiyası;
* Xromato-mass-spektrometriya.

Qaz xromatoqrafiyasının bir çox üstün cəhətləri vardır.

Yüksək bölücülük qabiliyyəti. Selektiv hərəkətsiz fazadan istifadə etməklə praktiki olaraq bütün mürəkkəb qarışıqları bölmək olur.

Universallıq. Qaz xromatoqrafiyasının köməyi ilə qaz qarışıqlarını, kiçik qaynama tempraturlarına malik birləşmələrdən başlayaraq 500 dərəcə tempratura davamlı və daha yüksək qaynama tempraturuna malik çoxkomponentli maye və bərk qarışıqları bölmək mümkündür.

Yüksəs həssaslıq. Qaz xromatoqrafiyasında maddənin 10-10 ml/mq qatılığında təyin etmək qabiliyyətinə malik detektorlar işlənilməkdədir..

Ekspreslik. Analiz müddəti sadə qarışıqlar üçün bir neçə dəqiqə, mürəkkəb qarışıqlar üçün isə 1-1,5 saat təşkil edir.

Avadanlıq. Digər fiziki-kimyəvi üsulların avadanlığına nisbətən qaz xromatoqrafiyası istifadədə daha etibarlı, qiymətdə daha münasib, qulluq edilməsi digər üsullara nisbətən baha deyildir.

Analiz üçün maddə miqdarının az olması. Analiz üçün maddədə milliqramın bir hissəsinin götürülməsi kifayət edir.

Üsulun dəqiqliyi. Təyinatın xətası 5%-dən yuxarı olmur. Qaz xromatoqrafiyasının köməyi ilə praktiki olaraq bütün maddələrin o cümlədən bir-birindən qaynama tempraturu ilə cüzi fərqlənən izomerləri də bölmək mümkün olur. Üsulun əhəmiyyətli xassələrindən biri yüksək həssaslıqla yanaşı sadə olmasıdır.

Analiz əməliyyatları qaz xromotaqraflarında yerinə yetirilir. Bu cihazlar özlərində analiz prosesində müəyyən funksiya yerinə yetirən, nümunənin hazırlamasından və cihaza yeridilməsindən başlamış, təyin edilən komponentlərin qeydiyyata alınması kimi bir dövrü əhatə edən kompleks hissələrdən ibarətdir. Tipindən asılı olmayaraq qaz xromatoqraflarının əsas aşağıdakı hissələri vardır: qazdaşıyıcısının hərəkətli fazasının mənbəyi; qazdaşıyıcının məsrəfınin nizamlayıcısı; nümunə giriş aparat; tempraturun xromatoqrafik sütunu; detektor; elektron gücləndirici; qeydiyat cihazı (özüyazan kompüter); sərfiyyat ölçən. Qaz xromatoqrafları sırasında bütün dünyada “Agilent”, “Clarus” və sair modellər olan xromatoqraflardan istifadə olunur.

Çox zaman qazdaşıyıcı mənbə kimi 150 atmosfer təzyiqi altında sıxılmış qaz və ya maye qazla dolu, balon istifadə olunur. Əksər hallarda qaz kimi helium işlədilir. Daha az arqon və ya azot, nadir hallarda isə hidrogen və ya digər qazlardan istifadə olunur. Qazın sərfiyyat nizamlayıcısının vəzifəsi sistemdə qazın məsrəfinə nəzarət, həmçinin sistemə daxil olan zaman qazm lazımi təzyiqi saxlanılmasına dəstəkdir. Nümunənin qəbul aparatı tədqiq olunan birləşmənin nümunəsinin xromatoqrafik sütuna verilməsi üçün nəzərdə tutulur. Xromatoqrafik boruların əsas vəzifəsi odur ki, çox tərkibli tədqiq olunan birləşməni kolonkadan çıxan binar birləşmələrin seriyasına ayırsın. Boruların növü onların daxili diametri, ölçüsü, hərəkətsiz fazanın yerləşdirilmə üsulu və daxili səthindən asılıdr. 1977-ci ildən kvarsdan olan kapilyar sütunlar tətbiq olunur, ikinci dərəcəli xromatoqrafik boru preparativ sütunlardır.

Detektor qaz xromotaqrafı cihazının vacib hissəsidir. O, qaz daşıyıcının tərkibinin dəyişməsini müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. Detektorun göstəriciləri elektrik siqnalı şəklinə çevrilir və qeydedici cihaza eləcə də potensiometrə ötürülür. Detektorun həssaslığı xüsusi düsturla hesablanır. Geniş yayılmış detektorlardan biri də katorometr və ya istilik ötürücüklü detektordur. Onun işləmə prinsipi qızmış volfram və ya platin məftilin müqavimətinin ölçülməsinə əsaslanır. İonlaşdırıcı detektor və ya alovun ionlaşması detektoru daha yüksək həssaslığa malik olmaqla 10-15 mol qarışığı təyin etməyə imkan verir. Elektron tutucu detektor xromotaqrafiya kalonkasından çıxan qazın öz içərisindən keçməsini təmin edən iki elektroddan ibarət yuvacıqla təchiz edilir. Kapilyar qaz xromatoqrafında detektor kimi mass-spektrometrdən istifadə edilir.

Kolonkanın effektivliyinin və seçiciliyinin, müxtəlif maddələrin bölünmə dərəcələrini düzgün qiymətləndirilməsi üçün xromotaqrafiya parametrləri arasında saxlanılmanın vaxtı, saxlanılma həcmi, saxlanılma əmsalı, nəzəri boşqabların sayı, seçicilik əmsalı və bölmə əmsalı parametrləri böyük əhəmiyyətə malikdir. İdeal maddədən ibarət qarışığın ideallaşdırılmış xromotaqramında absis oxunda xromotaqrafiya müddəti, ordinat oxunda isə maddənin elyuatda qatılığı ilə əlaqədar analitik siqnal göstərilir.

Detektorun siqnal əyrisinin qaz-daşıyıcının həcmindən və ya zamandan asılılığı xromatoqram adlanır. İstifadə olunan detektorun tipindən asılı olaraq differensial və inteqral xrommatoqramlar əldə etmək mümkün olur. Differensial xromatoqramlarda aşağıdakı əsas hissələr müəyyən edilir:

Sıfır xətti - xromatoqramın kolonkadan xaric olan təmiz qaz daşıyıcının differensial detektor vasitəsilə qeyd olunan hissəsi;

Pik (zirvə) - xromatoqramın kolonkadan xaric olan təyin edilən qarışığın komponentlərindən birinin differensial detektor vasitəsilə qeyd olunan hissəsi. İlkin saxlanılma parametrlərinə saxlanılma vaxt, saxlanılma həcmi və xromatoqramda onlara maxsus hissə-saxlanılma məsafəsi aiddir.

Əczaçılıq analizidə qaz xromatoqrafiyasından dərman vəsaitlərinin təmizliyinin qiymətləndirilməsi, eynilik və miqdarı təyini üçün istifadə olunur. Qaz xromatoqrafiyasında vəsfi analiz saxlanılma parametrlərinə - saxlanılma müddətinə, həcminə və indeksinə əsaslanır. Xromatoqramda maddələrin identifikasiyası bəzən etalonun xromatoqrafik parametrləri ilə təyin edilən maddə parametrlərinin eyniləşdirilməsi ilə də yerinə yetirilir. Bəzən qarışıqda olması güman edilən etalon tədqiq edilən nümunəyə əlavə edilir və analizdən əvvəlki və sonrakı xromatoqramda həmin maddəyə müvafiq pikin cütləşməsi və ya hündürlüyünün və sahəsinin dəyişməsi müşahidə edilir. Pikin hündürlüyünün və sahəsinin artması qanşıqda güman edilən maddənin etalona uyğun olması haqda fikir yürütməyə imkan verir. Xromatoqrafiyada bölünmə getdikdən sonra maddələrin deteksiyası üçün digər analitik üsullardan - İQ-spektroskopiya və mass-spektroskopiya, həmçinin digər seçici detektorların istifadəsi üsulunun effektivliyni bir qədər də artırır. Eynilik təyini üçün maddələr - şahidlər metodundan da geniş istifadə olunur.

Miqdari xromatoqrafik analiz pikin qatılıqdan asılı olan müxtəlif parametrlərinin - hündürlüyü, eni, sahəsi və saxlanılma həcminin ölçülməsinə əsaslanır. Xromatoqrafiya şəraitinin və deteksiyanın kifayət qədər stabil vəziyyətində pikin asas parametri kimi onun hündürlüyü götürülə bilər. Pikin hündürlüyü - pikin ən hündür hissəsindən onun detektorun siqnalına paralel əsasına qədər olan məsafədir. Pikin eni - zaman kəsiyində pikin içəri divarlarından oturacağına endirilmiş paralellərin proyeksiyasıdır. Miqdarı analiz zamanı əsasən normallaşdırma, daxili standartlaşdırma və mütləq standartaşdırma üsullarından istifadə edilir. Normallaşdırma üsulu ilə hesablamaların aparılması zamanı hər hansı parametrlərin məcmusu, məsələn, bütün piklərin hündürlüklərinin cəminin onların sahələrinin cəminə olan nisbəti 100% kimi qəbul edilir. Mütləq kolibrləmə üsulu daha dəqiq nəticələr əldə etməyə imkan verir. Bu üsul ilə təyinat aparan zaman maddənin qatılığı ilə pikin hündürlüyü və ya sahəsi arasındakı asılılıq qrafiki qurulur və bu qrafikə əsasən qatılıq hesablanır. Daxili standart üsulu analiz adilən maddə qarışığına qatılığı dəqiq məlum olan standart maddənin yeridilməsi ilə xarakterizə olunur.

