

Аналитическая химия

II. Физико-химические методы анализа

ХРОМАТОГРАФИЯ

План лекций

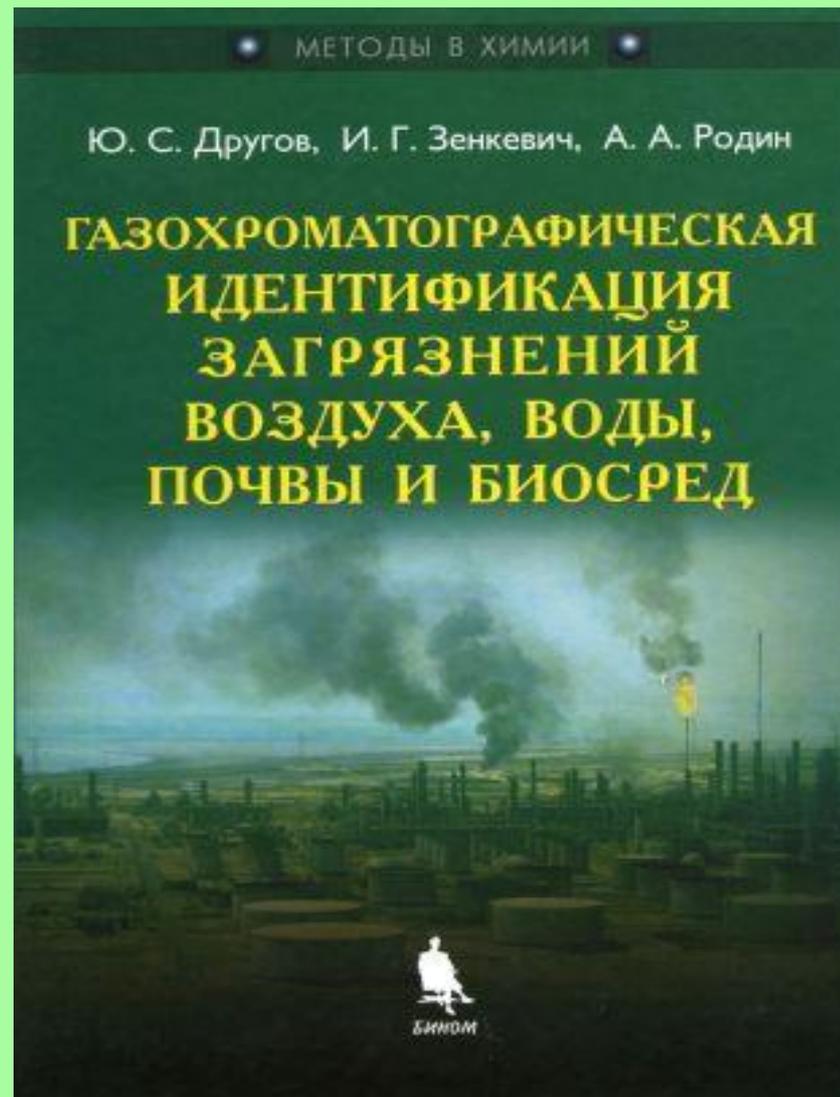
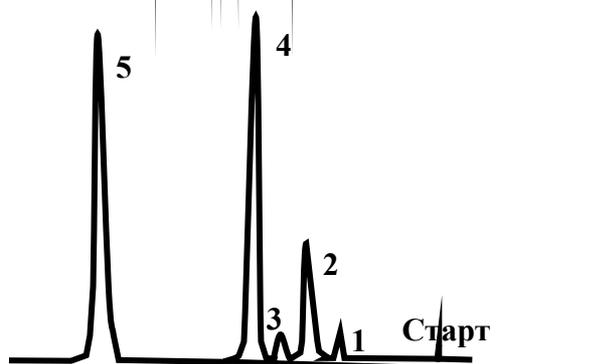
- **Основные понятия**
- **Классификация методов**
- **История**
- **Хроматографические параметры**
- **Теоретические основы**
- **Основные виды хроматографии**

Рекомендуемые учебники

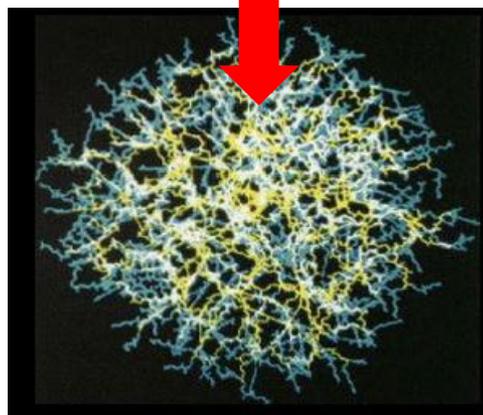
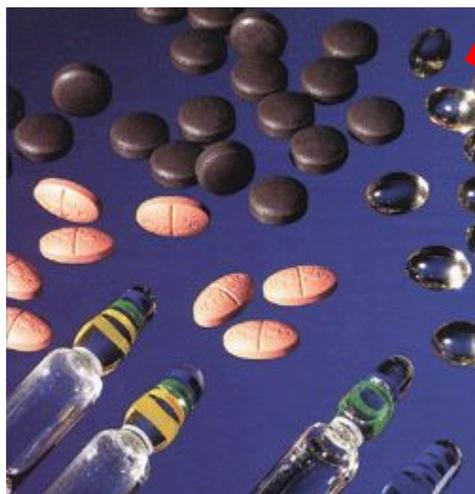
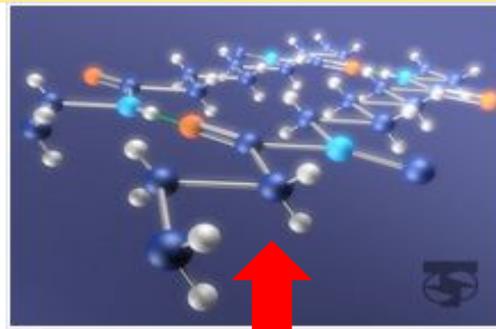
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А.М. Бутлерова

ОСНОВЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИИ
Стойков И.И., Стойкова Е.Е.



УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ, ЭКСПРЕССНОСТЬ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

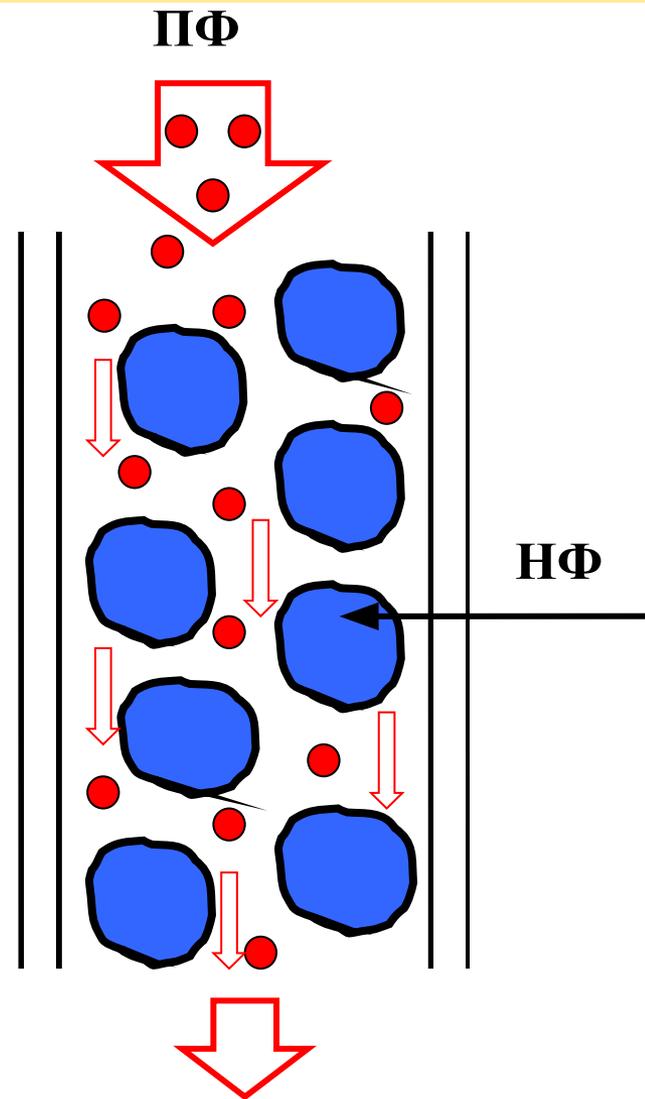


Основные понятия

- **Хроматография (Х)** – динамический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной (**ПФ**) и неподвижной (**НФ**).
- основанный на различии между константами равновесия распределения компонентов разделяемой смеси между **НФ** с большой удельной поверхностью и **ПФ**, которая протекает через неподвижную.

