

**Инструментальные методы качественного  
анализа органических веществ**


# *Хроматографический метод анализа*

---

Хроматография – физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Хроматография – гибридный метод, в котором хроматографическая колонка является частью аналитической системы, сочетающей разделение и определение.

---



# *Хроматографический метод анализа*

---

## *Классификация хроматографических методов*

Многообразие видоизменений и вариантов хроматографического метода требует их систематизации или классификации. В основу классификации можно положить различные признаки:

- а) агрегатное состояние фаз;
  - б) механизм взаимодействия;
  - в) техника выполнения;
  - г) цель процесса;
  - д) способ получения хроматограммы.
- 



# *Хроматографический метод анализа*

---

*По агрегатному состоянию фаз* хроматографию разделяют на газовую и жидкостную.

*По механизму взаимодействия сорбента и сорбата* можно выделить несколько видов хроматографии:

- распределительная хроматография,
- ионообменная хроматография,
- эксклюзионная хроматография,
- аффинная хроматография,
- осадочная хроматография,
- адсорбционно-комплексобразовательная хроматография .

*По технике выполнения* выделяют колоночную и плоскостную хроматографию.

*По цели процесса* выделяют аналитическую и препаративную хроматографию.

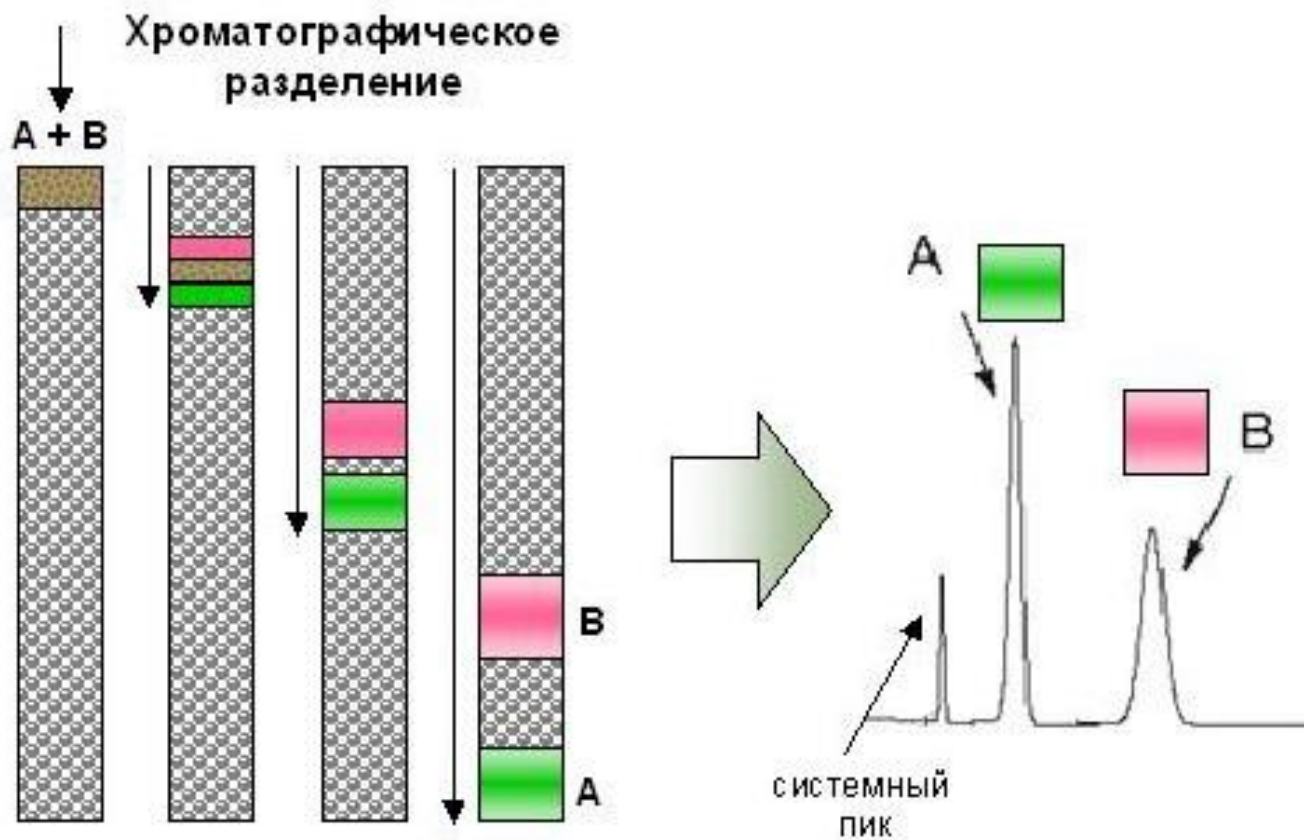
*По способу получения хроматограмм* различают элюентную, вытеснительную и фронтальную хроматографии.