Kəmiyyəti müəyyənləşdirmək üçün bir neçə üsul var: sahənin normallaşdırılması; mütləq kalibrləmə metodu; daxili standart metodu; standart nümunələrlə müqayisə metodu.

Dərman maddələri yüksək temperaturda bölündüyünə görə qaz xromatoqrafiyası əczaçılıq tədqiqatlarında çox istifadə olunur. Bu metod əsasən mentol, terpinhidrat, timol, kamfora, xlorahidrat, etil spirti və sairə kimi dərman maddələrinin analizində istifadə olunur. Son illərdə qaz xromatoqrafiyası uçuculuq xassəsi olan əczaçılıq maddələrinin tərkibində olan üzvi qalıq məhlulların təyin olunduğu üçün tətbiq edilir. Qaz xromatoqrafiyasi qlükoza ilə validol tabletlərinin, mezatonun, askorbin turşusunun, ampisillin-natrium duzunun, “Korvalol” damcılarının, steptomisin-sulfatın, difenhidraminin, tokoferol-asetatın və digər çoxsaylı preparatların analizi üçün tətbiq olunur.

Xromatoqrafiya üsulunu ilk dəfə rus alimi Mixail Svet 1903-cü ildə tətbiq etmişdir. O, xlorofilin tərkibini öyrənmiş və onu müxtəlif rəngli laylara ayırmışdır. Bunun üçün içərisində təbaşir tozu olan borudan xlorofil məhlulunu keçirmişdir. Çox ehtimal ki, qamma şüalar ona bu metoda ad verməyə imkan verdi. Müasir analiz metodlarının əksəriyyətində tədqiq olunan nümunənin rəngi heç bir rol oynamasa da, bu tədqiqat üsulunun adı saxlanılır.

Svet tərəfindən xromatoqrafiyaya dair bir neçə məqalənin çap olunmasına baxmayaraq üsul 1914-ci ilə kimi geniş yayılmamışdır. 1931-ci ildə Kun, Vinterşteyn və Lendoror Svetin təcrübələrindən istifadə edərək yumurta sarısı, açiqovuq (zəncirotu) ləçəkləri və yerkökünün karotinlərini bölməyə müvəffəq olmuşlar. Yalnız 1952-ci ildə Cems və Martin xromatoqrafiya nəzəriyyəsini yaratmış və kağız bölüşdürücü xromatoqrafiya üsulunu hazırlamışlar. 1952-ci ildə Umya sahəsində bölüşdürücü xromatoqrafiya sahəsində alınan naliyyətlərə görə Martin və Sinc Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Xromatoqrafiyanın müxtəlif Variantlarının hazırlanması sahəsində ümumilikdə 14 alim Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Çoxsaylı xromatoqrafiya üsullan sırasında qaz xromatoqrafiyası xüsusi yer tutur. Qaz xromatoqrafiyası müasir dövrdə ən geniş istifadə edilən analiz üsullarından biridir. Bu ekspress və yüksək həssaslığa malik üsul geniş imkanlara görə səciyyələnir.

Beləliklə, qaz xromatoqrafiyasının imkanları və əczaçılıq analizində geniş tətbiq olunması bu istiqamətdə yüksək elmi və praktiki marağın olduğunu göstərir.

 Sorbent və sorbantın qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verən bölünmə mexanizmi prinsiplərinə uyğun olaraq xromotaqrafiya üsulları adsorbsion, bölüşdürücü, iondəyişidirici, gel və affin xromatoqrafiya üsullarına aynlır.

Hazırda xromatoqrafik üsulların təsnifatı aşağıdaki kimi təqdim olunur:

-Adsorpsion xromotoqrafiya bərk sorbent tərəfindən maddələrin adsorbsiya qabiliyyətlərinin fərqli olmalarına əsaslanır.

-Bölüşdürücü xromotoqrafiya təyin edilən maddələrin hərəkətli fazada (Qaz Xromatoqrafiyası) və ya daşıyıcı və tərpənməz (hərəkətsiz) maye fazalarda (Qaz- maye xromatoqrafiyası) fərqli həll olmalarına əsaslanır.

-İondəyişdirici xromotoqrafiya maddələrin ion mübadiləsinə fərqli münasibətinə əsaslanır.

-Gel xromotaqrafiya təyin edilən maddə malekullarının ölçü və forma fərqlərinin olmasına əsaslanır.

-Affin xromotoqrafiya bəzi biokimyəvi və bioloji proseslərin xarakter və spesifik qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

Fazaların nisbi hərəkətlərinə görə xromotoqrafik üsullar frontal, sıxışdırıcı və elyuent xromotoqrafiyaya bölünür.

Daşıyıcı fazanın aqreqat halına görə xromotaqrafiya üsulları iki böyük qrupa - maye və qaz xromotaqrafıyaya ayrılır.

Yerinə yetirilmə qaydalarına görə xromotaqrafiya üsulları aşağıdakı kimi bölünür.

-Boru xromotaqrafiyası

-Fleş xromotaqrafiya. Ekoloji nümunələrin, qida maddələrinin, bioloji çıxarışların, üzvi birləşmələrin sintez məhsulların bölünməsi və təmizlənməsi Vasitəsi ilə tez yerinə yetirilən və bahalı olmayan avadanlıqlardan istifadə etməklə aparılan üsuldur. Çox kiçik miqdar hər hansı maddənin, milliqramdan başlanmış 10 qrama qədər təmizlənməsini təmin edir. Çox sadə və iqtisadi cəhətdən əlverişli üsul hesab edilir. Dərman preparatlarının, təbii birləşmələrin və s. maddələrin bölünməsi və təmizlənməsi məqsədi ilə istifadə edilir.

-Müstəvi xromotaqrafıyası. Bölünmə xüsusi kağızlarda və sorbentin nazik təbəqəsində yerinə yetirilir.

Məqsədinə görə xromotaqrafiya aşağıdakı növlərə bölünür.

-Analitik xromotaqrafiya;

-Preporativ xromotaqrafiya;

-Sənaye xromotaqrafıyası;

Xromotaqrafiyada kalonkaya daxil olan daşıyıcı faza elyuent, özündə bölüşdürülmüş maddə komponentləri saxlayan kalonkadan xaric olan daşıyıcı faza elyuat adlanır.

Hazırkı dövrdə qaz xromatoqrafiyası sürətlə inkişaf edir və vacib fiziki- kimyəvi analiz üsullarından hesab olunur. Bu gün üçün qaz xromatoqrafiyası dünya elmi və praktikasının inkişafında prespektivli üsul kimi həm elmi istiqamət, həm maddələrin bölünmə və analizdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Qaz xromatoqrafiyası digər fiziki-kimyəvi analiz üsullarından ən üstün cəhəti ekspress üsul olmasıdır. Qaz xromatoqrafiyası üsulu elmi tədqiqatlarda, kimya əczaçılığı, metallurgiya və qida sənayesində, tibbdə, ətraf mühitin, biosferanın mühafizəsində geniş tətbiq edilir.

Qaz xromatoqrafiyası köməyi ilə qaz şəkilli və yüksək qaynama temperaturuna malik qarışıqları, o cümlədən müxtəlif neft, kimya, əczaçılığa, kimyəvi sintez məhsullarını, peroksidləri, suları, pestisidləri, qida məhsullarını, müxtəlif mənşəlli toksinləri yüksək dəqiqliklə təyin etmək mümkün olur. Sorbsiyanın termodinamikasının öyrənilməsində, həmçinin kimyəvi reaksiyaların sabitlərinin tapılmasında geniş istifadə olunur. Qaz xromatoqrafiyası polimerlərin sintezində istifadə edilən monomerlərin analizində, element tərkibinin öyrənilməsində, həmçinin kimyəvi reaksiyaların sabitlərinin tapılmasında geniş istifadə olunur. Qaz xromatoqrafiyası tibb və biologiyanın bir çox sahələrində tətbiq olunur: gigiyena və ekologiyada havada, qida maddələrində və suda olan zərərli qarışıqların təyin edilməsində; toksikologiya və məhkəmə təbabətində uçucu texniki həlledicilərin (karbohidrogenlərin xlorlu törəmələrinin, alkahol və onların törəmələrinin müxtəlif məişət həll edicilərinin) və pestisidlərin diaqnostikasında; farmakologiya və əczaçılıqda dərmanların keyfiyyətinə nəzarət, dərman preparatlarının orqanizmlərdə metobolizmi və kinetikasının öyrənilməsində və sair.