Основные понятия

- **НФ:**
 - твердый адсорбент,
 - гель,
 - жидкость на поверхности твердого носителя.
- **ПФ:**
 - жидкость или газ,
 - протекающие через НФ.



Основные понятия

- **Хроматограмма** – внутренняя (полосы вдоль колонки) и внешняя (графическое изображение распределения веществ в элюате)
- **Сорбат** – анализируемая проба в ПФ (сорбент – НФ)
- **Элюент** – ПФ на входе
- **Элюат** – ПФ на выходе

Классификация

По способу перемещения сорбатов
вдоль слоя сорбента:

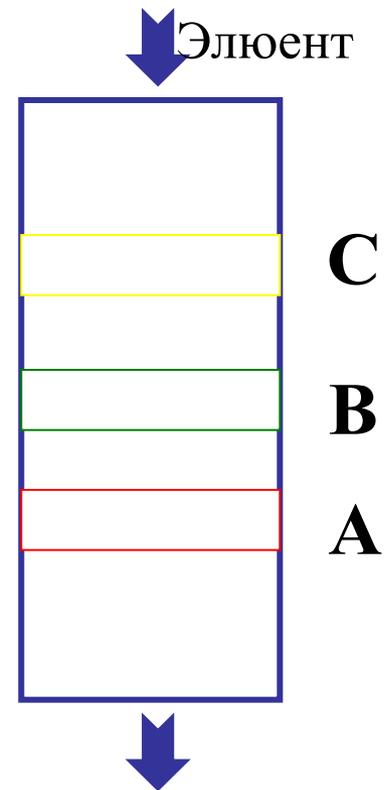
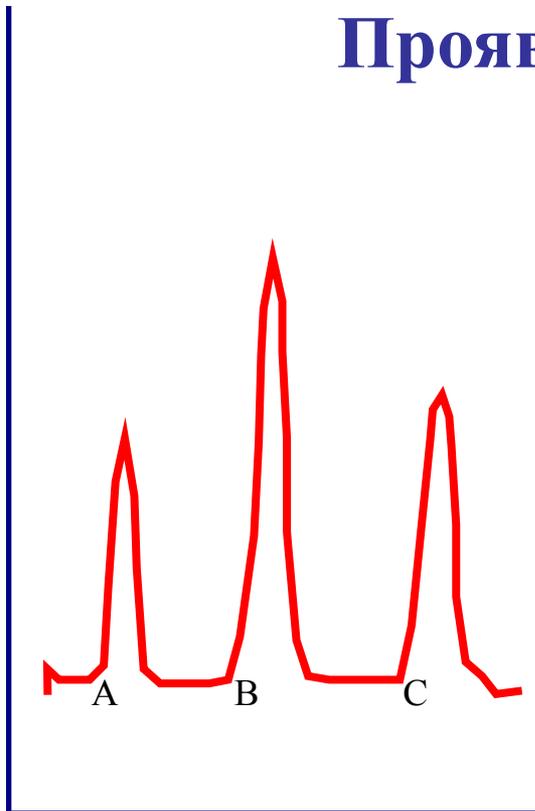
- элюентный (проявительный)
- вытеснительный методы
- фронтальный
- электрохроматография



Классификация

- сорбируемость $A < B < C$

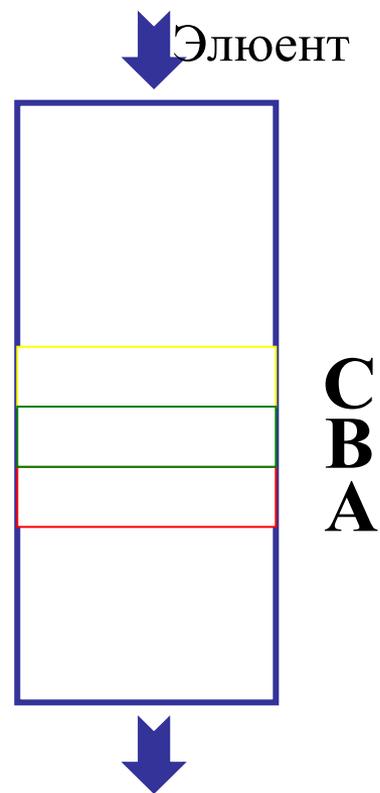
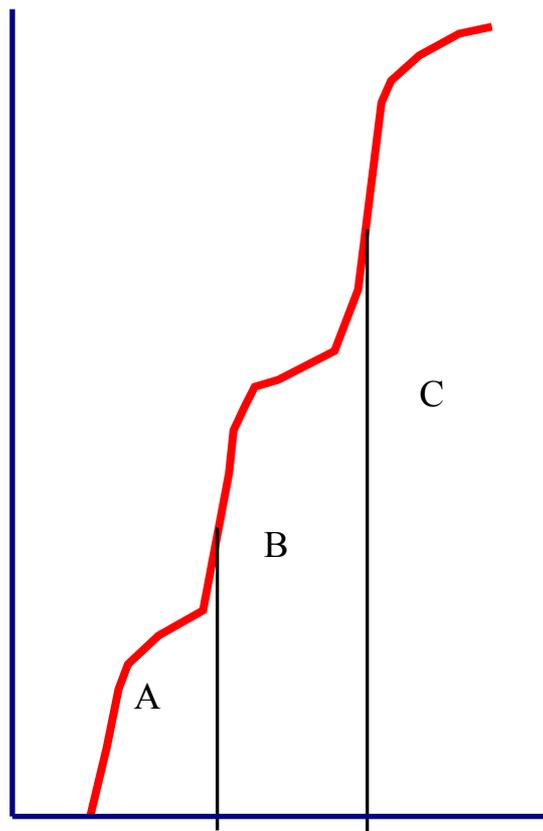
Проявительный (элюентный) режим



Классификация

- сорбируемость $A < B < C$

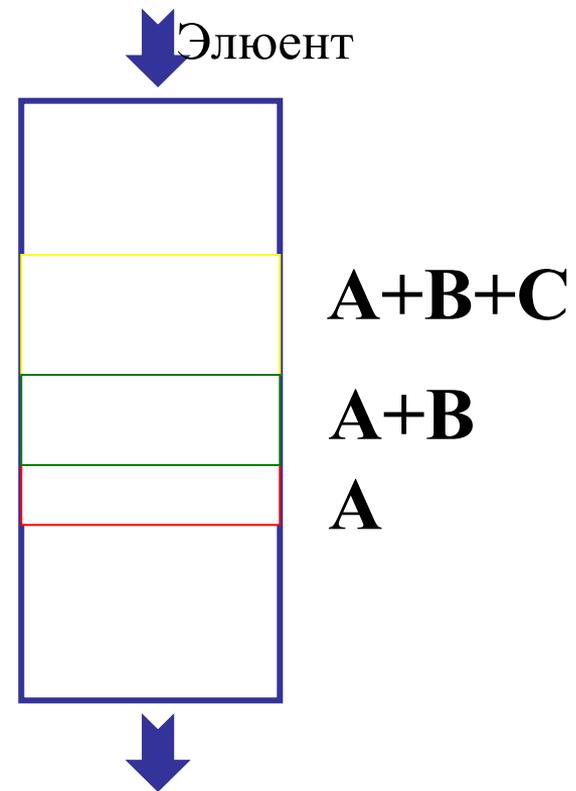
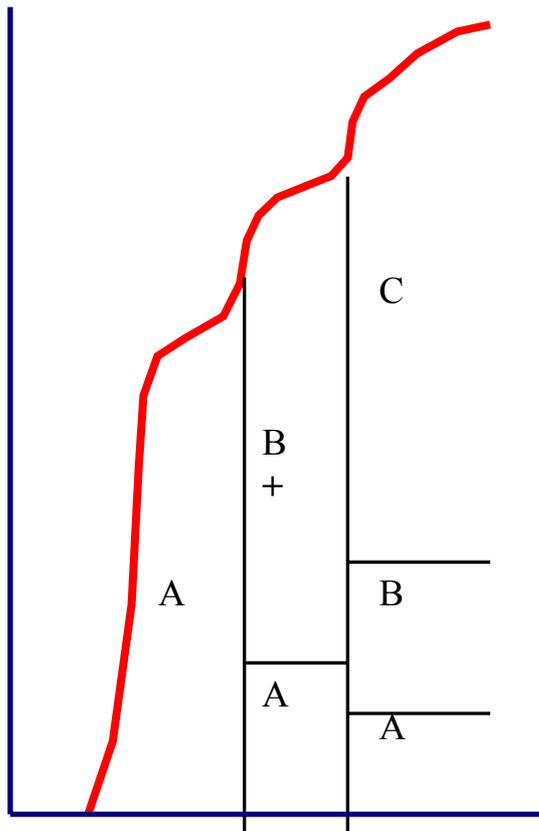
Вытеснительный режим



