

A laboratory setting with a blue-tinted background. In the foreground, a hand in a white glove uses a pipette to transfer liquid into a petri dish. Several test tubes are visible in the background, some containing liquid. The overall scene is clean and professional, representing a clinical or research laboratory.

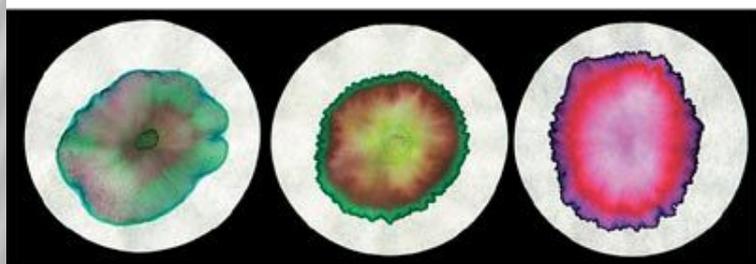
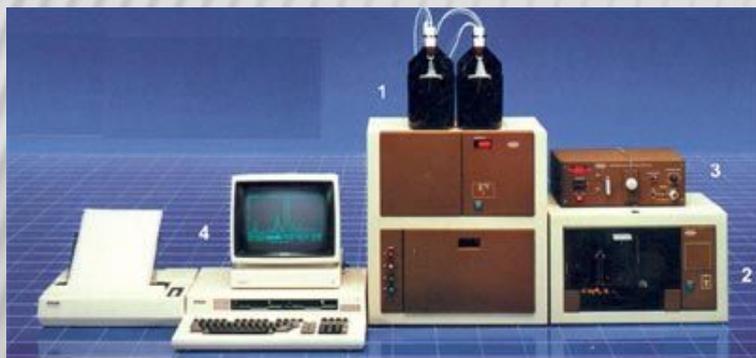
**ГБПОУ СК «СТАВРОПОЛЬСКИЙ БАЗОВЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
КОЛЛЕДЖ»
ЦМК ЛАБОРАТОРНОЙ ДИАГНОСТИКИ**

Ставрополь, 2021 год

ЛЕКЦИЯ №2-3

СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИИ

ОП.06 Физико- химические
методы
исследований и
техника
лабораторных
работ»



1 курс 2 семестр

1. ПОНЯТИЕ О СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ.

Для разделения однородных и неоднородных систем используют сорбционные процессы, основанные на явлении сорбции.

Сорбция- любой процесс поглощения одного вещества (сорбтива) другим (сорбентом).

В зависимости от механизма поглощения различают абсорбцию, десорбцию, адсорбцию.

Абсорбция - процесс поглощения одного вещества другим во всем объеме сорбента. Примером может служить растворение газов в жидкостях. Поглощаемое вещество в этом процессе называют абсорбатом, а поглощающее абсорбентом.

Обратный процесс- выделение сорбента называется **десорбцией**. Если между веществами происходит химическое взаимодействие, то процесс называется **хемосорбцией**.

Адсорбция – процесс избирательного выделения одного или нескольких компонентов из смеси и концентрирования их на поверхности твердого пористого тела (адсорбента), поглощаемое - адсорбтив, оно же в концентрированном виде на поверхности адсорбента – адсорбат.

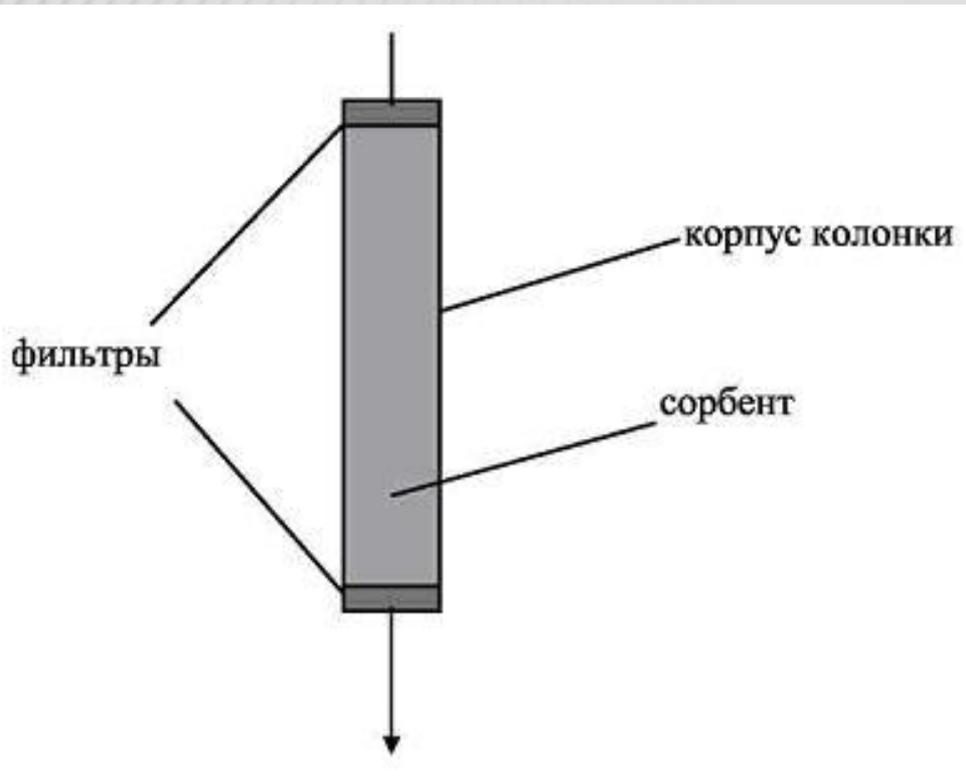
2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Хроматография- метод разделения, анализа и физико-химических исследований веществ, основанный на перемещении зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

Разделяемые вещества распределяются между двумя несмешивающимися фазами : подвижной и неподвижной.

