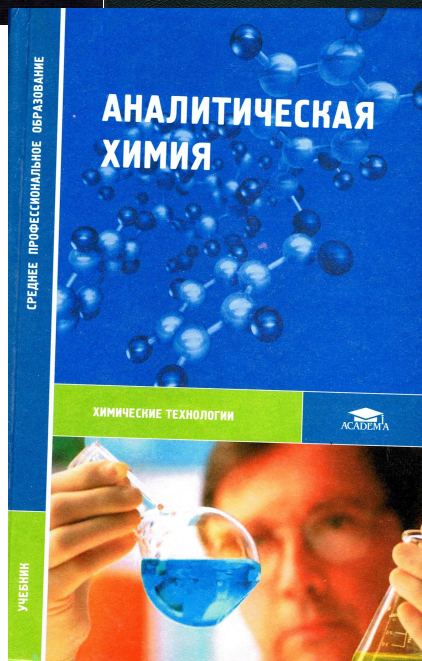
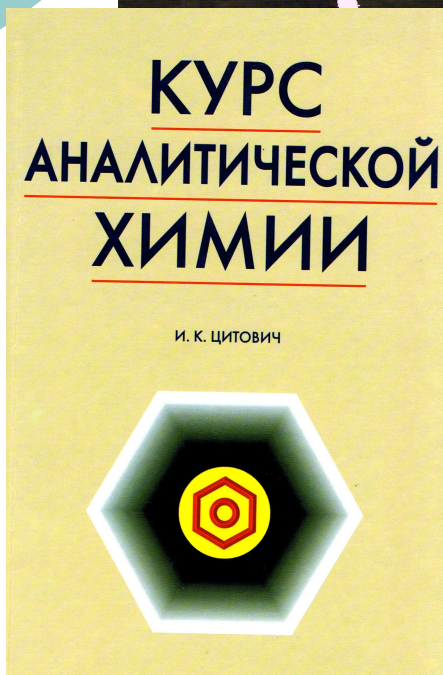
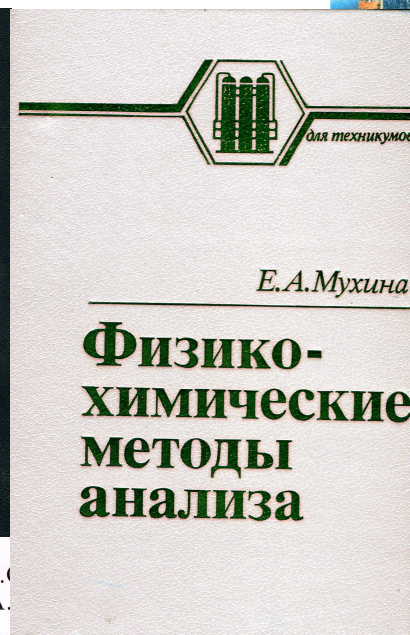
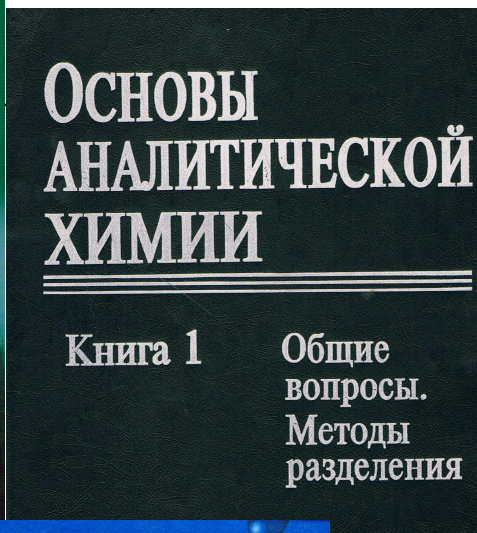
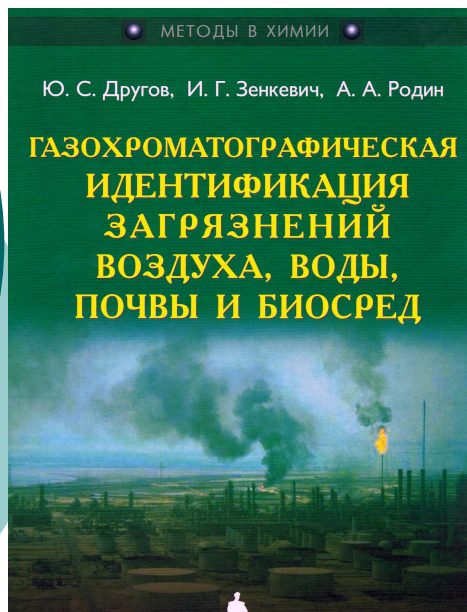


КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Лекция 6

ЛИТЕРАТУРА



Другов Ю. С.
Родин А. А.



Количественный анализ проб в лаборатории

При выборе метода анализа руководствуются следующими критериями:

- ***Чувствительность.***
- ***Избирательность.***
- ***Точность.***
- ***Экспрессность.***
- ***Стоимость.***
- ***Автоматизация и компьютеризация.***
- ***Другие критерии.***

Инструментальные методы

Хроматографические методы

Газовая хроматография

Жидкостная хроматография

Спектроскопические методы

Атомная спектроскопия

Молекулярная спектроскопия

Электрохимические методы

Другие методы

Л.К. 6. П

Ольгидмила Федоровна

Хроматографические методы

Хроматография – гибридный аналитический метод, в котором хроматографическая колонка – часть аналитической системы, сочетающей разделение веществ и их определение.

- ***Газовая хроматография*** (газожидкостная, газотвердофазная).
- ***Жидкостная хроматография*** (классическая, высокоэффективная, колоночная и плоскостная).

Т а б л и ц а Классификация хроматографических методов разделения веществ по агрегатному состоянию фаз и механизму удерживания разделяемых веществ стационарной фазой

Агрегатное состояние фазы, участвующей в хроматографическом процессе		Хроматографические методы и их варианты в зависимости от механизма удерживания разделяемых веществ стационарной фазой
Стационарная (неподвижная) фаза (фазы)	Подвижная фаза (фаза-носитель)	
Твердое тело	Жидкость	Жидкостно-твёрдофазная хроматография: <ul style="list-style-type: none"> • жидкостно-адсорбционная (нормально-фазовая и обращенно-фазовая); • аффинная; • ионообменная; • лигандообменная; • эксклюзионная
Полярная жидкость	Неполярная жидкость	Нормально-фазовая жидкостно-жидкостная хроматография
Неполярная жидкость	Полярная жидкость	Жидкостно-жидкостная хроматография с обращенными фазами, экстракционная хроматография
Твердое тело	Газ	Газоадсорбционная хроматография
Жидкость	Газ	Газожидкостная хроматография
Газ	Жидкость	Жидкостно-газовая хроматография
Твердое тело	Сверхкритический флюид	Сверхкритическая флюидная хроматография
Твердое тело и жидкость	Газ	Газожидкостно-твёрдофазная хроматография
Твердое тело и газ	Жидкость	Жидкостно-газоадсорбционная хроматография

Хроматографические теории

- **Теория теоретических тарелок:**

$$H = \frac{L}{N}$$

- **Кинетическая теория:**

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv$$

Теория теоретических тарелок

В основе классической тарелочной теории лежит ряд модельных представлений и гипотетических допущений:

1) хроматографическая колонка условно разделена на ряд равных по высоте слоев, в каждом из которых устанавливается межфазное равновесие между объемами подвижной и стационарной фаз, находящихся в пределах этих слоев;

2) каждый такой слой принимают за *теоретическую тарелку* и характеризуют определенными объемами стационарной и подвижной фаз, которые равны для всех тарелок;

3) при перемещении подвижной фазы по колонке происходит перенос всего объема подвижной фазы из предыдущей тарелки на последующую;

4) объем пробы, дозируемой в колонку, не превышает значения, обеспечивающего распределение разделяемых компонентов в пределах первой тарелки;

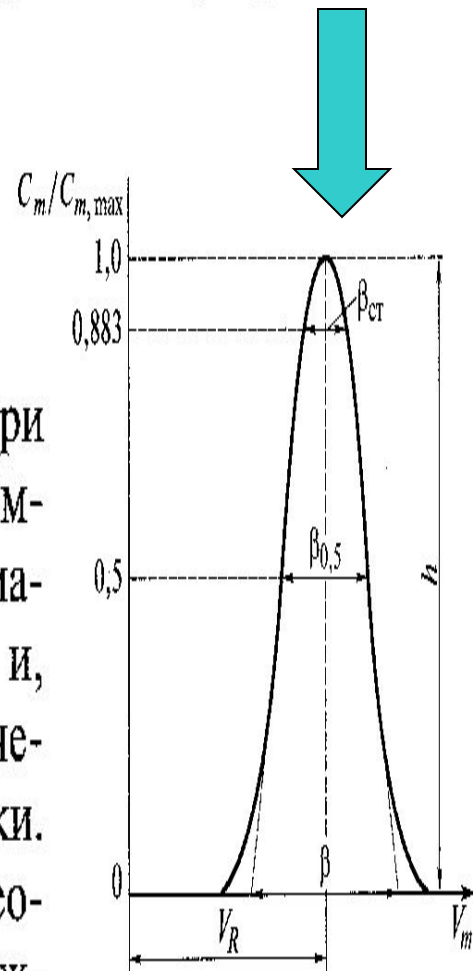
5) изотерма распределения каждого из разделяемых компонентов между подвижной и стационарной фазой линейна, т.е. коэффициент его распределения не зависит от собственной концентрации;

6) после переноса очередной порции подвижной фазы на каждой тарелке устанавливаются новые значения концентраций разделяемых компонентов в стационарной и подвижной фазах, соответствующие состоянию равновесия.

Как следует из тарелочной теории, зона разделяемого компонента на любом участке хроматографической колонки и, в частности, на выходе из нее в случае зонного варианта хроматографии представляет собой симметричную колоколообразную кривую, которую принято называть *хроматографическим пиком*.

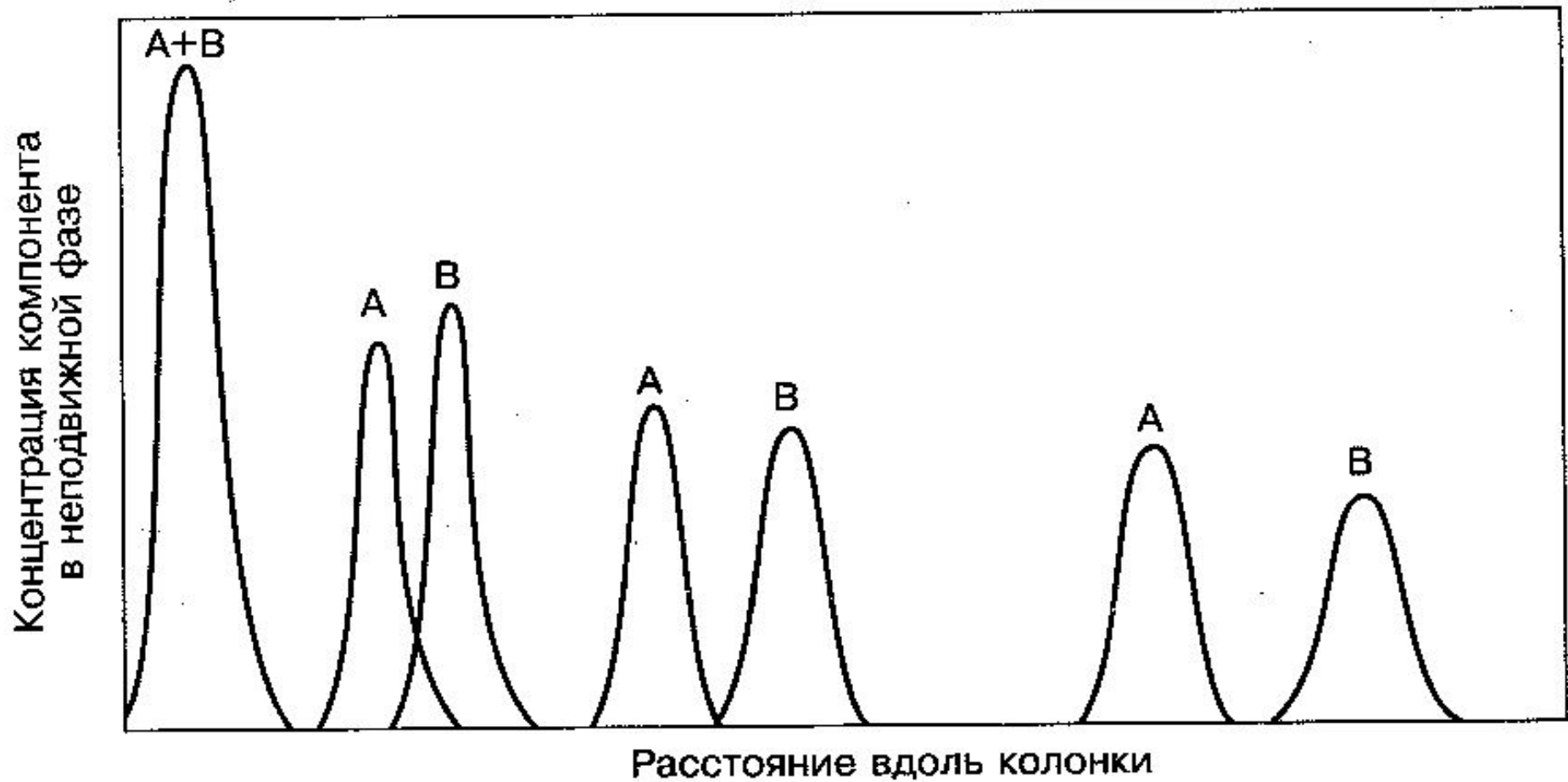
$$H = \frac{L}{N}$$

чем больше число тарелок N , тем при прочих равных условиях меньше объем элюента, в котором выходит зона компонента из хроматографической колонки, и, соответственно, тем уже хроматографический пик и выше концентрация компонента в его максимуме и, значит, лучше разрешение пиков. Поэтому число эквивалентных теоретических тарелок N служит мерой эффективности хроматографической колонки. Отношение длины хроматографической колонки L к числу эквивалентных теоретических тарелок N , т.е. высота слоя H , при которой устанавливается межфазное равновесие, называют *высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)*:



При уменьшении величины N максимумы на кривой элюирования становятся более острыми.