Классификация

- сорбируемость $A < B < C$

Фронтальный режим



Классификация

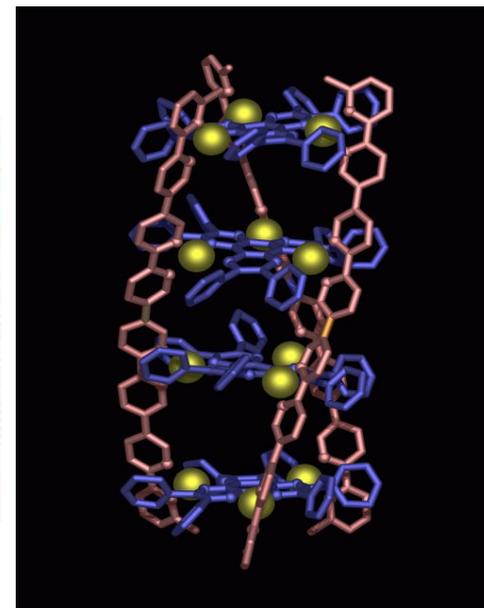
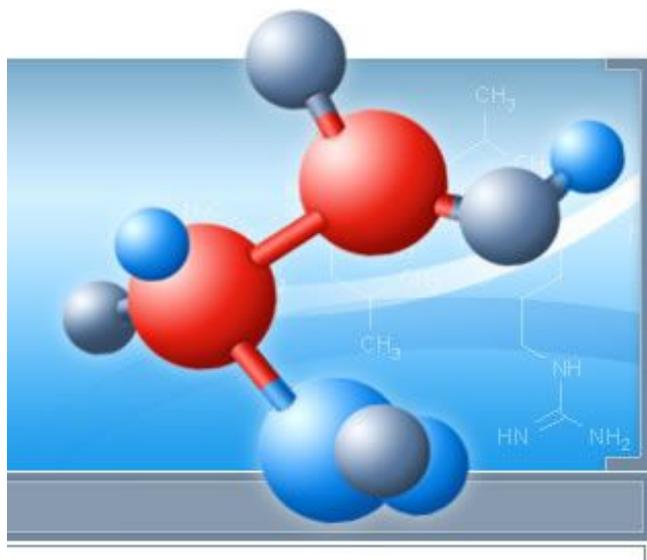
По природе процесса, обуславливающего распределение сорбатов между ПФ и НФ:

- **Адсорбционная** - **разделение основано на различии** в адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте
- **Распределительная** - **— // —** в растворимости сорбатов в ПФ и НФ или на различии в стабильности образующихся комплексов
- **Ионообменная** - **— // —** констант ионообменного равновесия
- **Осадочная** - **— // —** в растворимости осадков в ПФ
- **Эксклюзионная** - **— // —** в проницаемости молекул разделяемых веществ в НФ и обусловлено размерами этих молекул
- **Аффинная** - **разделение основано на биоспецифическом взаимодействии** компонентов с аффинным лигандом

Классификация

По природе исследуемых объектов:

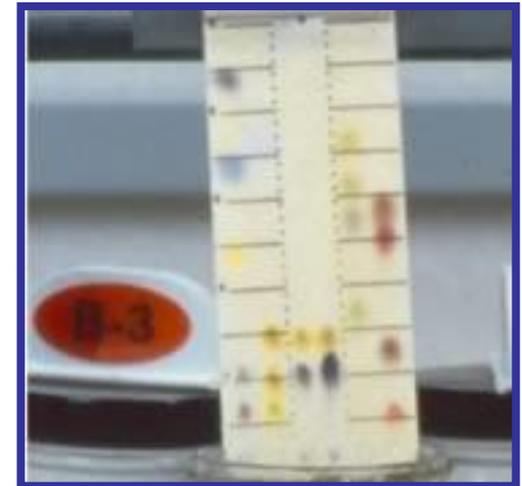
- молекулярная
- ионная (ионообменная)
- хроматография надмолекулярных структур



Классификация

По технике выполнения:

- **колоночная**
 - препаративная
 - насадочная
 - капиллярная
- **плоскостная**
 - бумажная
 - тонкослойная



Классификация

По цели хроматографирования:

- **аналитическая** - качественный и количественный анализ
- **неаналитическая** - исследование физико-химических характеристик веществ на основании хроматографических параметров удерживания
- **препаративная** - для получения особо чистых веществ, для выделения и концентрирования микропримесей
- **промышленная** - для автоматического контроля и управления производственным процессом



Классификация

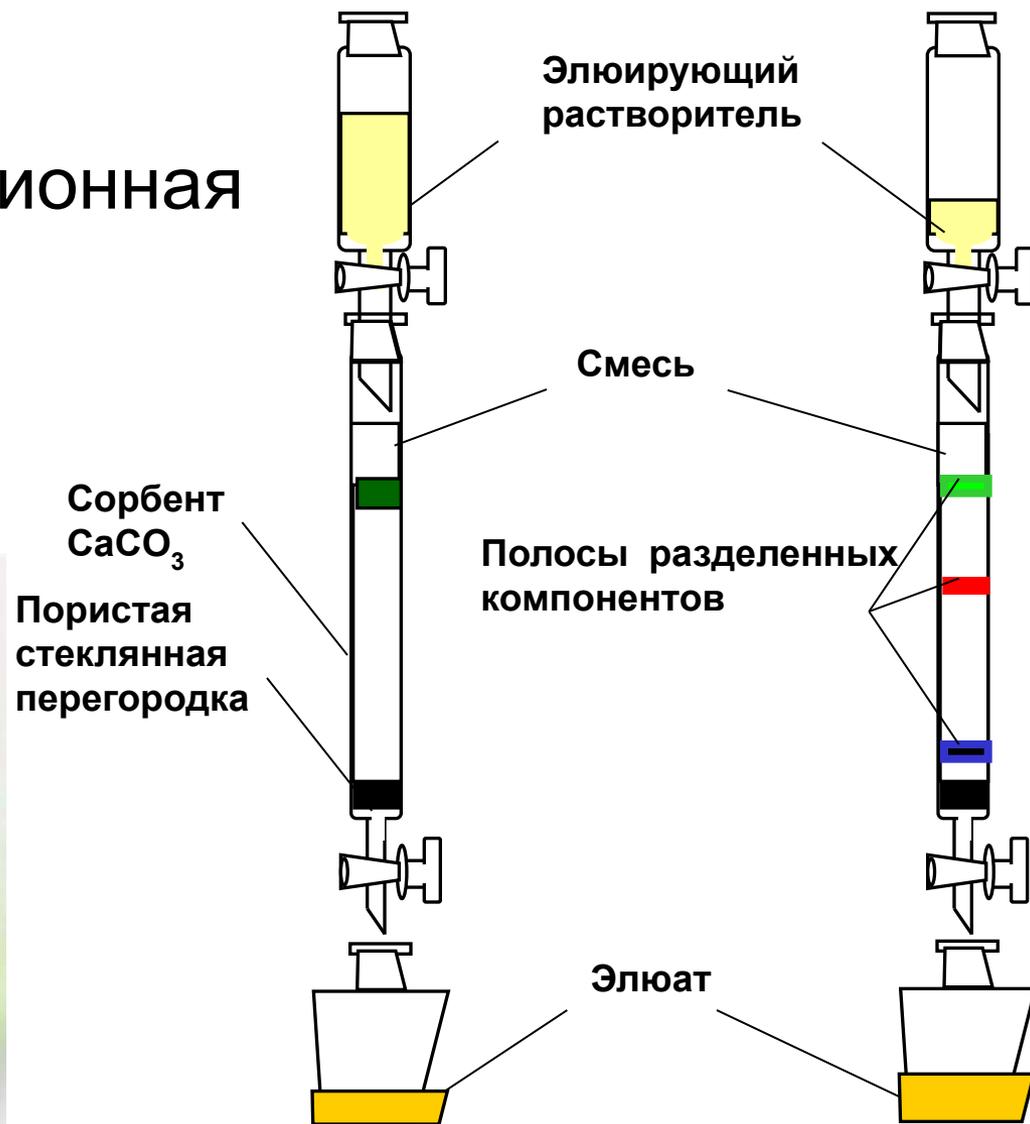
По агрегатному состоянию ПФ и НФ

Хроматографический процесс	ПФ	НФ
Газовая хроматография <ul style="list-style-type: none">- газо-адсорбционная- газо-жидкостная	газ газ	твердый адсорбент жидкость на инертном носителе
Жидкостная хроматография <ul style="list-style-type: none">- жидкостно-адсорбционная- жидкостно-жидкостная- жидкостно-гелевая	жидкость жидкость жидкость	твердый адсорбент жидкость гель
Флюидная хроматография	сжатый газ	твердый адсорбент