---



# Хроматографический метод анализа

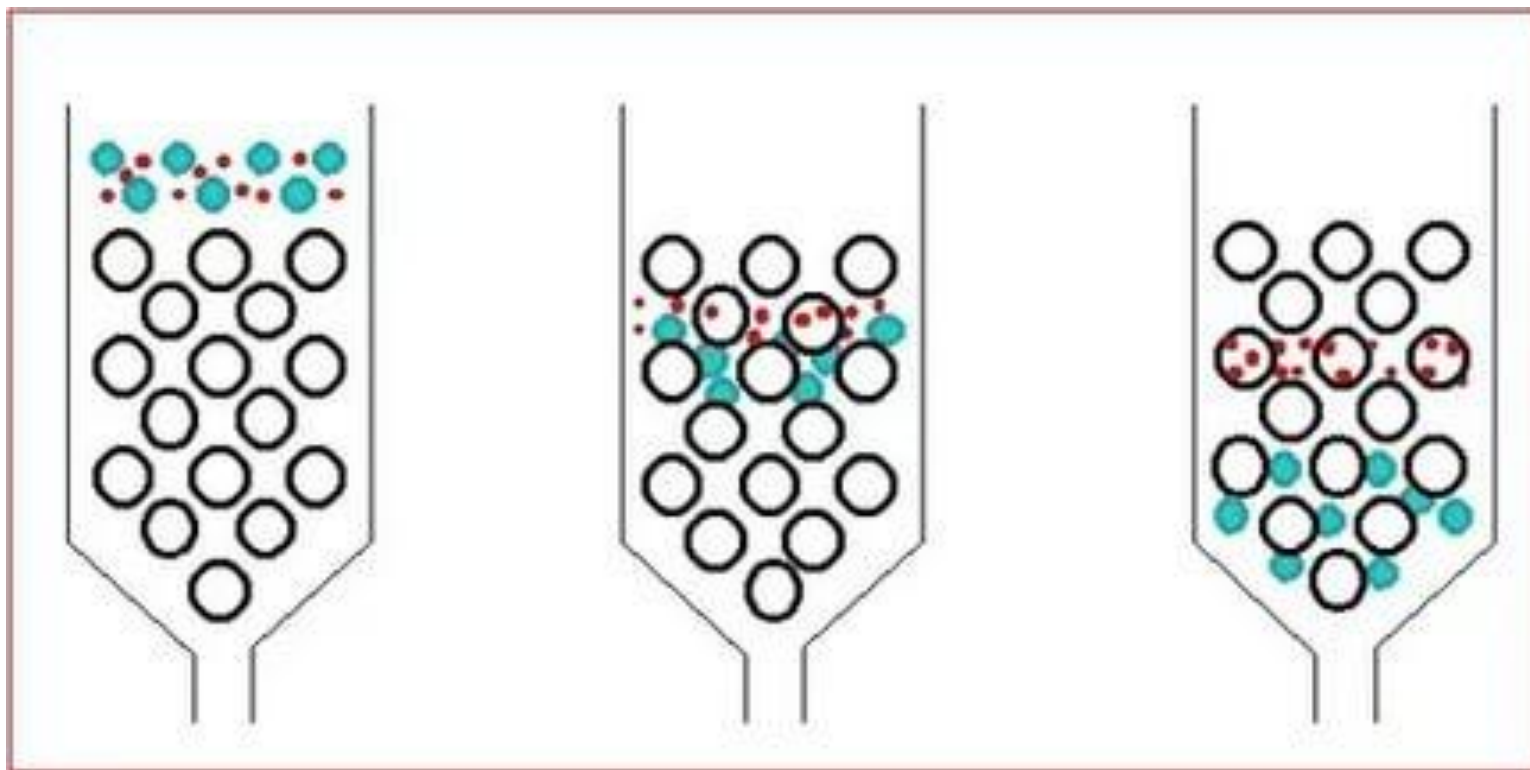
## Распределительная хроматография



# *Хроматографический метод анализа*

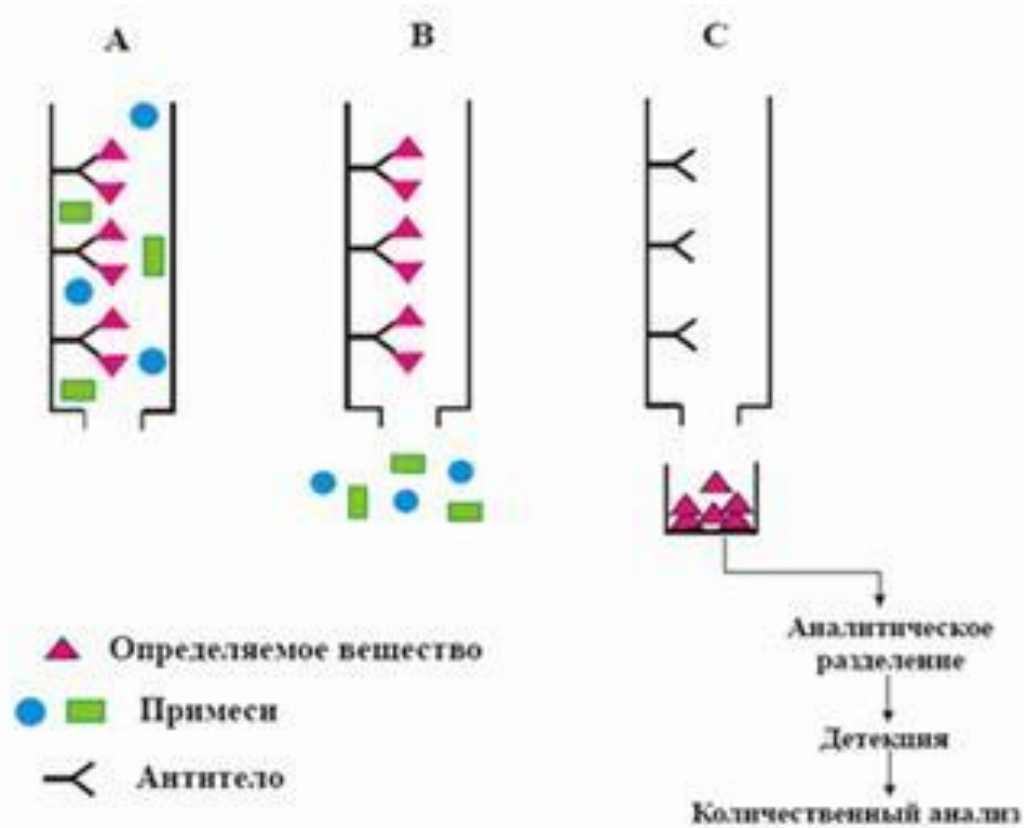
---

## Эксклюзионная хроматография



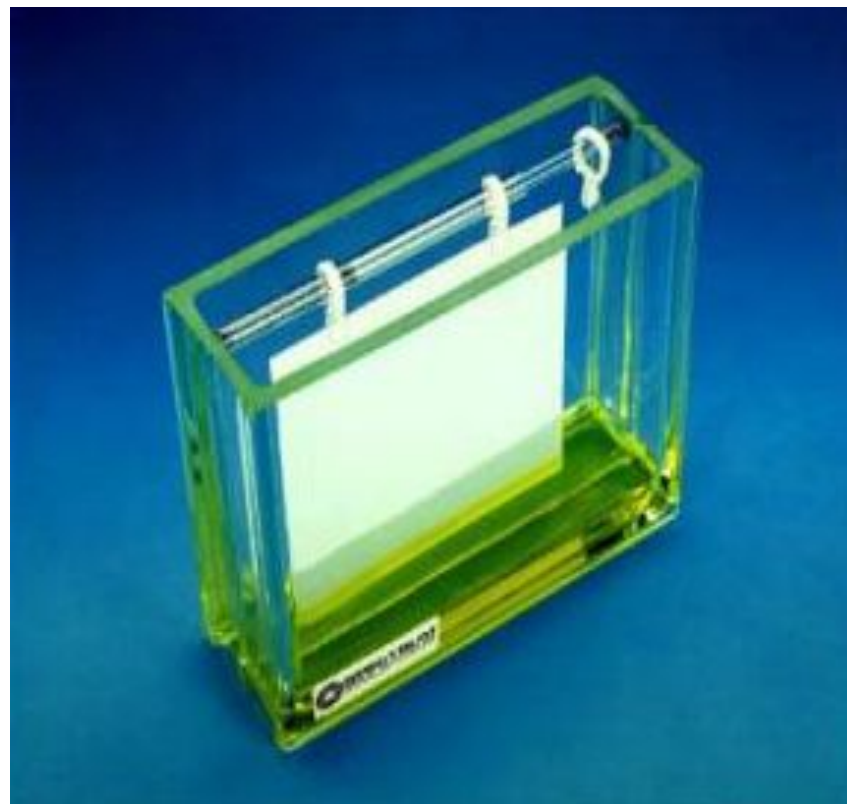
# Хроматографический метод анализа

## Аффинная хроматография



# *Хроматографический метод анализа*

---



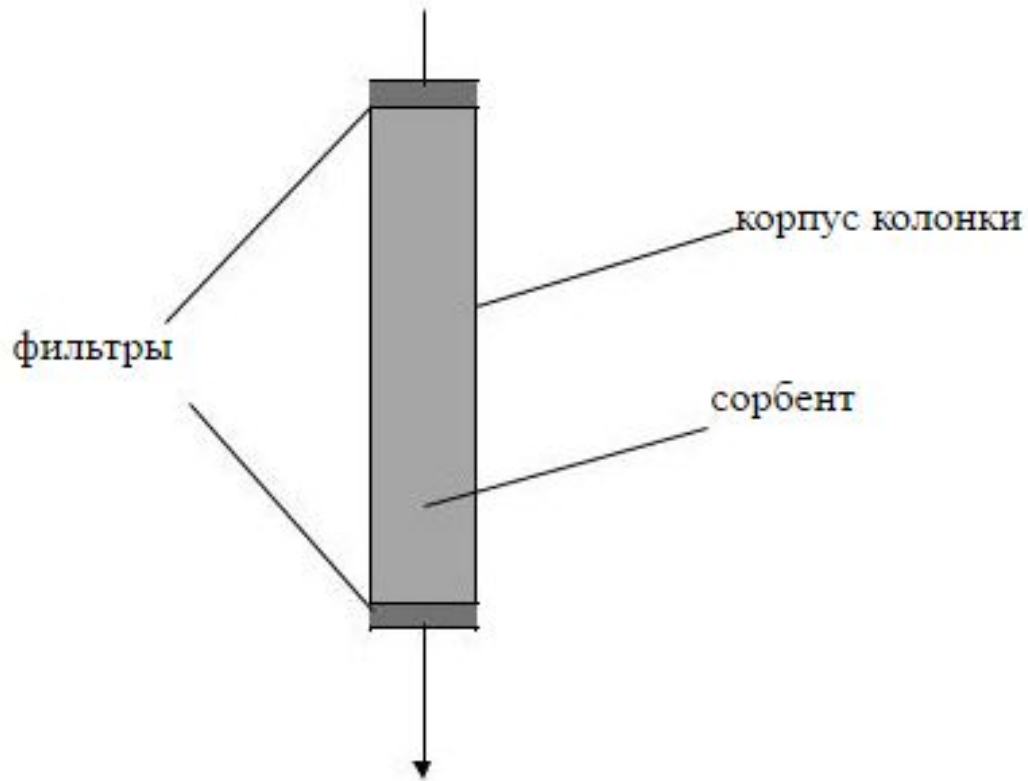


# *Хроматографический метод анализа*

---