Теория теоретических тарелок дает возможность сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонки. Однако эта теория не позволяет выявить зависимость N и H от скорости подвижной фазы, природы и зернения сорбента, не может дать практических рекомендаций, позволяющих избежать размывания хроматографических пиков.



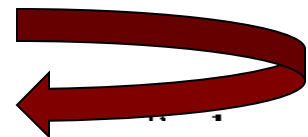
Диффузионно-кинетическая теория. В соответствии с представлениями современной диффузионно-кинетической теории, основы которой были заложены в 1950-е гг. датским химиком Д. Ван-Деемтером, главными факторами, приводящими к размыванию хроматографической зоны, являются:

- продольная диффузия компонентов в подвижной и неподвижной фазах;
- неравномерность потока подвижной фазы;
- замедленность установления равновесия между подвижной и стационарной фазами.

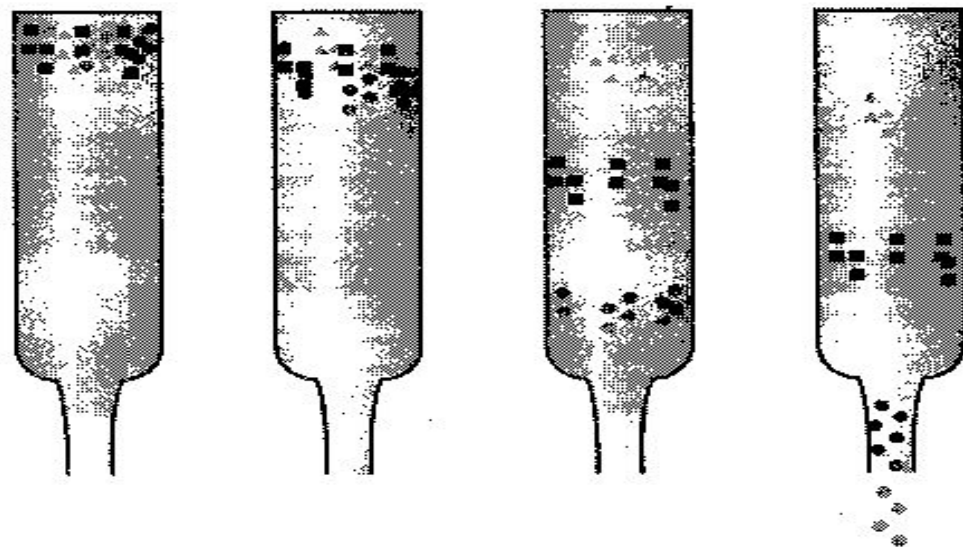
При этом делается допущение об аддитивности всех факторов, позволяющее считать, что общая ВЭТТ является суммой слагаемых, каждое из которых отражает вклад того или иного фактора в размывание зоны:

$$H = \sum_{i=1}^n H_i,$$

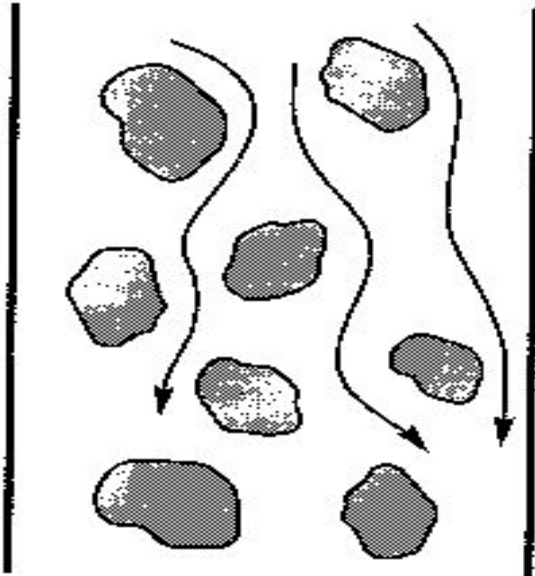
где n — число факторов, приводящих к размыванию зоны.



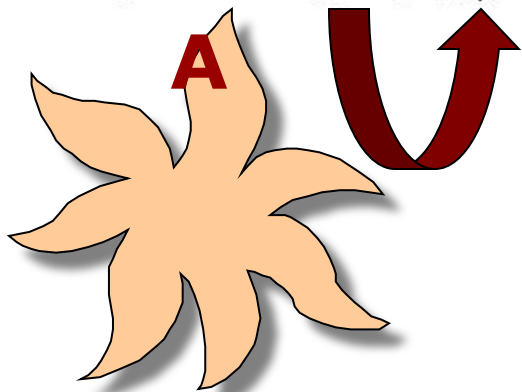
Кинетическая теория



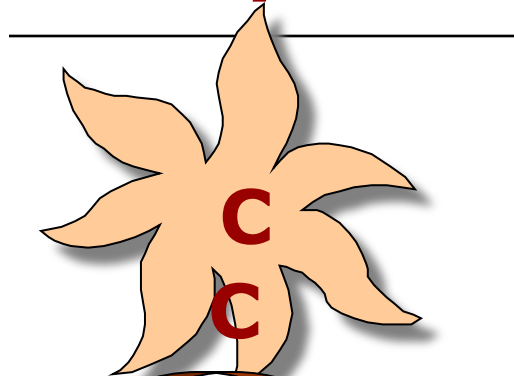
МККОС. I
Людмила



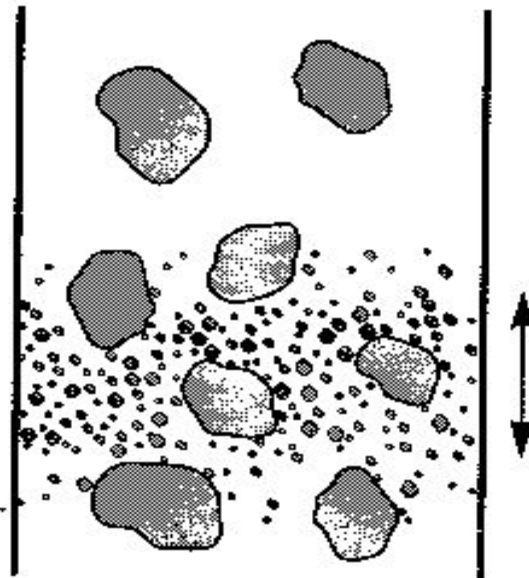
Вихревая диффузия



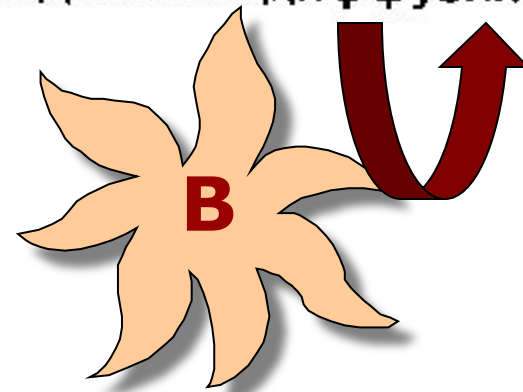
Кинетическая теория



Сопротивление массопереносу



Продольная диффузия



$$H = A + \frac{B}{\nu} + Cv$$

Хроматографическое разделение осуществляют в приборах — хроматографах, блок-схема хроматографа приведена на рис. 8.8. В современных хроматографах широко применяют микропроцессоры и ЭВМ. Основной узел хроматографа — колонка. Колонки бывают металлические, стеклянные и пластиковые. Количество вещества, выходящего из колонки, регистрируют с

помощью детектора, а самописец записывает на диаграммной ленте сигналы детектора — хроматограмму. **Хроматографическое оборудование**

Современный хроматограф может включать несколько колонок и различные детекторы, а также автоматическое устройство для подготовки и ввода пробы. Подсоединенный к хроматографу компьютер, имеющий запоминающее устройство и банк хроматографических данных, обеспечивает аналитика богатой информацией.

Быстрое внедрение запоминающих устройств и мощных процессоров в хроматографическую технику дает возможность значительно усовершенствовать идентификацию и количественную обработку хроматографических пиков. Для этого необходима строгая слаженность работы всей хроматографической схемы: от ввода пробы, правильного заполнения колонки, разумного выбора подвижной фазы и детектора. Кроме того, необходима автоматизация всего хроматографического процесса, которая устраняет субъективные ошибки, увеличивает скорость обработки результатов.

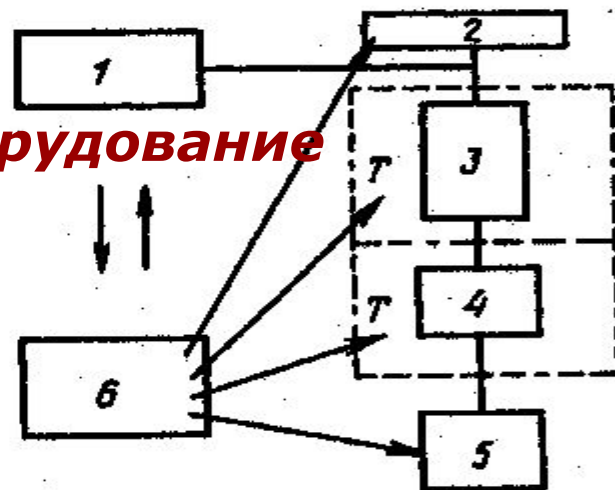


Рис. 8.8. Блок-схема хроматографа:

1 — система подачи подвижной фазы (баллон с газом, насос для жидкой подвижной фазы); 2 — дозатор; 3 — колонка; 4 — детектор; 5 — регистратор (самописец, ЭВМ); 6 — микропроцессор, ЭВМ; Т — термостатируемые зоны

Газовая хроматография.

Основы метода

Газовая хроматография — метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

Процесс разделения основан на различии в летучести и растворимости (или адсорбируемости) разделяемых компонентов. Через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре больше.

Газохроматографическим методом могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Для быстрого и полного разделения достаточно, чтобы упругость пара была 1—4 мм при рабочей температуре колонки. Более летучим считается вещество, упругость паров которого выше. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т. е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Желательно работать с соединениями, которые легко получить с количественным выходом.

Газовая хроматография

Газо-твердофазная

Газо-жидкостная

НФ –
твёрдый
сорбент

НФ – жидкость,
нанесенная на
твёрдый
сорбент

ПФ - газ

ПФ - газ

Газотвердофазная хроматография

Особенность метода газотвердофазной (газоадсорбционной) хроматографии (ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью ($10—1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы, т. е. концентрирование их на поверхности раздела твердой и газообразной фаз, происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющих электростатическую природу. Возможно образование водородной связи, причем вклад этого вида взаимодействия в удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростом температуры. Комплексообразование для селективного разделения веществ в ГАХ используют редко.

В качестве адсорбентов для ГАХ в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентов обусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. Однако на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах можно проводить анализ смесей сильнополярных веществ. В последние годы выпускают адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы, с линейностью изотермы распределения в более широкой области концентраций, что позволяет работать с большими пробами, и с легкостью получения воспроизводимых по эффективности колонок.

Механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе.

Неподвижные жидкие фазы. Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки), химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидросиламины и др.).