История

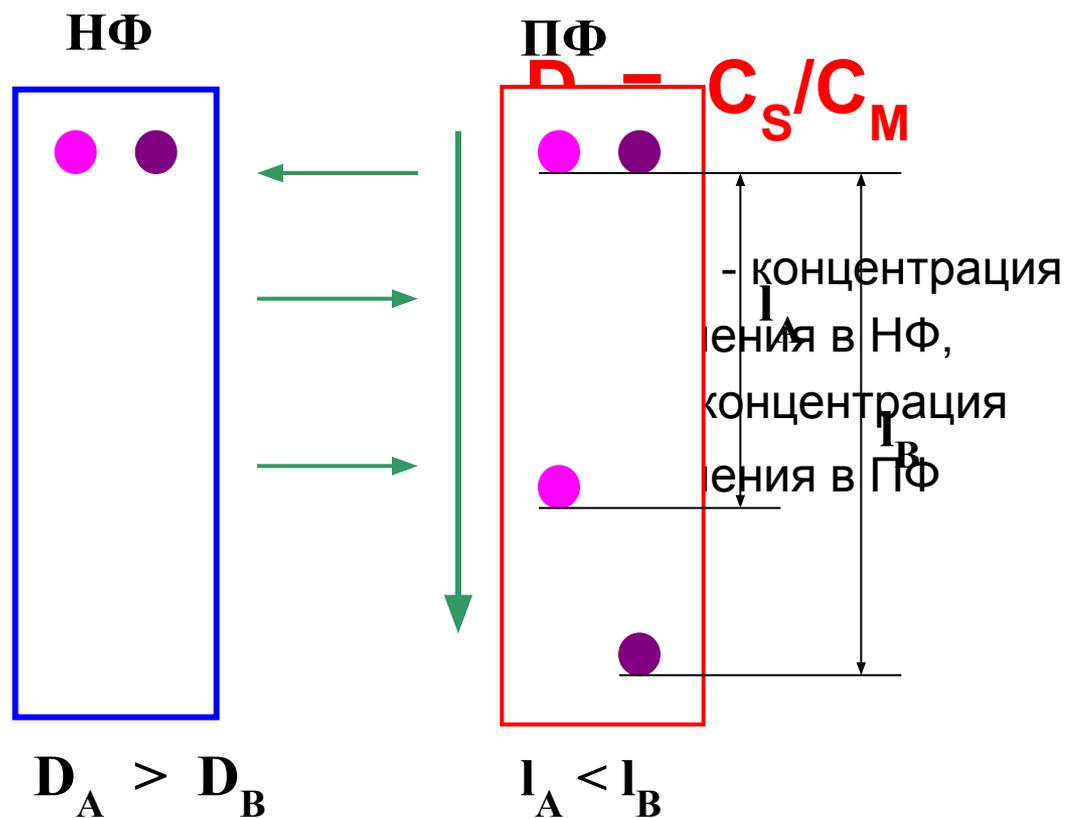
- 1903 - Цвет

жидкостно-адсорбционная
хроматография
для анализа
хлорофилла



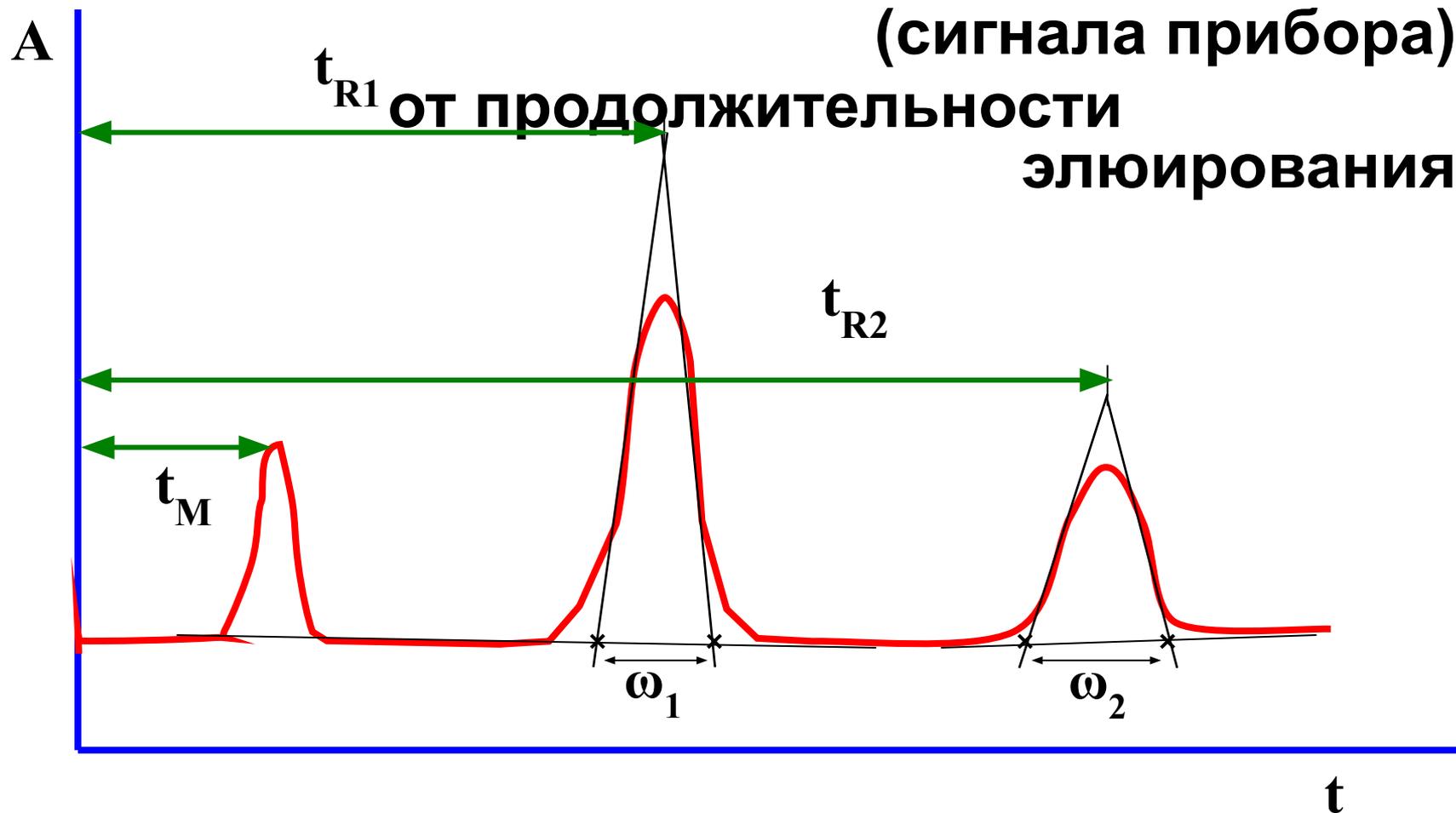
Общие принципы хроматографического разделения

Коэффициент распределения D соединения A зависит от его относительного сродства к сорбенту и элюенту:



Хроматографические параметры

Хроматограмма – зависимость
аналитического сигнала
(сигнала прибора)