## Принцип хроматографии

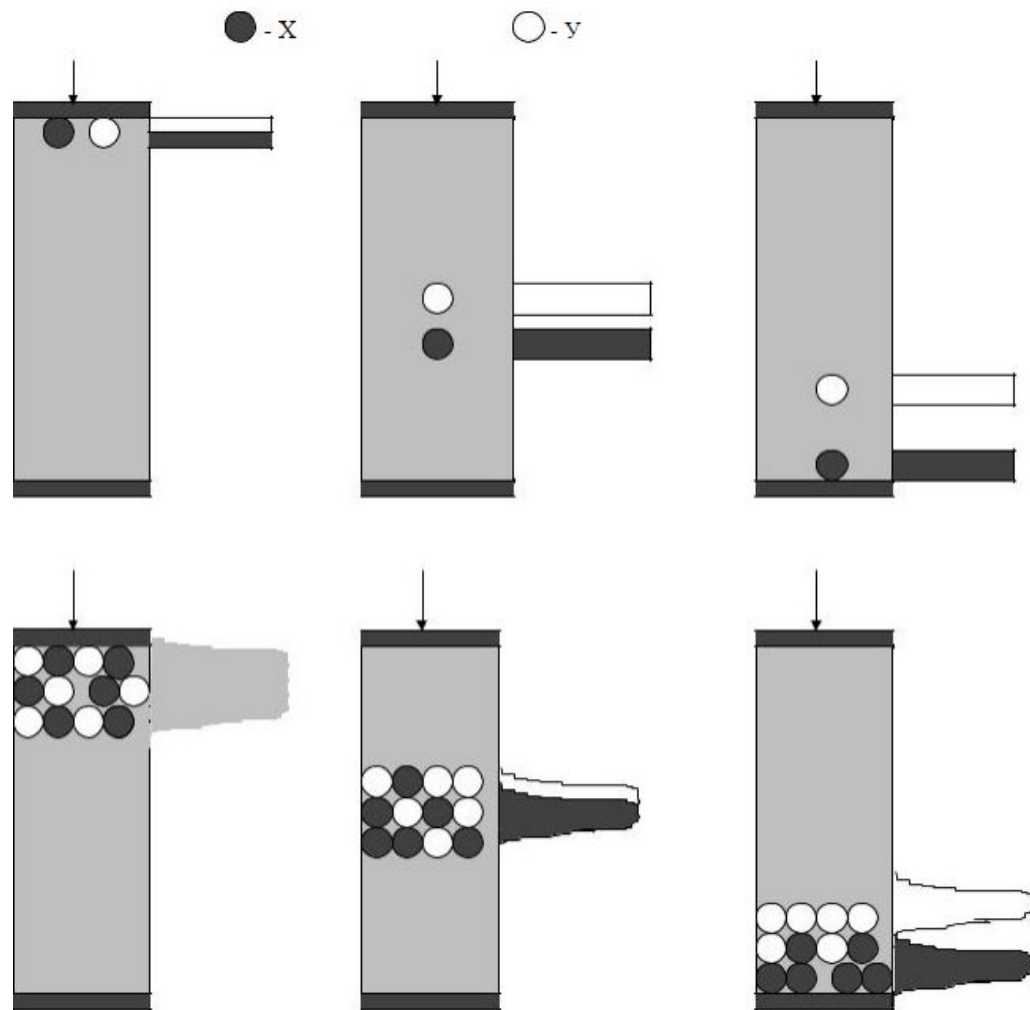
### Хроматографическая колонка



# *Хроматографический метод анализа*

## Принцип хроматографии

Разделение веществ на  
хроматографической  
колонке



# *Хроматографический метод анализа*

---

## Теории хроматографического разделения

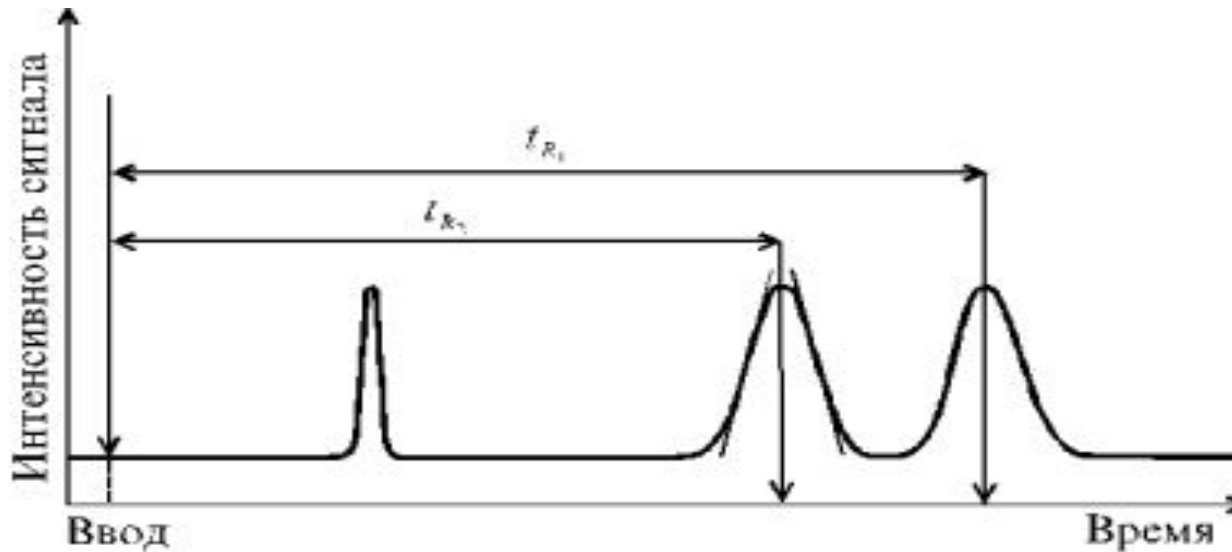
1. Теория теоретических тарелок, А. Мартин и Р. Синдж (1941 год),  $N = l \cdot H$ .
2. Кинетическая теория, Ван-Деемтер и Клинкенберг.