Основное условие для хроматографического разделения веществ- их разная сорбируемость.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ



Представим себе трубку, заполненную простым адсорбентом (колонку), через которую непрерывно течет растворитель.

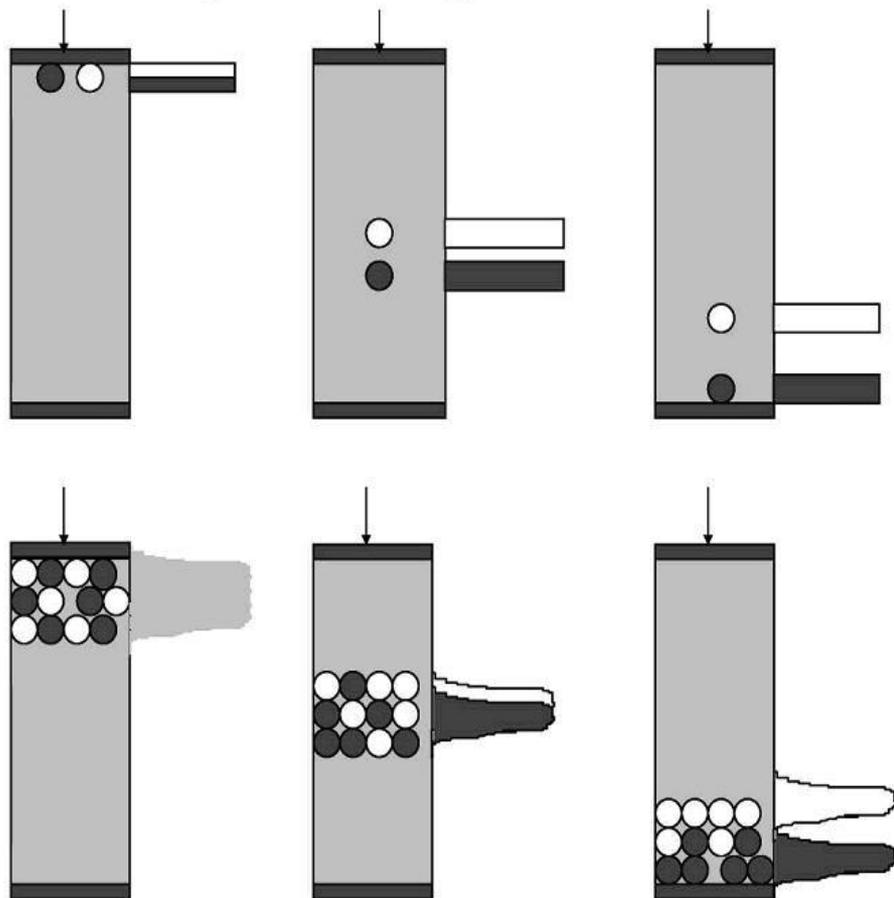
Адсорбент удерживается в колонке фильтрами, он неподвижен и поэтому называется неподвижной фазой.

Растворитель, перемещающийся относительно сорбента- подвижная фаза (элюент).

Рис. 2.

● - X

○ - Y



Введем в верхнюю часть колонки по одной молекуле соединений – сорбатов (X и Y).

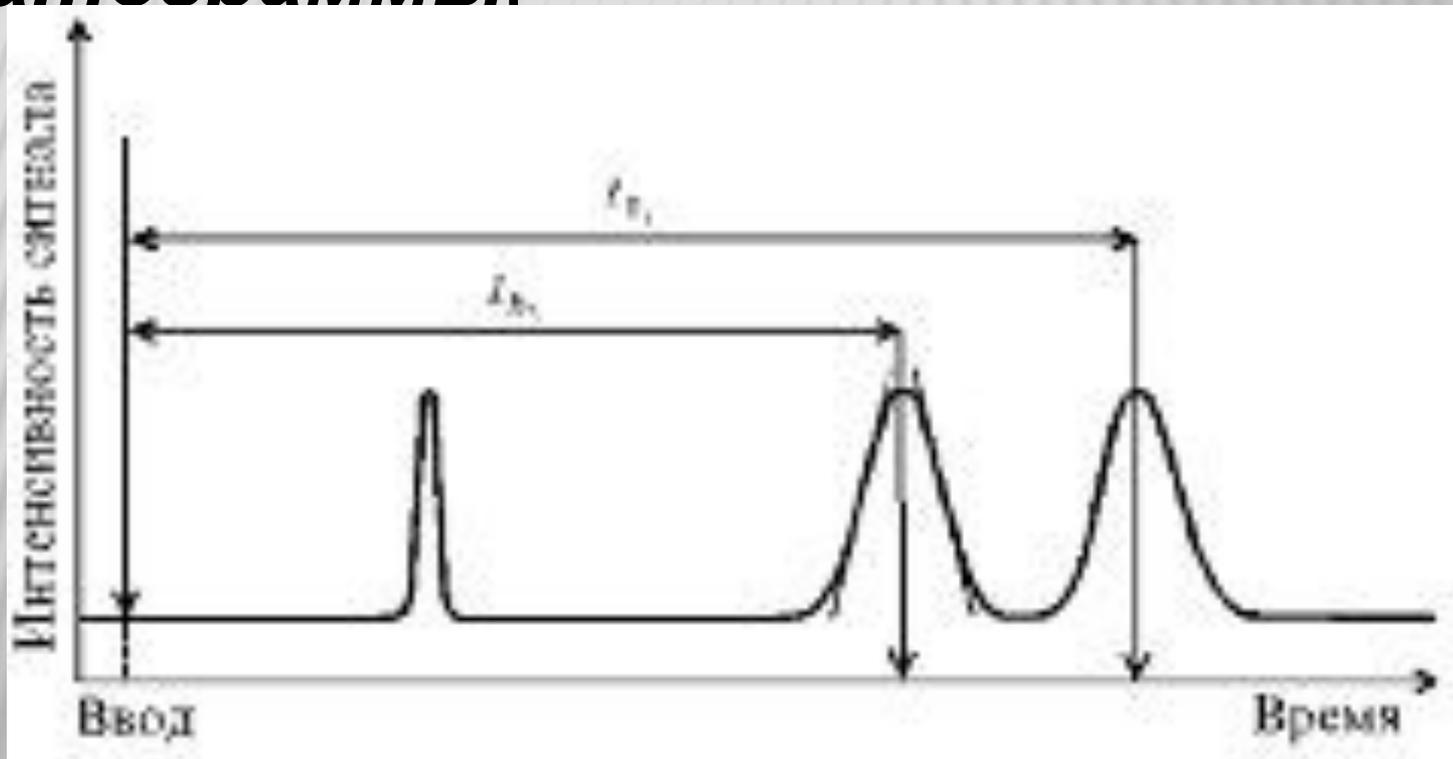
При движении вдоль колонки эти молекулы будут диффундировать внутри пор сорбента и, в результате межмолекулярных взаимодействий, адсорбироваться на поверхности неподвижной фазы.