Хроматографические параметры

Время удерживания

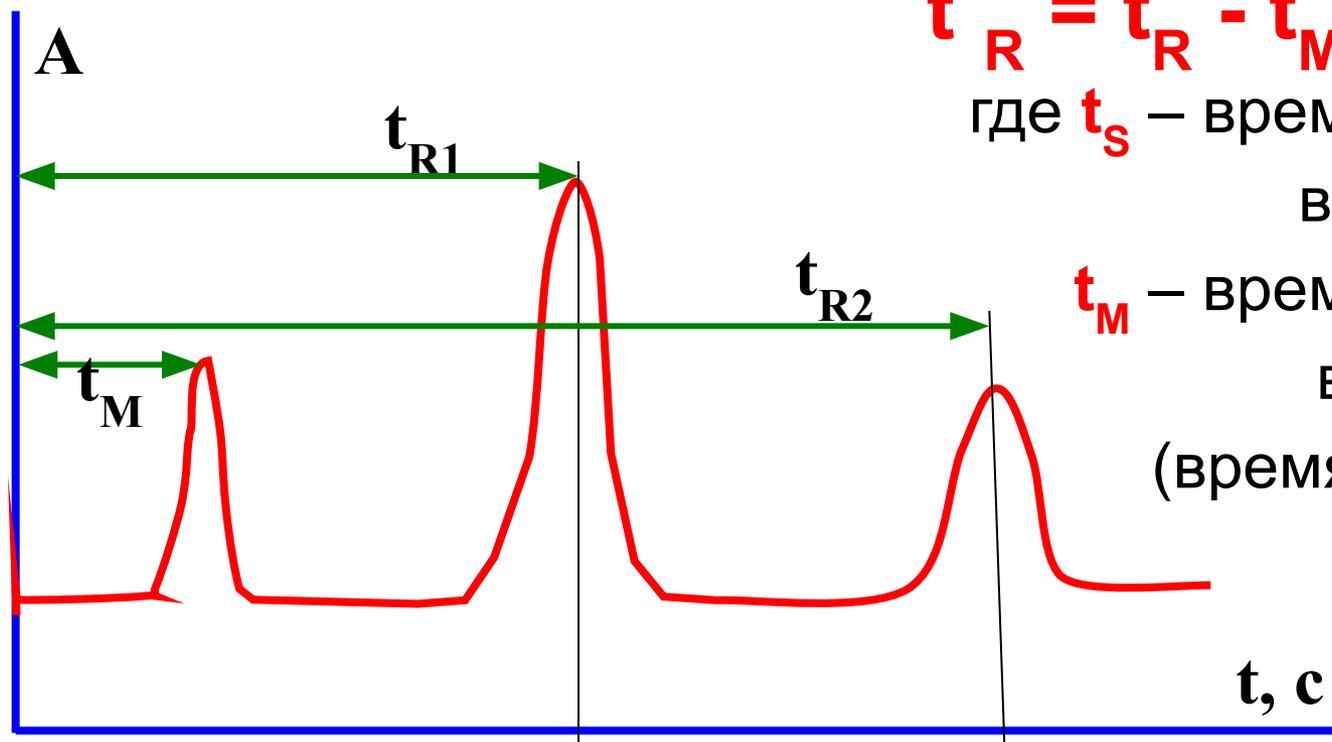
$$t_R = t_M + t_S$$

Исправленное время удерживания

$$t'_R = t_R - t_M$$

где t_S – время пребывания
вещества в НФ,

t_M – время пребывания
вещества в ПФ
(время удерживания
элюента)



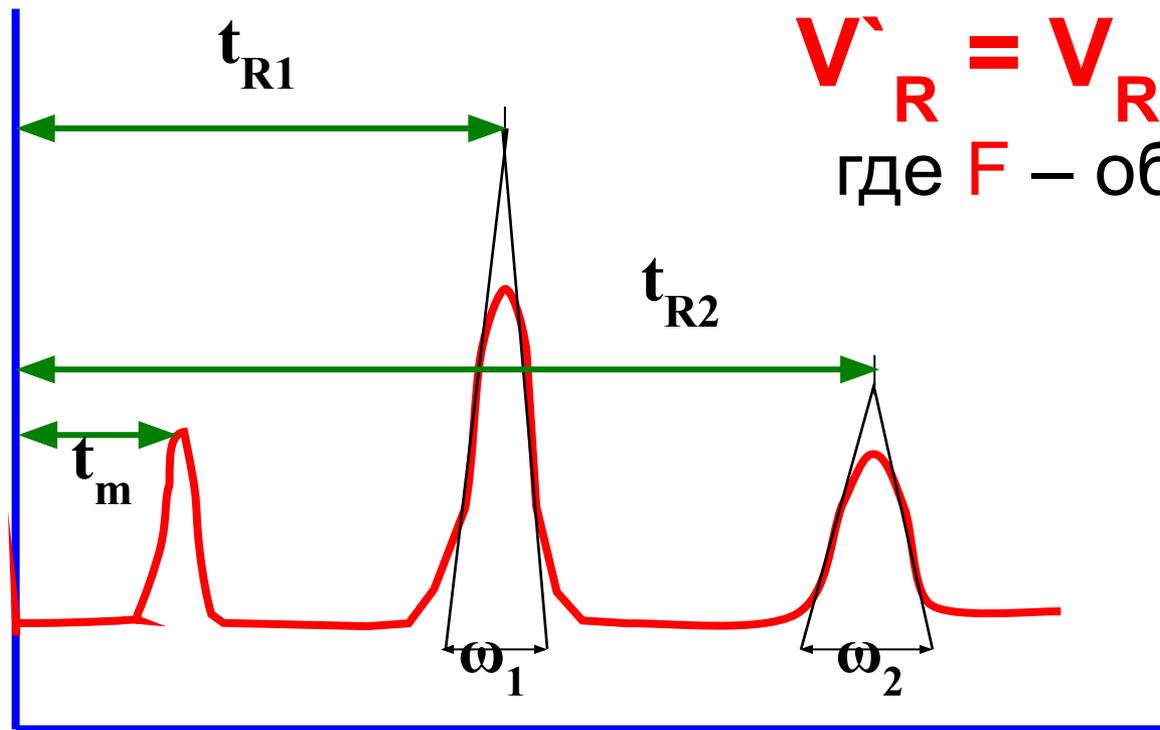
Хроматографические параметры

Удерживаемый объем и
исправленный объем удерживания

$$V_R = F \cdot t_R$$

$$V'_R = V_R - V_M$$

где F – объемная скорость
потока ПФ



Хроматографические параметры

Коэффициент удерживания (замедления)