Qaz xromatoqrafiyasından istifadə etməklə anaerob infeksiyaların, xüsusən qazlı qanqrena zamanı xəstəliklərin diaqnostika üsulları məlumdur. Qaz xromatoqrafiyasının köməyi ilə şəkərli diabet xəstəliyi zamanı aseton, heptanon-2 və digər ketonların təyini mümkün olmuşdur.

Son illər, əczaçılıq tədqiqatında qaz və maye qaz xromatoqrafiyası tədqiq olunur. Bu metod xüsusilə az miqdarda olan uçucu maddələrin, məsələn mürəkkəb təbii birləşmələrin tədqiqində istifadə olunur. Maye qaz xramatoqrafiyası dərman maddələrinin və onların birləşmələrinin bölünməsinin, eyniləşməsinin və miqdarının, onların təyin olunmasında istifadə edilir.

Bu metodun sintezi aralıq məhsullarının kəmiyyətinin yoxlanılmasında da çox rahatdır, həmçinin müxtəlif dərman formalarının saxlanması prosesində onların davamlılığının öyrənilməsində istifadə olunur.

Metod dərman maddələrin və bioloji materialda onlarının dağılmasını (metabolitləri) son dərəcə dəqiqliklə təyin etməyə imkan verdiyinə görə, toksikolji, tədqiqatlarda bioəzaçılıq alizində geniş istifadə olunmağa başladı.

Son illər institutların yoxlama-analitik labaratoriyaları, əczaçı istehsalat birləşmələrinin təcrübəsinə bu metod daxil olub. İki qarışmayan fazaların düzgün seleksiyası adi tempraturda uçucu və uçmayan maddələrin yüksək bölünməsini təmin edir. Maye qaz xramatoqrafiyası yağlı turşuların, xelatlarm, steroidərin, aminlərin, karbohidratların, alkokloidlərin və başqalarının bölünməsində istifadə olunur.

*Şəkil 1.1.*

***Qaz xromatoqrafiyasınm fiziki-kimyəvi əsasları və xromatoqrafıya prosesinin nəzəriyyəsi.*** Bütün xromatoqrafik proseslər iki fazadan, yerləşdiyi qabın divarlarına bərkidilmiş hərəkətsiz faza və təyin ediləcək maddənin daşınmasını təmin edən hərəkətedici daşıyıcı fazadan ibarətdir. Xromatoqrafıya malekullararası qarşılıqlı əlaqə nəticəsində və bir-biri ilə qarışmayan və bir-birinə nisbətən hərəkət edərək maddənin daşınmasını təmin edən bir elm kimi, bir proses kimi, bir üsul kimi baxmaq olar. Qaz xromatoqrafiyasının iki növü vardır. Hərəkətsiz faza bərk adsorbentdən ibarət qaz adsorbsion xromatoqrafiyası və hərəkətsiz faza bərk adsorbent üzərinə yaxılmış maddədən ibarət qaz maye xromatoqrafiyası, qaz adsorbsion xromatoqrafiyası adsorbsion, qaz maye xromatoqrafiyası isə bölüşdürücü xromotoqrafiyaya aid edilir.

Qaz xromatoqrafiyasında hərəkətverici faza inert qazdan (daşıyıcı qaz), hərəkətsiz faza isə bərk adsorbentə və ya kapilyar borunun divarlarına bərkidilmiş yüksəkmolekullu mayedən ibarətdir.

Qaz-maye xromatoqrafıyasi buxarlanma zamanı parçalanmayan müxtəlif tərkibli mürəkkəb maddə qarışıqlarının bölünməsi üçün universal vasitə hesab oluna bilər. Bölünməyə məruz qalan qarışıqların komponentləri qaz daşıyıcısının hərəkəti ilə xromataqrafik kolonka boyu daşınırlar. Daşınma zamanı inert qazın təsiri ilə hərəkət edən maddə qarışığı adsorbent doldurulmuş kolonka qaz daşıyıcı ilə hərəkətsiz faza arasında dəfələrlə paylanılır. Bölünmənin prinsipi maddələrin uçucu-daşıyıcı faza və hərəkətsiz faza ilə fərqli uyğunluğuna əsaslanır. Qarışığın komponentləri hərəkətsiz faza tərəfindən selektiv olaraq saxlanılır və nəticədə bölünmə baş verir ( hərəkətsiz fazanın mayesində daha yaxşı həll olan komponentlərin mayedən ayrılması üçün pis həll olan komponentlərə nisbətən daha çox vaxt tələb olunur). Sonra maddələr növbə ilə xromotoqrafiya kalonkasında xaric olunurlar. Bu zaman detektor tərəfindən qeydiyyata alınırlar. Detektorun siqnalı potensiometr (özü yazan cihaz) tərəfindən xromotoqram şəklində yazılır və ya kompüter tərəfindən qeydə alınır.

Analiz ediləcək qarışıq (sorbat) daşıyıcı qazla birlikdə hərəkətsiz faza boyunca hərəkət edir, hərəkətsiz faza xromotoqrafiya kalonkası adlanan şüşə və ya metal boyunca yerləşdirilir. Sorbentin adsorbsiyası nəticəsində ayrı-ayrı komponentlər müxtəlif sürətdə hərəkət edirlər. Bəziləri sorbentin başlanğıcında daha az sorbsiya olunan maddələr sorbentin sonuna yaxın yerdə saxlanılır. Bəziləri isə daşıyıcı faza ilə birlikdə kalonkanı tərk edirlər. (Belə maddələr saxlanılmayan maddələr adlanır və onların saxlanılma müddəti kalonkanın “ölüm vaxtı” müəyyən edir.) Beləliklə, mürəkkəb qarışıqların bölünməsi təyin edilir. Kalonka boyunca daşıyıcı faza hərəkət edən zaman sorbentin yeni-yeni payları ilə qarşılaşır və bu da qarışığın komponentlərinin çoxmərhələli sorbsiya-desorbsiya olunmasını təmin edir. Bununla da xromotaqrafik bölünmənin digər statistik sorbsiya və ekstraksiya üsullarına nisbətən effektivliyini meydana çıxarır.

Sorbsiya-qazların, buxarın və ya həll olmuş maddələrin (sorbatların) bərk və ya maye sorbantlar tərəfindən udulmasıdır. Əks əməliyyat desorbsiya adlanır.

Adsorbsiya - adsorbant və səthin qarşılıqlı fiziki-kimyəvi əlaqəsi nətcəsində maddələrin fazaların bölünmə səthinə toplanmasıdır. Adsorbsiya edən birləşmələr adsorbentlər adlanır. Lenqmüyer nəzərriyəsinə görə bərk maddələrin (adsorbentlərin) səthində fəal mərkəzlər vardır. Və adsorbsiya bu səthi qüvvələrin təsiri altında baş verir. Absorbsiya - maye və ya bərk maddələr (absorbent) tərəfindən həcm boyunca qaz və ya maye qarışıqlarda maddələrin (absorbantların) seçici olaraq udulmasıdır. Absorbsiya prosesi qazın maye və bərk fazalarda həll olmasını göstərir.

Xromotaqrafiya prosesinin bir neçə nəzəriyyəsi mövcuddur. Bu nəzəriyyələrin arasında nəzəri boşqab və kinetik nəzəriyyə daha geniş yayılmışdır. Martin və Sincin nəzəri boşqab nəzəriyyəsinə görə xromotaqrafiya kolonkası xəyali olaraq elementar hissələrə - “boşqablara” bölünür və bu başqabların hər birində sorbent və daşıyıcı faza arasında qısa müddətdə bərabərlik balansı yaranır. Qaz daşıyıcının hər yeni payı bu balansı pozur və nəticədə maddənin bir hissəsi növbəti boşqaba keçir və orarda yeni bərabər paylanma balanası yaranır. Və proses hər dəfə növbəti yeni boşqaba ötürülməklə davam edir. Bu ötürülmə prosesi nəticəsində maddə bir neçə boşqabda toplanmış olur və ortadakı boşqabda qonşu boşqablara nisbətən maddənin miqdarı maksimal həddə çatır. Xromotaqrafiya kolonkasının keyfiyyəti nəzəri boşqaba ekvivalent hündürlük-H (NBEH) və nəzəri boşqabların sayı - N ilə xarakterizə olunur. NBEH kolonkanın uzunluğu vahidilə dispeser kimi (L, mm) təyin oluna bilər.

H=2/L

Burada ilə H eyni vahid ilə ifadə olunur.( uzunluq və ya zaman vahidi) Nəzərə alsaq ki, N= L/H - müvafiq olaraq

N=2/H2

Nəzəri boşqabların sayını birbaşa xromotoqram əsasında hesablamaq olar. Bunun üçün pikin eni W və komponentin kolonkada saxlanma (qalma) müddəti müqayisə edilir.

N kəmiyyətini müəyyən etdikdən sonra kolonkanın uzunluğu L kəmiyyətini bilərək H-ı hesablamaq olar.

H=L/N,

Burada L-kolonkanm uzunluğu, sm-lə hesablanır.