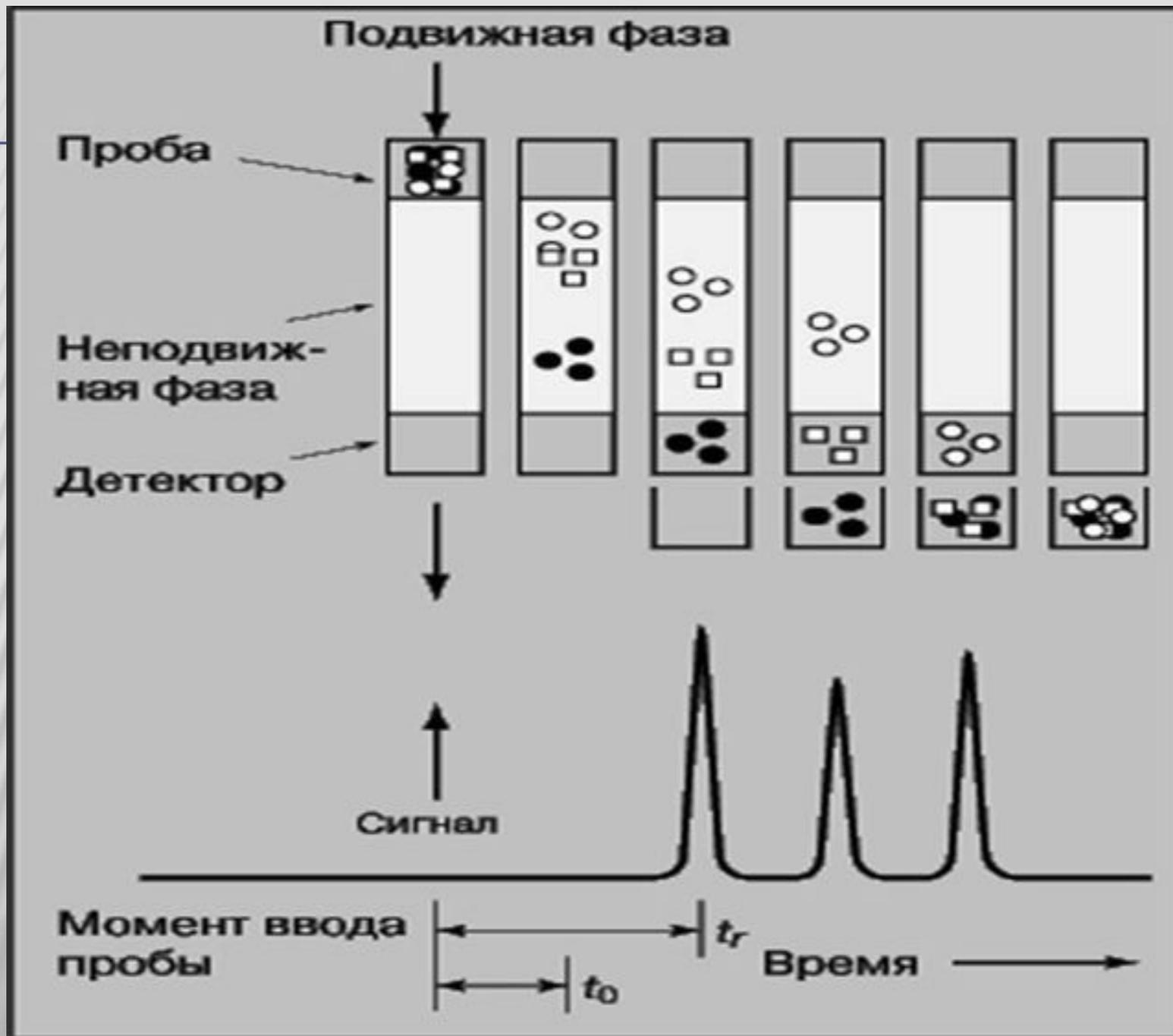
Время, в течение которого молекулы находятся в адсорбированном состоянии, определяется силой межмолекулярного взаимодействия сорбатов X и Y с сорбентом.