Для равномерного нанесения жидкой фазы на твердый носитель ее смешивают с легколетучим растворителем, например эфиром. К этому раствору добавляют твердый носитель. Смесь нагревают, растворитель испаряется, жидкая фаза остается на носителе. Сухим носителем с нанесенной таким образом неподвижной жидкой фазой заполняют колонку, стараясь избежать образования пустот. Для равномерной упаковки через колонку пропускают струю газа и одновременно постукивают по колонке для уплотнения набивки. Затем до присоединения к детектору колонку нагревают до температуры на 50°C выше той, при которой ее предполагается использовать. При этом могут быть потери жидкой фазы, но колонка входит в стабильный рабочий

Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорба, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. В газовой хроматографии хелатов в качестве твердого носителя чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители — диатомитовый кремнезем, или кизельгур. Диатомит — это микроаморфный, содержащий воду, диоксид кремния. К таким носителям относят хромосорб W, газохром Q, хроматон N и др. Кроме того, используют стеклянные шарики и тефлон.

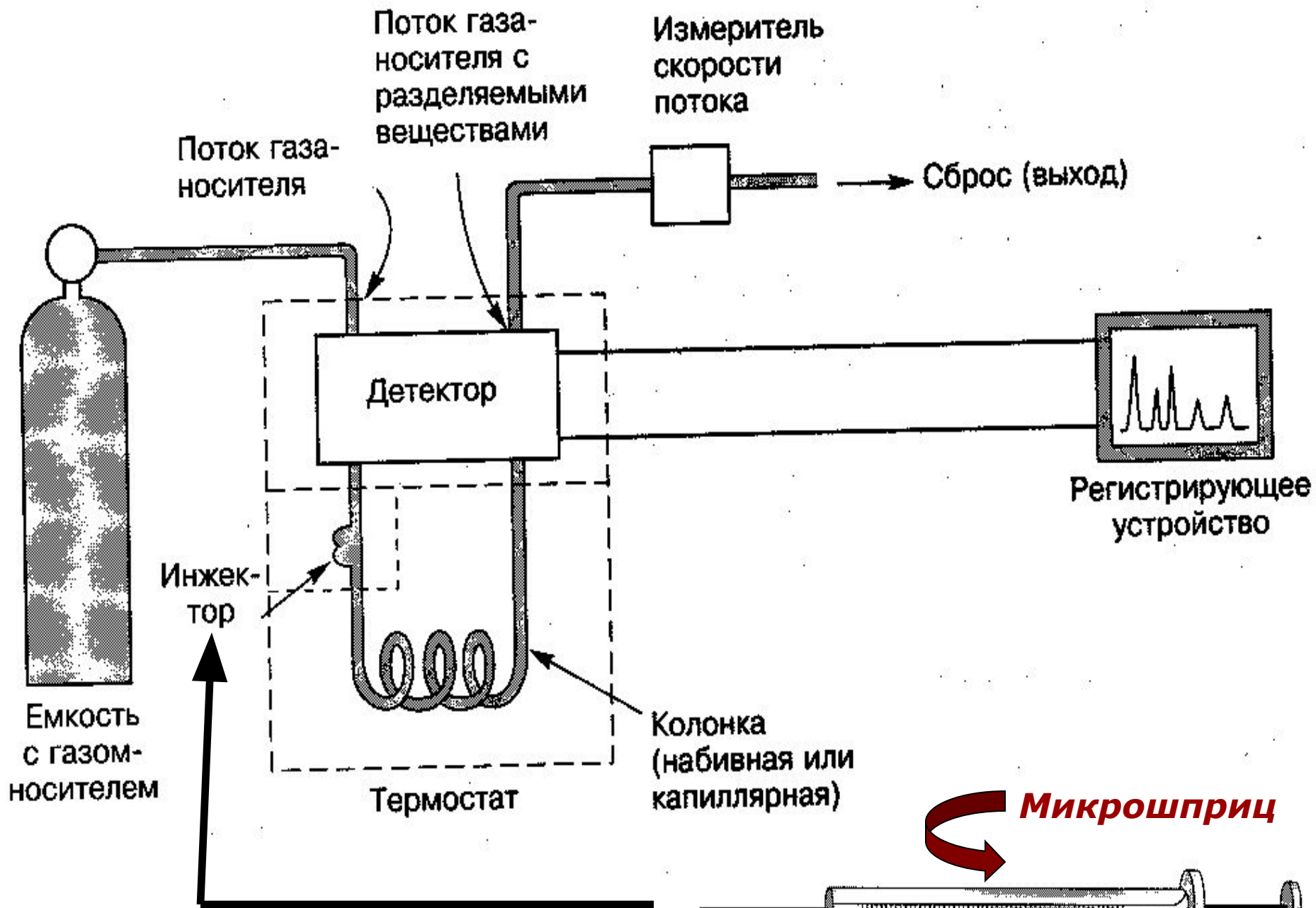
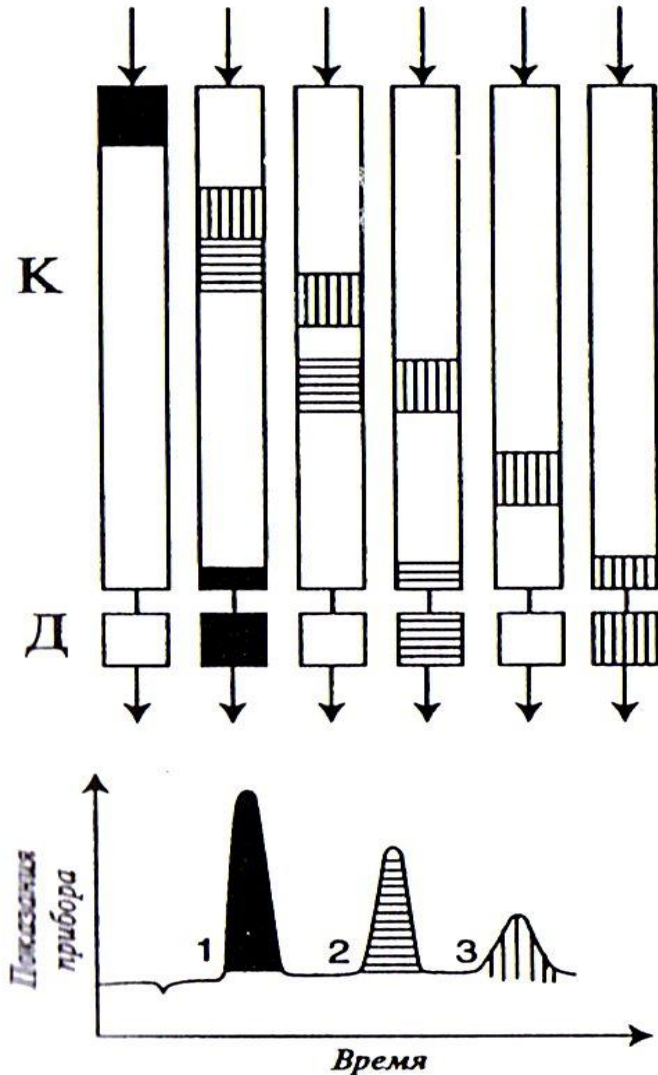


Схема газового хроматографа

Газовая хроматография.

Основы метода



а – динамика хроматографического процесса (внутренняя хроматограмма);

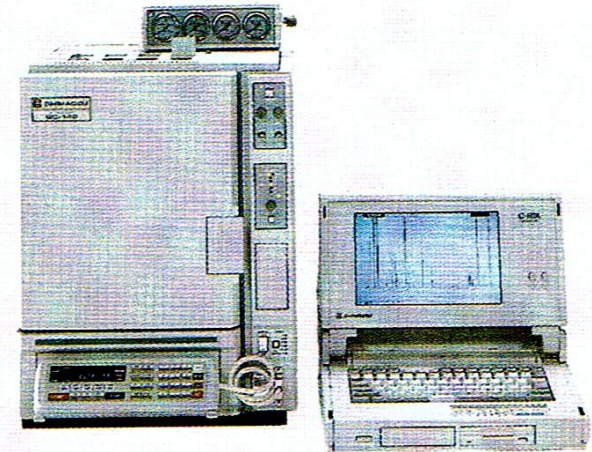
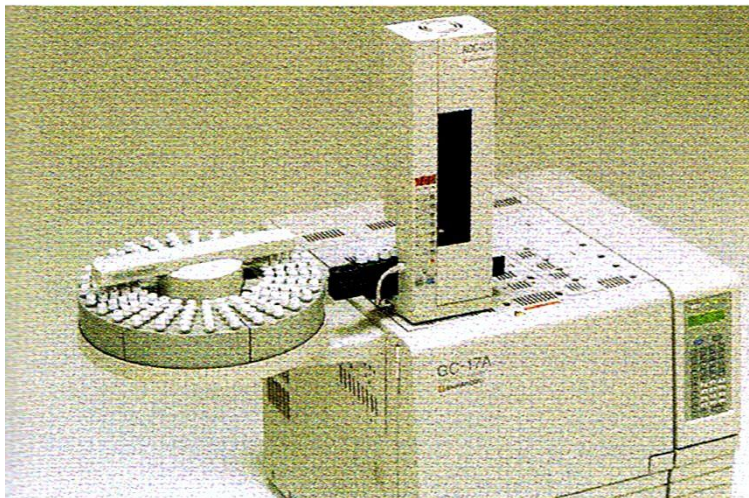
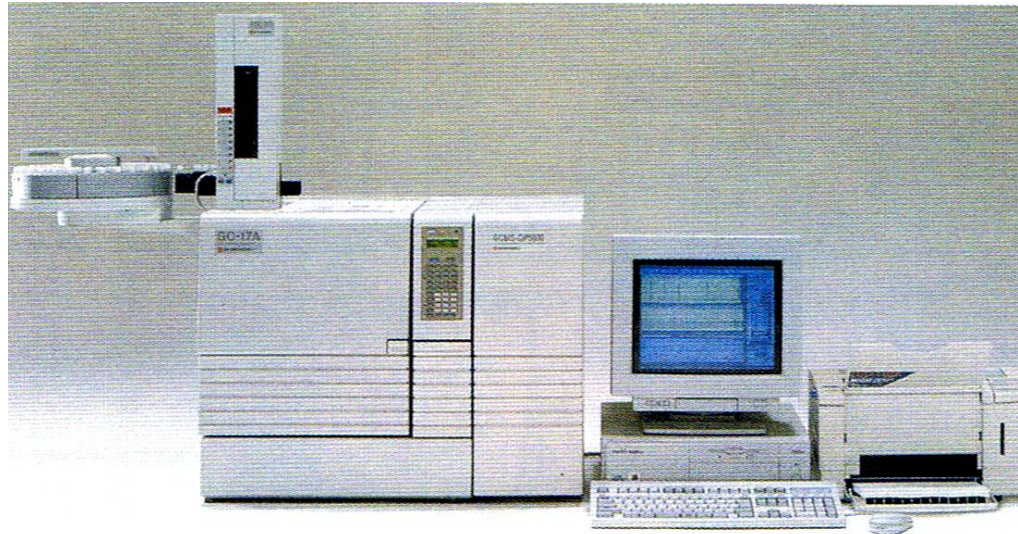
б – внешняя хроматограмма;

К – колонка;

