



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»
Кафедра «Химические технологии»

История хроматографии

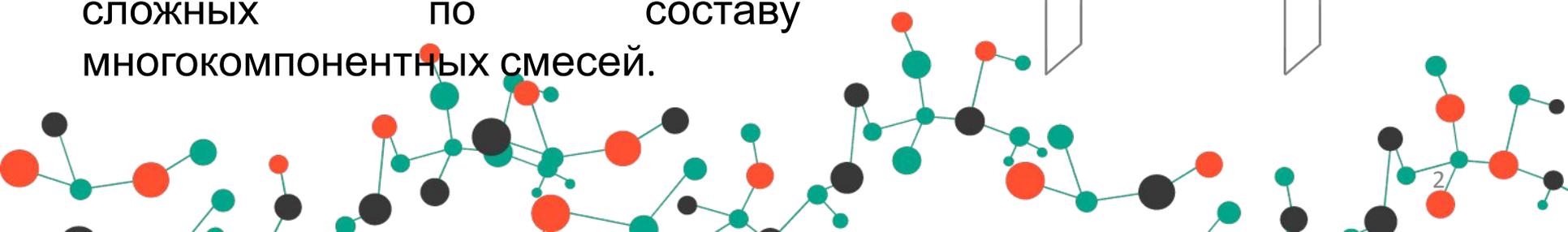
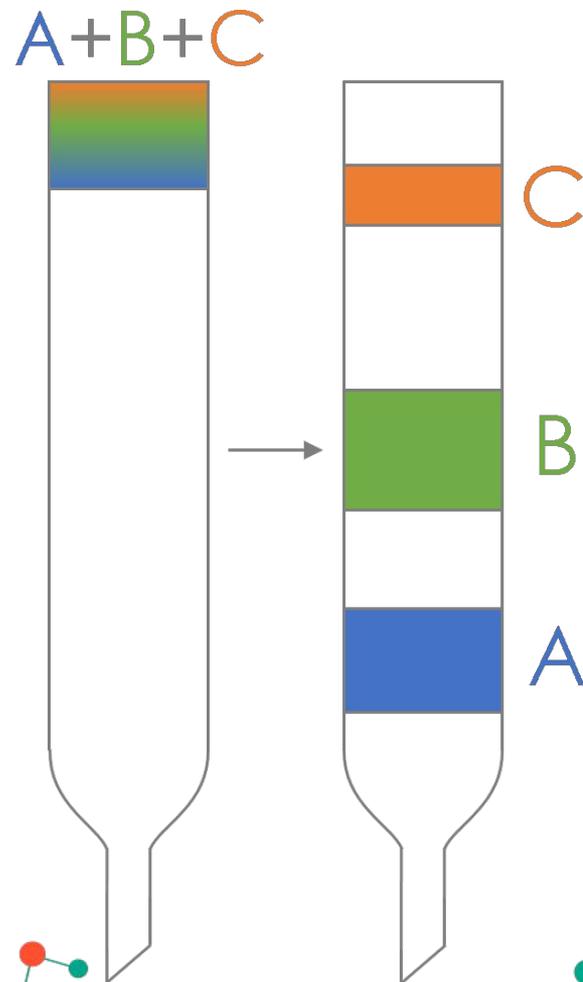
Виды хроматографических методов

Выполнил:
студент группы
ТНВ-19-1м
Галлямов А.Н.

Введение

Хроматография – это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различия в параметрах распределения их между фазами при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы.

Хроматография – это обширная область физико-химических методов анализа, которая занимается разработкой методов разделения сложных по составу многокомпонентных смесей.

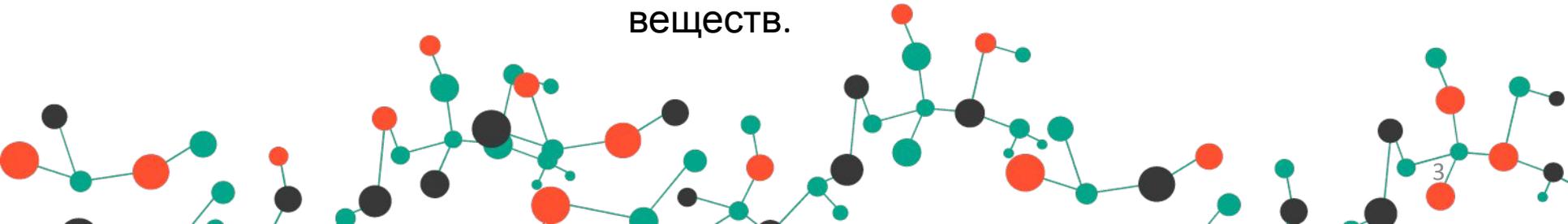


История возникновения хроматографии



История возникновения хроматографии как науки относится к 1903 году, когда в трудах Варшавского университета появилась программная статья русского ученого Михаила Семеновича Цвета (1872-1919) “О новой категории адсорбционных явлений и их применению к биохимическому анализу”.