$$R = t_M / t_R = 1 / (1 + t_S / t_M) =$$
$$1 / (1 + DV_S / V_M) = V_M / (V_M + DV_S)$$

Хроматографические параметры

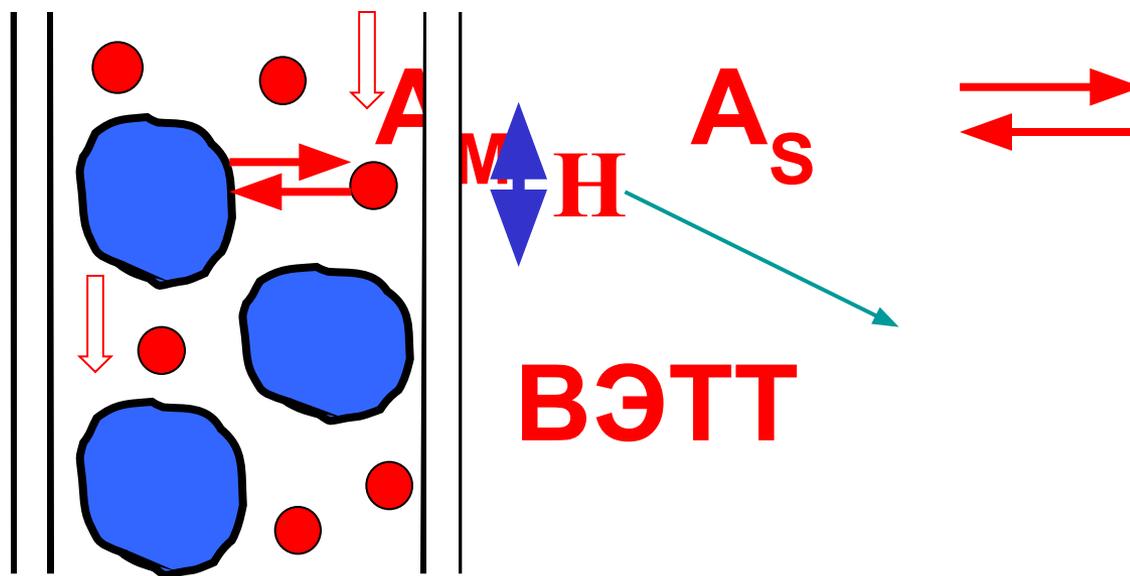
Коэффициент ёмкости

$$k' = t'_R / t_M = DV_S / V_M$$

$$1.5 < k' < 4$$

ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Теоретическая тарелка



Эффективность и селективность

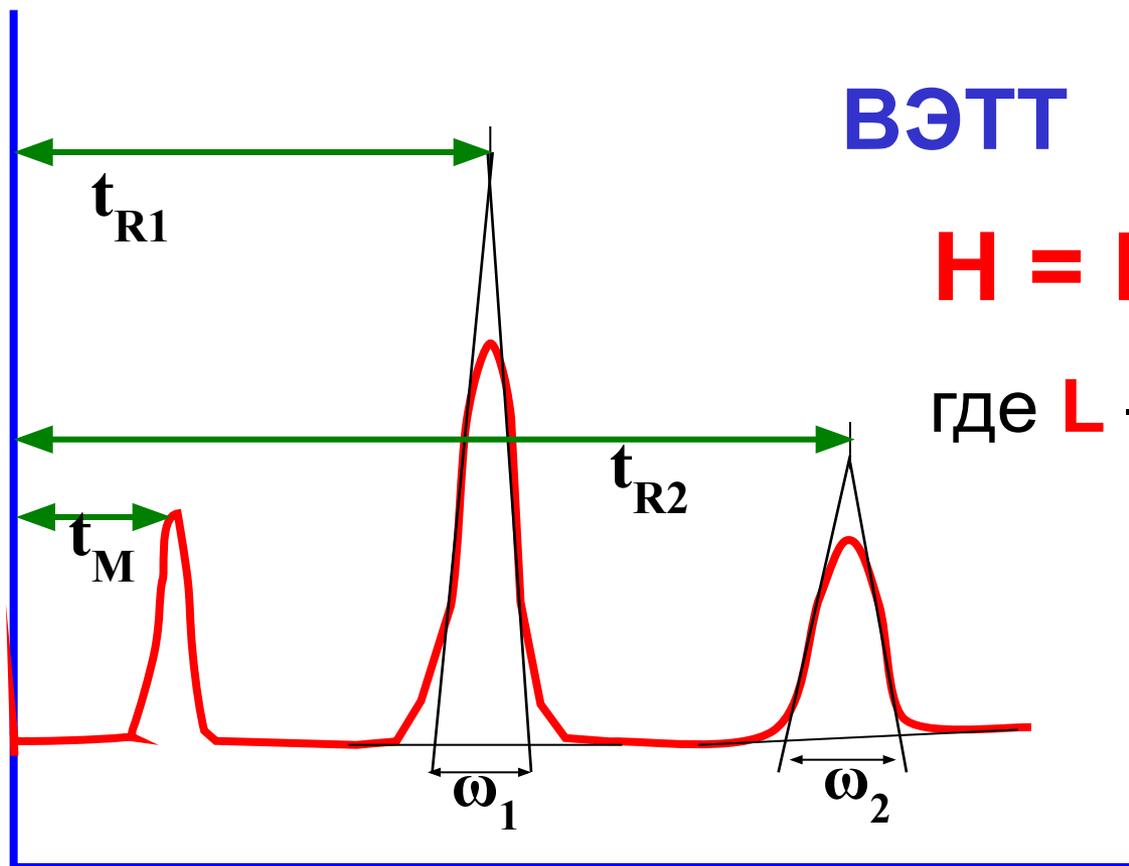
Число теоретических тарелок

$$N = 16(t_R/\omega)^2$$

ВЭТТ

$$H = L/N$$

где L – длина колонки



Разделение пиков

- Разрешение

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (\omega_1 + \omega_2)$$

селективность

$$R_s \geq 1.5$$

размывание

- Фактор разделения, или коэффициент селективности

$$\alpha = k_A / k_B = t'_{R2} / t'_{R1}$$

Эффективность и селективность

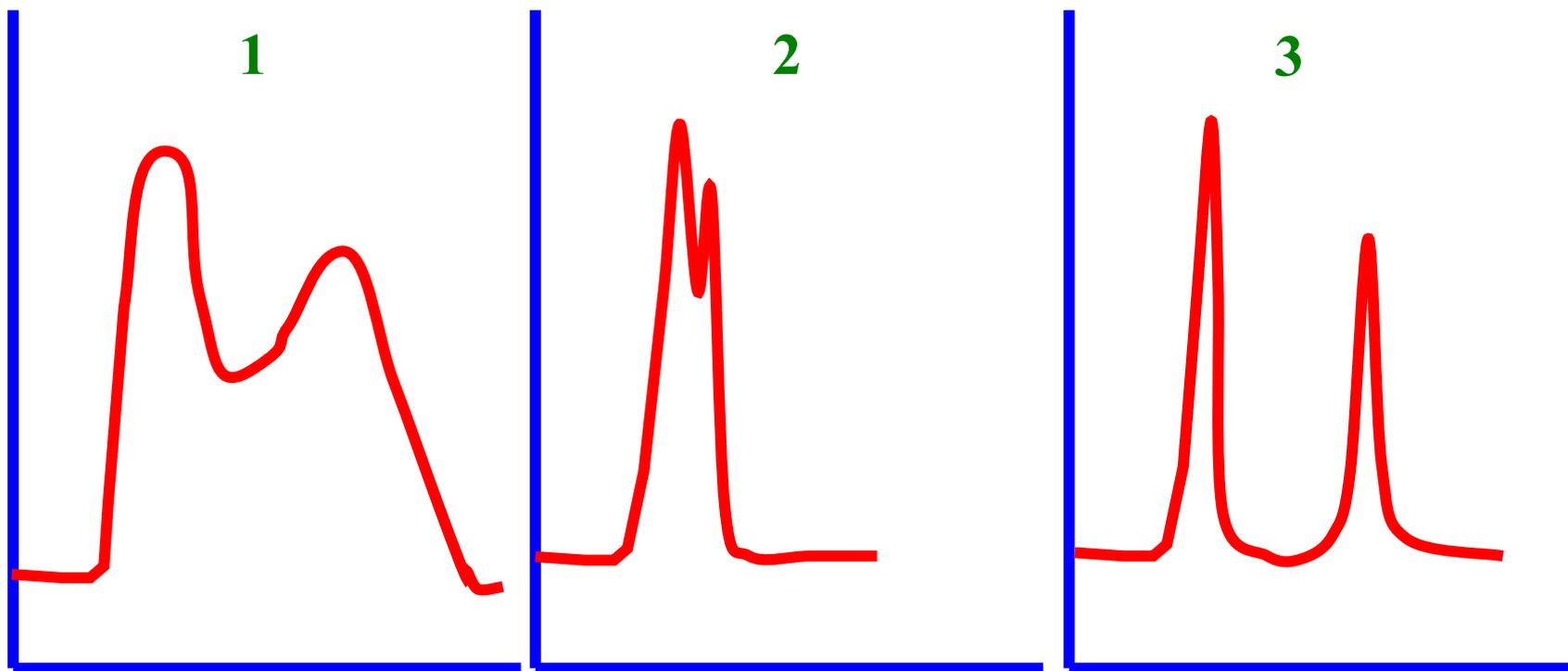
Зависимость разрешения от коэффициента ёмкости, селективности и числа теоретических тарелок:

$$R_s = 0.25\sqrt{N}[(\alpha - 1)/\alpha][k'/(1 + k')]$$

Необходимое для разделения число теоретических тарелок

$$N = 16R_s^2[(1 + k')/k']^2[\alpha/(\alpha - 1)]^2$$

Эффективность и селективность

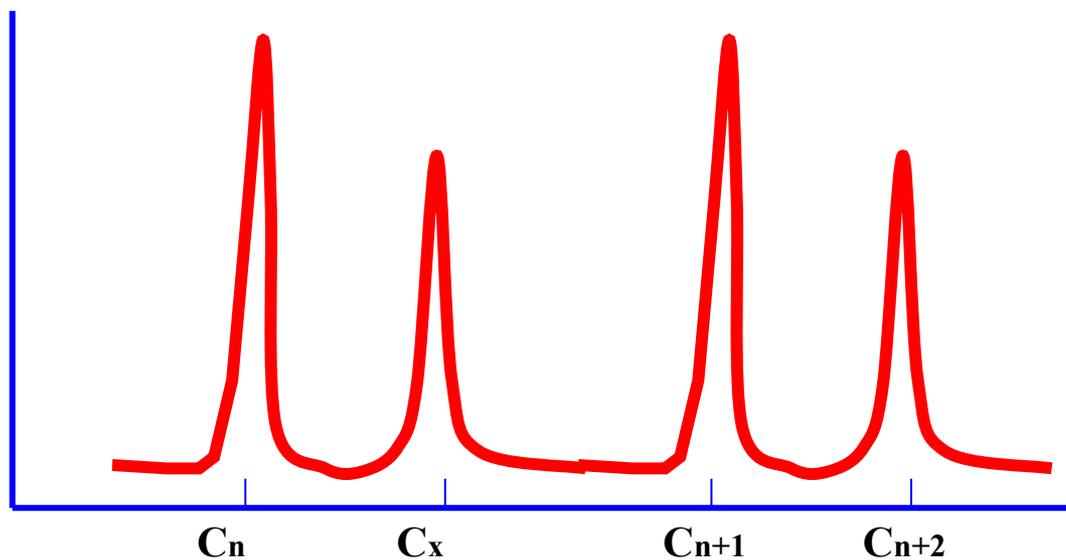


Качественный анализ

- **Времена удерживания**
- **Корреляционные зависимости параметров удерживания**
 - зависимость времени удерживания от физико-химических характеристик
 - зависимости времён удерживания на колонках с разными НФ
 - индекс удерживания Ковача

Качественный анализ

Индекс удерживания Ковача (**ИУК**)
(относительный параметр удерживания)



Качественный анализ

- Индекс удерживания Ковача (**ИУК**)