Д – детектор

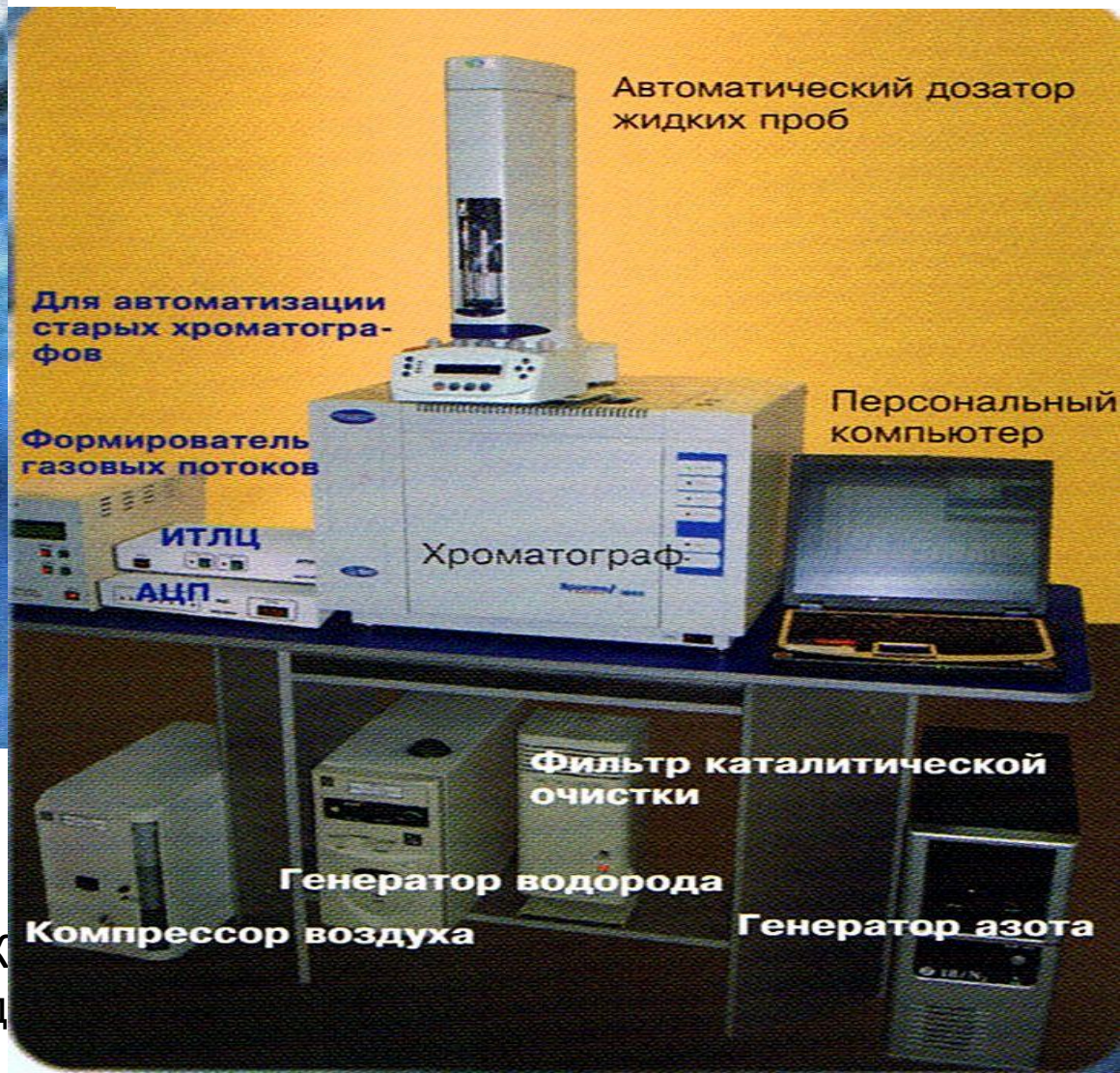
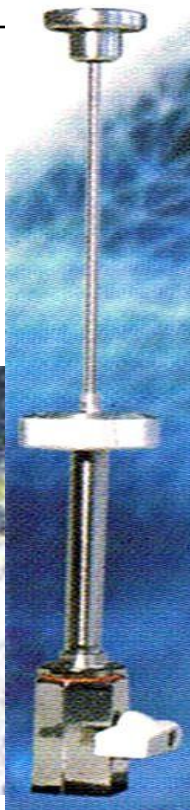
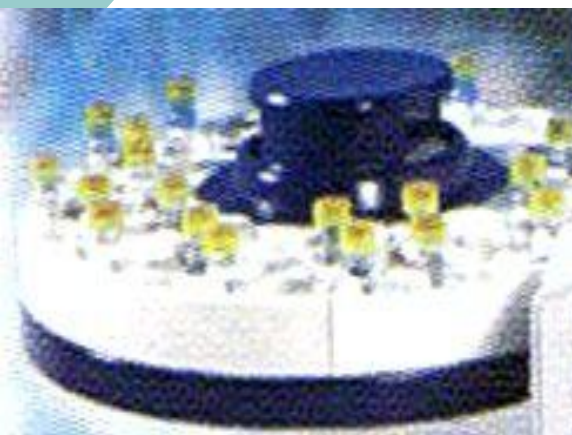
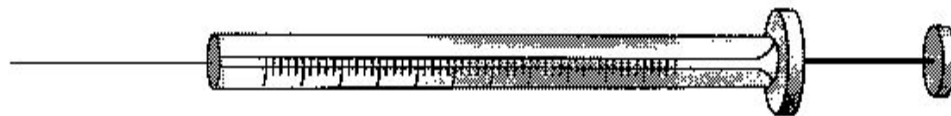
Б. Попова

Современные газовые хроматографы для экологических анализов



Л.К. 6. По
а Федоровна

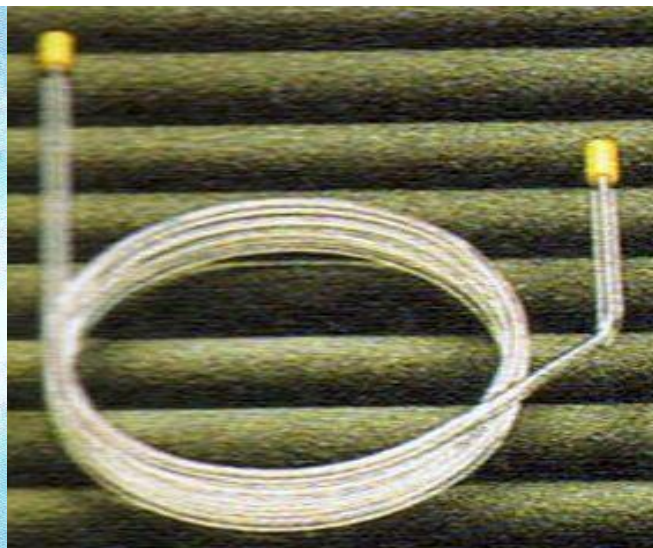
Узлы хроматографа. Дозаторы



Автоматический дозатор жидких проб

МКК
Люд

Узлы хроматографа. Колонки



Капиллярные



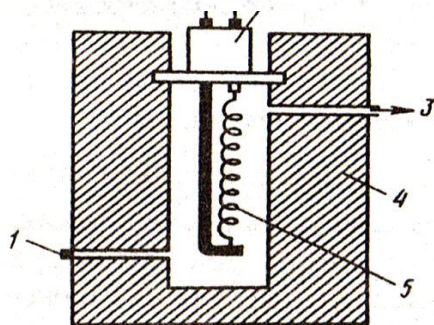
**Насадочные
(набивные)**

Тип колонки	Материал	Область применения
Насадочные	Стекло, сталь	Газы, летучие соединения
Капиллярные WCOT	Стекло, кварц	Летучие соединения
Капиллярные PLOT	Кварц	Газы
Поликапиллярные*	Стекло	Летучие соединения (т.кип. 40—400° С)

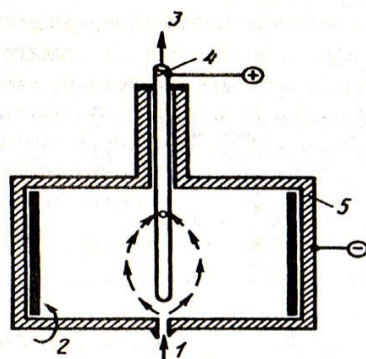
* Пакеты (блоки) из 1000—1100 капилляров.

Узлы хроматографа. Детекторы

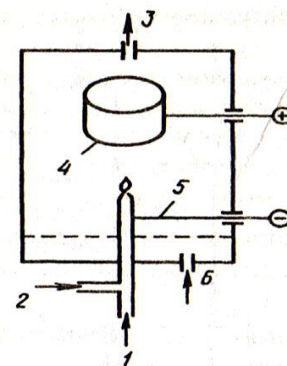
Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5
Пламенно-ионизационный	10^{-12} г/с	10^7
Электронного захвата	10^{-14} г/мл	10^4
Термоионный	10^{-15} г/с	10^3
ИК-спектрометр	> 1 мкг	10^3
Масс-спектрометр	$10^{-12} - 10^{-14}$ г	10^6



Детектор по теплопроводности (катарометр)



Детектор электронного захвата
М.К.О.С. Л.К. 6. Попова
Людмила Федоровна



Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

Возможные артефакты

- **Адсорбция** контролируемых компонентов на стенках петли хроматографических дозаторов.
- **Разложение** анализируемой пробы на стенках стеклянных и кварцевых капиллярных колонок.
- **Помехи** за счет газовыделений из материала мембраны испарителя хроматографа.
- **Накопление** анализируемых веществ на стекловате, применяемой в качестве тампона в колонках.
- **Взаимодействие** реакционноспособных газов с хроматографической насадкой.
- **Появление** «ложных пиков» из-за десорбции веществ с хроматографической аппаратуры и сорбентов.

Какие соединения можно определять методом ГХ?

Вещества летучие, но устойчивые при 50-300⁰ С. Это чаще всего:

- ❖ Все газы.
- ❖ Большинство неионизированных органических молекул, твердых или жидких веществ, содержащих до 25 атомов С.
- ❖ Многие металлоорганические соединения, для которых можно получить летучие комплексы.
- ❖ Нелетучие или нестабильные соединений, если из них можно получить соответствующие производные.
- ❖ **ГХ не применима для солей и молекул нелетучих соединений.**

Применение газовой хроматографии

- ❖ **При пробоотборе и пробоподготовке ООС.**
- ❖ **При определении в ООС следующих веществ:**
 - ❖ **Отравляющие вещества.**
 - ❖ **Твердые частицы.**
 - ❖ **Летучие органические соединения (ЛОС).**
 - ❖ **Нефтепродукты.**
 - ❖ **Металлоорганические соединения.**
 - ❖ **Пестициды.**
 - ❖ **Диоксины.**

Анализ хроматограмм

Качественный анализ

Для идентификации веществ по отношению времен их удерживания и подобных соединений того же гомологического ряда (которые отличаются числом атомов углерода в подобных структурах, например, в насыщенной углеводородной цепи) используют также **индексы удерживания Ковача**. Индекс Ковача I определяется как:

$$I = 100 \left[n_s + \frac{\lg t'_{R(\text{неизв.})} - \lg t'_{R(n_s)}}{\lg t'_{R(n_i)} - \lg t'_{R(n_s)}} \right]$$

где n_s и n_i — число атомов углерода в «меньшем» и в «большем» гомологах соответственно; t'_R — исправленные времена удерживания

Индекс Ковача для неизвестного соединения сравнивают с систематизированными в каталогах индексами на различных колонках для более точной идентификации. В гомологическом ряду соединений логарифм времени удерживания линейно зависит от числа атомов углерода.

Анализ хроматограмм

Количественный анализ

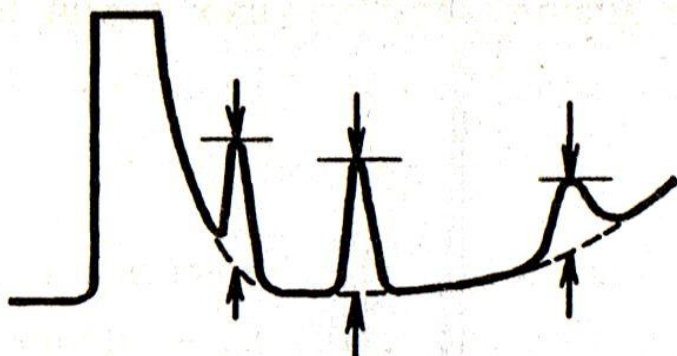


Рис. 8.14. Измерение высоты пика

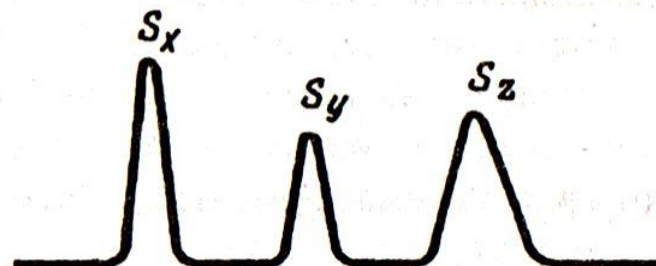


Рис. 8.15. Определение компонентов методом нормировки

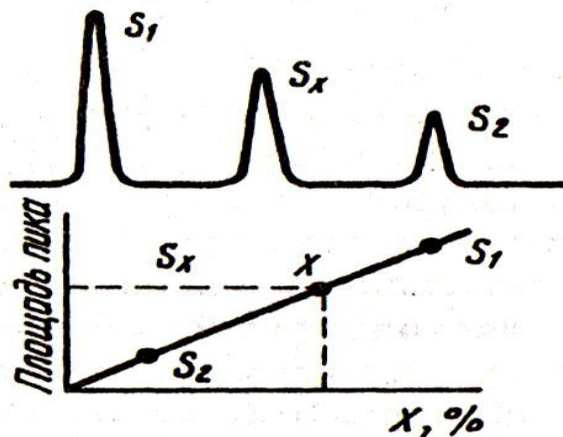


Рис. 8.16. Определение компонента методом внешнего стандарта

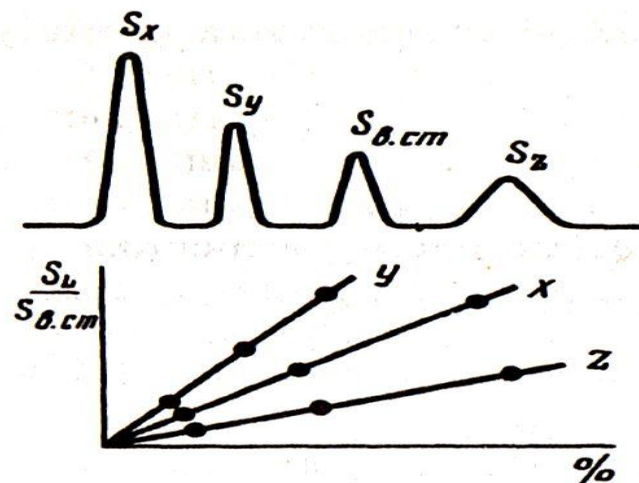


Рис. 8.17. Определение компонентов методом внутреннего стандарта

Жидкостная хроматография. Основы метода

Классификация ЖХ:

Колоночная:

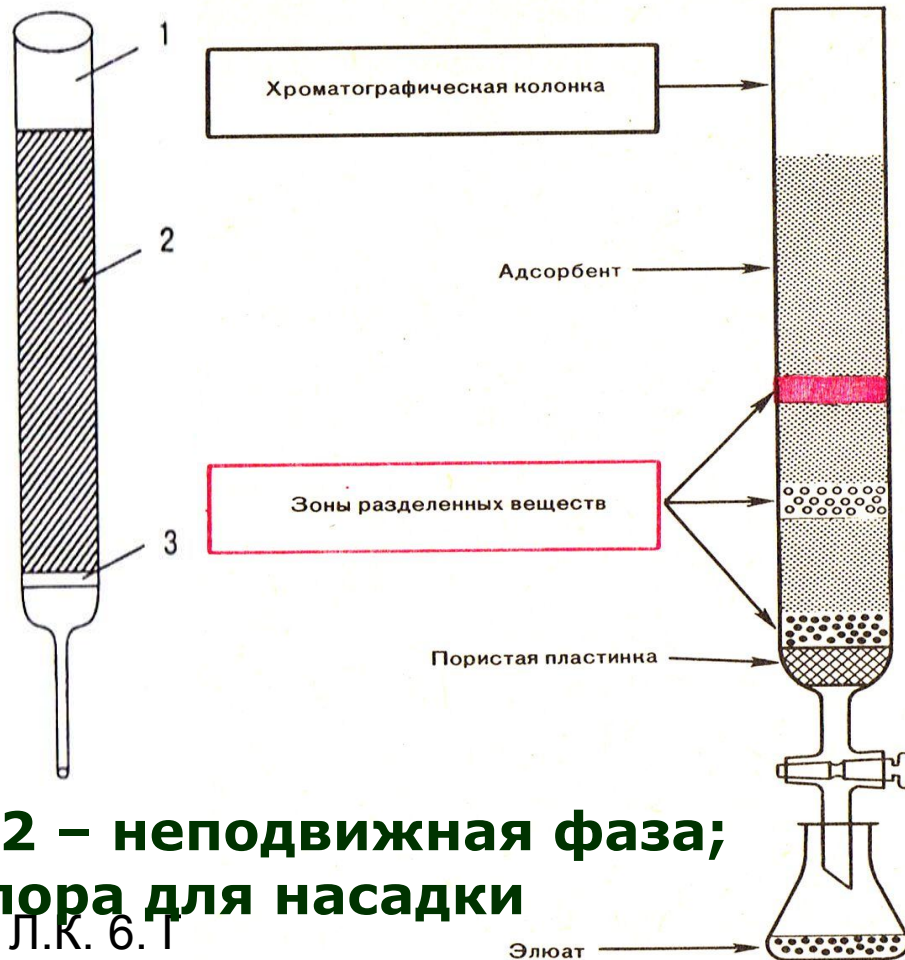
- Классическая;
- Высокоэффективная.

Капиллярная:

- Классическая;
- Высокоэффективная.

Плоскостная:

- Тонкослойная;
- Бумажная.



**1 – подвижная фаза; 2 – неподвижная фаза;
3 – пористая опора для насадки**

МККОС. Л.К. 6.1

Людмила Федоровна

Элюат

У 1

Колоночная и капиллярная ЖХ

- **Адсорбционная**
- **Распределительная**
- **Ионообменная и ионная**
- **Осадочная**
- **Другие виды (лигандная, эксклюзионная, аффинная и др.)**

**В чем сущность
каждого этого метода?**

МККОС. Л.К. 6. Попова

Людмила Федоровна

Адсорбционная хроматография

В этом виде хроматографии неподвижная фаза является твердым веществом, на котором адсорбируются компоненты пробы. Подвижная фаза может быть жидкостью (*жидкостно-твердофазная хроматография*) или газом (*газо-твердофазная хроматография*); компоненты распределяются между двумя фазами в результате протекания процессов сорбция/десорбция. Тонкослойная хроматография (ТСХ) — отдельный вид адсорбционной хроматографии, в котором неподвижная фаза является *плоскостью*, так как она нанесена на инертную пластинку, а подвижная фаза является жидкостью.

Распределительная хроматография

В распределительной хроматографии неподвижная фаза — это жидкость, которую наносят на твердое инертное вещество. Подвижная фаза в этом виде хроматографии может быть жидкостью (*жидкостно-жидкостная распределительная хроматография*) или газом (*газожидкостная хроматография*, ГЖХ).

В обычном варианте жидкостно-жидкостного распределения используют полярную неподвижную фазу (например, метанол, нанесенный на кремнезем) и неполярную подвижную фазу (например, гексан). В результате полярные соединения удерживаются, а неполярные элюируются. Такой вариант называют **нормально-фазовой хроматографией**. Если применяют неполярную подвижную фазу и полярную подвижную фазу, то лучше удерживаются неполярные вещества, а полярные вещества легко элюируются. Этот вариант называют **обращенно-фазовой хроматографией**, и он более распространен.

Неподвижные фазы. Адсорбенты различных типов (полярные и неполярные) проявляют неодинаковую селективность по отношению к разделяемым соединениям. В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Эти адсорбенты применяют главным образом для разделения неполярных соединений и соединений со средней полярностью.

Недостаток полярных адсорбентов — высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях: например, силоксановые группы $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ на поверхности SiO_2 в присутствии воды переходят в силанольные $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, при этом изменяются свойства поверхности и результаты становятся невоспроизводимыми. Для ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

Подвижные фазы. Как уже отмечалось, в ЖХ важен выбор подвижной фазы, поскольку она оказывает большее влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью (коэффициенты диффузии компонентов анализируемой пробы должны быть достаточно большими), из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. Подвижная фаза должна быть инертной по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой, подходящей для данного детектора.

Растворители

(элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбата) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому D сорбата низкие. Растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель—сорбат.

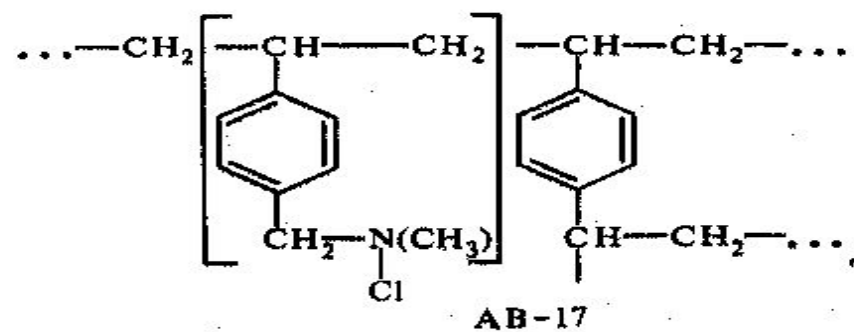
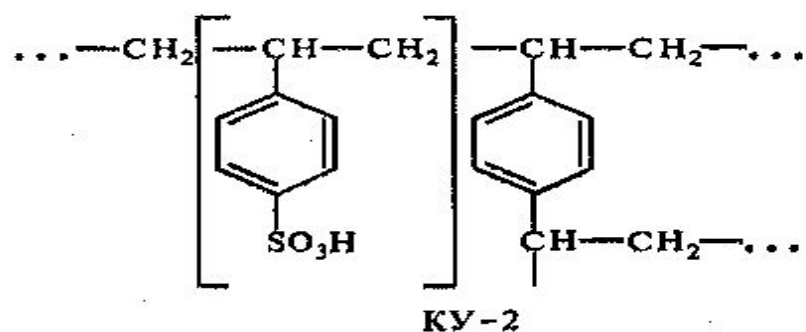
Имеются данные об относительной силе растворителей для разных адсорбентов. Для SiO_2 сила растворителей увеличивается в ряду: пентан (0) < CCl_4 (0,11) < бензол (0,25) < CHCl_3 (0,26) < CH_2Cl_2 (0,32) < ацетон (0,47) < диоксан (0,49) < ацетонитрил (0,5).

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионы некоторых веществ способны к обмену с ионами того же заряда и знака, находящимися в растворе электролитов. Ионнообменными свойствами обладают многие природные объекты, в частности ионный обмен рассматривают как одну из причин поглотительной способности почв.

Вещества, способные к обмену ионами, называют ионообменниками, или *ионитами*; в зависимости от знака заряда обмениваемых ионов различают *катиониты* и *аниониты*. В качестве ионитов в хроматографии обычно используют синтетические полимерные вещества, называемые ионнообменными смолами. Они состоят из матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. Катиониты содержат кислотные, например сульфо- или карбоксил-группы (RSO_3H , RCOOH), аниониты — основные, например аминогруппы (RNH_2 , RNH).

В качестве примера приведены структуры катионита КУ-2 и анионита АВ-17 (фрагменты структуры с активными группами выделены квадратными скобками):

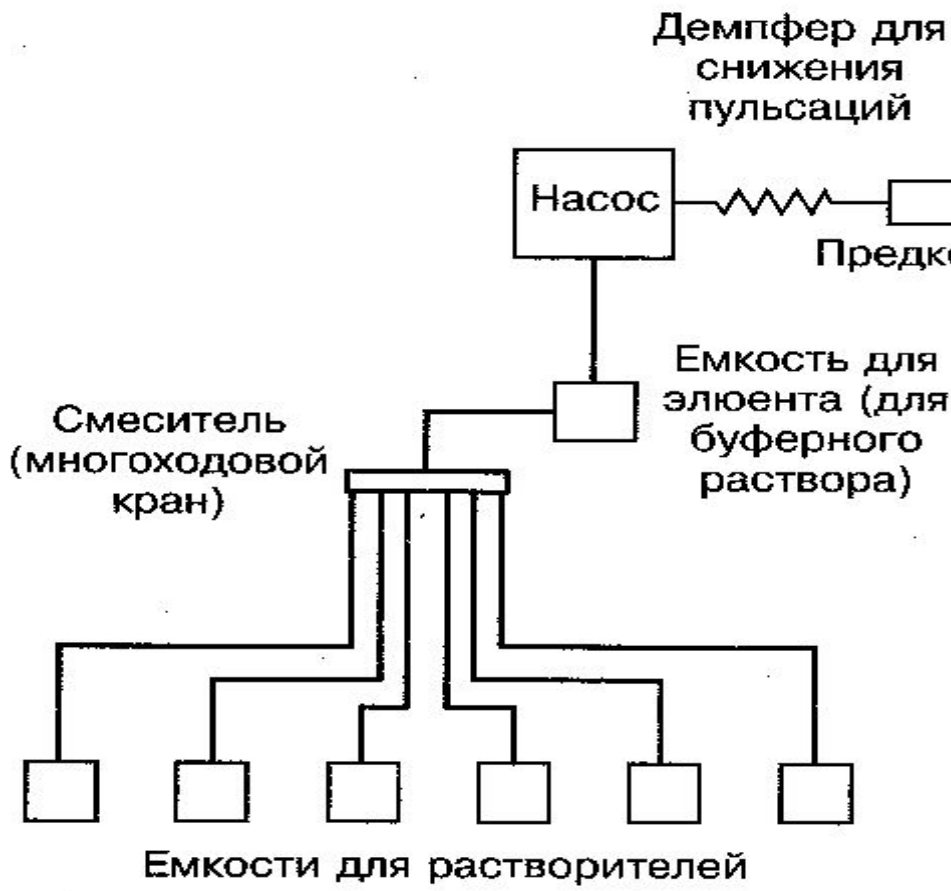


При введении в смолу группы, селективно обмениваемой с ионами раствора, получают модифицированные иониты. Например, смола, содержащая глиоксимные группы =N—OH , селективна по отношению к ионам Ni^{2+} .

