

# ***ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА***

# Хроматография –

физико – химический метод  
разделения и анализа смеси  
веществ, основанный на раз-  
личном распределении компо-  
нентов между двумя несме-  
шивающимися фазами.

# *Основные понятия*

*Сорбция* – поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами);

*Сорбтив* – вещество, молекулы которого способны сорбироваться;

*Сорбат* – вещество в адсорбированном состоянии;

**Элюирование** – процесс перемещения веществ вместе с подвижной фазой через слой неподвижной фазы

**Элюент** – растворитель или газ, проходящий через слой неподвижной фазы – *подвижная фаза*;

**Элюат** – подвижная фаза, выходящая из колонки и содержащая разделенные компоненты

# Классификация по агрегатному составу фаз

Газовая  
хроматография

Газо-твёрдофазная  
хроматография

Газо-жидкостная  
хроматография

Сверхкритическая  
флюидная  
хроматография

Жидкостная  
хроматография

Жидкостно-  
жидкостная  
хроматография

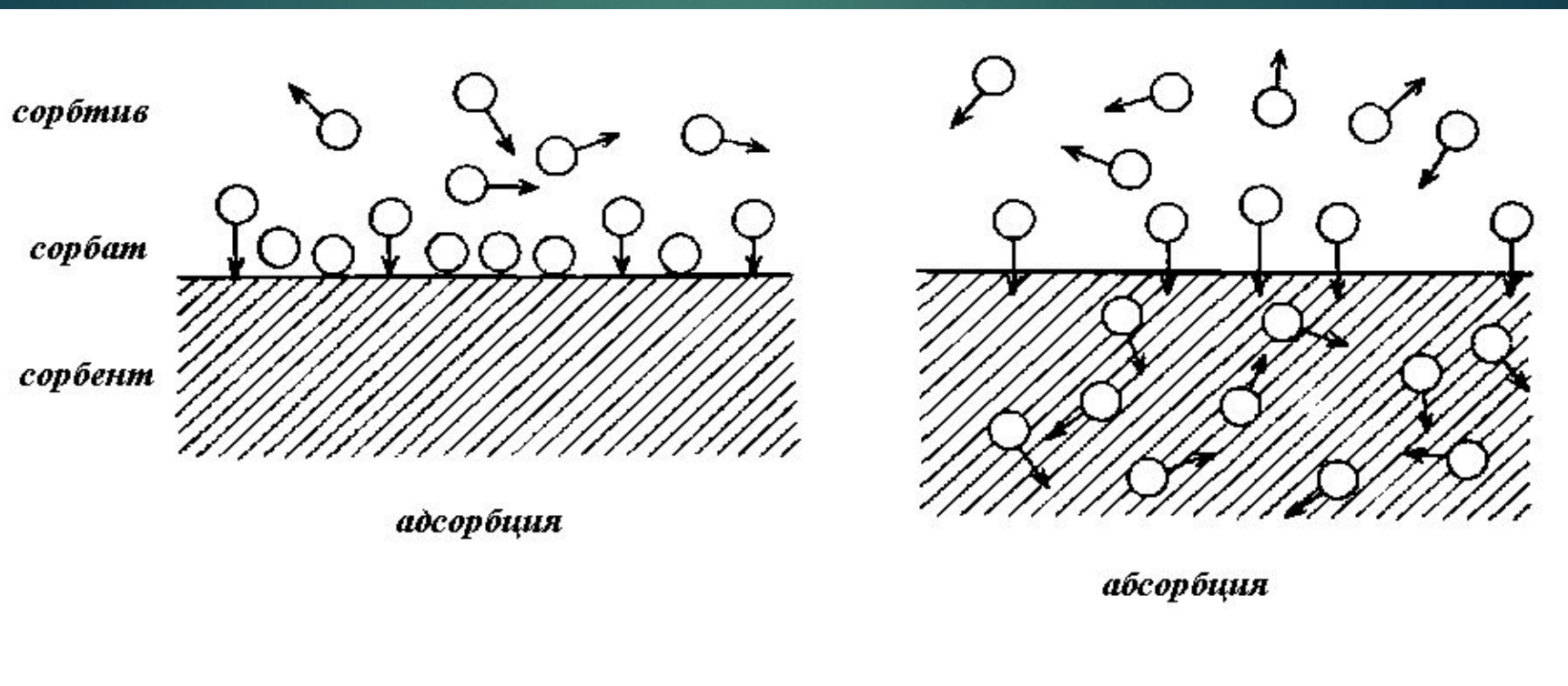
Жидкостно-твёрдофазная  
хроматография

Жидкостно-гелевая  
хроматография



# В зависимости от природы процесса:

Адсорбционная — основана на  
различной адсорбции веществ твердой  
неподвижной фазой;



**Распределительная** – основана на различной *растворимости* сорбатов в *жидкой* неподвижной фазе;

**Ионообменная** - основана на различной способности к *ионному* обмену веществ с *ионогенными* группами неподвижной фазы;

**Осадочная** – основана на различной *растворимости осадков*, получающихся после реакции взаимодействия с осадителем, содержащимся в неподвижной фазе;

**Эксклюзионная** (*молекулярно – ситовая* или *гелевая*) – основана на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;



**Аффинная** — основана на **на**  
*специфических* *взаимодействиях*  
биологических объектов (ферментов, и  
т.д.) с группами на поверхности твердой  
фазы.