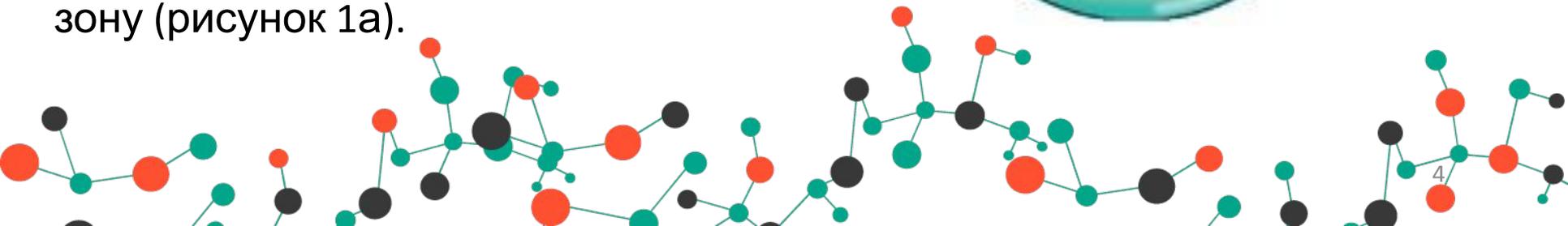
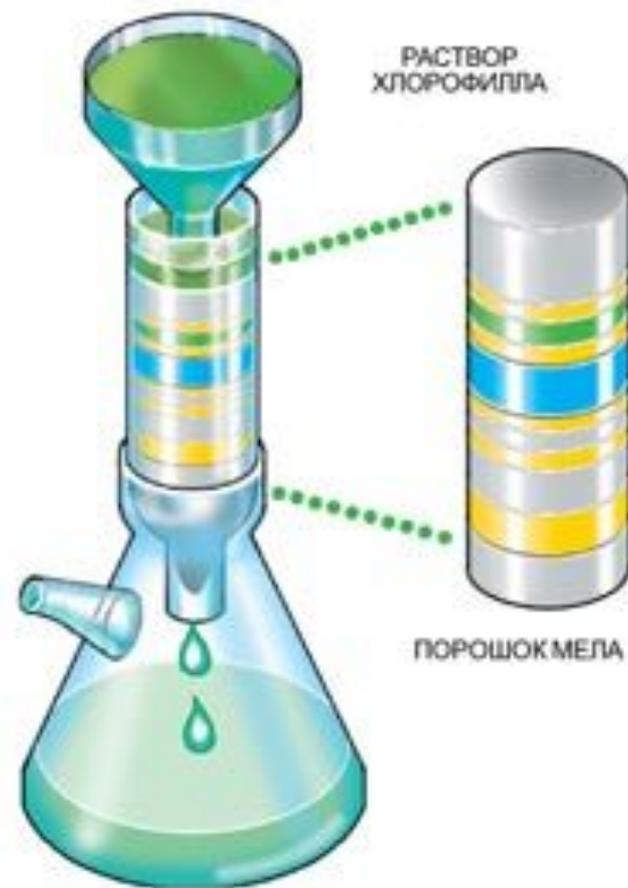
Одним из основных научных вопросов, которым он занимался, был вопрос выяснения состава хлорофилла. М. С. Цвет понимал, что хлорофилл, окрашивающий листья растений в зеленый цвет, – сложное вещество, многокомпонентная смесь, состоящая из целого ряда пигментов, и поставил перед собой задачу – выделить пигменты в виде индивидуальных веществ.



История возникновения хроматографии

Опыты Михаила Семеновича Цвета заключались в следующем. Из зеленых сухих листьев с помощью петролейного эфира, или толуола, он экстрагировал хлорофилл, и затем часть этого экстракта (окрашенного в интенсивно зеленый цвет) он вводил в верхнюю часть стеклянной трубки, плотно набитой зернами твердого адсорбента. В качестве адсорбентов М. С. Цвет использовал минеральные соли.

Введенная проба впитывалась зернами адсорбента и образовывала в верхней части трубки окрашенную в зеленый цвет зону (рисунок 1а).



История возникновения хроматографии

На следующей стадии опыта М. С. Цвет промывал колонку чистым петролейным эфиром. По высоте трубки появлялись отдельно расположенные окрашенные зоны, расстояние между которыми увеличивалось по мере прибавления новых объемов чистого растворителя (рис. 1 б, в, г). Ниже всего находилась зона, окрашенная в интенсивно желтый цвет, несколько выше зона, также окрашенная в желтый цвет, гораздо выше – полоса, окрашенная в зеленый цвет и еще выше – полоса, окрашенная в желто-зеленый цвет.