При очень слабой сорбции молекулы почти все время проводят в растворе подвижной фазы и поэтому перемещаются вниз по колонке со скоростью, лишь незначительно уступающей скорости движения подвижной фазы.

Наоборот, при очень сильной сорбции молекулы X и Y почти не отрываются от поверхности и скорость их перемещения по колонке незначительна.

Зависимость концентрации соединений,
выходящих из колонки с потоком подвижной
фазы, от времени с момента начала
разделения изображают в виде кривой-
хроматограммы.





Можно сформулировать **принцип метода**.
Подвижная фаза- **элюент** (чаще поток газа или жидкости), содержащая анализируемую пробу, фильтруется через неподвижную фазу- вещество с развитой поверхностью (слой сорбента).

При этом происходит многократное повторение актов сорбции- десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и обуславливает эффективность хроматографического разделения

2.1. КЛАССИФИКАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

1. По агрегатному состоянию применяемых фаз (первое слово в классификации- агрегатное состояние подвижной фазы, второе- неподвижной):

- ▣ **газовая** (газо-жидкостная и газо-адсорбцион-ная)
- ▣ **жидкостная** (жидкостно-жидкостная, жидкостно- адсорбционная, жидкостно-гелевая).

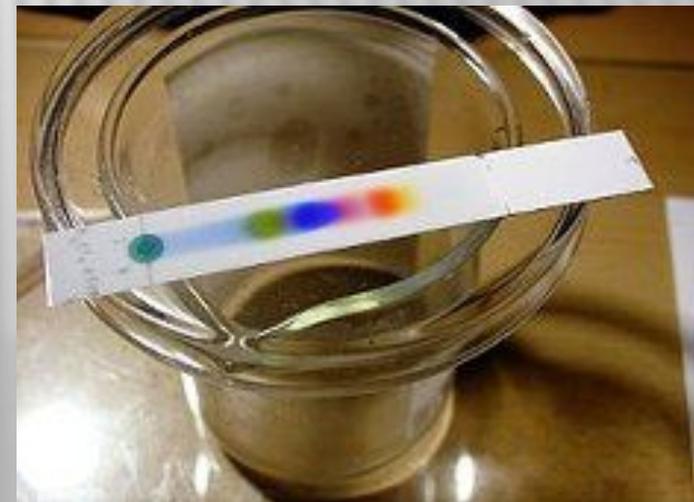
2. По механизмам разделения (по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом):

- ▣ **адсорбционная**- основана на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;
- ▣ **распределительная**- основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- ▣ **ионообменная**- основана на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

-
- ▣ **проникающая**- основана на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);
 - ▣ **осадочная**- основана на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
 - ▣ **адсорбционно-комплексообразовательная**- основана на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

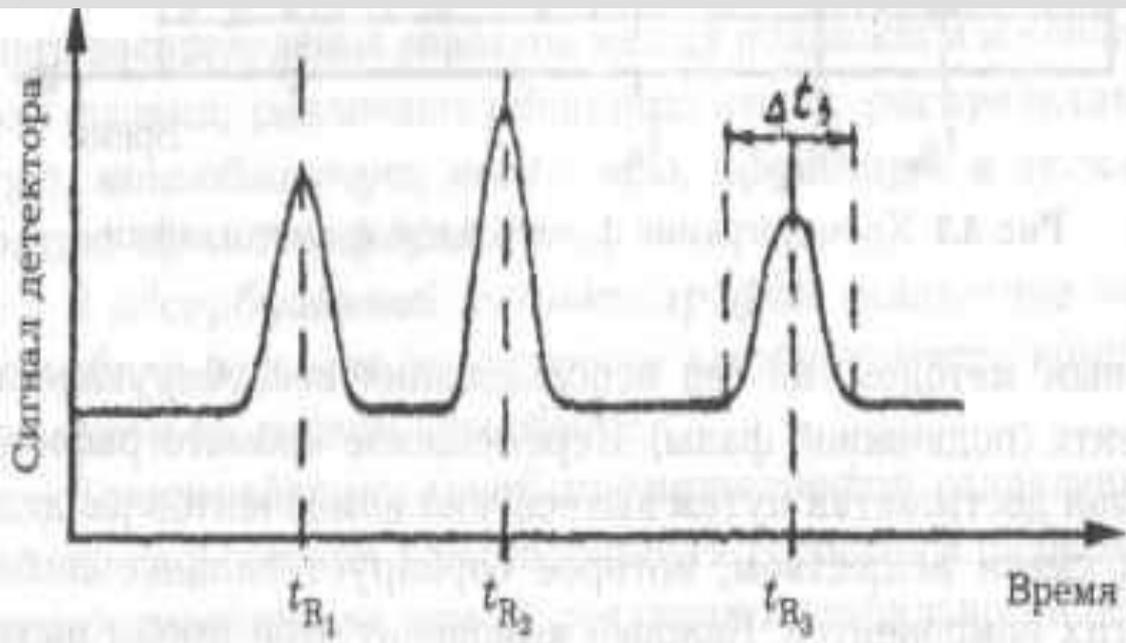
3. По применяемой технике:

- ▣ **колоночная хроматография**- заполняют специальные трубки - колонки;
- ▣ **плоскостная:** бумажная- на специальной бумаге; в тонком слое сорбента.