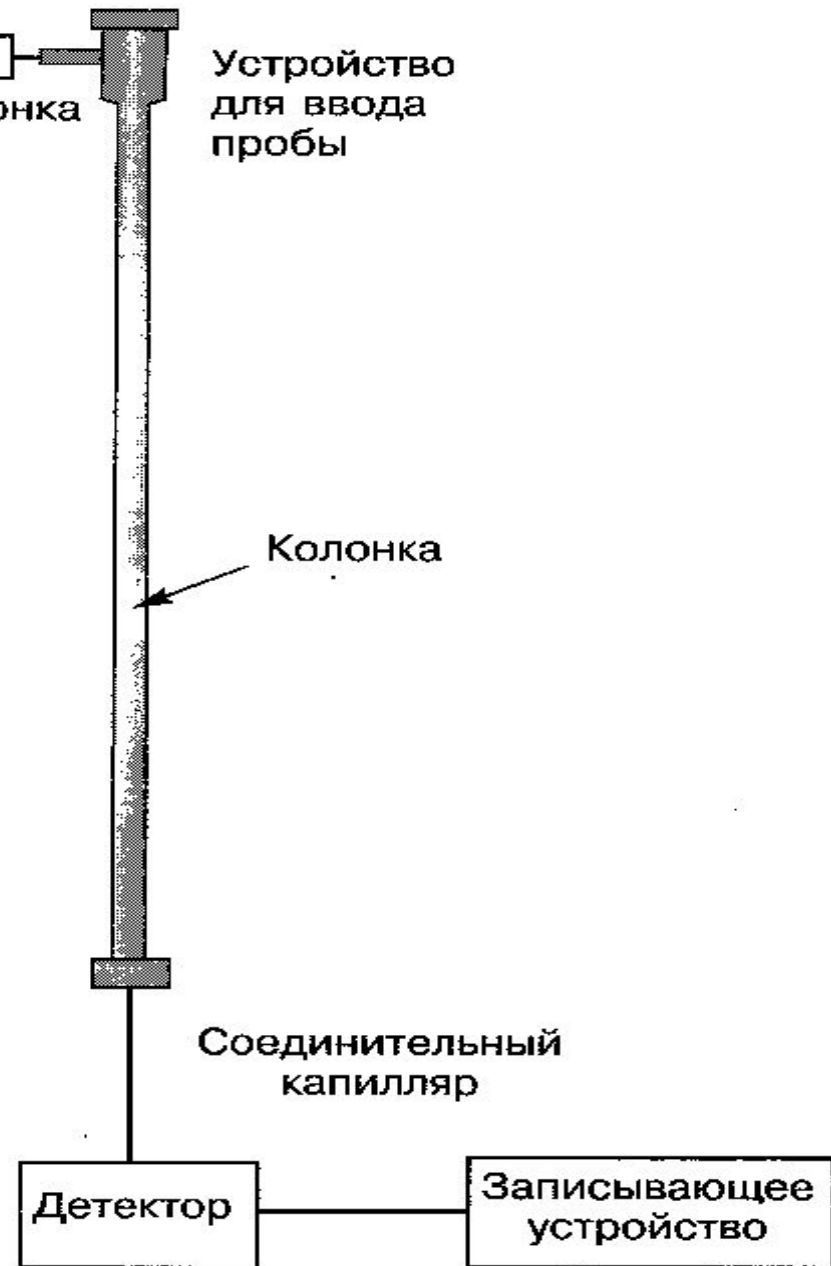
Высокоэффективная ЖКХ

ВЭЖХ — вид жидкостной хроматографии, во многом схожий с газовой хроматографией. «Секрет успеха» этого метода обусловлен использованием мелких частиц одинаковой формы, что снижает вихревую диффузию и приводит к быстрому массопереносу.

Скорость распределения растворенных веществ между неподвижной и подвижной фазами в классической жидкостной хроматографии главным образом зависит от скорости диффузии. Диффузия в жидкостях происходит значительно медленнее, чем в газах. Чтобы минимизировать процессы диффузии и тем самым снизить время, необходимое для перемещения компонентов пробы к реакционным центрам внутри колонки и от них, необходимо выполнить два условия. Во-первых, колонка должна быть очень тщательно заполнена сферическими частицами одинакового размера — для достижения оптимальной плотности заполнения и их гомогенного распределения; во-вторых, неподвижная фаза должна представлять собой тонкий равномерный слой без застойных зон.

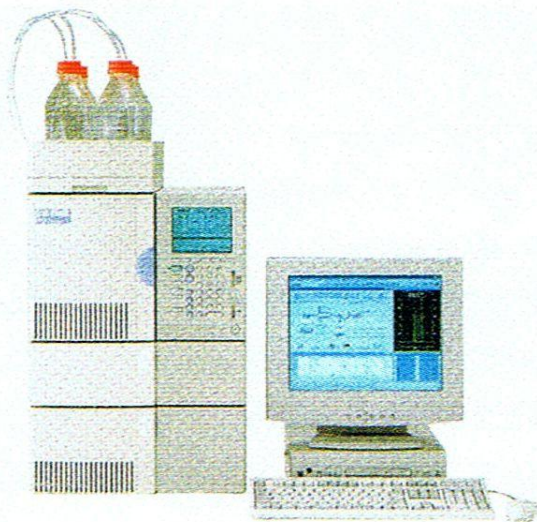


Основные узлы хроматографа для ВЭЖХ



Высокоэффективная ЖКХ

Современные хроматографы



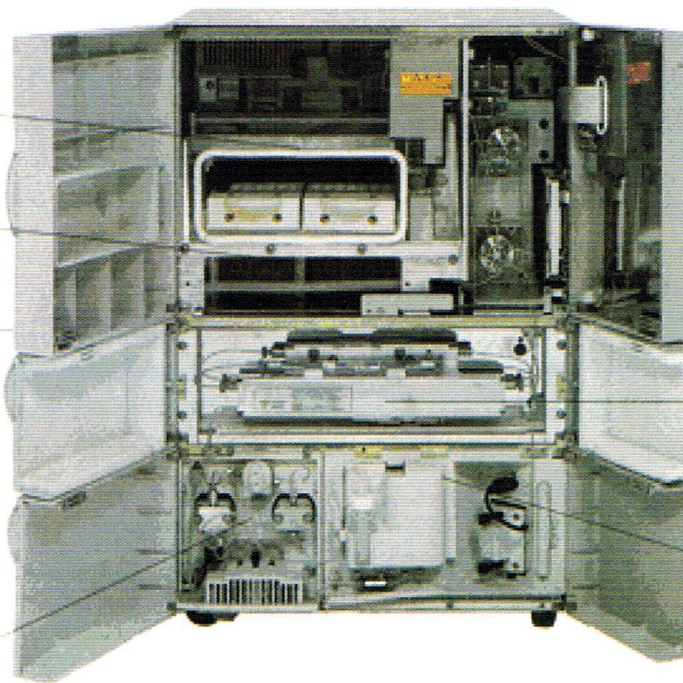
Высоко-
скоростной
автодозатор

Холодильник
образцов

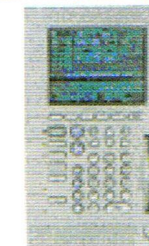
Вакуумный
дегазатор



Двух-
плунжерный
насос

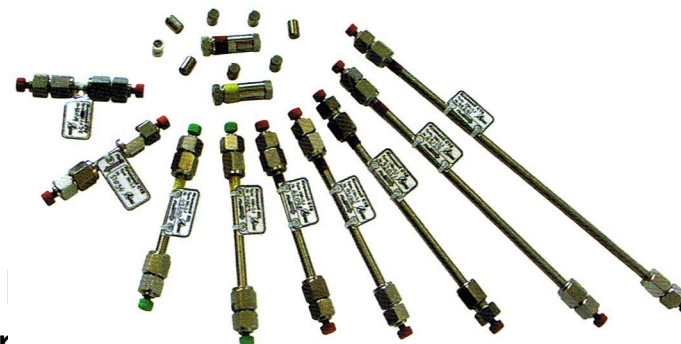
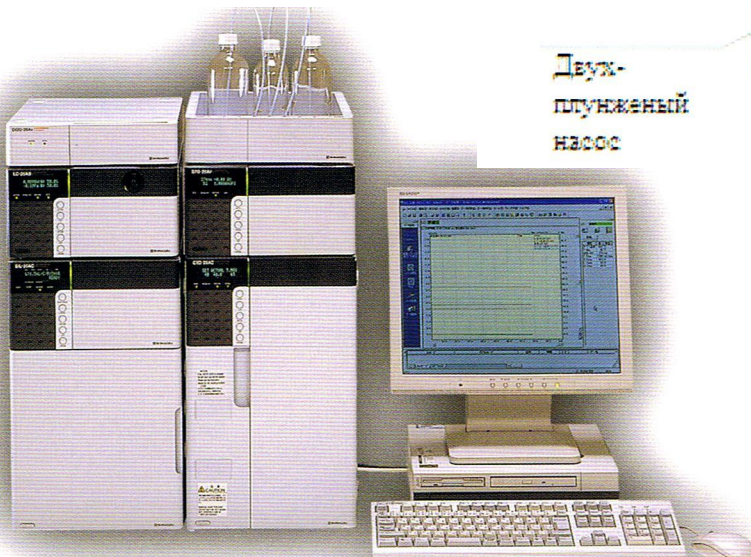


Встроенный
контроллер



Термостат
колонок

Высокочувствительный
детектор УВ-ВИД



К. 6.
редор

Применение адсорбционной и распределительной ВЭЖКХ

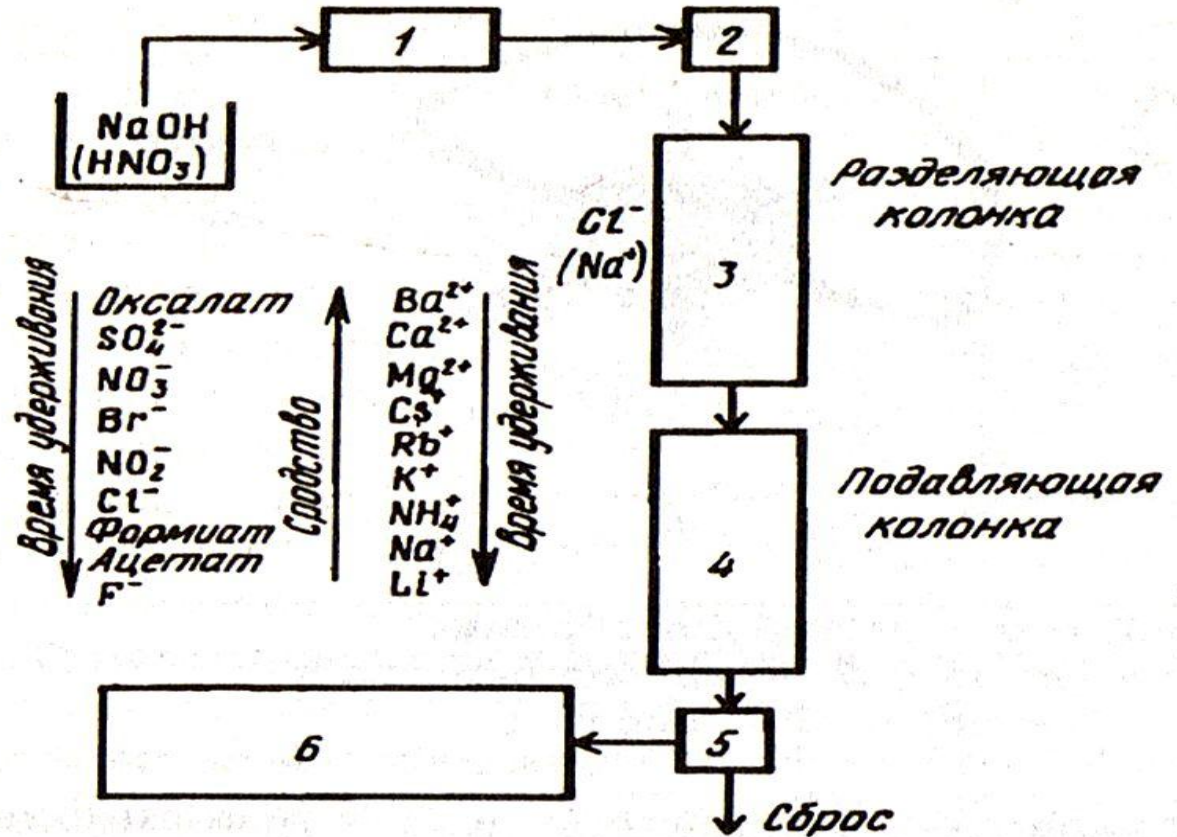
Определяемые вещества:

- **Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).**
- **Фенолы.**
- **Гетероциклические соединения.**
- **Карбонильные соединения.**
- **Гербициды и пестициды.**
- **Бенз(а)пирены.**