Kolonkanın effektivliyi nə qədər yüksək olarsa alınan piklər kənara daha az yayılmış olur və daha şişuclu görünür. H kəmiyyətinin qiyməti 0,3-l mm arasında olur. İdeal vəziyyətdə H-ın ölçüsü sorbentin dərəcəsinin diametrinə yaxınlaşır. İki kolonkanın effektivliyini müqayisə etmək üçün boşqabın gətirilmiş hündürlüyü kəmiyyətindən istifadə edilir, h =H/dp. H kəmiyyətinin azalması nəticəsində elyuasiyanın əyrintilərinin maksimumları daha şişuclu alınır.

Xromotaqrafiyanın kinetik nəzəriyyəsi əsas diqqəti prosesin kinetikasına, diffuziya ilə tarazlığın tədricən saxlanılması və prosesin qeyri-bərabərliyi ilə əlaqədar nəzəri boşqaba ekvivalent hündürlük məsələlərinə yönəldilir. Nəzəri boşqaba ekvivalent hündürlüyü axının sürəti ilə Van-Deemter düsturu ilə müəyyən edilir.

H=A+B/V+CV

Burada A, B, C-sabitlər, V-hərəketedici fazanın sürətidir.

A sabiti kalonkanın doldurulma sıxlığı və hissəciklərin ölçüsündən asılı olan vixr diffuziyası təsiri ilə əlaqədardır. B sabiti hərəkətedici fazada olan molekulların diffuziya əmsalından asılı olmaqla köndələn diffuziyanı nəzərə alır. C sabiti desorbsiya-sorbsiya proseslərinin kinetikasını, kütləötürücülüyünü və digər effektləri xarakterizə edir. NBEH kəmiyyətini axının sürətini optimal həddə yaxınlaşdırmaqla aşağı salmaq olar. Minimal H-ın ölçülməsi üçün düsturu dəqiqləşdirilməli və alman düstür axının sürətinə nisbi tapılmalıdır:

Vonm=

 Honm=A+2

Beləliklə kinetik nəzəriyyə xromotaqrafiya prosesinin optimallaşdınlmasının əsasını verir.

***Qaz xromatoqrafiyasının iş prinsipi və istifadə olunan avadanlıqlar haqqında***. Bu cihazlar özləmdə analiz prosesində müəyyən funksiya yerinə yetirən, nümunənin hazırlamasından və cihaza yeridilməsindən başlamış təyin edilən komponentlərin qeydiyyata alınması kimi bir dövrü əhatə edən kompleks hissələrdən ibarətdir.

Reduktorun köməyi ilə qazın təyziqi nizamlanır və bundan sonra qazdaşıyıcı sorbentlə doldurulmuş kalonkaya daxil olur. Kalonkadan asılı olaraq qazın kalonkada axın sürəti 20-dən 50 ml/dəq-dək dozalanmış tədqiqat obyekti şpris və injektor vasitəsi ilə buxarlandırıcının sinxron membranından daxil edilməklə qaz axınına yeridilir. Maddə buxarlandırıcı ani olaraq buxarlanmalıdır. Əks halda alınmış xromotaqramlardaki piklər genişlənər və analizin dəqiqliyi azala bilər. Ona görə də buxarlandırıcının tempraturu kalonkanın tempraturundan 50 % artıq görülür.

Nümunənin daxil edilməsi sistemi (dozator) nümunənin miqdarının götürülməsini və kolonkaya daxil edilməsini təmin etməlidir. Bu məqsədlə dozatorlardan və çox zaman tibbi şprislərdən istifadə olunur.

Kolankada qarışığın komponentlərə bölünməsi həyata keçirilir. Qaz xromatoqrafiyasında üç növ kolonkalardan istifadə edilir: Doldurulma, mikrodoldurulma və kapilyar. Doldurulmada kolonkalar şüşə və metaldan hazırlanır, daxili diametri 2 mm-dən 10 mm-ə kimi olur, içərisi hərəkətsiz faza ilə nazik uçucu olmayan maye təbəqəsi ilə örtülmüş bərk adsorbentlə doldurulur. Beləliklə kolonkaların uzunluğu adətən 4 m-dən çox olmur. Kapilyar kalonkalar nazik kapilyardan (diametri 0,25-0,5 mm uzunluğu 10-200 m.) hazırlanır, hərəkətsiz faza nazik örtük şəklində kapilyarın divarlarına çəkilir.

Xromotaqrafik kolonkalar forma, ölçü, hazırlanma materiallarına görə fərqlənir. Kolonkalar qruluşlarına görə düz, spiralvari və s. formada ola bilər. Kolonkaların hazırlanması üçün tədqiq edilən maddələrin xüsusiyyətlərindən aşılı olaraq polad, latun, şüşə və s. materialdan istifadə edilir.

Hərəkətsiz maye faza komponentlərinin kolonkadan çıxma ardıcıllığını və saxlama müddəti parametrlərini təmin edir, nümunənin komponentləri ilə bərk daşıyıcı arasındakı seçici qarşılıqlı əlaqəni tənzimləyir. Hərəkətsiz fazanın təbiəti bölünmənin keyfiyətinə təsir edən əsas faktorlardan biridir. Hərəkətsiz maye faza kolonkada yaranan təzyiqə və termostratın tempraturuna qarşı davamlı olmalı, kifayət qədər bölünmə qabiliyyətinə malik olmalı, nümunənin komponentlərinə qarşı kifayət qədər seçici təsir göstərməli, özlüyü aşağı olmalı, uçucu həlledicilərdə həll olmalıdır. Hərəkətsiz fazaların təsnifatında polyarlıq nəzərə alınır. Hərəkətsiz maye fazanın düzgün seçilməsi analizin gedişinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Hərəkətsiz maye faza tərkibinə müvafiq əlavələr etməklə müxtəlif qarışıqların bölünmə keyfiyyətni yüksəltmək olar. Məsələn, polyar hərəkətsiz fazanın tərkibinə gümüş nitratın əlavə edilməsi alkenlərin yuyulmasını zəif komplekslər yaratma hesabına zəiflədir. Hərəkətsiz maye fazanın seçilməsi zamanı aşağıdakılara diqqət yetirmək lazımdır:

- Kimyəvi davamlılıq və inertlilik.

- Kolonkalann yüksək temperaturu zamanı buxarın aşağı təyziqi.

- Kifayət qədər bölünmə imkanı.

- Aşağı özlülük.

- Uçucu həlledicilərdə yaxşı həll olması.

- Nümunənin komponentlərinə qarşı seçicilik.

- Asan tapılması.

Adətən hərəkətsiz maye fazanın miqdarı 100 qr bərk daşıyıcıda 5-40 qr təşkil edir. Bu zaman tədqiqat obyeklərinin qaynama tempraturları nəzərə alınmalıdır. Aşağı tempraturda qaynayan birləşmələr üçün hərəkətsiz maye faza 15-25%, yüksək tempraturda qaynayan birləşmələr üçün isə 2-5% təşkil edir.

Kapilyar kolonkalar üçün hərəkətsiz maye fazanın miqdarı örtüyün verilən qalınlığından asılı olaraq 0,1-20 % arasında dəyişir.

Kapilyar kolonkaların qiyməti digər kolonkalara nisbətən bahadır, lakin onun istismar müddəti və effektivliyini hərəkətsiz fazanın kolonkanın içəri divarlarına kimyəvi əlaqələndirmə ilə yoxlamaqla artırmaq olar.

HMF-nın sorbentlərdə miqdarının artırılması ilə:

- Seçicilik artır.

- Desorbsion effekt azalır. (Simmetrik piklər)

- Kolonkanın həcmi artır.

HMF-nın sorbentlərdə miqdarının azalması ilə:

- Bölünmənin effektivliyi artır. (Van-Deemter düsturuna görə)

- Tempraturun artırılması ilə fon cərəyənanı az artır.

- Analizin sürəti artır.

- Yüksək tempraturda işləmək imkanı artır.

Qaz xromatoqrafiyası metodunun əsas cihazı qaz xromataqrafıdır. Onun sxemini ümumi olaraq sadə şəkildə aşağıdaki kimi göstərmək olar.

*Şəkil: 1.2.*

|  |  |
| --- | --- |
| 1 |  Qazdaşıyıcının hərəkətli fazasının mənbəyi |
| 2 |  Qazdaşıyıcının məsrəfinin nizamlayıcısı |
| 3 |  Nümunə giriş aparatı |
| 4 |  Termodayanıqlı soba |
| 5 |  Xromatoqrafik sütun (boru) |
| 6 |  Detektor |
| 7 |  Qeydiyyat cihazı (özüyazan komputer) |
| 8 |  Sərfiyyat ölçən. |

*Cədvəl 1.1.*

**Qaz xromatoqrafinin sxemi**

***Qaz daşıyıcısının mənbəyi.*** Çox zaman bu sıxılmış və ya maye qazla dolu 40 litrlik balondur. Hansı ki, yüksək 150 atmosfer təzyiqi altmda olur. Reduktorun təzyiqinə uyğun onun təzyiqi çıxış zamanı olaraq xromatoqrafın iş təzyiqinə qədər azaldırlar. (Adətən xromatoqraflar 4-10 atmosfer təzyiqi altında işləyirlər) . Çox hallarda helium işlədilir. Daha az-az arqon və ya azot, təsadüfən isə hidrogen və ya digər qazlardan istifadə olunur. Hidrogen bə azotun qazdaşıyıcı kimi istifadə olunduğu hallarda qazdaşıyıcı kimi balon əvəzinə higrogen və ya azotun generatorları istifadə oluna bilər.