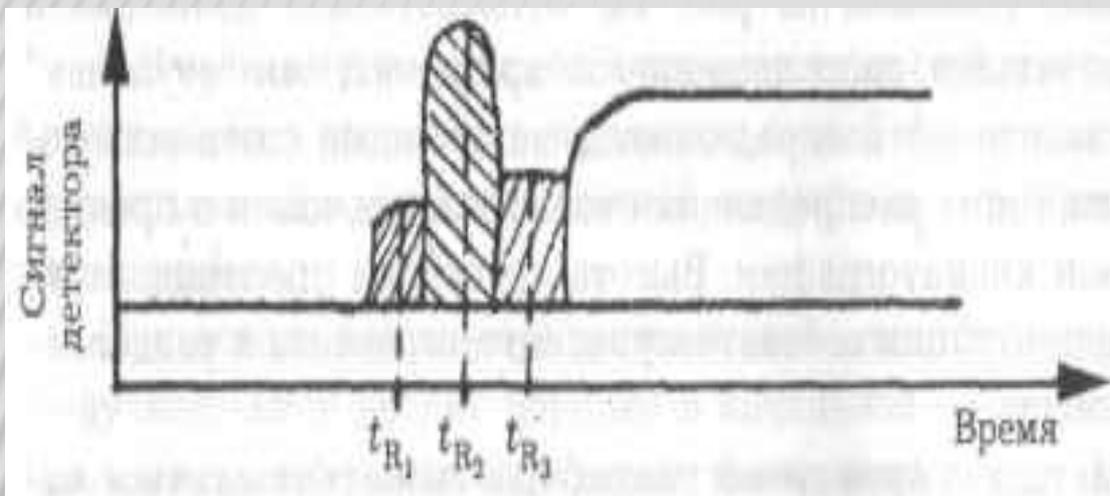
4. По способу относительного перемещения фаз:

- ▣ **проявительная (элюэнтная)**- применяется часто- порцию исследуемой смеси вводят в начальной точке (вход в колонку) на слой хроматографической насадки (сорбента).



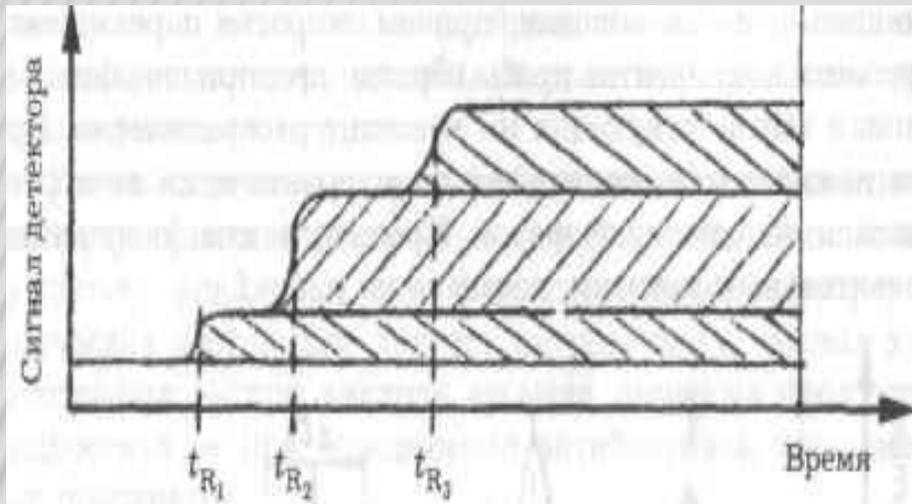
Под действием потока подвижной фазы зона пробы начинает перемещаться вдоль колонки, причем скорости перемещения отдельных компонентов пробы обратно пропорциональны

величинам соответствующих им констант распределения. При этом важно, чтобы подвижная фаза практически не сорбировалась неподвижной фазой. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик хроматограммы и больше его площадь.



- **вытеснительная**-анализируемую смесь в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества (вытеснителя), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Аналитический смысл площади хроматографического пика здесь тот же, что и в проявительной хроматографии.



- фронтальная- самый простой метод- разделяемая смесь непрерывно поступает на слой сорбента в начальной точке и, таким образом, играет роль подвижной фазы.

Высота ступеньки хроматограммы пропорциональна концентрации соответствующего компонента в разделяемой смеси.

2.2. Газовая хроматография

Газово- жидкостная и газово- адсорбционная хроматография- самые распространённые хроматографические методы.

Достоинства:

- быстрота проведения анализа сложных смесей;
- малое количество пробы, требуемой для анализа;
- гибкость и надежность используемого оборудования.

Фазовые системы:

▣ **Неподвижная фаза**- твердые частицы (диаметром 0,1-0,3 мм) трёх групп:

1) адсорбенты, с большой удельной поверхностью: силикагель, активный уголь и др.

-
- 2) нейтральные (инертные носители), на которые наносится жидкость с низким давлением пара и высокой термической стабильностью в условиях использования колонки- самые распространённые для газовой хроматографии. Это молекулярные сита, графитированная сажа, цеолиты и др.
- 3) адсорбенты с нанесённым на них малым количеством жидкости с низким давлением пара- для проведения очень трудных разделений (газовая хроматография на адсорбционных слоях)

-
- ▣ **Подвижная фаза-** инертный газ (гелий, азот, аргон, водород, иногда водяной пар или безводный аммиак).