**Применение различных видов ВЭЖХ
для разделения органических соединений**

Метод хроматографии	Соединение	Сорбент	Подвижная фаза
Адсорбционная	<p>Углеводороды (загрязняющие атмосферу)</p> <p>Полициклические углеводороды (карбазол, пирен, фенантрен, нафталин и др.)</p> <p>Пластификаторы (фталаты, добавляемые в полимеры для их пластичности)</p>	<p>Оксид алюминия</p> <p>Оксид алюминия</p> <p>Силикагель</p>	<p>Циклогексан</p> <p><i>n</i>-Пентан-диэтиловый эфир (градиентное элюирование)</p> <p>Изооктан</p>
Распределительная	<p>Пластификаторы</p> <p>Углеводороды (входящие в состав бензина)</p> <p>Пестициды (ДДТ и др.)</p> <p>Ароматические углеводороды и кислоты</p> <p>Стероиды (стероидные гормоны насекомых)</p>	<p>Порасил- C₁₈ (с химически привитым октадецилсиланом)</p> <p>Силикагель + 30% карбовакс-600</p> <p>Силикагель- C₁₈</p> <p>Силикагель- C₁₆</p> <p>Порагель-PN</p>	<p>Метанол-вода (1:1)</p> <p>Изооктан</p> <p>Вода</p> <p>Изопропанол-вода (1:4)</p> <p>Метанол-вода (7:3)</p>

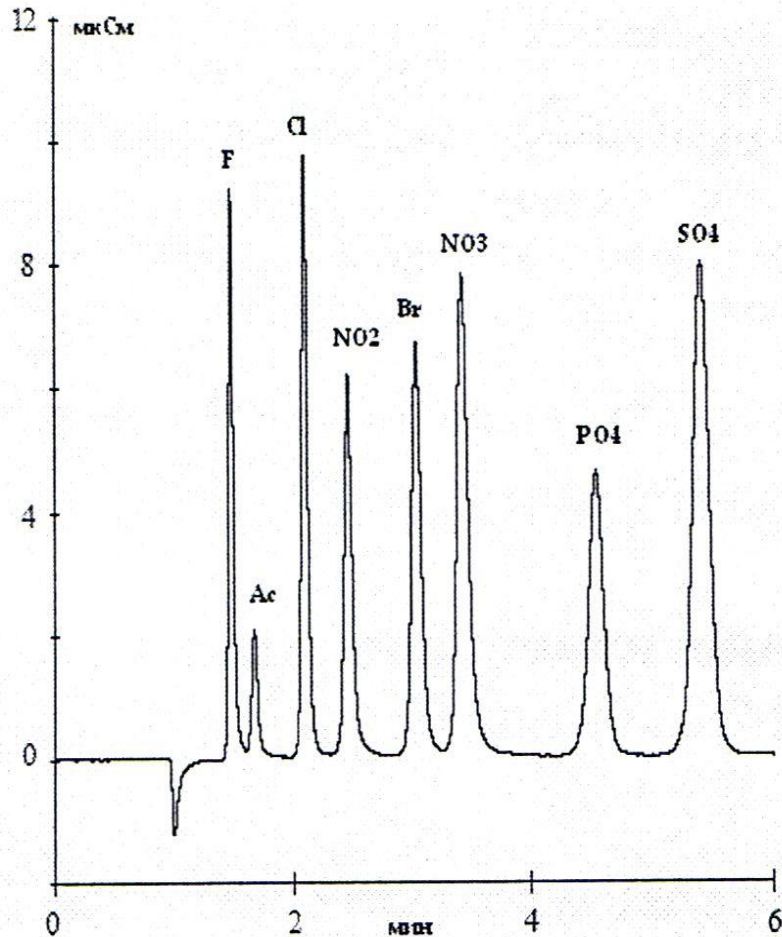
Ионная ВЭЖКХ



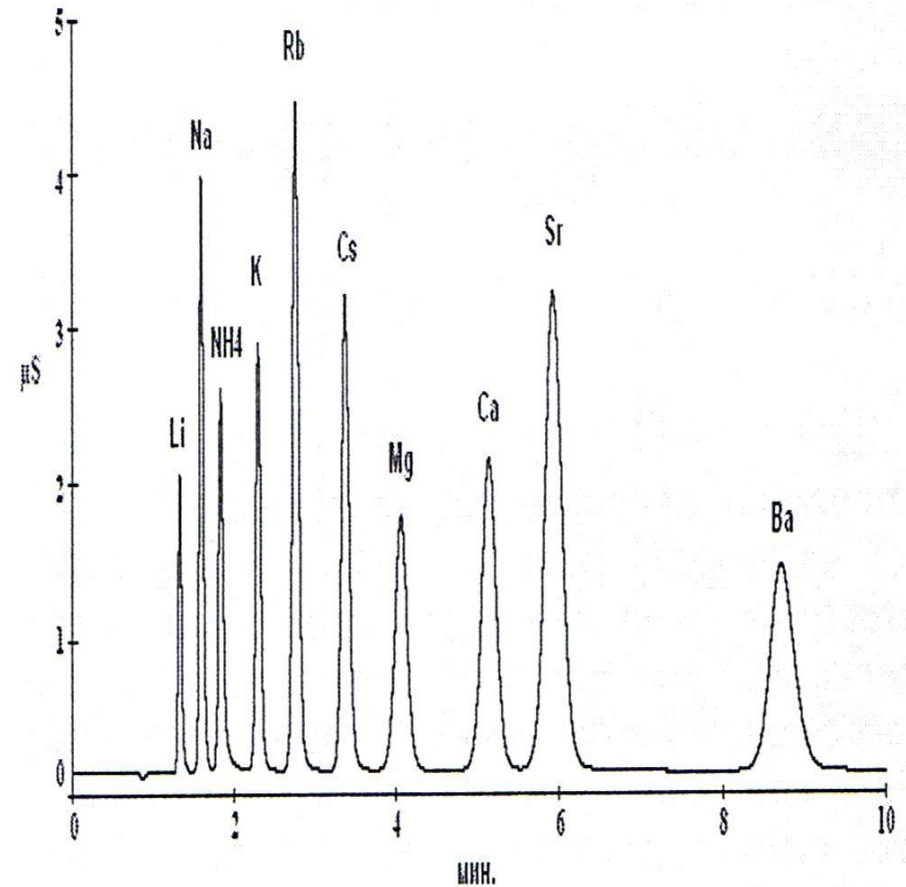
1 – насос; 2 – кран для ввода пробы;
 3, 4 – ионообменные колонки; 5 – кондуктометрический детектор; 6 – компьютер

Применение ионной ВЭЖКХ

Определение анионов плюс ацетат



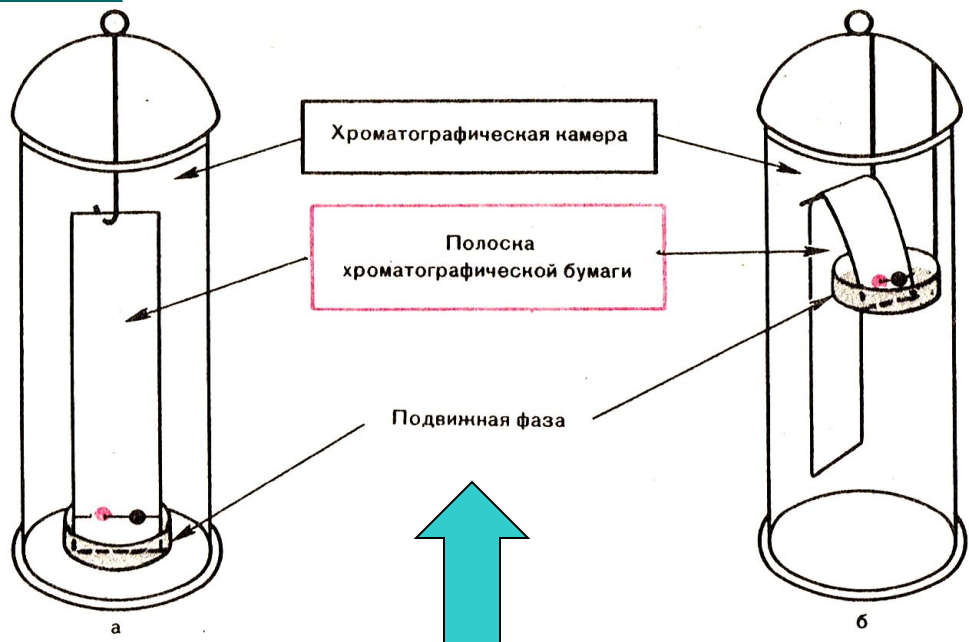
Определение катионов I и II групп, плюс аммоний



**Применение различных видов ВЭЖХ
для разделения органических соединений**

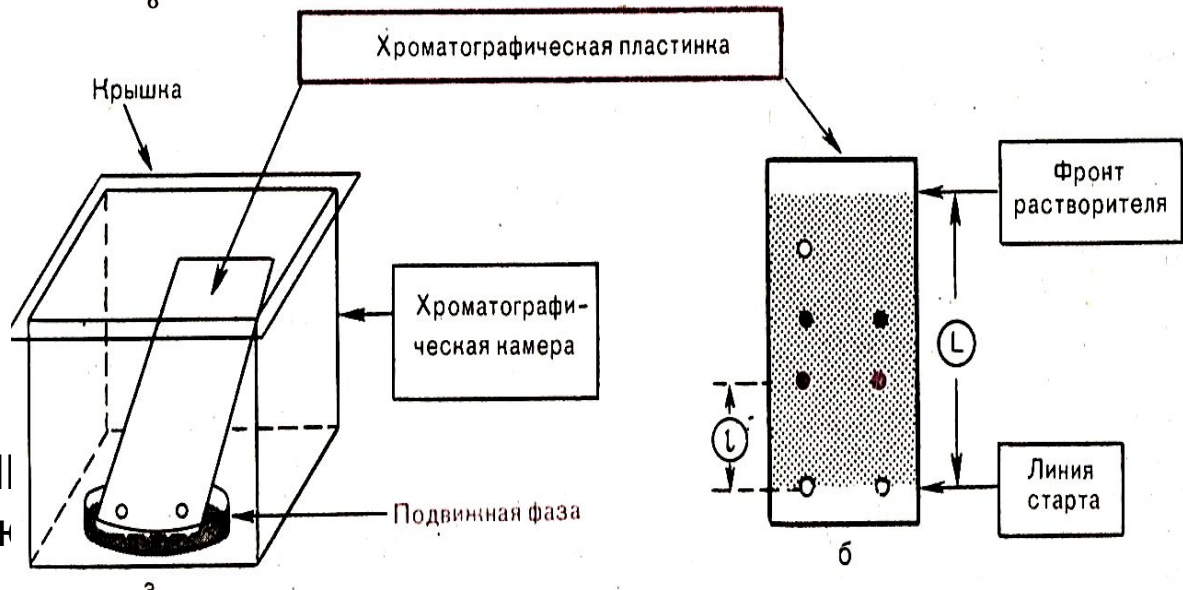
Метод хроматографии	Соединение	Сорбент	Подвижная фаза
Ионообменная	Аминокислоты	Сульфокатионо- обменник	Цитрат натрия рН 3—5 (градиентное элюирование)
	Наркотические и бо- леутоляющие средства	Анионообменник	Буфер рН 9,0
	Фторированные угле- водороды	Дауэкс 1	Этанол-вода
	Компоненты вазели- нового масла	Анионообменник	Цитрат натрия (градиентное элюирование)
Ион-парная	Красители, сульфо- кислоты	Бондапак- C ₁₈	Метанол, рН 2—4, противоион (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺
	Амины	Силикагель- C ₁₈	0,1 М НСlO ₄ - ацетонитрил

Плоскостная хроматография. Основы метода



Бумажная хроматография (БХ)

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

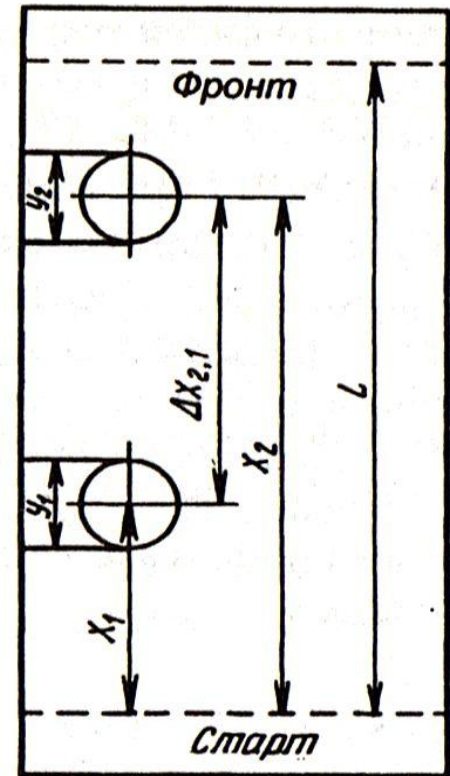


Расшифровка плоскостных хроматограмм

Способы проявления хроматограмм:

- **Визуальные.**
- **Физические:**
 - Облучение УФ-светом;
 - Термическая обработка или прожигание.
- **Химические:**
 - Опрыскивание хроматограммы из пульверизатора реагентом-проявителем;
 - Погружение хроматограммы в раствор реагента-проявителя.
- **Комбинированные.**

МККОС. Л.К. 6. Попова
Людмила Федоровна



$$R_f = \frac{x_1}{L} \leq 1,00$$

46

Применение плоскостной ЖХ

Определяемые вещества:

- **Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и их производные (ПАС).**
- **Полихлорированные бифенилы (ПХБ).**
- **Фенолы.**
- **Нефтепродукты.**
- **Катионы металлов.**
- **Гербициды, пестициды, фунгициды.**

Капиллярный электрофорез

Электрофорез – направленное движение микрочастиц в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

Виды электрофореза:

- **Фронтальный** (простой).
- **Зонный** (на носителе).
- Современный вариант метода – **капиллярный электрофорез**.