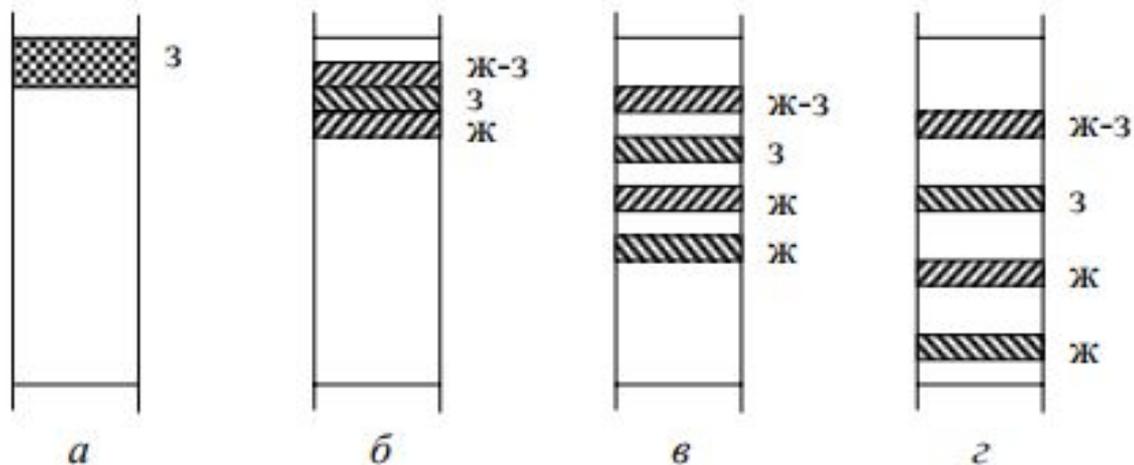


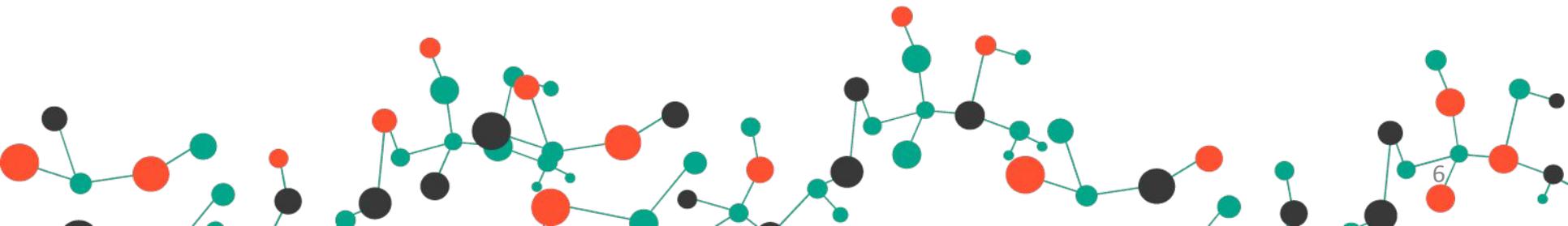
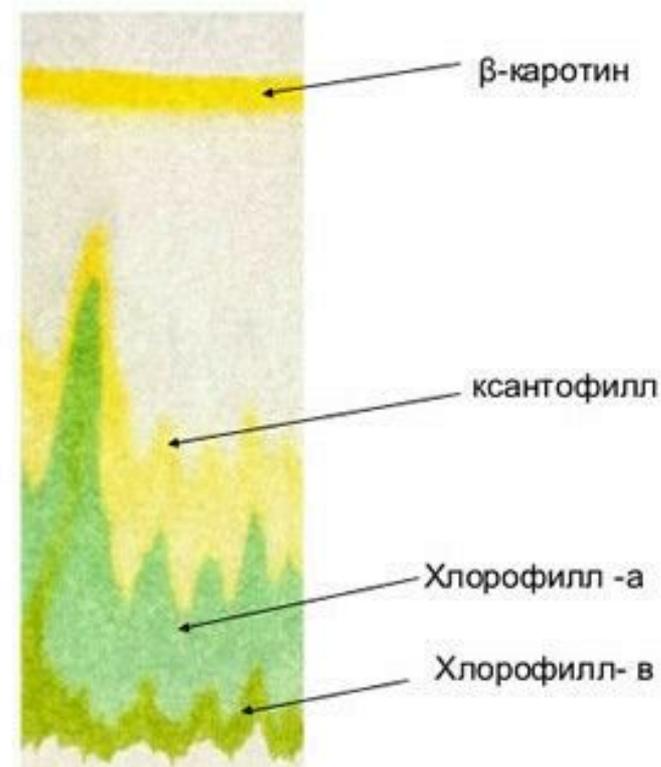
Рис. 1. Схема процесса разделения пигментов, входящих в состав хлорофилла



История возникновения хроматографии

М. С. Цвет предположил, что эти зоны соответствуют индивидуальным пигментам, разрезал стеклянную трубку так, чтобы отделить зону одну от другой, выталкивал адсорбент, экстрагировал пигменты и исследовал их свойства. Он установил, что ниже всего уходящая зона – каротин, вещество, окрашивающее морковный сок в желтый цвет, выше располагается пигмент ксантофилл, еще выше находятся пигмент хлорофилл-А и пигмент хлорофилл-В.

Таким образом, М. С. Цвету удалось открыть явление разделения сложной по составу смеси на индивидуальные компоненты.



Закон адсорбционного замещения

По результатам опытов М.С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения:

«Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С, ..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим».