ОСНОВНЫЕ БЛОКИ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА:

- 1. Блок подготовки газа-носителя-** подает постоянный поток выбранного газа-носителя. Имеет регулятор скорости потока, которая поддерживается постоянной.
- 2. Система ввода проб-** обеспечивает ввод точного количества пробы в этот поток газа точно в начало колонки.
- 3. Термостат воздушный** с принудительной циркуляцией воздуха (точность до $0,05-0,5^{\circ}\text{C}$).

4. Колонка (установлена в термостате).

Основной элемент, где происходит разделение компонентов исследуемой смеси - трубка, заполненная неподвижной фазой, по которой во время выполнения анализа движется исследуемый образец. Используют U-, W-образные колонки, спиральные трубки из стекла, нержавеющей стали и меди.

Эффективны капилляры из кварцевого стекла.

ФОТО. Поликапиллярные колонки для газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии



Виды колонок:

- ▣ **Набивные**- большого диаметра, которые можно изготовить самостоятельно, заполняя их заранее приготовленным адсорбентом.
- ▣ **Капиллярные**- полые или открытые колонки очень малого диаметра (распространены размеры 0,53 мм, 0,32 мм, 0,25 мм и 0,1 мм). Чем меньше диаметр колонки, тем меньше размытие пиков в результате диффузии и, соответственно, тем выше эффективность.

Колонки для хроматографии



Фото. Набивная колонка

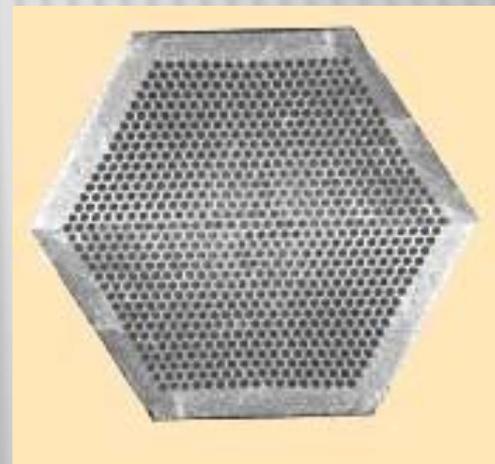


Фото. Поперечное сечение
поликапиллярной
колонки



РИС 5. Поперечные сечения колонок различных типов, используемых в газовой хроматографии:

а- обычная насадочная

б- насадочная колонка малого диаметра

в- капиллярная колонка со стенками, покрытыми пористым адсорбентом

г- полая капиллярная колонка

Детектор- устройство, определяющее на изменение концентрации определяемого вещества.

Виды детекторов:

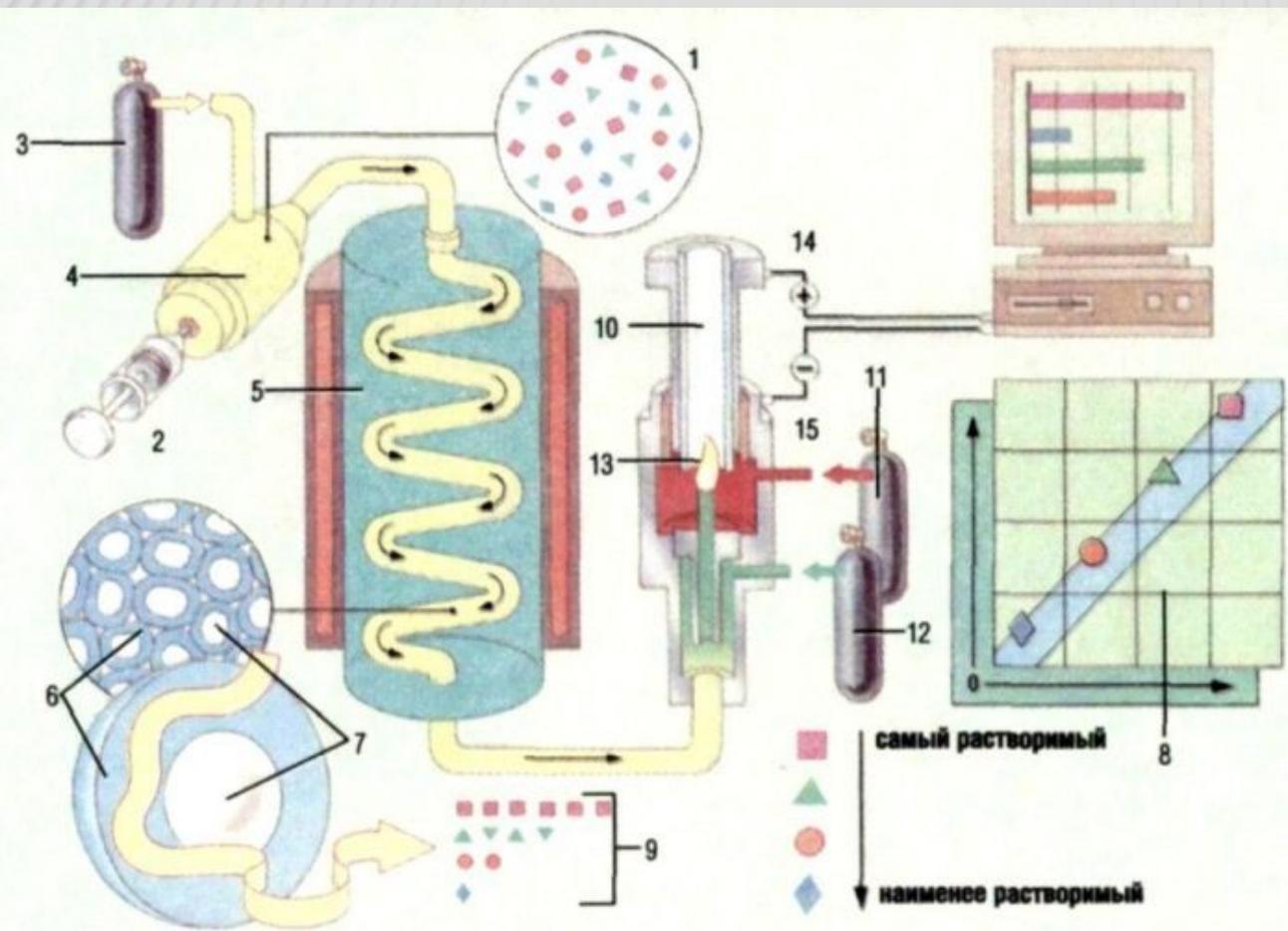
- Универсальные- **детектор по теплопроводности**.