# Хроматографический метод анализа

## Хроматографические параметры

Хроматограмма двух веществ

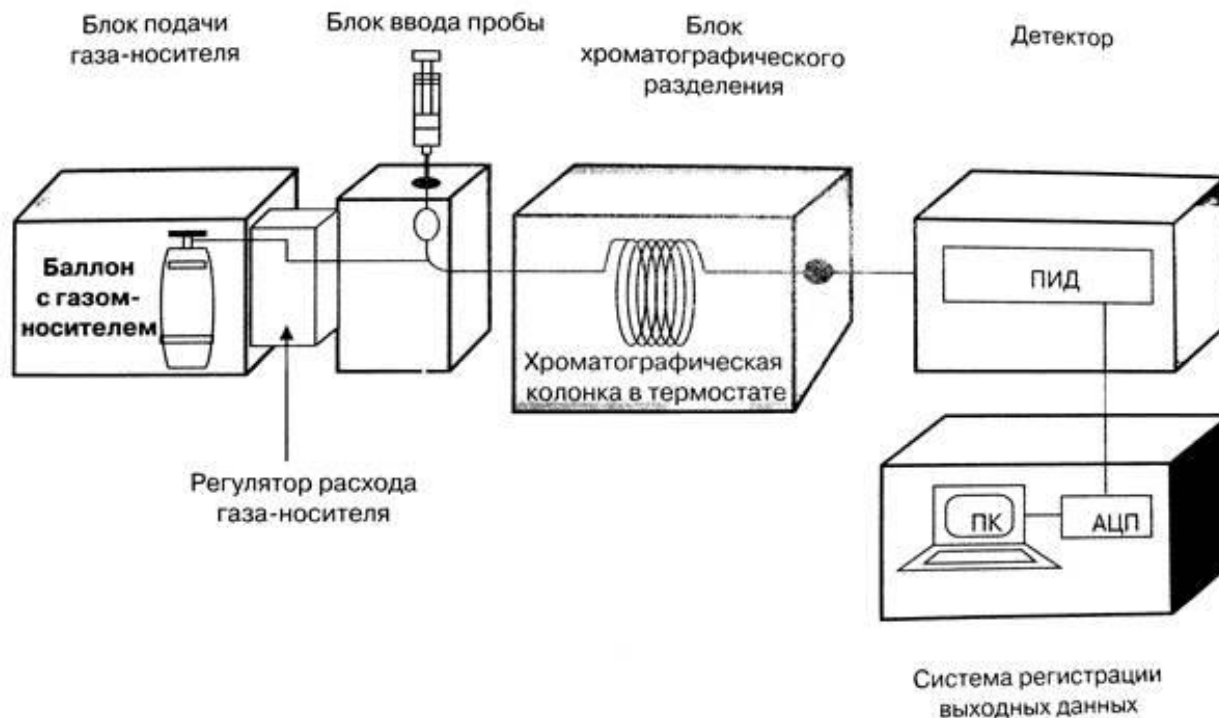


$$t_R = t_m + t_s, \quad t'_R = t_R - t_m, \quad V_R = t_R F,$$

$$R = \frac{t_m}{t_R} = \frac{V_m}{V_R}, \quad D = C_s / C_m.$$

# Хроматографический метод анализа

## Схема хроматографа



# *Хроматографический метод анализа*

---

Основные характеристики детектора:

- 1. чувствительность, характеризующаяся отношением сигнала детектора к количеству вещества;
  - 2. предел детектирования, за минимально определяемое количество вещества принимают такое количество, которому соответствует утроенный сигнал шумов детектора;
  - 3. линейность, любой детектор имеет линейный диапазон в определенных границах количеств веществ;
  - 4. воспроизводимость, количественной мерой которой служит стандартное отклонение серии сигналов детектора при вводе в хроматограф одних и тех же проб;
  - 5. стабильность работы.
- 



# *Хроматографический метод анализа*

---

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений.

Адсорбенты: активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия.

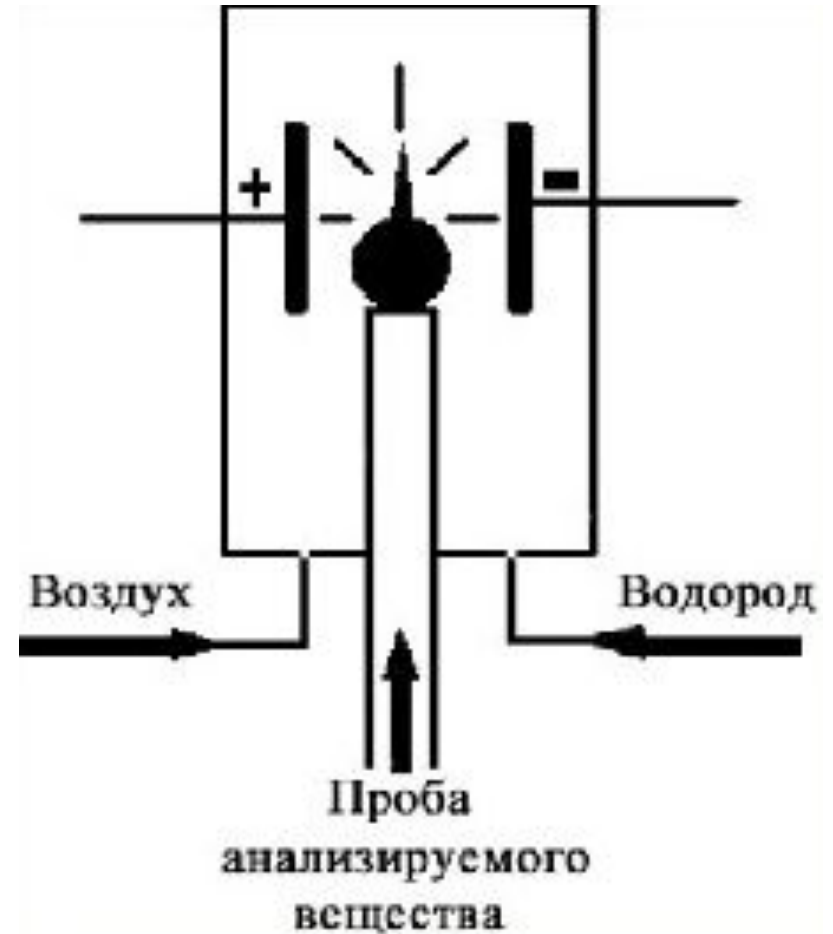
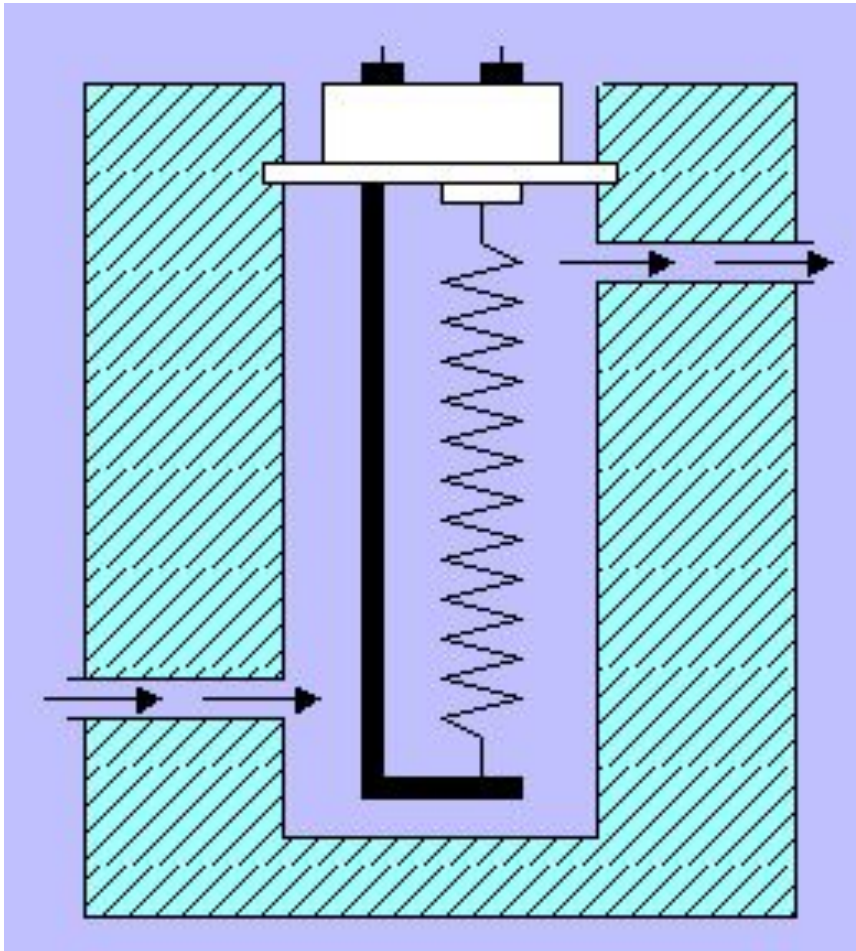
Неподвижные жидкие фазы: неполярные (насыщенные углеводороды), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы) и полярные (полигликоли, гидроксилламин). Носители НФ: силанизированный хромосорб, стеклянные гранулы, флуоропак, диатомитовый кремнезем, тефлон.