***Qazın sərfiyyatının nizamlayıcısı.*** Onun vəzifəsi sistemdə qazın məsrəfinə nəzarət, həmçinin sistemə daxil olan zaman qazın lazımi təzyiqi saxlanılmasına dəstək olmaqdır. Adətən nizamlayıcı kimi reduktor və ya durasel istifadə olunur.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Qaz | Balonun rəngi | Qazın adının yazılan rəngi |
|  Azot |  Qara |  Sarı |
|  Hidrogen |  Tünd yaşıl |  Qırmızı |
|  Helium  |  Qəhvəyi |  Ağ |
|  Arqon (texniki) |  Qara |  Göy |
|  Arqon(təmiz) |  Boz |  Yaşıl |
|  Oksigen |  Mavi |  Qara |
|  Alışqan qazlar |  Qırmızı |  Ağ |

 *Cədvəl: 1.2.*

***Nümunə giriş aparat.*** Tədqiq olunan birləşmə nümuməsinin xromatoqrafiq sütununa verilməsi üçün nəzərdə tutulur. Əgər xromatoqraf maye nümunələrinin analizi üçün nəzərdə tutulubsa, giriş aparatı buxarlandırıcı ilə birləşdirilir.

Nümunə buxarlandırıcıya elastik aparatın (proplapka) mikroşprislə yeridilməsi ilə daxil edilir. Buxarlandırıcı sütunun temperaturunda 50°C artıq temperatura qədər qızdırılır. Yeridilən nümunənin həcmi 0,1-dən bir neçə mikrolitrə qədər ola bilər.

Qaza oxşayan nümunələr olanda iki üsulla daxil edilir.

1. Buxarlandırıcıya qaz şprisinin vasitəsilə elastik aparatda dəlik açmaqla yeridilir. Adətən 1 ml həcmində olan xüsusi xromatoqrafik şpris istifadə olunur.

2. Qaz sxeminə qaz kranını buxarlandırıcıdan əvvəl və ya onun əvəzinə daxil etməklə. Qaz kranı iki səviyyədə yaranır: “nümunə seçilməsi”, “analiz nümunə” seçilməsi vəziyyətində qazdaşıyıcı birbaşa kolonkaya daxil olur. Eyni vaxtda ilmə bir ucu ilə nümunənin seçilməsinin ştuserinə bağlanır, ikinci ucu ilə nümunə çöküntüsünə birləşdirilir. Qaz kranı çevriləndə analiz rejiminə tərəf, qaz oxunun istiqamətinin dəyişməsi baş verir. Qaz daşıyıcısı kolonkaya nümunə ilməsi vasitəsi ilə gedir. (Adətən l-2 ml həcmində - ilmədən istifadə olunur) həmçinin nümunə seçilməsinin ştuseri atmosferlə nümunə ilməsinə birləşdirilir.

***Xromatoqrafik borular.*** Xromatoqrafik boruların əsas vəzifəsi odur ki, çox tərkibli tədqiq olunan birləşmənin kolonkadan çıxan binar birləşmələrin seriyasına ayırsın. Xüsusi qanşdırıcı komponenet sonradan, uyğun olaraq xromatoqrafik sütun kimi istifadə olunur. Xromatoqrafik sütunlar təyinatlarına uyğun olaraq analitik, preparativ sütunları və pretkolonkalara bölünür. Analitik xromatoqrafik kolonkanın təyinatı odur ki, çoxtərkibli qarışığı binar qarışıq seriyasına ayırsın. Hansı ki, artıq onlar üçün həmin qarışıqdan tərkibi qeyd edən və onun komponentlərinin kəmiyyətini dəyişdirən cihaz istifadə oluna bilər.

Preparatın sütunlarının vəzifəsi qaz xromatoqrafiyası metodları ilə sütuna nümunə üçün daxil olan komponentlərin təmiz şəkildə zəruri kəmiyyətini əldə etməyə imkan versin. Predkolonkalar imkan verir ki, əvvəlcədən nümunə üçün götürülən komponentlər lazım olduğu qədər cəmləşsin. Yəni tədqiq edilən nümunənin ayrılmasına mane olan komponenetlər oradan çıxarılsın. Bizi daha çox maraqlandıran analitik kolonkalardır.

Analitik kolonkalar daxili diametrin ölçüsündən, hərəkətsiz fazanın yerləşdirilmə üsulundan və daxili səthin təşkilinə uyğun olmağına görə bölünürlər.

* taxma kolonkalar, daxili diametri 2-5 mm
* mikrotaxma kolonkalar, daxili diametri 1-2 mm
* makrokapilar sütunlar, diametri 0.3-0.5 mm
* mikrokapilyar kolonkalar, diametri 0.1-0.25 mm

Kapilyar sütunlar üçün əlavə təsnifat mövcuddur.

- sütunun hamar daxili divarlarında müntəzəm olaraq hərəkətsiz maye fazanı təşkil edən kolonkalar

- daxili hamar divarlarda dolu sorbent qatı təşkil edən kolonka

- daxili divarlarında hərəkətsiz maye faza hopdurulmuş sərt daşıyıcı

- kolonka kimyəvi əlavələr edilmiş hərəkətsiz maye fazanın, hansı ki, hərəkətsiz maye faza kimyəvi şəkildə kapilyanın səthi ilə bağlıdır. Sütunun materialı kimyəvi aktiv olmamalı və hərəkətsiz fazaya və bölünən komponentlərə katalizator kimi təsir etməməlidir. Sütunların lazımi formada hazırlanması imkanım təmin etməlidir. Müyyən temperaturda qızdırılmaya dözümlü olmalıdır. İstifadə üçün çox sərfəli taxma metal kolonkalar poladdan, mis və alüminumdan hazırlanmalıdır. Belə hallarda da nəzərə almaq lazımdır ki, mis asetilen karbohidratlarla reaksiyaya girir, spirtlərin ayrılma suda katalizator ola bilir. Alüminium kolonkalar molekulyar ələklərin doldurulması üçün mümkün deyil. Metalların xelatlannm bölünməsini borsilikatlı şüşədən istehsal edilmiş kolonkalarda etmək lazımdır.

Spiralşəkilli süyunlan hazırlayan zaman nəzərə almaq lazımdır ki, borcuqlann diametri çox balaca olmamalıdır, çünki borunun aşağı və yuxan səthləri ilə qazın yolu fərqlənəcəksə, bu zaman əlavə eroziyasma səbəb olacaq. Adətən spirallann radiusumun sutunun radiusuna olan fərqi 80 təşkil etməlidir. Toxuma və kapilyar kolonkalar arasındakı mikrotaxma sütundur. Onlar 1962-ci ildə toxuma və kapilyar sütunların üstün cəhətlərini birləşdirmək üçün meydana gəldi. Kapilyar kolonkalar adətən şüşədən hazırlanır, çünki şüşə daha az katalitik və absorsitiv aktivdir. Mis və poladdan hazırlanmış kolonkalar əsasən karbohidratların analizi üçün tətbiq olunur.

1977-ci ildən kvarsdan olan kapilyar sütunlar tətbiq olunur. Onun üstünlüyü tərkibində az metal oksidlərinin olmağıdır. Oksidlər asanlıqla elektronların molekul - donorları ilə qarşılıqlı əlaqə göstərirlər. Amillər kolonkadan heç çıxmaya bilərlər. Kapilyar sütunlar daha davamlı olması üçün onların səthi xüsusi tərkibli lakla örtülür.

İkinci dərəcəli xromatoqrafik kolonka preparativ sütunlardır. Təyinatlarına uyğun olaraq daha böyük miqdarda təmiz maddələr almaq üçün bu kolonkaların daxili diametri 10 mm və daha çox, uzunluğu 1 metrdən bir neçə on metrə qədər olur. Onun hazırlanmasında əsasən paslanmayan poladdan istifadə edirlər.

Üçüncü dərəcəli xromatoqrafik kolonkalar (predkolonkolar) materialdan hazırlanır və konkret hallarda onlardan tələb olunan təyinatda verən xüsusiyyətlərə malikdir.

 ***Detektorlar.*** Detektorlar qaz xromatoqrafı cihazının ən vacib hissələrindəndir. O, qaz daşıyıcının tərkibinin dəyişməsini müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. Detektorun göstəriciləri elektrik siqnalı şəklinə çevrilir və qeydedici cihaza və potensiometrə ötürülür. Detektor cihazın identfikasiya olunması və miqdari cəhətdən təyin edilməsini təmin edir.