## *В зависимости от способа оформления процесса:*

**Колоночная** – процесс разделения проводят в *колонках*, заполненных неподвижной фазой;

**Плоскостная** – процесс разделения проводят на *хроматографической бумаге (бумажная)* или *тонком слое сорбента*, нанесенном на подложку (**тонкослойная**).

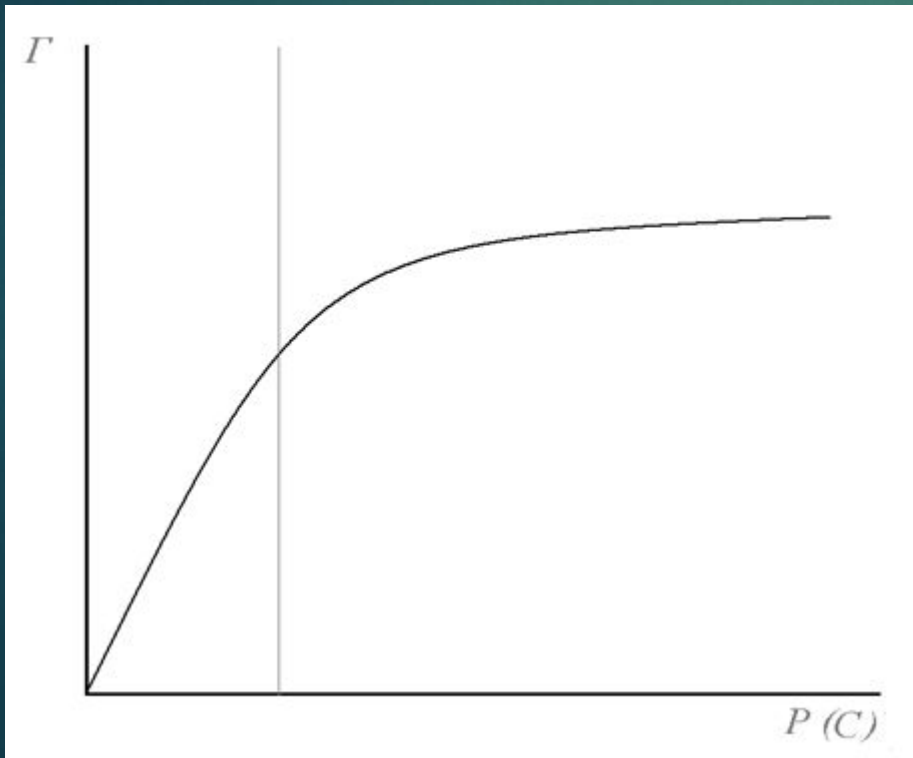


# Теоретические основы хроматографии

# Основа процесса хроматографии — *неравновесная адсорбция*

## *Изотерма адсорбции Ленгмюра*

$$\Gamma = \Gamma_{\max} kC / (1 + kC)$$



В области *низких давлений (концентраций)*:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} kC$$

*уравнение Генри*

Эффективность разделения компонентов определяется числом теоретических тарелок ( $N$ ).

! Чем больше  $N$  и уже их высота ( $H$ ), тем эффективнее колонка

Высота, эквивалентная теоретической тарелке – ВЭТТ – ( $H$ ) определяется:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u}$$



**A** – вихревая диффузия:

$$A = 2\lambda d_p$$

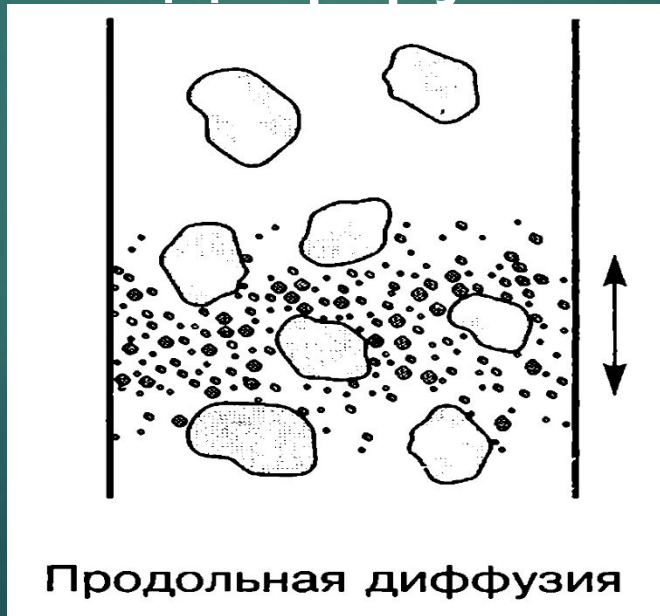
где  $\lambda$  – характеристика набивки колонки,  $d_p$  – диаметр зерна сорбента