---

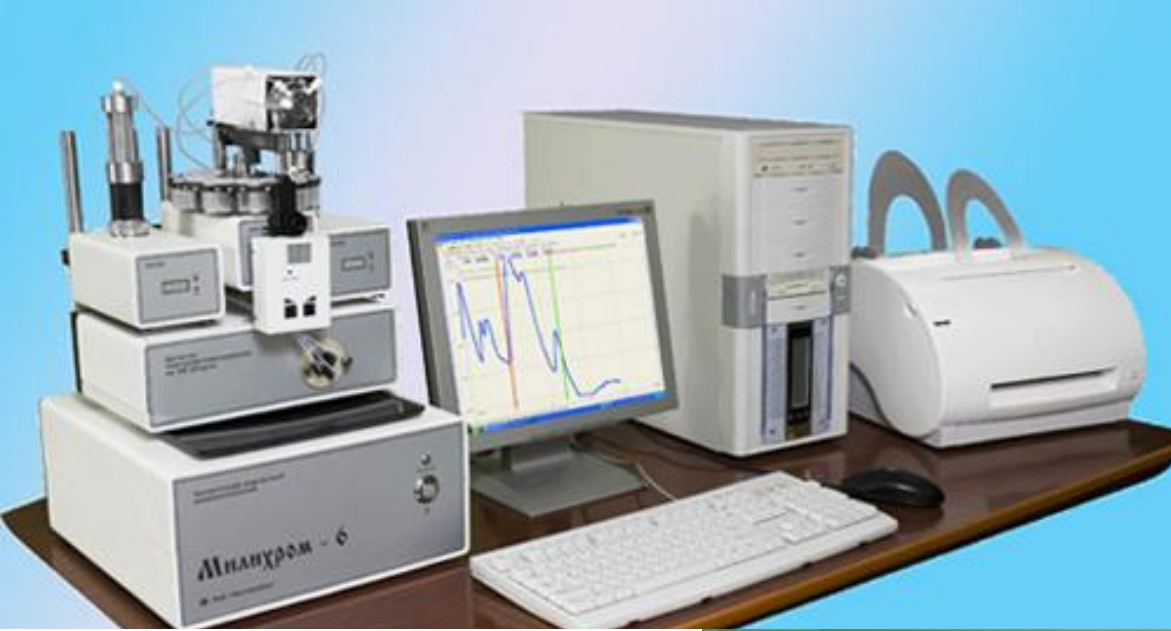


# Хроматографический метод анализа

## Детекторы для газовой хроматографии







# *Хроматографический метод анализа*


---

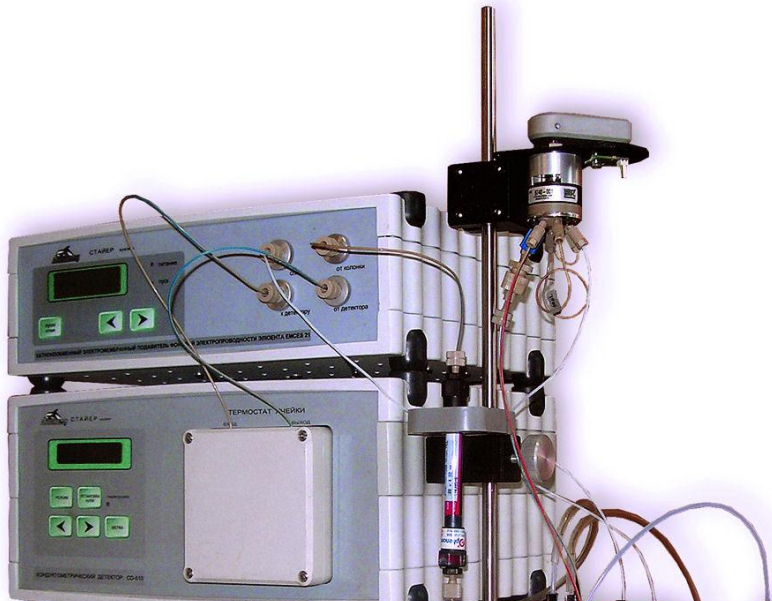
Жидкостная хроматография – метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором ПФ служит жидкостью.

НФ – адсорбенты различных типов (полярные и неполярные): оксиды кремния и алюминия, оксиды другим металлов, флорисил, графитированная сажа, кизельгур, диатомит.

ПФ – часто углеводороды, тетрахлорметан, бензол, метиленхлорид, хлороформ, метилэтилкетон, ацетон, диоксан, нитрометан, ацетонитрил, спирты, формамид и другие.

---





# *Масс-спектрометрический метод анализа*

---

Масс-спектрометрический анализ основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени.

Аналитическую масс-спектрометрию отличают: 1) высокая чувствительность; 2) универсальность – возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул; 3) высокая специфичность и селективность.