 Analizin gedişini və məqsədini nəzərə alaraq elə detektorlar seçmək lazımdır ki, göstəriciləri tam uyğun gəlsin. Detektorun qiymətləndirilməsi zamanı aşağıdaki göstəriciləri nəzərə almaq lazımdır.

* həssaslıq.
* minimum tapılan qatılıq (təyinat həddi).
* fon siqnalı.
* küyün səviyyəsi.
* sıfır xəttinin təyin olunması.
* detektorun xətti diapazonu.
* effektiv həcm və qeyd olunma vaxtı.
* seçicilik.

Detektorlar üçün əsas tələblər. Kimyəvi təbiətindən asılı olmayaraq qarışığın bütün komponentlərinin qeydə alınması üçün yararlılıq, sadə quruluşlu olması, yüksək həssaslıq və iş prosesində sabitlik, nəzərə alınmıyacaq həddə inersiya, nümunənin miqdarı ilə detektorun göstəricisi arasında xətti asılılıq.

Həssaslıq detektoru ilə təyin edilən maddənin qarşılıqlı əlaqəsinin səviyyəsini göstərməklə maddənin qaz daşıyıcıda olan miqdarına müvafiq pikin ölüləri təyin edilir.

Detektorun həssaslığı (mVml/mq) aşağıdaki düsturla hesablanır.

Ac=SvF/qw

Burada:

S – pikin sahəsi (sm2-lə),

v – qeydedicinin həssaslığı (mV/sm),

F – qazdaşıyıcının sürəti (sm3/s),

q – daxil edilmiş miqdarı (mq),

w – lentin hərəkət sürəti (sm/s).

Analiz edilən maddələr olmadıqda detektorun hər hansı iş rejimində qeydə aldığı siqnal fon adlanır. Fon siqnalının qrafiki təsviri özüyazan cihazın qeydə aldığı sıfır xəttidir.

Fon siqnalı detektora daxil olan qaz axınının detektor tərəfindən qeydə alınmasıdır. Hər bir detektor fon siqnalına malikdir. İstilik keçiricilik detektorunun fon siqnalını ölçmək mümkün olmur, çünki bu detektorun sxemi elə qurulub ki, detektorun çıxışında hər iki siqnalın xətti fərqi qeydə alınır.

Detektora cihazın müxtəlif hissələrində baş verən qeyri-stabilliyin təsiri ola bilər ki, bu da özünü sıfır xəttinin keyfiyyətində nümayiş etdirir. Fon xəttinin qeyri stabilliyi özünü iki halda göstərir.

-Uzun müddət fon siqnalının orta göstəriciləri sabit qalır, lakin fon siqnalı qısa müddət ərzində hər iki tərəfə xaotik sıçrayışlar edir.

-Fon siqnalı yavaş yavaş bir istiqamətdə dəyişir.

Fon siqnalının sıçrayışlı xaotik dəyişikliyi küy adlanır. Küy kiçik miqdarda maddələrin təyinində daha çox mənfi təsir edir, belə ki, lazımi siqnallar sıfır xəttində küyün yaratdığı xəttin altında itə bilərlər.

Geniş yayılmış detektorlardan biri də katarometr və ya istilik ötürücülü detektordur. Onun işləmə prinsipi qızmış volfram və ya platin məftilin müqavimətinin ölçülməsinə əsaslanır. Ayrılan istiliyin miqdarı qazın istilik keçirməsindən, qazıb istilikkeçirməsi isə öz növbəsində qazın tərkibindən asılıdır. Ayrılan istiliyin miqdarı qazın elektrik keçirməsindən, qazın istilik keçirməsi isə öz növəsində qazın tərkibindən asılıdır.

İonlaşdırıcı detektor və ya alovun ionlaşması detektoru daha yüksək həssaslığa malik olmaqla 10-15 mol qatılıqda qarışığı təyin etməyə imkan verir. İonlaşdırıcı detektor hidrogen alovunun elektrik keçirməsinin ölçülməsi prinsipi ilə işləyir. Hidrogen alovunda kənar maddələrin əmələ gəlməsi zamanı alovun ionlaşması baş verir ki, bu da asanlıqla detektorda qeyd olunur.

Elektron tutucu detektor xromatoqrafiya kolonkasından çıxan qazın öz içərisindən keçməsini təmin edən iki elektroddan ibarət yuvacıqla təmin edilib. Bu detektor halogen, fosfor, kükürd, nitrat, qurğuşun və oksigenə həssas olmaqla bir çox karbohidrogenlərə reaksiya vermir.

Kapilyar qaz xromatoqrafiyasında detektor kimi mass-spektrometrdən istifadə edilir. Mass-spektrometrin fiziki iş prinsipi elektromaqnit sahəsində yüklü hissəciklərin özlərini aparmasına əsaslanır. Tədqiqat obyekti ionlaşdırıcıya daxil edilərək ionlaşdırılır. Hər bir növ ion özünəməxsus siqnal verir. Müasir kombinə edilmiş xromato-mass spektrometriya sistemi 30 dəqiqə ərzində 25 komponentdən ibarət qarışığı analiz etməyə imkan verir. Xromato-mass spektrometriya sistemi alınan göstəriciləri kompyuter bazasında olan məlumatlarla müqayisə etməyə imkan verir. Digər detektorlarla müqayisədə mass detektor daha universaldır və onun vasitəsilə alınan məlumat daha spesifikdir. Digər detektorlardan fərqli olaraq mass detektor ayrı-ayrı qrup maddələrə deyil bütün üzvi maddələrə qarşı yüksək həssaslıq nümayiş etdirir. Mass detektorla digər detektorların fərqi ondan ibarətdir ki, qeydiyyat bütün üzvi birləşmələrə xas olan kütləyə əsasən aparılır.

Qeydiyyat sistemi fiziki-kimyəvi parametrlərdə baş verən dəyişikliyi elektrik siqnalına çevirir və pikin forma və ölçüləri özüyazan cihazda və ya müasir kompyuterdə qeyd olunur. Cihazın elektrik siqnalını müvafiq şəkildə qeyd edə bilməsi üçün o elektrometrik gücləndirici ilə təmin olunur. Xromatoqrafik kolonkadan çıxan maddə detektorun həssas elementi ilə qarşılaşır və bu qarşılaşma özüyazan cihaz tərəfindən xromatoqrafik və ya elyuasion pik adlanan əyri şəklində qeyd olunur.

Göstəricilərin instrumental araşdırma sistemi eksperimentlərin idarə edilməsinə şərait yaradır. Bank məlumatlarını formalaşdırmaq və eyniləşdirmək imkanlarına malik komputer proqramlarının köməyi ilə mürəkkəb qarışıqların xromatoqramlarının açılması və komponentlərin miqdari analiz problemləri də öz həllini tapır.

***Faza sistemləri.*** Nəzərə almaq laımdır ki, hərəkətli faza qazdaşıyıcı xromatoqrafik sütunda tətqiq olunan qarışıqların komponentlərə bölünməsinə təsir göstərdiyi kimi detektorun işinə də təsir edir. Bu səbəbdən qazdaşıyıcıya qarşı xüsusi tələblər var:

* Qazdaşıyıcı qarışığın komponentlərinin optimal bölünməsinə təsir etməlidir.
* Detektorun maksimal həssaslığını təmin etməlidir.
* Bölünən qarışıq və kolonkanın hazırlandığı maddəyə qarşı inert olmalıdır
* Yüksək şəkildə təmiz olmalıdır (99,9-99,99 %).
* Kolonkada təzyiqin minimum düşmə səviyyəsini saxlamaq üçün qatılığa malik olmalıdır.
* Qazdaşıyıcının bölünən komponentləri diffuziya mütənasibliyini optimal səviyyədə təmin etməlidir, hansı ki onlar lentlərin minimum yığılmasına təsir edir.
* Qazdaşıyıcının partlayıcılıq xassəsi olmamalıdır, mümkün qədər uzun olmalıdır.

*Qaz* *xromatoqrafiyasında istifadə olunan qazların və qaz yaradan birləşmələrin xüsusiyyətləri.*

Azot. Üstünlükləri - yüksək qatılıq, qaz fazasında diffuziya mütənasibliyinin olması, təmizlənmənin sadəliyi, dəyərinin aşağı olması, iş prosesində təhlükəsizliyi. Çatışmazlıqları – aşağı istilik keçirmə qabiliyyəti və bu səbəbdən bahalı detektorlardan istifadə etmə zərurəti.

Hidrogen. Üstünlükləri – yüksək istilik keçirmə qabiliyyəti, asanlıqla elektroliz prosesində əldə edilməsi. Çatışmazlıqları – aşağı qatılıq və yüksək partlayıcılıq xüsusiyyəti.

Helium. Üstünlükləri – yüksək istilik keçiricilik, iş prosesində təhlükəsizlik. Çatışmazlıqları – maddi dəyərinin çox yüksək olması.

Arqon. Üstünlükləri – ucuzdur, əldə etmək asandır, ionlaşma işinin təmin olunmasında istifadə edilir. Çatışmazlıqları – aşağı istilik keçirmə qabiliyyəti.