Принцип действия- изменение температуры нагретой нити при обдувании её газом (пробой) с разной теплопроводностью.

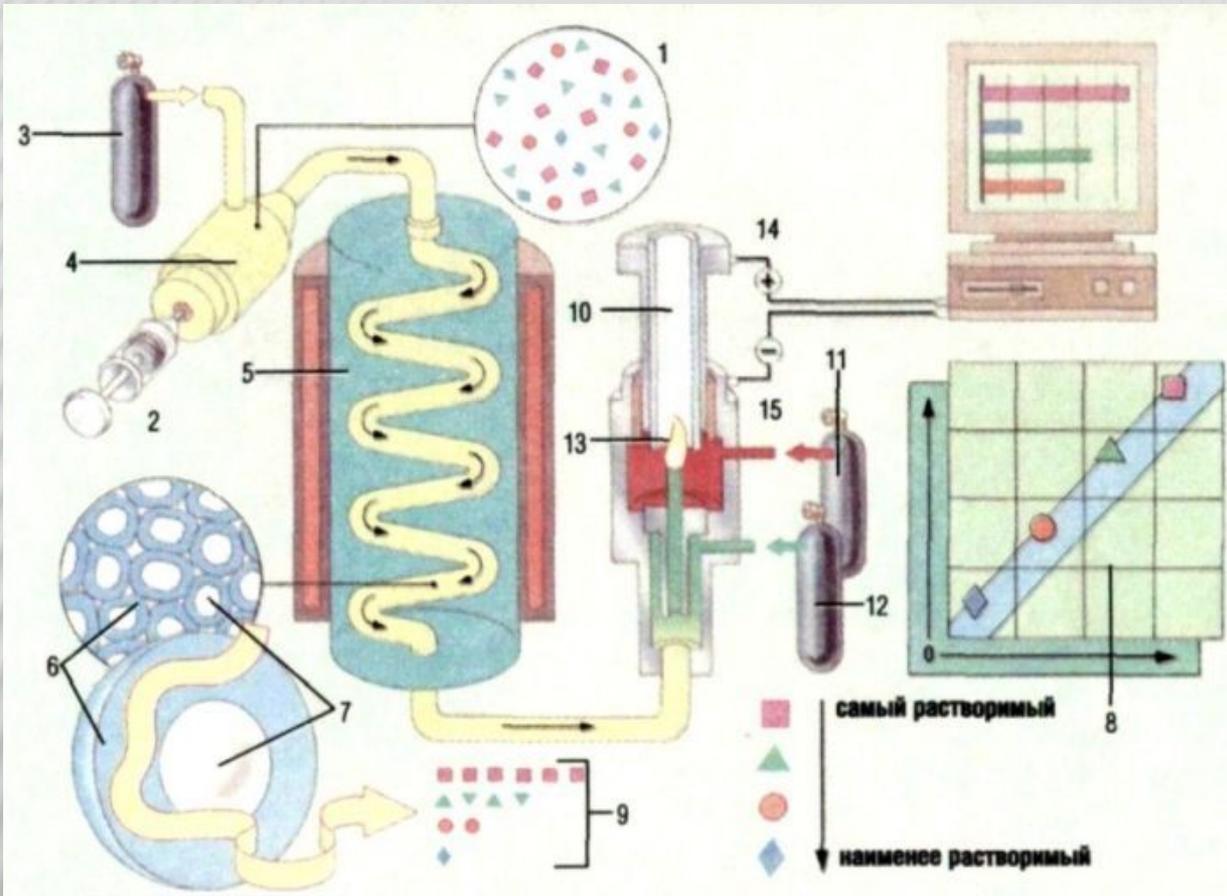
-
- ▣ **Пламенно-ионизационный** (применяется часто)- принцип действия заключается в изменении силы тока в плазме водородно-кислородного пламени при попадании в неё горючих соединений углерода.

-
- ▣ **Пламенно-фотометрический** детектор определяет излучение молекул или атомов вещества при их попадании в плазму водородно-кислородного пламени.
 - ▣ **В термоионном детекторе** используется небольшой керамический шарик с таблеткой из соли щелочного металла (сульфат рубидия или бромид цезия), нагреваемый до высокой температуры и др.

2.3. Последовательность исследования смесей в газовом хроматографе.