---



# *Масс-спектрометрический метод анализа*

---

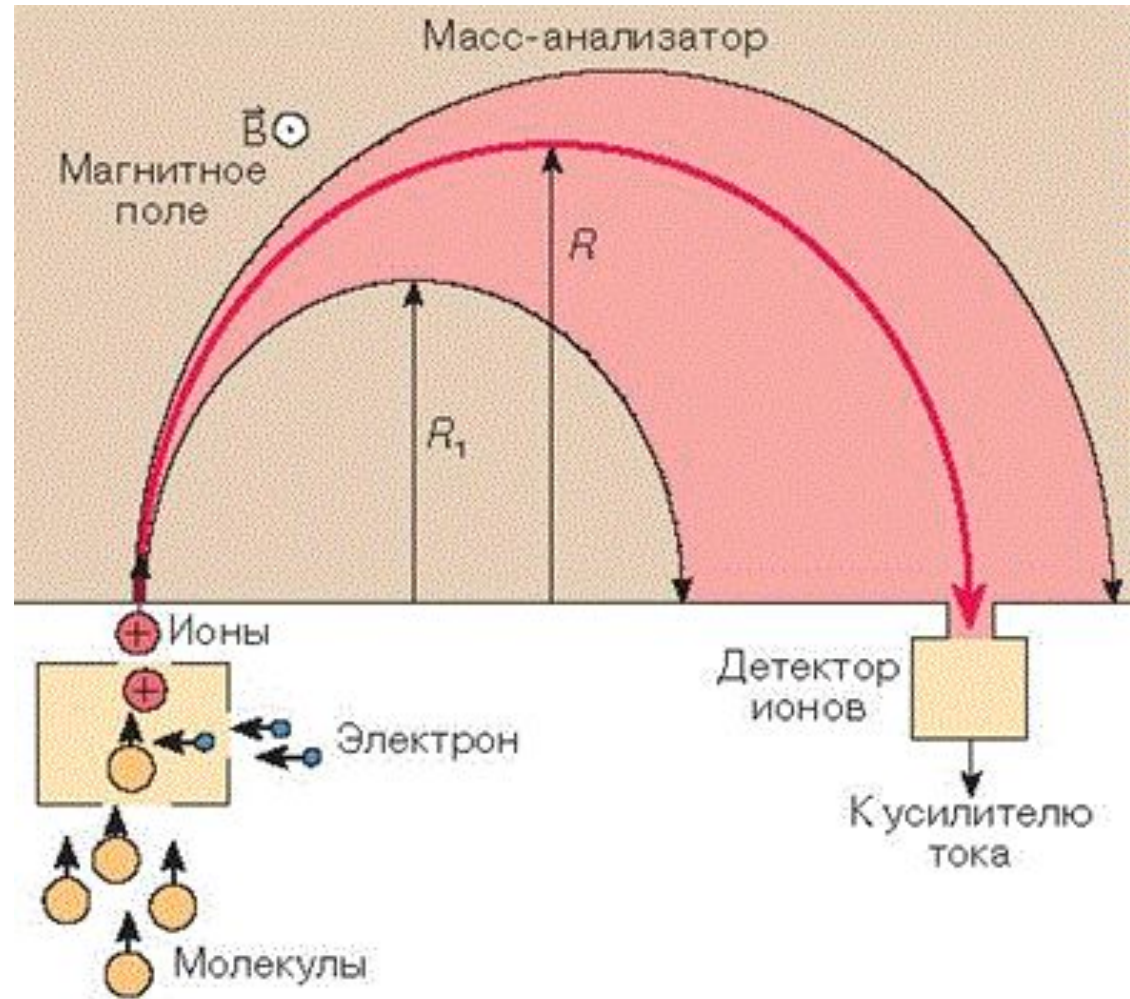
В любом масс-спектрометре можно выделить следующие узлы: устройство для ввода пробы, ионный источник, узел ускорителя и фокусировки ионов, вакуумная система, масс-анализатор, детектор, устройство для обработки сигналов.





# Масс-спектрометрический метод анализа

Источники  
ввода пробы



# Способы ионизации в масс-спектрометре

Название	Сокращение	Источник ионизации	Процесс
Электронный удар	EI	электроны	$M + e^- \rightarrow M^{\cdot+} + 2e^-$
Химическая ионизация	CI	газ-реагент	$M + CH_5^+ \rightarrow MH^+ + CH_4$
Полевая ионизация/десорбция	FI/FD	электрическое поле	$M \rightarrow M^{\cdot+} + e^-$
Бомбардировка быстрыми атомами	FAB	ускоренные атомы	$M + X \rightarrow (M + H)^+$
Фотоионизация	PI	УФ излучение	$M + h\nu \rightarrow M^{\cdot+} + e^-$
Искровая ионизация	SSMS	высоковольтная искра	$M \rightarrow M^{\cdot+} + e^-$
Ионизация в ИСП	ICP/MS	тепловая энергия	$M \rightarrow M^{\cdot+} + e^-$
Ионизация вторичными ионами	SIMS	ионы	$M + Ar^+ \rightarrow M^{\cdot+} + Ar$

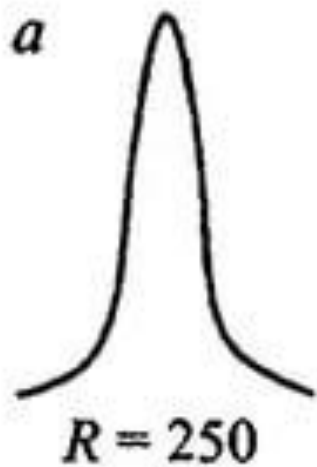


# Масс-спектрометрический метод анализа

---

## Разрешающая способность

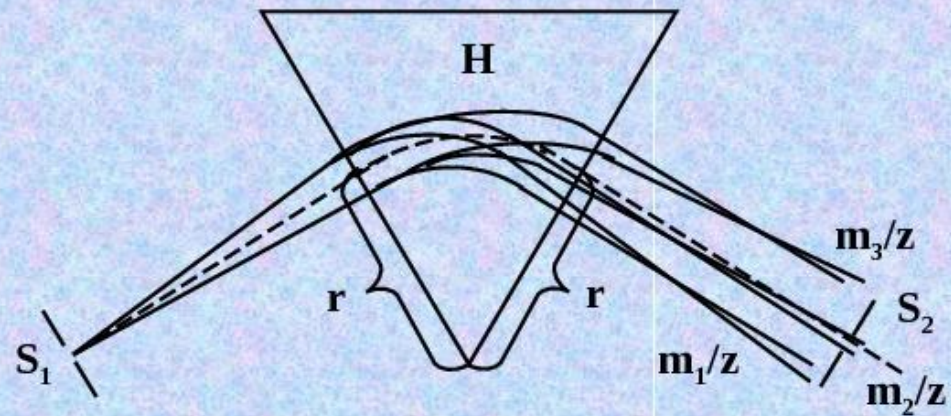
$$R = \frac{z}{\Delta z} = \frac{m}{\Delta m}$$