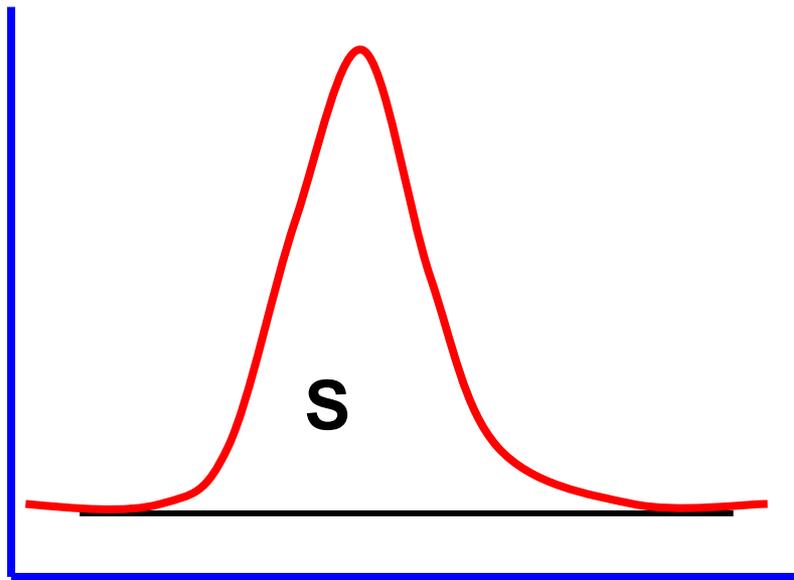
$$I_n = 100n$$

$$t'_{Rn} < t'_{Rx} < t'_{R(n+1)}$$

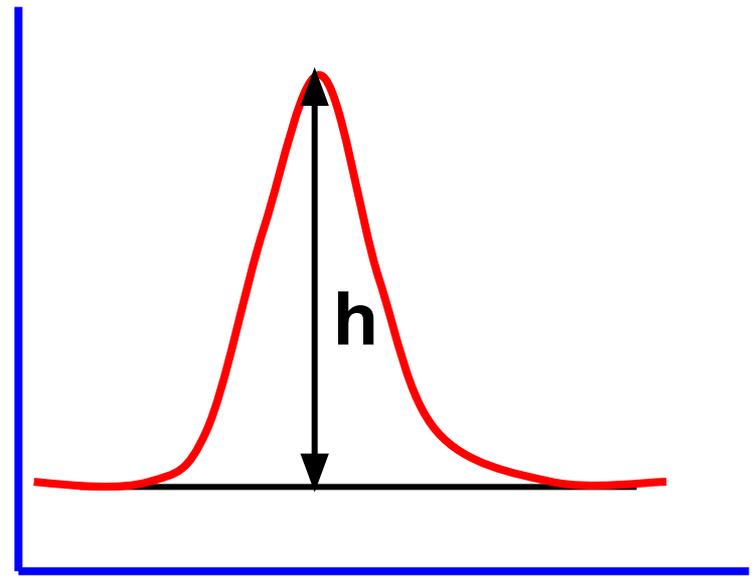
$$I_x = 100n + 100 \frac{(Igt'_{Rx} - Igt'_{Rn})}{(Igt'_{R(n+1)} - Igt'_{Rn})}$$

Количественный анализ

По площади или высоте
хроматографического пика



$$S = f(C)$$



$$h = f(C)$$

Количественный анализ

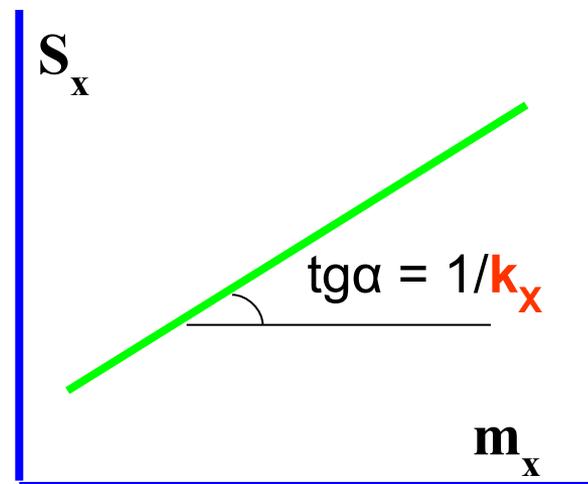
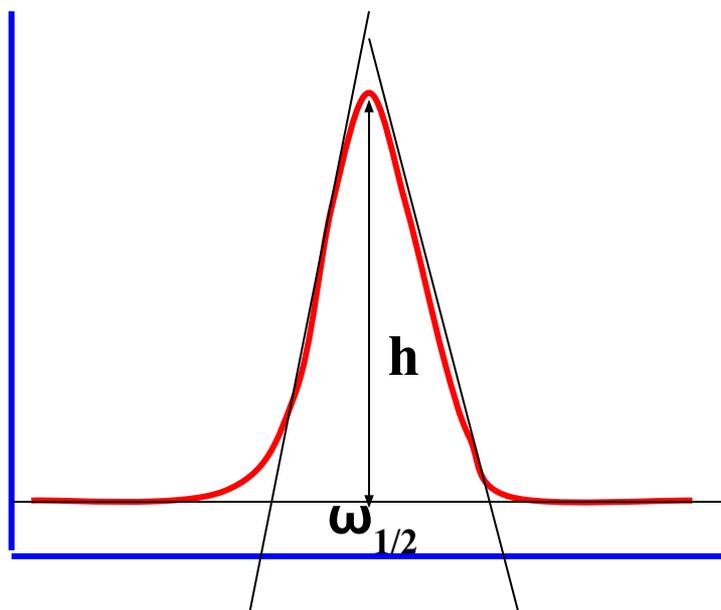
Методы количественного анализа

- **Метод нормирования**
- **Метод абсолютной калибровки**
- **Метод внутреннего стандарта**

Количественный анализ

Градуировка прибора по чистым образцам, измеряют площади пиков:

$$S_x = h \cdot \omega_{1/2} \quad S_x \sim m_x \quad m_x = k_x \cdot S_x$$



- Метод абсолютной калибровки

Количественный анализ

- Метод внутренней нормализации (нормировки)

$$X\% = 100 \cdot S_X / S_T$$

- Метод внутреннего стандарта.

$$\begin{array}{l} m_X = k_X \cdot S_X \\ m_M = k_M \cdot S_M \end{array} \left. \begin{array}{l} m_X / m_M = K_X \cdot S_X / S_M, \\ m_X = m_M \cdot K_X \cdot S_X / S_M \end{array} \right\} K_X = k_X / k_M$$

Теории хроматографии. Сорбция.

- **Физическая адсорбция.**

Происходит за счет

- сил Ван-дер-Ваальса,
- водородных связей,
- электростатических взаимодействий.

- **Характеризуется:**

- большой скоростью,
- обратимостью,
- уменьшением количества поглощенного адсорбата с повышением температуры.

Теории хроматографии. Сорбция.

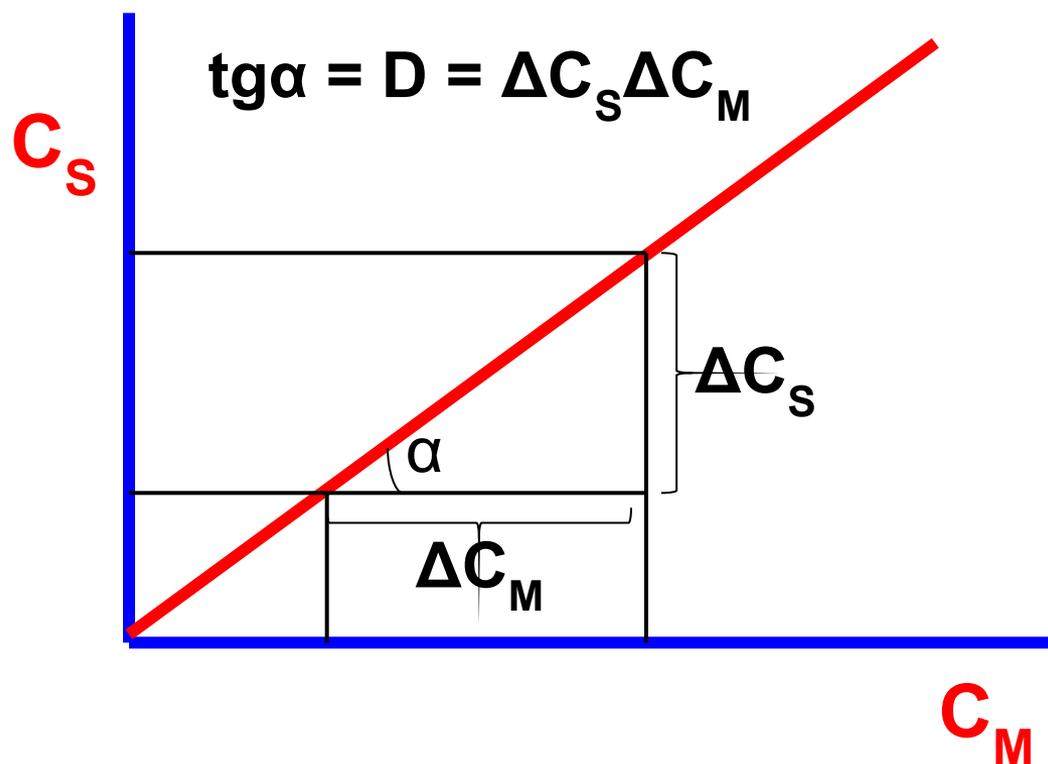
- **Неполярный** на **неполярном** – за счет **дисперсионных** сил притяжения и отталкивания
- **Полярный** на **неполярном** (и наоборот) – за счет **индукционных** взаимодействий
- **Полярный** на **полярном** – за счет ориентационных **диполь-дипольных** взаимодействий или **водородного** связывания

Теории хроматографии. Сорбция.