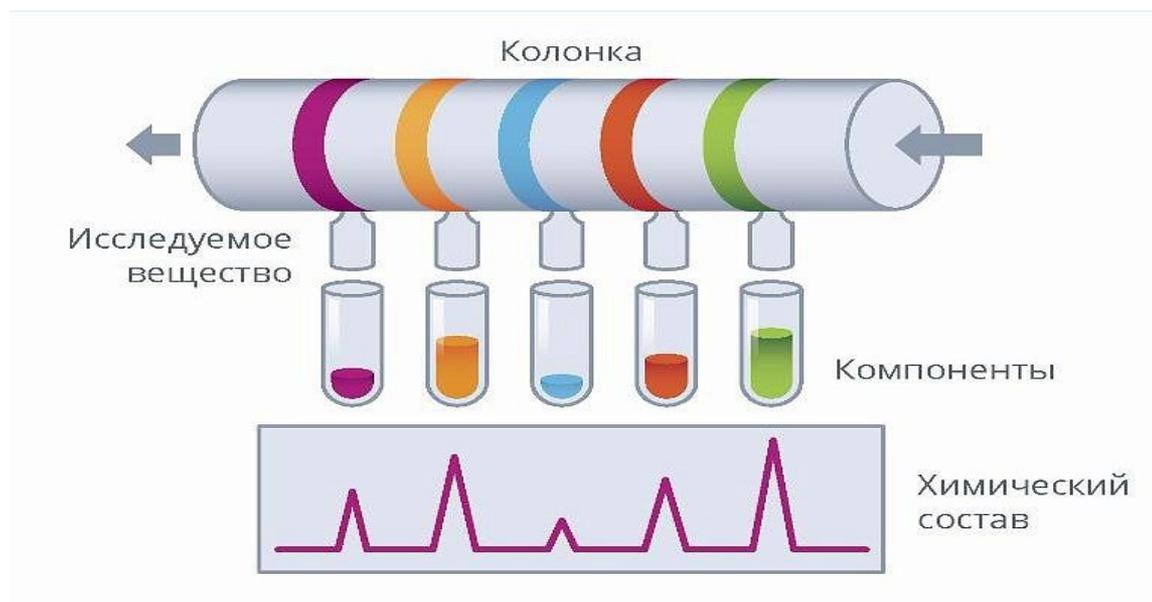
Основные стадии развития метода

- В 1938 году в Харьковском химико-фармацевтическом институте Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер разработали основы метода хроматографии в тонких слоях.
- В 1940 году А. Мартин и Д. Синг открыли вариант **жидкостной распределительной хроматографии** на примере разделения ацетильных производных аминокислот на колонке, заполненной силикагелем, насыщенным водой, с использованием хлороформа в качестве подвижного растворителя.
- В этот же период времени были синтезированы синтетические ионообменные смолы, с использованием которых выполнены исследования, ставшие основой **ионообменной хроматографии**. В отличие от хроматографии М. С. Цвета и распределительной хроматографии ионообменная хроматография основана на химической реакции, реакции ионного обмена.



Основные стадии развития метода

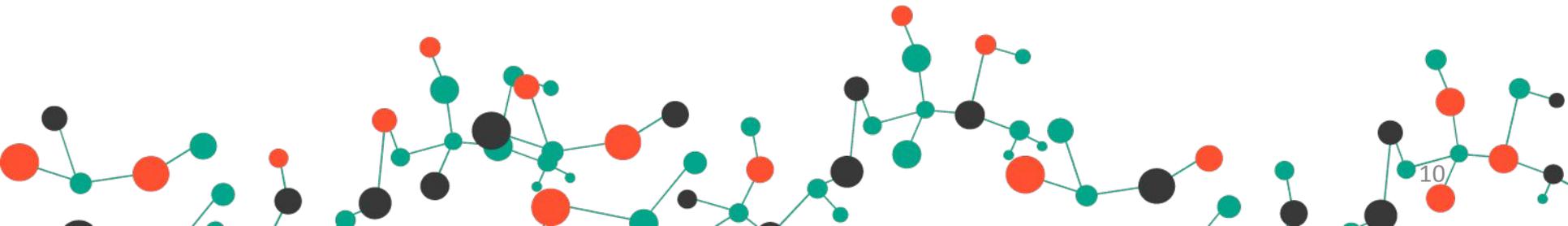
- ❖ В 1952–1953 годах А. Мартин и Д. Синг осуществили вариант **газовой распределительной хроматографии**.
- ❖ С середины 70-х годов начинается период интенсивного развития **высокоэффективной жидкостной хроматографии**.
- ❖ С середины 80-х годов получили развитие практическое использование **флюидной хроматографии** и полная компьютеризация всего хроматографического процесса.



Современная классификация хроматографических методов

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие:

- 1. по агрегатному состоянию применяемых фаз;*
- 2. по механизмам разделения;*
- 3. по применяемой технике;*
- 4. по способу относительного перемещения фаз.*



Классификация по агрегатному состоянию фаз

Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Газовая включает газожидкостную и газо-адсорбционную хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно – жидкостную, жидкостно – адсорбционную и жидкостно – гелевую. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Название варианта	
		общее	частное
газ	адсорбент	газовая	газо-адсорбционная
	жидкость		газо-жидкостная
жидкость	адсорбент	жидкостная	жидкостно-адсорбционная
	жидкость		жидкостно-жидкостная
газ или пар в сверхкритическом состоянии	адсорбент	флюидная	флюидно-адсорбционная
	жидкость		флюидно-жидкостная
коллоидная система	композиция твердых и жидких компонентов	полифазная	