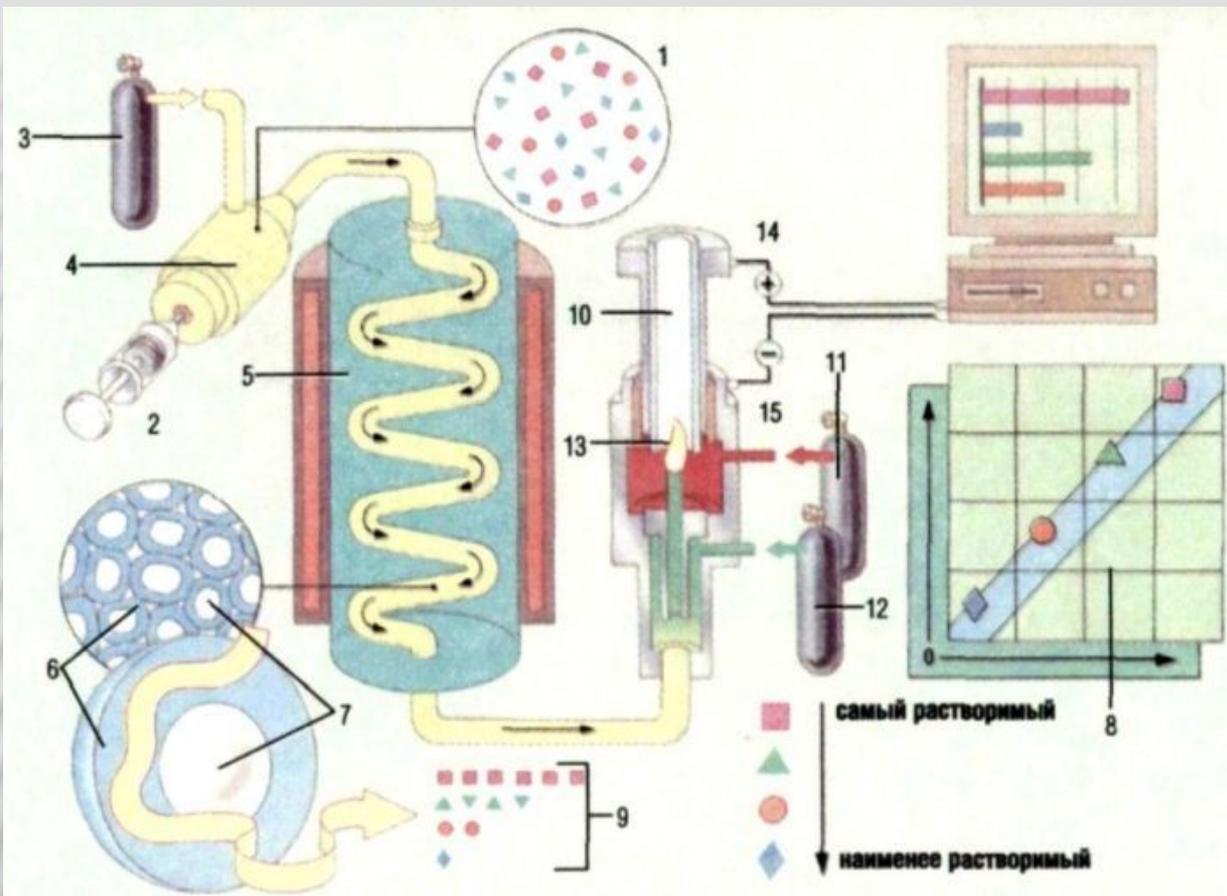


Итак, например, при проведении газово-жидкостной хроматографии смесь (1) вводится (2) в поток гелия (3) или иного инертного газа.



Нагрев в
 обеспечивает
 полное
 смешение
 испаряющегося
 газа с гелием.
 После удаления
 примесей (4)
 газовая смесь
 проходит в

колонку (5), набитую зернами силикагеля (6),
 которые покрывает жидкость с очень высокой
 температурой кипения (7).



Когда

разделившиеся компоненты смеси выходят из трубки (9), они поступают на детектор (10). К ним добавляют водород (11) и кислород (12), а затем поток газа поджигают (13).

При горении каждый компонент выделяет ионы, которые приобретают заряд, проходя между анодом (14) и катодом (15). Этот заряд измеряют, после чего его можно сопоставить с уже известными данными и так определить состав неизвестной смеси.

ГЛОССАРИЙ:

- ▣ **Абсорбция** - процесс поглощения одного вещества другим во всем объеме сорбента.
- ▣ **Адсорбция**- процесс избирательного выделения компонентов из смеси и концентрирования их на поверхности твердого пористого тела.
- ▣ **Десорбция**- процесс обратный абсорбции- выделение сорбента из всего объёма вещества.
- ▣ **Сорбент**- неподвижная фаза (твердая вещество или жидкость), связанная на инертном носителе в адсорбционной хроматографии
- ▣ **Сорбтив (сорбат)**- поглощаемое вещество, находящееся в среде
- ▣ **Сорбция**- процесс поглощения одного вещества другим.
- ▣ **Хемосорбция**- процесс химического взаимодействия между веществами
- ▣ **Хроматограмма**- результат графического регистрирования на выходе из колонки зависимости концентрации компонентов от времени.
- ▣ **Хроматограф**- прибор для проведения хроматографии.
- ▣ **Элюент** - подвижная фаза, при проведении хроматографии: газ, жидкость (*син. сорбтив*)

БЛАГОДАРИМ ЗА ВНИМАНИЕ!