Karbon. Üstünlüyü azdır, inteqral detektorun işini təmin edir. Çatışmazlığı – aşağı istilik keçirmə qabiliyyəti.

*Qazdaşıyıcının təmizlənməsi.* Qazdaşıyıcının təmizlik səviyyəsinin tələblərini aşağıdakilər təyin edir:

* Tətbiq olunan aşkarlanma sisteminin tələbləri.
* Bölünən komponentlərin tələbləri.
* İstifadə olunan hərəkətsiz fazanın tələbləri.
* Bölünən prosesin tempratur rejimi.
* Saxlanma parametrlərinin təkrar istehsal həcminin əldə edilməsinin zəruri dəqiqliyi.

Qaz xromatoqrafiyası bölmələrinin yerinə yetirilməsinə mane olan əsas aşqarlar su, oksigen, orqanik birləşmələrdir. Qazdaşıyıcının sadalanan aşqarlardan təmizlənməsinin əsas üsulu onun quruducu kalonkaya birləşdirilməsidir. Bu quruducu silisiumla, sütunlar isə molekulyar ələklə və aktivləşdirilmiş kömürlə doldurulur. Helium təmizlənməsi üçün molekulyar separatorlar, membranlar və ya aşağı temperaturlu təmizlənmədən istifadə olunur. Oksigenin qazdaşıyıcıdan çıxarılması üçün içərisində mis və maqnezium silikatı olan katalizator istifadə olunur.

Katalizatorun aktivləşdirilməsi 100-200 oC tempraturda bir neçə saat ərzində hidrogen axınında aparılır. Arqonun təmizlənməsi üçün 5A və ya 13X markalı molekulyar ələk istifadə olunur. Ələyin aktivləşdirilməsi prosesi 2-3 saat ərzində 250-300 oC –də aparılır. Bəzi qazdaşıyıcılar bir neçə tip detektorların işini təmin etmək üçün istifadə olunur. Məsələn hidrogen və hava flame ionlaşma detektorlarının, oksigen flame-fotometrik detektorun, qazdaşıyıcı oksigenin əlavə edilməsi elektron əl detektorunun fəaliyyətində istifadə olunur. Oksigendən alınmış ozon xemilyuminessent detektorun fəaliyyətində istifadə olunur. Daşıyıcının yüksək adsorbsiyalaşdırılmış aktivliyinin aradan qaldırılması üçün ona su buxarı əlavə edilir.

***Qaz xromatoqrafiyasının əczaçılıq analizində istifadəsi.***

Bu üsulun tibb və əczaçılıq eləcə də dərman sənayesi və analizi üçün böyük əhəmiyyəti vardır. İlk öncə klinik analizdə qaz xromatoqrafiyası istifadəsinin bəzi aspektlərini nəzərdən keçirək.

Mikroorqanizmlərin identifikasiyasının ənənəvi yolları bir neçə mərhələdən keçir; bioloji materealın əkilməsi, sonra təmiz kulturanın alınması, onların çoxaltma mühitində becərilməsi. Hətta sürətlə çoxalan mikroorqanizmlərin tədqiqi belə 2 gündən az vaxt aparmır. Qaz xromatoqrafiyası ilə bu proses isə 2 saatdan da az vaxtda başa gəlir. Məsələn, qazlı qanqrenanın müalicəsindəki nəaliyyətlərdə əsas fakt karbon turşularının müəyyən edilməsi olmuşdur.

Qan lipidlərinin tərkibinin müəyyən edilməsi aterosklerozun vaxtında müəyyən edilməsinə əsas yaratmışdır. Bütün peroksion pozulmaların əsası hüceyrənin membranı və plazmada yağ turşularının zəncirvari şəkildə karbon atomları ilə birlikdə yığılmasıdır. Hazırda qaz xromatoqrafiyası bu maddələrin müəyyən edilməsi üçün ən effektiv metoddur.

Həmçinin spirtin, aldehidlərin, amin turşuların, karbohidratların, nukleotidlərin, steroidlərin və digər birləşmələrin də tədqiq olunmasında Qaz xromatoqrafiyası uğurla tətbiq olunmaqdadır. Şəkərli diabet zamanı qanın tərkibində ketonların miqdarı tərkibi Qaz xromatoqrafiyası vasitəsilə tədqiq olunmaqdadır. Cəmi bir dəfə nümunə götürməklə steroidlərin miqdarını təyin etmək mümkündür. Bu üsulla adrenalin, noradrenalin və ona qohum birləşmələrin tədqiqi metodları işlənib hazırlanmışdır.

Metobolik proseslərin komputer analizi şəkərli diabet, podaqra, alkatonuriya, fenilketonuriya və başqa xəstəliklərin müəyyən edilməsində əvəzolunmaz vasitədir.

Əczaçılıq analizində Qaz xromatoqrafiyası dərman vasitələrinin təmizliyinin qiymətləndirilməsi, etibarlılığının yoxlanılması və miqdarının təyinində geniş istifadə olunur.

***Qaz xromatoqrafiyasının eynilik təyinində istifadəsi:***Qarışıqları vəsfi təyin etmək üçün xromatoqramda alınan parametrlərdən istifadə olunur. Müxtəlif homoloji sıraya malik birləşmələrdən ibarət qarışıqların analizində müxtəlif polyarlıqlı kolonkalar tətbiq edilir. Kolonkanın və şəraitin düzgün seçilməsi təyinatın nəticələrinə ciddi şəkildə təsir edir. Qaz xromatoqrafiyası vəsfi analiz parametrlərinə - saxlanılma vaxtına, indeksinə və həcminə əsaslanır. Xromatoqramda maddələrin identifikasiyası bəzən etanolun xromatoqrafik parametrlərilə təyin edilən maddə parametrlərinin eyniləşdirilməsilə də yerinə yetirilir. Bəzən qarışıqda olması güman edilən etalon tədqiq edilən nümunəyə əlavə edilir, analizdən əvvəlki və sonraki xromatoqramda həmən maddəyə müvafiq pikin cütləşməsi və ya hündürlüyünün və sahəsinin dəyişməsi müşahidə olunur. Pikin hündürlüyünün və sahəsinin artması qarışıqda güman edilən maddənin etalona uyğun olması haqqında fikir yürütməyə əsas verir. Qaz-maye xromatoqrafiyasında çox zaman maddələrin identifikasiyası üçün Kovaç indeksindən istifadə edilir. Saxlanılma indeksinin təyini zamanı standart kimi biri təyin ediləcək maddədən əvvəl digəri isə sonra elyuasiya edən iki normal alkandan istifadə edilir. Saxlanılma indeksinə görə maddələrin identifikasiyası maddənin xromatoqramı alındıqdan sonra eyni şəraitdə standart kimi seçilmiş qonşu alkanların xromatoqramının alınması ilə müəyyən edilir. Bir çox maddələrin müəyyən temperaturda saxlanılma indeksi cədvəllər şəklində sorğu kitablarında vardır ki, bu da vəsfi analizin gedişini asanlaşdırır. Məlum maddələrin xromatoqrafik parametrlərinin informasiya bankı ilə naməlum maddələrin parametrlərinin avtomatik olaraq müqayisə edilməsi üçün digər analitik üsullardan İQ – spektroskopiya və mass – spektrofotometriya, həmçinin digər seçici detektorların istifadəsi üsulun effektivliyini bir qədər də artırır.

Maddə - şahidlər üsulu eyni zamanda tədqiq olunan nümunə və CO xromatoqramlaşdırılır. Standart nümunələr olmayanda nisbi tutma üsulu istifadə olunur. Nisbi tutma üsulu temperatur istisna olunmaqla kolonkanın parametrlərindən az aslı olur.

***Qaz xromatoqrafiyasının miqdari analiz üçün istifadəsi.***

Miqdari xromatoqrafik analiz pikin qatılıqdan asılı olan müxtəlif parametrlərinin –– hündürlüyü, eni, sahəsi və saxlanılma həcminin ölçülməsinə əsaslanır. Xromatoqrafıya şəraitinin və deteksiyanın kifayət qədər stabil vəziyyətində pikin asas parametri kimi onun hündürlüyü götürülə bilər. Pikin sahəsi dedikdə pikin konturu və pikin başlanğıc və sonunu birləşdirən əsası - CD kəsiyi ilə əhatə olunan sahə başa düşülür.

Pikin sahəsi mm: A · c və ya B · c ilə ölçülür

Pikin hündürlüyü (h) – pikin ən hündur hissəsindən onun detektor siqnalına paralel əsasına qədər olan məsafədir, h – mm ilə ölçulür.

Pikin sahəsi əl ilə və avtomatik ölçülə bilər. Əl ilə pikin sahəsinin ölçülməsi zamanı pikin eninin ölçüsündən də istifadə edilir.

Pikin eni zaman kəsiyində pikin içəri divarlarından oturacağına endirilmiş paralellərin proyeksiyısıdır. Pikin eni pikin hündürlüyünün müxtəlif səviyyələrində ölçülə bilər (mm). Haus əyrilərini əl ilə sadə üsulla ölçüb hesablamaq olar. Bu piklərin konturu aşağıdakı düsturla müəyyən edilir.