- **Сорбционные свойства** сорбента зависят от:
 - удельной поверхности,
 - пористости,
 - структуры пор,
 - природы сорбента и среды, из которой происходит сорбция

Теории хроматографии

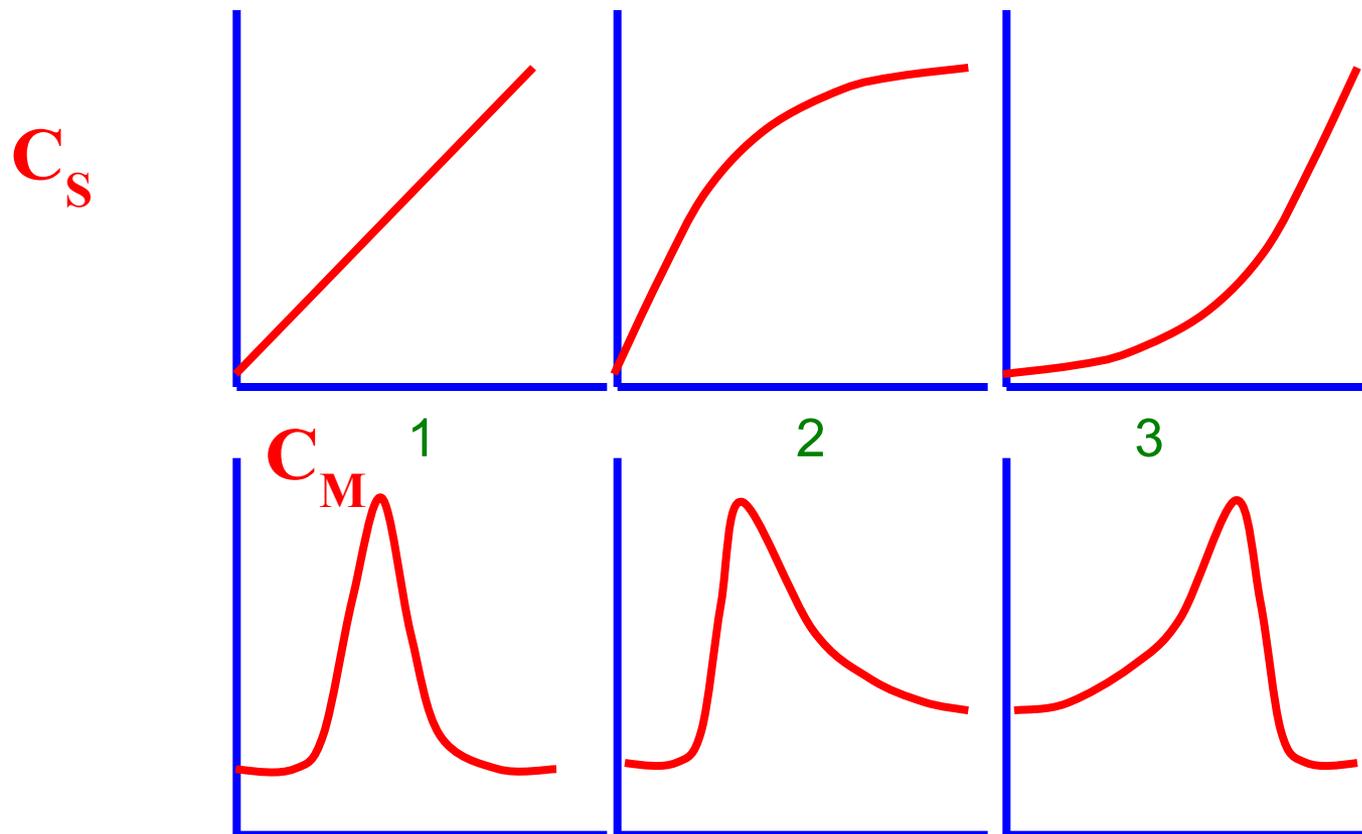
Изотерма сорбции



Коэффициент
распределения

$$D = dC_s / dC_M$$

Теории хроматографии



Теории хроматографии

• ТЕОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК

- колонка состоит из определенного числа ТТ
- равновесие на каждой ТТ считается достигнутым до того, как ПФ переместится на следующую ТТ (т.е. мгновенно)
- на каждой ТТ число сорбируемых частиц веществ $<$ числа сорбируемых частиц элюента
- все процессы в колонке независимы друг от друга

Теории хроматографии

- **Кинетическая теория**
- **Кинетические параметры:**
 - объемная скорость ПФ,
 - диаметр частиц сорбента,
 - геометрия частиц,
 - коэффициент диффузии.

Теории хроматографии. Кинетическая

- Уравнение Ван-Деемтера

$$H = A + B/v + Cv$$

где **A** – вихревая диффузия,

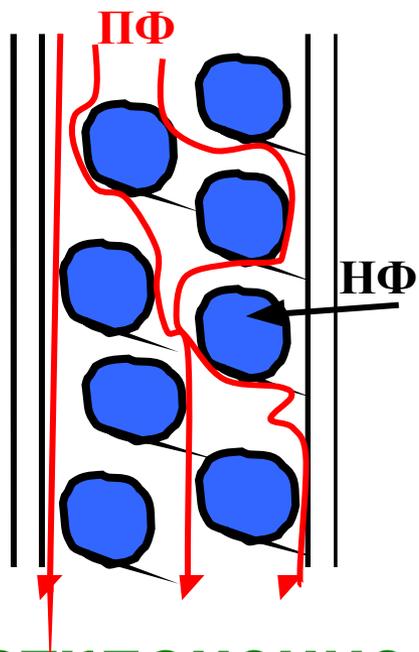
B/v – молекулярная диффузия,

Cv – отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу),

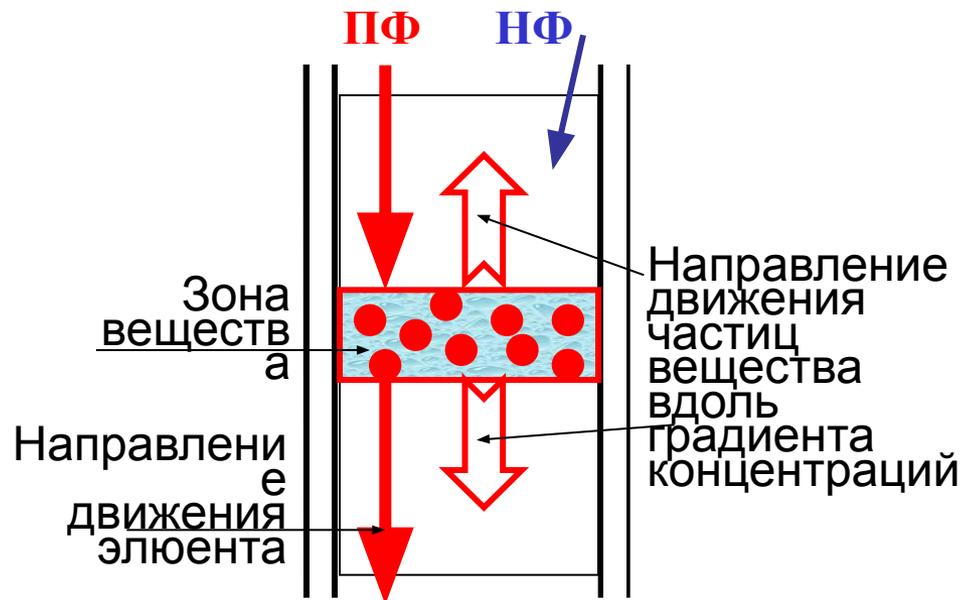
v – скорость потока

Кинетическая теория

вихревая диффузия



молекулярная диффузия



отклонение от сорбционного равновесия

Скорость
установления
равновесия

Скорость
поточка

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