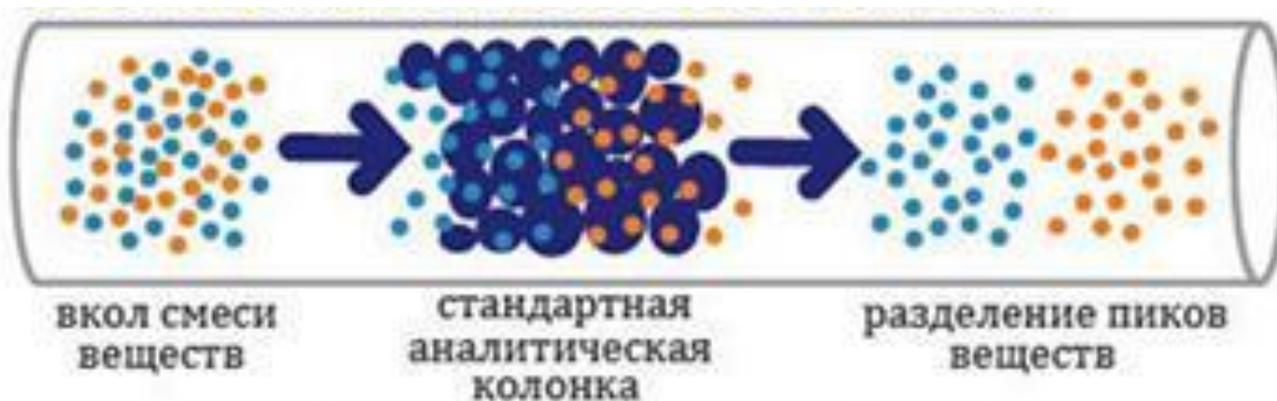


Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии был открыт только в 1952 году, теория процесса разделения смесей веществ этим методом на настоящее время разработана гораздо глубже, чем для других методов. Это объясняется прежде всего тем, что методы газовой хроматографии использовались в практике гораздо интенсивнее других.

Отличительной особенностью газовой хроматографии от других методов хроматографических разделений является то, что используемая подвижная фаза должна обязательно находиться в газообразном состоянии и выполнять роль газ-носителя, перемещающего разделяемые соединения по колонке.

В качестве газ-носителей могут быть использованы индивидуальные газы, газообразные соединения или смеси газов и газообразных соединений.



Газовая хроматография

Компоненты смеси переносятся по колонке газом-носителем. Они движутся со скоростью, которая пропорциональна линейной скорости газа-носителя, но меньше ее и зависит от силы взаимодействия каждого из этих компонентов с неподвижной фазой. Соответственно, если неподвижная фаза была выбрана правильно, каждый компонент находится в колонке или элюируется разное время и отделяется от других компонентов. Сигнал детектора позволяет проводить идентификацию каждого компонента по времени элюирования его зоны (также называемом его временем удерживания) и его количественное определение по величине сигнала детектора (его высоте или площади).

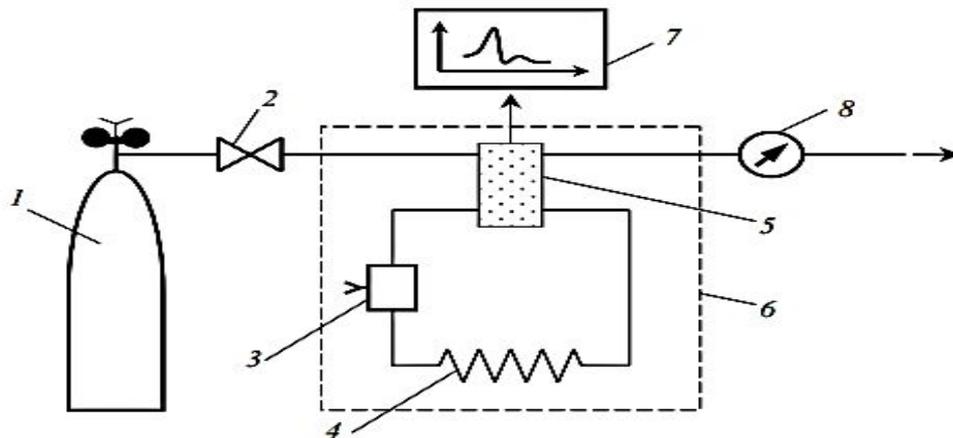
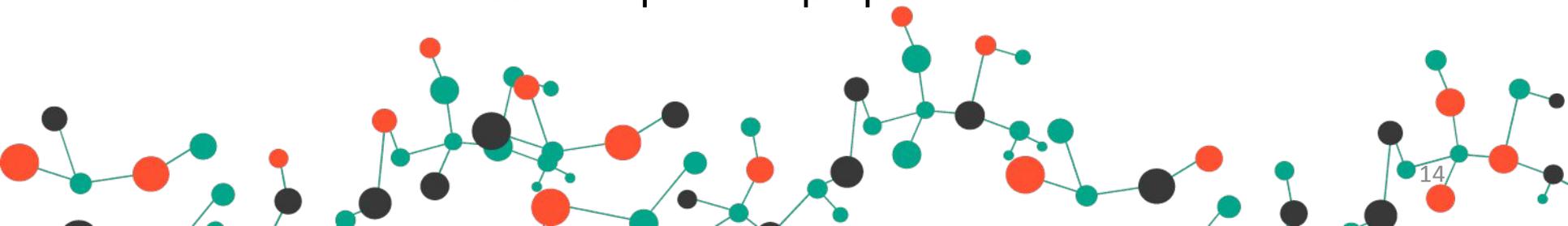


Рис. 2. Принципиальная схема газового хроматографа
(1 – источник газа-носителя; 2 – вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – хроматографическая колонка; 5 – детектор; 6 – термостат колонки и термостат детектора; 7 – регистратор; 8 – измеритель скорости потока газа-носителя)