 Assimmetrik pikli xromatoqramlarda hesablamalar o qədər də dəqiq olmur. Təyin edilən maddə pikinin assimmetrik olmasının iki səbəbi vardır:

1. Kolonkanın təyin edilən maddə ilə anlıq yüklənməsi;

2. Sorbertin hazırlanması zamanı bərk daşıyıcının adsorbsiya fəallığı qalınlığnın olması.

Pikin sahəsinin ölçülməsi ilə aparılan hesablama: xromatoqrafiya prosesinin stabilliyinə qarşı olan təlabatı yumşaltsa da sahənin hesablanması zamanı yeni xəta mənbəyi yaranır.

Miqdari analiz zamanı əsasən normalaşdırma, daxili standartlaşdırma və mütləq standartaşdırma üsullarından istifadə edilir. Normallaşdırna üsulu ilə hesablamaların aparılması zamanı hər hansı parametrlərin məcmusu, məsələn, bütün piklərin hündürlüklərinin cəminin onlann sahələrinin cəminə olan nisbəti 100 % kimi qəbul edilir. O zaman bir pikin hündürlüyünün piklərin hündürlüklərinin cəminə olan və ya bir pikin sahəsinin piklərin sahələrinin cəminə nisbətinin 100-ə hasili komponentin qarışıqda çəki (%) vahidini xarakterizə edəcəkdir. Mütləq kalibrləmə üsulu daha dəqiq nəticələr əldə etməyə imkan verir, Bu üsul ilə təyinat aparan zaman maddənin qatılığı ilə pikin hündürlüyü və ya sahəsi arasındakı asılılıq qrafiki qurulur və bu qrafıkə əsasən qatılıq hesablanır. Bu dəqiq və sadə üsul mikroqarışıqların təyin olunması üçün əsas üsul hesab edilir. Daxili standart üsulu analiz edilən maddə qarışığına qatılığı dəqiq məlum olan standart maddənin yeridilməsi ilə xarakterizə olunur. Daxili standart kimi fıziki– kimyəvi xassələri təyin edilən maddənin fıziki kimyəvi xassələrinə yaxın olan kimyəvi birləşmə seçilən xromatoqrafıya prosesi yekunlaşdıqdan sonra analiz edilən maddə ilə standart maddənin parametrləri ölçülür, əgər standart maddə analiz edilən qarışığın tərkibinə daxil deyilsə komponentin çəki vahidi (%) aşağıdakı düsturla hesablanır:

X%=Qi/Qst l00r

burada Qi və Qst, –– müvafiq olaraq analiz edilən komponentin və standartın parametrləri; r - daxili standartın miqdannın nümunənin miqdarına olan nisbətidir.

Daxili standart aşağıdakı tələblərə cavab yeməlidir.

l) analiz edilən maddənin piki ilə yanaşı yerləşən yaxşı göstəricilərə malik pikin olması;

2) analiz edilən maddənin uçuculuğuna yaxın uçuculuğa malik olması;

3) analiz edilən qarışıqda alınması;

4) analiz edilən qarışıqda həll olması, nümunənin digər komponentləri ilə kimyəvi reaksiyaya daxil olmaması;

5) analiz edilən maddənin güman edilən təqribi miqdarı qədər qarışığa əlavə edilməsi. Digər standart üsulu mayelərin analizində istifadə edilir, çünki qazların analizində dəqiq dozalanması çətinlik törədir.

Miqdarı müəyyənləşdirmək üçün bir neçə üsul vardır.

* sahənin normallaşdırılması
* mütləq kalibrləmə metodu
* daxili standart metodu
* standart nümunələrlə tutuşdurma metodu.

Ən sadə metod sahələrin normallaşdırılmasıdır. Butün komponentlər kolonkadan çıxarılır və detektorda qeyd edilir. Onda sahələrin cəmi 100% qəbul edilir.

 *Mütləq kolibirləmə üsulu.* Bu üsul maddənin qatılığı ilə zirvənin sahəsinin
asılılığının üzərində qurulmuşdur. Müxtəlif qatılığı olan CO məhlulları
hazırlanır, xramatoqram götürülür və CO-nun qatılığından aslı olaraq zirvənin asılılığnın qrafikini qurulur. Kalibirləmə qrafiki koordinatın başlancığından keçən düz xəttdir. Sonra tədqiq olunan nümunənin (Sx) xramatoqramında zirvənin sahəsini ölçürlər. Qrafik üzrə onun qalınlığını yoxlayırlar.

Sx

S

C

Daha az vaxt aparan və daha dəqiq metod standart nümumə (sn) vasitəsilə müqayisə metodudur. Metodun dəqiqliyi 2-3% təşkil edir. Maddələrin təhlil olunacaq məhlulunu və onun standart nümunəsinin (sn) məhlulunu hazırlayırlar. Növbə ilə zirvələrin sahələrini ölçürlər və xramatoqrafıya edirlər. Zirvənin sahəsi maddələrin qatılığına düz olduğundan bərabərliklər sistemi alınır.

*Şəkil 1.3. Kolibrləmə üsulu.*

Cx

Ssn=Csn

Sx=Cx

Standart nümunələrin vasitəsilə tədqiq olunan numunələrin sahələri arasındakı münasibətə mütənasibdir

Ssn/Sx=Csn/Cx

Bərabərlikdən müəyyən olunan maddənin tərkibi müəyyənləşir.

Cx=Sx Csn/Ssn

Analizin daha dəqiq olması üçün daxili standart metodundan istifadə edirlər. Daxili standart tədqiq olunan qarışıqda olmayan, amma müəyyən olunan birləşməyə quruluşca bənzəyən kənar birləşmədir. Daxili standartın zirvəsi digər birləşmələrin zirvəsindən təmamilə ayrılmalıdır, bununla belə o həm də müəyyən olunan maddənin zirvəsinə kifayət qədər yaxın yerləşdirilməlidir. Daxili standartı tədqiq olunan və standart nümunəyə əlavə edirlər, zirvəli xramatoqram əldə edilir. Zirvələrin sahələrini ölçürlər və müəyyən olunan standart nümunənin nisbi sahələrini hesablayırlar.

Sx1=Sx/Sst və Ssn1=Ssn/Sst

Sst-daxili standartın zirvəsinin sahəsidir, Sx və Ssn müəyyən olunan zirvənin və onun standart nümunəsinin sahələri Sx1 və Ssn1 müəyyən olunan maddənin və onun standart nümunəsinin zirvələrinin nisbi sahələridir. Zirvələrin nisbi sahələrinin dəyərini tənlikdə yerinə qoyurlar və müəyyən olunan maddənin tərkibini tapırlar:

Cx=Sx1 Csn/Ssn

 Zirvələrin sahələrinin nisbi dəyərləri imkan verir ki, nümunənin hazırlanması və daxil olan nümunənin həcminin ölçülməsində olan səhvlər kompensasiya olunsun.

Qaz xromotoqrafuyası analiz üsulunun üstünlükləri:

* analizin aparılması tezliyi;
* komponentlərin bölünməsinin dəqiqliyi;
* bölünmənin avtomatlaşdırılmasının və alınan informasiyanın işlənməsinin yüksək səviyyədə olması;

Maye qaz xromatoqrafiyası üsulunun məhdudiyyətləri: Bu üsul buxarlanma zamanı bölünməyən maddələrin və qaz şəkilli maddələrin analizində tətbiq olunur. Yüksək temperatura dözməyən və az uçucu birləşmələri əvvəlcədən daha uçucu və sabit törəmələrə çevirib analiz etmək lazımdır.

 Dərman maddələri yüksək tempraturda bölündüyünə görə qaz xromatoqrafiyası əczaçılıq tədqiqatlarında geniş istifadə olunur.

 Bu üsul əsasən mentol, terpinhidrat ,timol, kamfora, xlorahidrat, etil spirti və sairə kimi dərman maddələrinin efır yağlarının analizində istifadə olunur. Bu üsul tərkibində uçucu maddələr olan maddələrin və dərman preparatlarının tərkibində olan kənar qarışıqları, fəaliyyətdə olan maddələrin tərkibinin etibarlılığını müəyyən edir.

Son illərdə qaz xromatoqrafiyasi uçuculuq xassəsi olan əczaçılıq maddələrinin tərkibində olan üzvi qalıq məhlulların təyin olunduğu üçün tətbiq edilir. Üzvi məhlulların qatışıqları dərman maddələrinə əczaçılıq maddələrinin təmizlənməsi və kristallaşdırılması zamanı düşür. Metanol, aseton, izopropil spirti və başqa məhlullar yüksək toksiki olduqları üçün onların mövcudluğunu məhdudlaşdırmaq lazımdır. Həmçinin onlar dərman maddələrinin bioloji əhəmiyyətini azalda bilər, beləki dərman maddələri ilə birlikdə solvatlar yarada bilər. Buna görə də qalıq məhlulların təyin edilməsi əksər dərman maddələri üçün vacibdir.