# Масс-спектрометрический метод анализа

## Магнитные масс-анализаторы



$S_1$  и  $S_2$  – щели источника и детектора ионов

$H$  – магнитное поле

$r$  – радиус центральной траектории ионов



## Масс-спектрометрический метод анализа

---

$$E = z \cdot U_0 = \frac{1}{2} m v^2 \qquad v = \sqrt{2U_0 \frac{z}{m}}$$

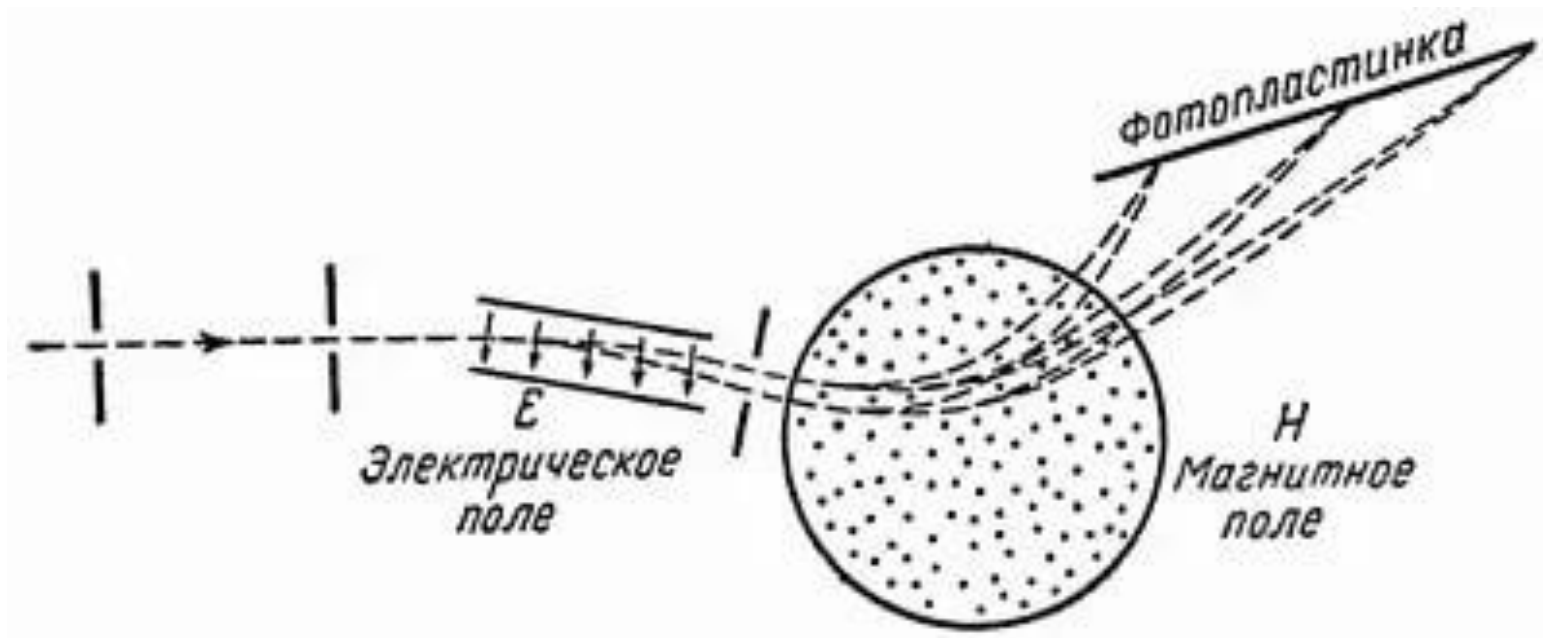
$$F_{\text{цс}} = H \cdot z \cdot v \qquad F_{\text{цб}} = \frac{m v^2}{r}$$

$$H \cdot z \cdot v = \frac{m v^2}{r} \qquad r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 \frac{m}{z}}$$