$B$  – продольная (осевая) диффузия –  
диффузия компонентов в подвижной  
фазе:

$$B = 2\gamma D_M$$

где  $\gamma$  – эмпирический коэффициент,  $D_M$   
– коэффициент диффузии



$C$  – внутренняя диффузия – зависит от способности адсорбироваться на неподвижной фазе;

$u$  – линейная скорость потока

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M}$$

$L$  – длина колонки,  $t_M$  – время удерживания несорбируемого компонента.



# Газовая хроматография

**Газовая хроматография** - это метод  
разделения *летучих соединений*,  
основанный на распределении  
веществ между *подвижной фазой (ПФ)*  
- газом и *неподвижной фазой (НФ)* с  
сорбентом с большой площадью  
поверхности



**Подвижная фаза** - инертный газ  
(азот, гелий, водород, аргон,  
углекислый газ), протекающий через  
НФ;

**!** ПФ выполняет только *транспорт-*  
*ную* функцию

**!** ПФ должна обеспечивать мак-  
симальную чувствительность детек-  
тора

# Неподвижная фаза

В газо-адсорбционной хроматографии - твердый сорбент с развитой мелкопористой поверхностью; *размер зерен 0.1-0.5 мм*



**силикагель**



**активный уголь**



**полимерные  
адсорбенты**



**алюмосиликаты**

В газо-жидкостной хроматографии -  
пленка жидкости, нанесенная на  
поверхность твердого носителя

## *Типы жидкой НФ:*

- *Неполярные* (насыщенные углеводороды);
- *Умеренно полярные* (сложные эфиры, нитрилы);
- *Полярные* (многоатомные спирты, гликоли)

**!** *Полярность НФ должна быть близка к полярности веществ анализируемой пробы*

## *Требования к жидкой НФ :*

- 1) хорошо растворять компоненты смеси;
- 2) прочно удерживаться на твердом носителе;
- 3) быть термически устойчивой;
- 4) быть нелетучей при данной температуре;
- 5) обладать высокой селективностью;
- 6) быть химически инертной.





# Жидкостная хроматография

**Подвижная фаза в жидкостной хроматографии – чистый растворитель или смесь растворителей**

Жидкостная хроматография в которой используют колонки малого размера и высокое давление ПФ (до 0.5 – 70 МПа) называют **высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ)**



# Ионообменная хроматография

# Неподвижная фаза

Иониты природного или синтетического происхождения:

- цеолиты, глинистые материалы (природные алюмосиликаты);
- сульфированные активные угли;
- синтетические ионообменные смолы

# Неподвижная фаза

Катиониты — иониты, обменивающиеся с раствором катионами:

Сильнокислотные -  $R-\underline{SO}_3\underline{H}$

Среднекислотные -  $R-\underline{PO}_3\underline{H}_2$

Слабокислотные -  $R-\underline{COOH}$

$R-\underline{OH}$



# Уравнение катионного обмена



*H*-форма

*Na*-форма

! Форма катионита определяется его *противоионом*, т.е. катионом, способным к обмену

# Неподвижная фаза

Аниониты – иониты, обменивающиеся с раствором анионами:

Сильноосновные -  $\underline{R-[N(CH_3)_3]^{+}OH^{-}}$

Среднеосновные -  $\underline{R-[NH(CH_3)_2]^{+}OH^{-}}$

Слабоосновные -  $\underline{R-[NH_3]^{+}OH^{-}}$

# Уравнение анионного обмена



*OH*- форма

*Cl*- форма

**Амфолиты** – иониты, содержащие как катионогенные, так и анионогенные группы

# Регенерация ионитов



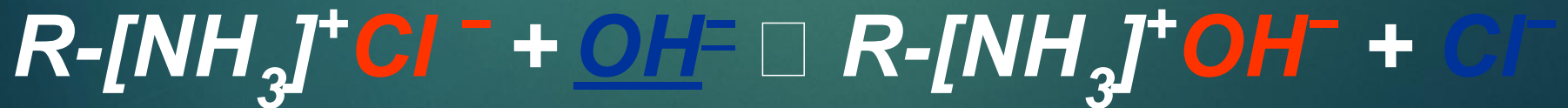
**!Ионный обмен обратим**

**Регенерация** — восстановление свойств ионита

Регенерация катионита:



Регенерация анионита:





# Плоскостная хроматография

# *Неподвижная фаза*



***Неподвижная фаза*** – хроматографическая бумага или пластинки, покрытые тонким слоем сорбента

***Подвижная фаза*** – смесь растворителей.