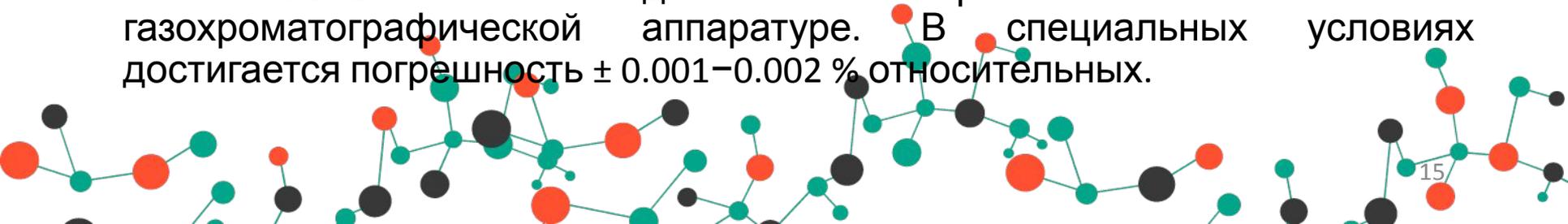


Газовый хроматограф GC-2010 Plus



Достоинства газовой хроматографии

- ✓ **Высокая разделительная способность:** по своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов. Ни один другой метод не позволяет анализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов, в течение одного часа.
- ✓ **Универсальность:** разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ
- ✓ **Высокая чувствительность:** высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять малые концентрации
- ✓ **Легкость аппаратного оформления**
- ✓ **Малый размер пробы:** газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятые доли мг.
- ✓ **Высокая точность анализа:** погрешность измерений $\pm 5\%$ относительных легко достигается практически на любой газохроматографической аппаратуре. В специальных условиях достигается погрешность $\pm 0.001-0.002\%$ относительных.

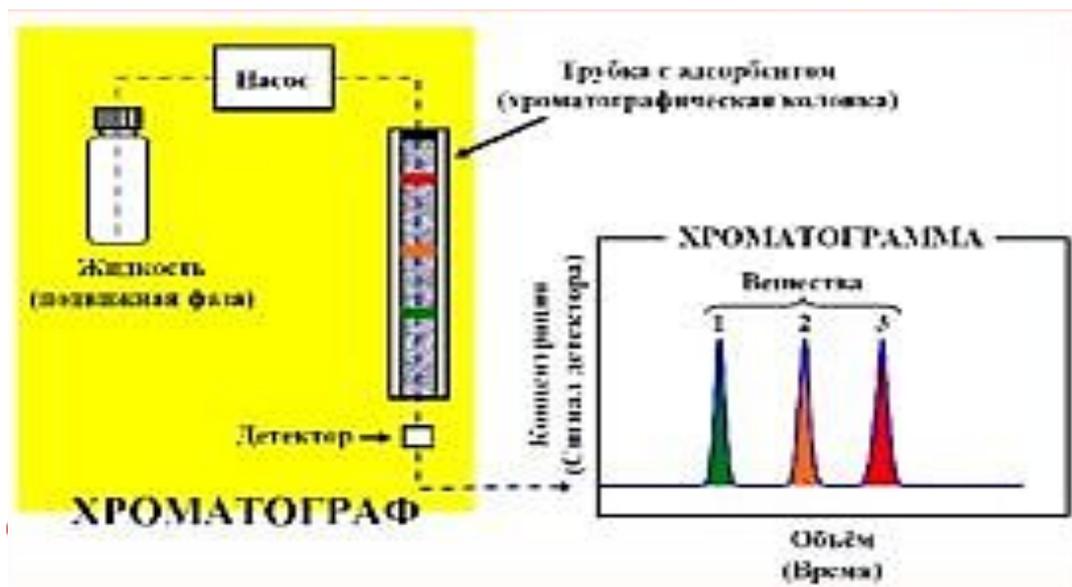


Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография - вид хроматографии, в которой подвижной фазой (элюентом) служит жидкость.

Неподвижной фазой может быть твердый сорбент, твердый носитель с нанесенной на его поверхность жидкостью или гель.

Жидкостная хроматография в различных вариантах – это метод разделения и анализа многокомпонентных смесей нелетучих веществ в растворах. Жидкостная хроматография применима для более широкого круга веществ, чем газовая, так как большинство соединений не обладает летучестью и термостабильностью.

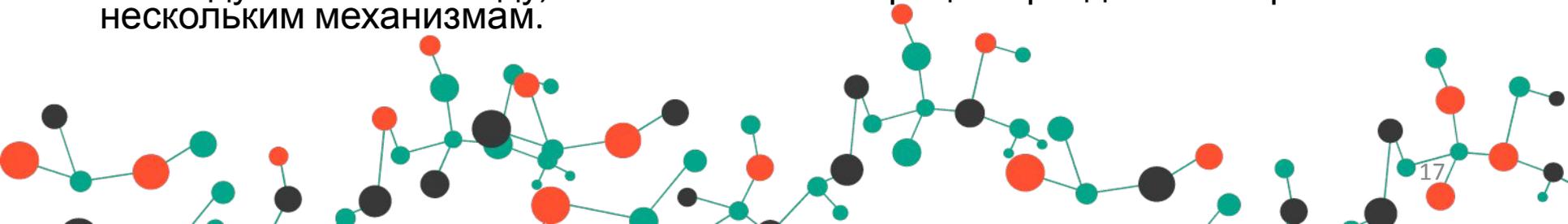


Классификация по механизмам разделения

По характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом хроматографию подразделяют на следующие виды:

- ❑ **адсорбционная хроматография** – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;
- ❑ **распределительная хроматография** – разделение основано 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 хроматография** – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;
- ❑ **проникающая хроматография** – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);
- ❑ **осадочная хроматография** – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
- ❑ **адсорбционно - комплексообразовательная хроматография** – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

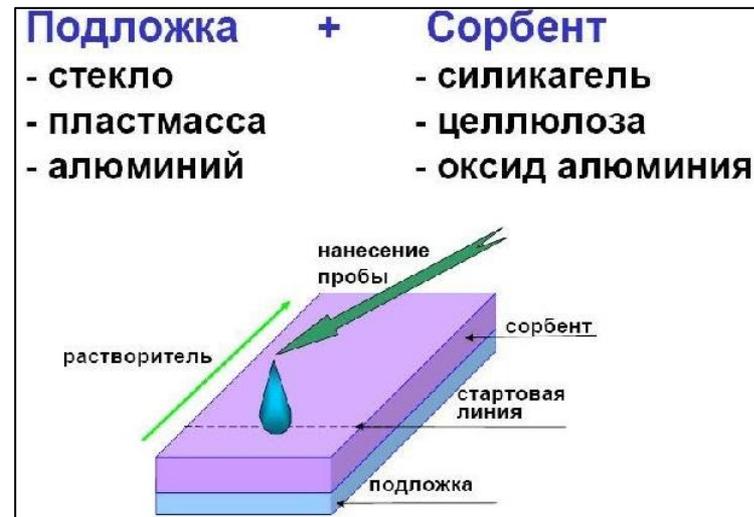
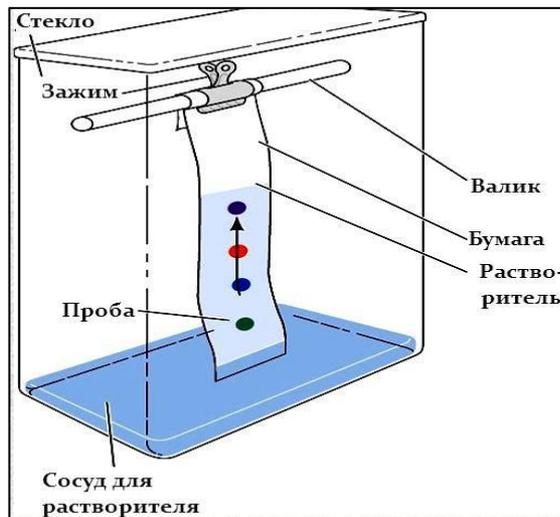
Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким механизмам.



Классификация по применяемой технике

1. **колоночная хроматография** – разделение веществ проводится в специальных колонках;
2. **плоскостная хроматография:**
 - a. **бумажная** – разделение веществ проводится на специальной бумаге;
 - b. **тонкослойная** – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

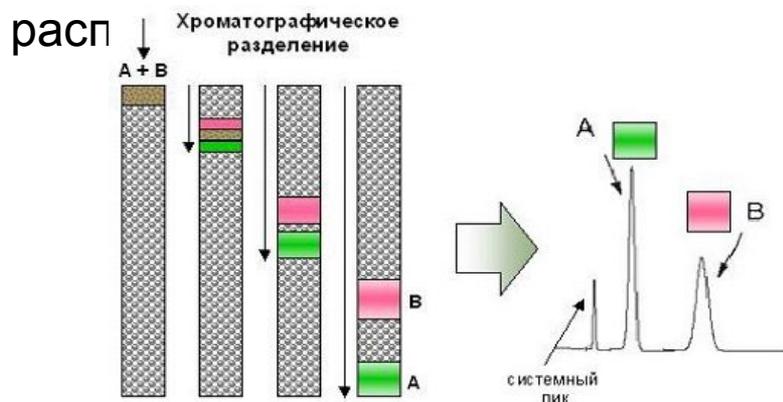


Классификация по способу относительного перемещения фаз

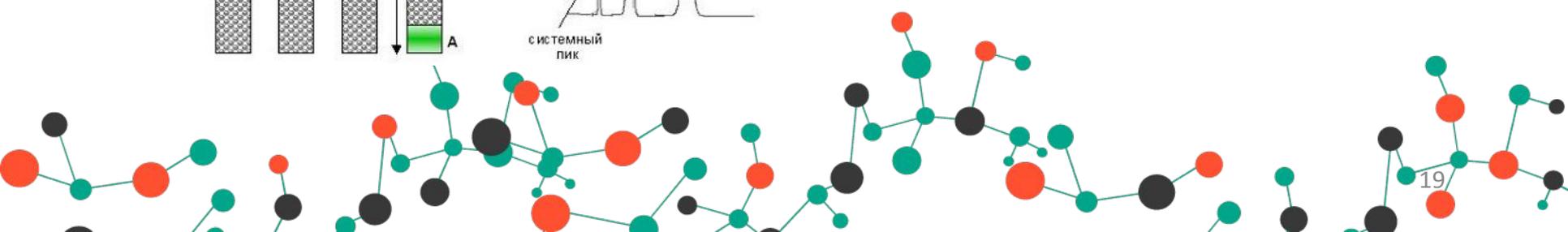
По способу относительного перемещения фаз различают:

1. *Проявительную (элюентную) хроматографию*

При использовании **проявительного метода** пробу исследуемой смеси вводят порцией 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



Расстояния по временной шкале максимумов хроматографических пиков пропорциональны полным количествам соответствующих компонентов в пробе.