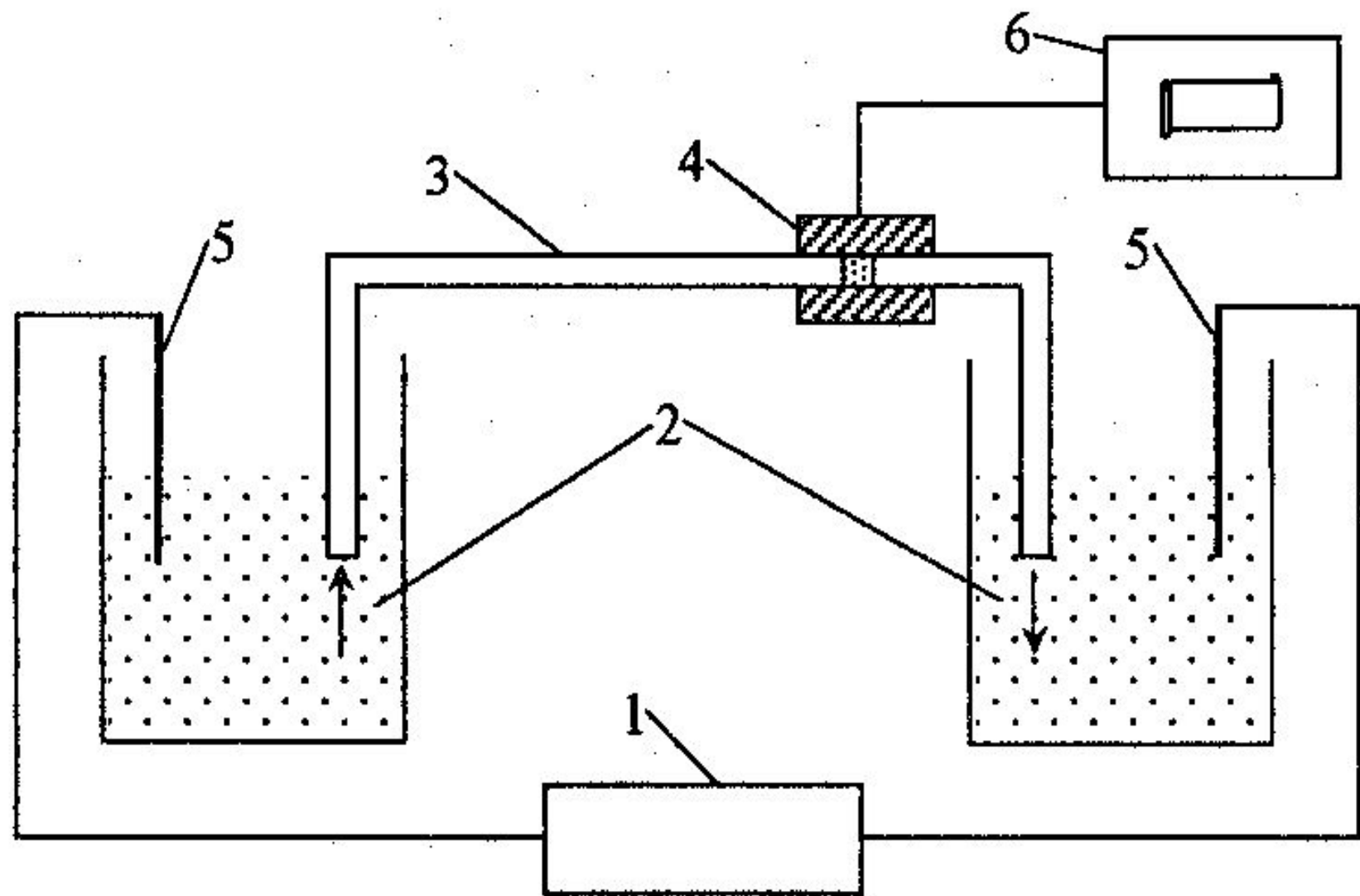


Схема установки для капиллярного зонного электрофореза:

- 1 – источник напряжения; 2 – буферные растворы; 3 – капилляр;
 4 – детектор; 5 – электроды; 6 – записывающее устройство.

Оборудование для капиллярного электрофореза

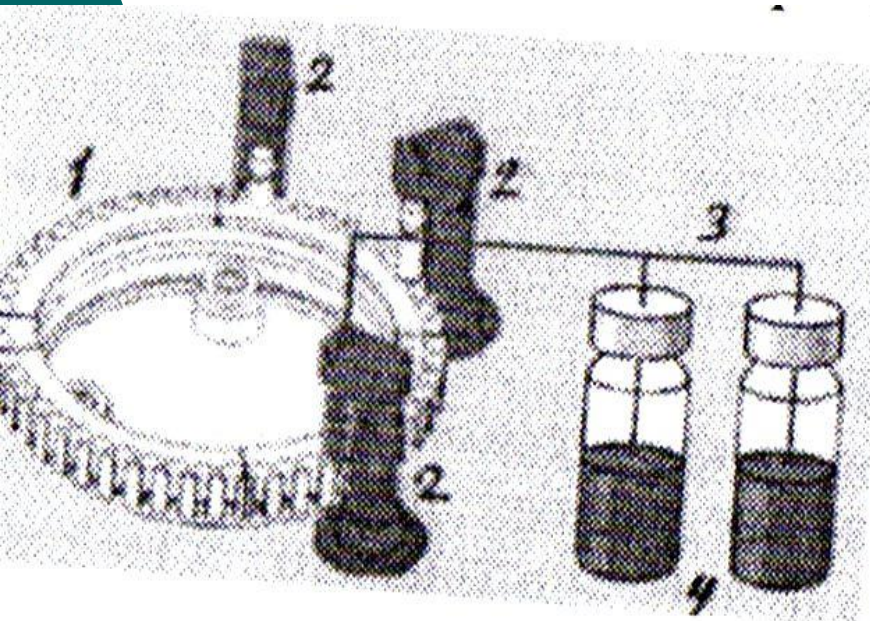


Схема установки для капиллярного электрофореза:

- 1 – пробоотборник;**
- 2 – подъемники флаконов с пробой;**
- 3 – кварцевый капилляр;**
- 4 – флаконы**



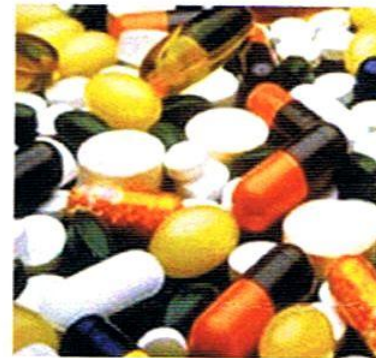
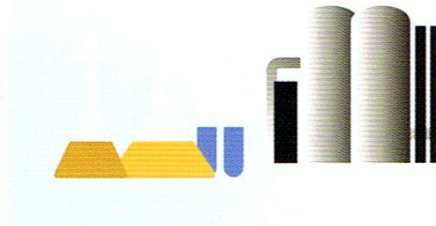
Система капиллярного электрофореза «Капель»

МККОС. Л.К. 6. Попова
Людмила Федоровна

Области применения хроматографических методов

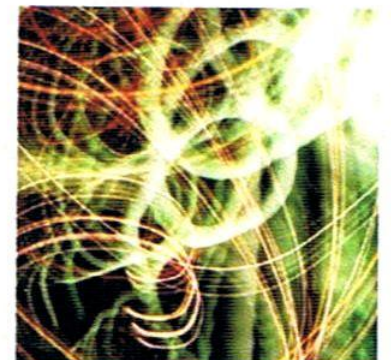
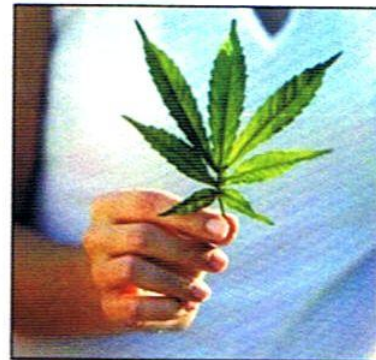
Нефть / Химия / Макро-молекулы

Бензин
Нефть
Катализаторы
Химические продукты



Медицина / Биология / Пищевые продукты

Биологические ткани и жидкости
Растения
Медикаменты
Пищевые продукты



Окружающая среда

Питьевая вода
Морская вода
Речная вода
Сточные воды
Почва
Осадки
Атмосферная пыль



К. 6. Попова
И. В. Федорова

Хроматография при пробоподготовке

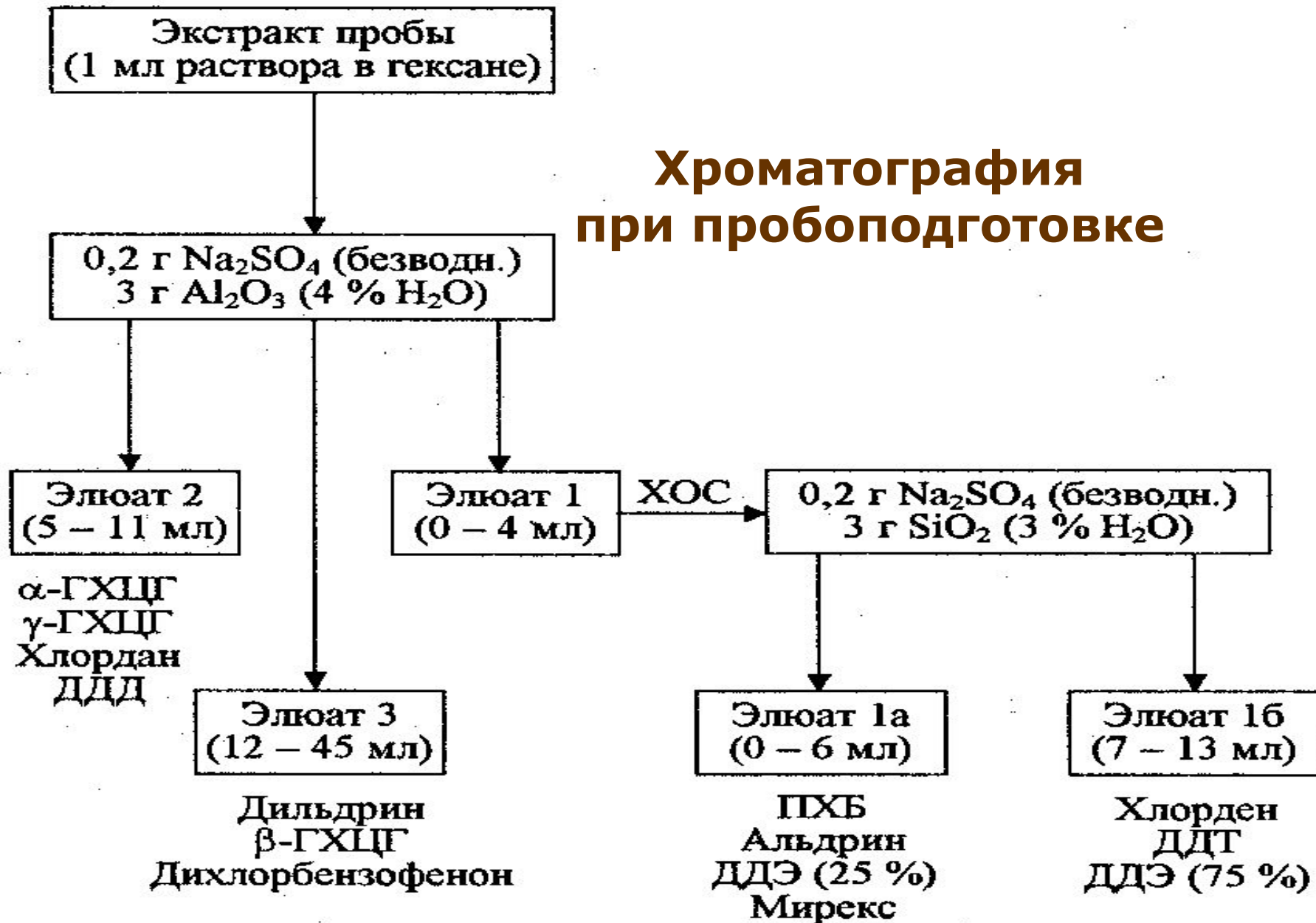


Схема разделения хлорорганических соединений (ХОС) на фракции методом колоночной жидкостной хроматографии

Хроматография при пробоподготовке