# Масс-спектрометрический метод анализа

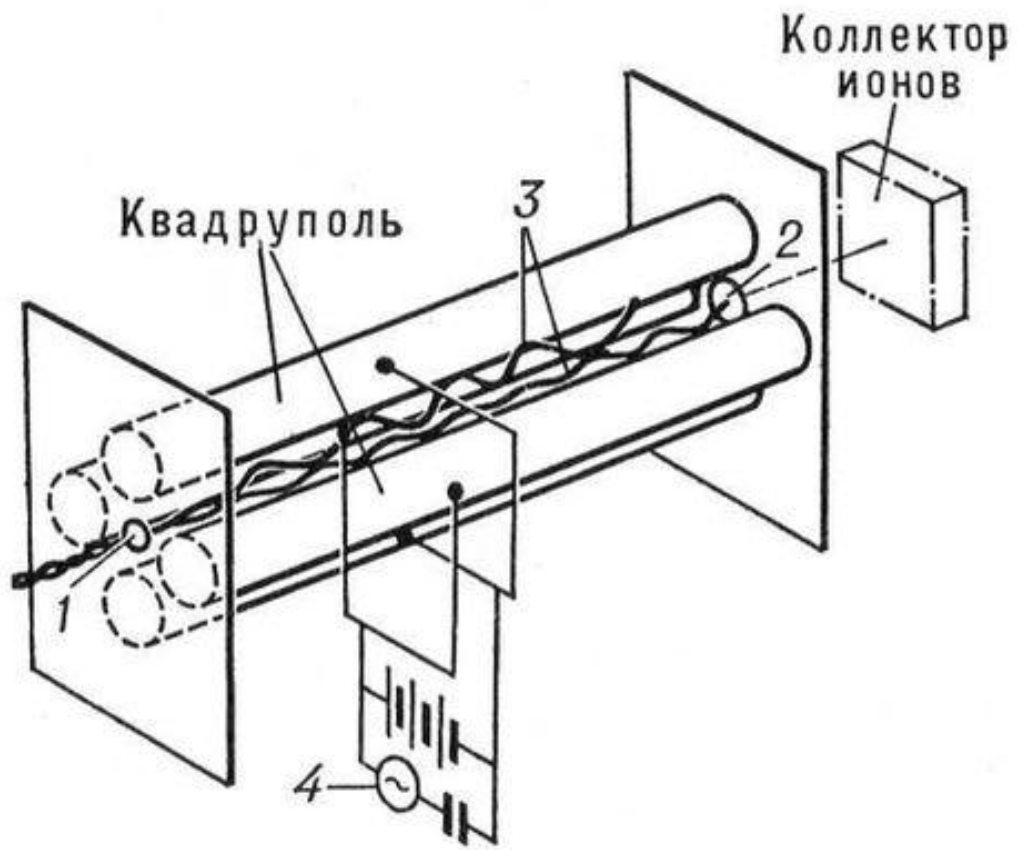
## Двойная фокусировка



# Масс-спектрометрический метод анализа

## Квадрупольный масс-анализатор

$$m = \frac{kU}{\omega^2}$$

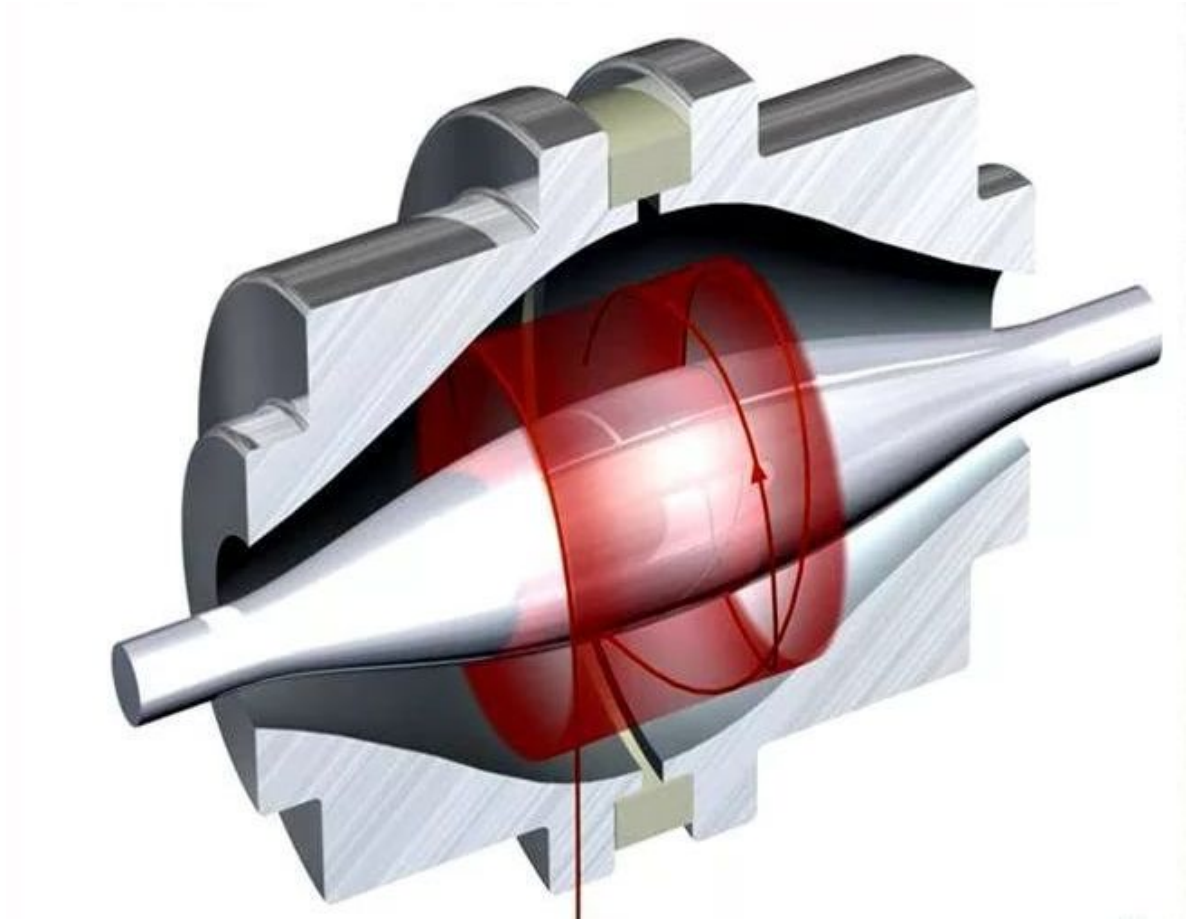


# *Масс-спектрометрический метод анализа*

---

Ионная  
ловушка

$$U \cos \omega t$$



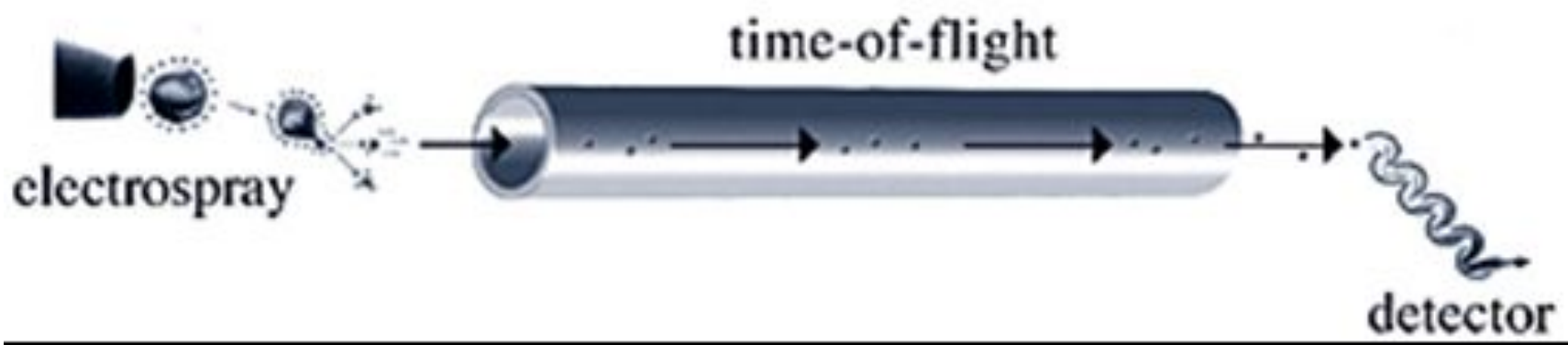
# Масс-спектрометрический метод анализа

---

## Времяпролетный анализатор

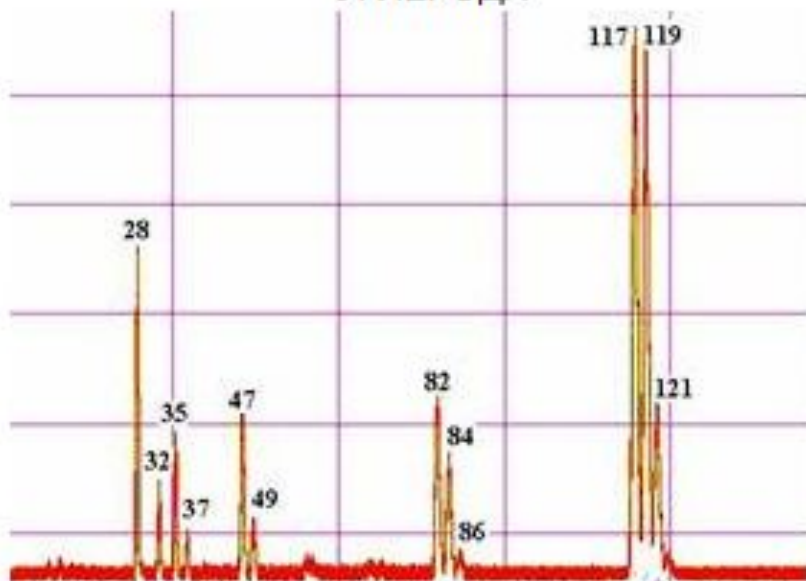
$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zU}}$$

### Time-of-Flight Mass Analyzer





# МАСС - СПЕКТР ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

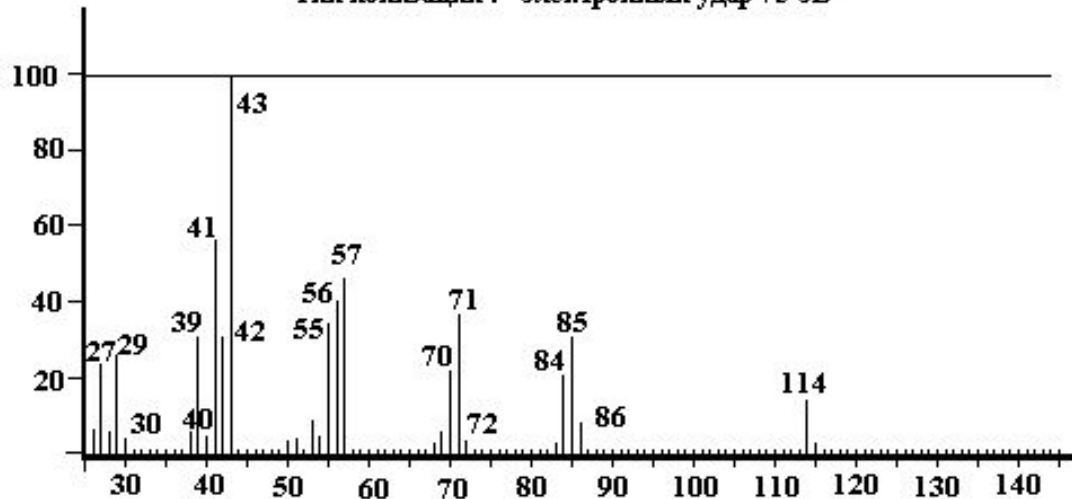


# Масс спектр n-октана

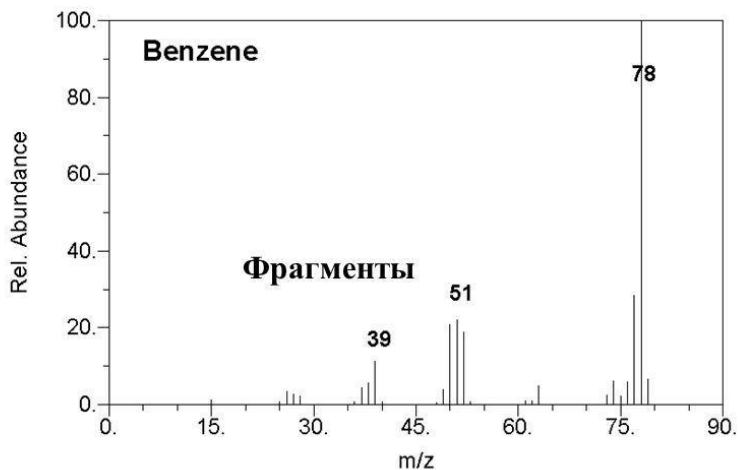
Температура ионного источника 210°C

Температура колонки 150°C

Тип ионизации : электронный удар 75 эВ



# МАСС-СПЕКТР БЕНЗОЛА



**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 78.0469**