Классификация по способу относительного перемещения фаз

2. фронтальную хроматографию

В методе **фронтальной хроматографии** разделяемая смесь непрерывно поступает на слой сорбента в начальной точке и играет роль подвижной фазы.

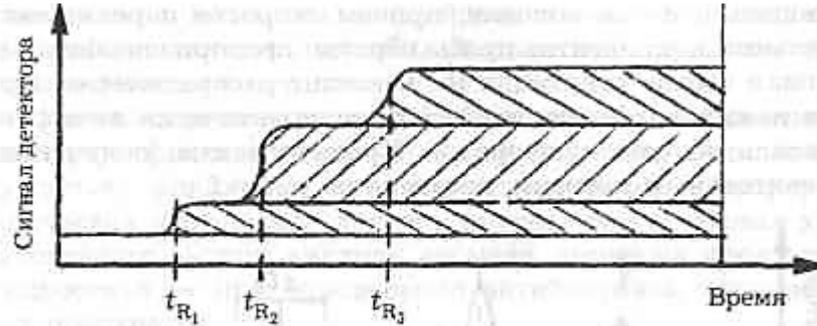


Рис. 4.3. Хроматограмма фронтальной хроматографии

Относительное движение и окончательное расположение по временной оси "ступенек" этой зависимости определяются величинами соответствующих констант распределения точно так же, как и в проявительной хроматографии. Высота ступеньки пропорциональна концентрации соответствующего компонента в разделяемой смеси.

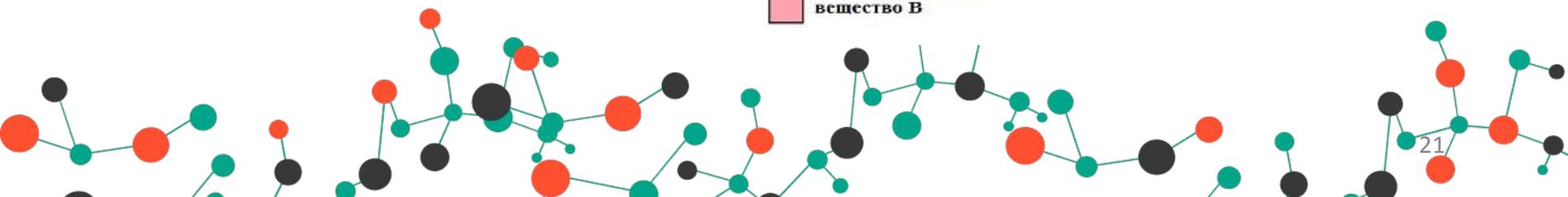
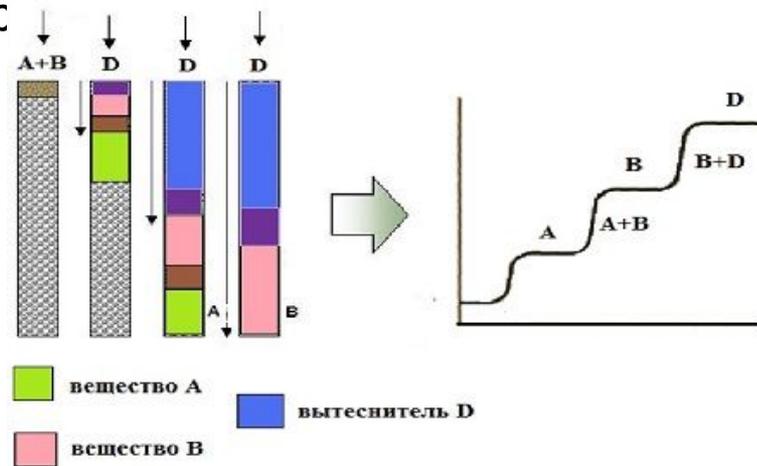


Классификация по способу относительного перемещения фаз

3. *вытеснительную* хроматографию

Методика проведения разделения **вытеснительным методом** аналогична методике проведения разделения проявительным методом, но без использования несорбирующегося элюента (подвижной фазы). Перемещение хроматографических зон достигается путем вытеснения компонентов разделяемой смеси веществом, которое сорбирует сильнее любого из этих компонентов. Каждый компонент этой пробы вытесняет компоненты, которые взаимодействуют с неподвижной ф

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



Основные области применения хроматографических методов

- нефтехимическая и газовая промышленность (мониторинг сырья и конечных продуктов);
- анализ пищевой продукции и лекарств;
- контроль состояния окружающей среды;
- в экологии (анализы на пестициды, гербициды, диоксины и т.п.)
- в фармацевтике (контроль биохимических маркеров, метаболитов и другие применения);
- в криминалистике (обнаружение наркотических и взрывчатых веществ);
- в различных научных исследованиях.

