



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

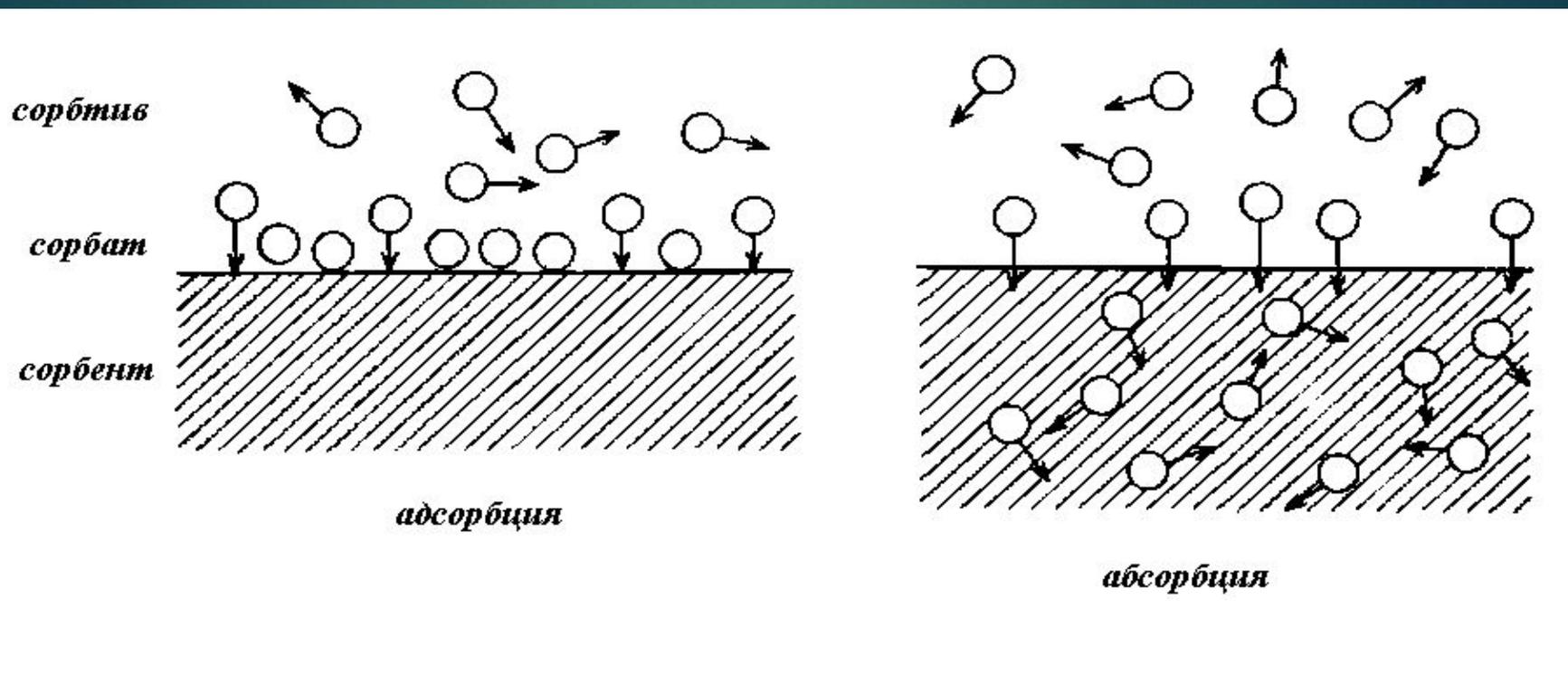
Жидкостно-
жидкостная
хроматография

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**).

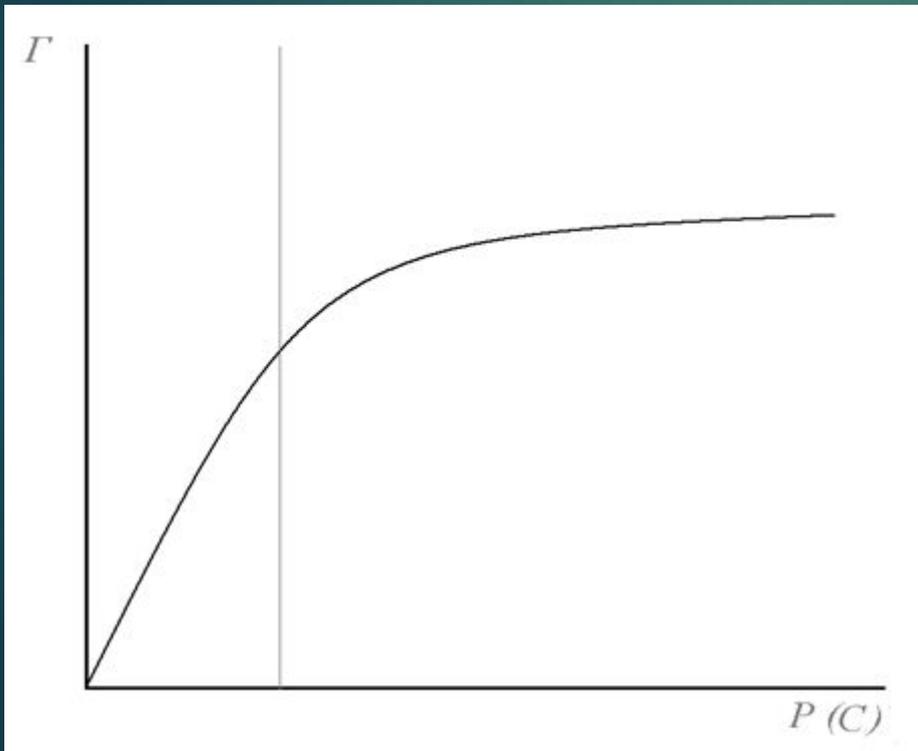


Теоретические основы хроматографии

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:

$$A = 2\lambda d_p$$

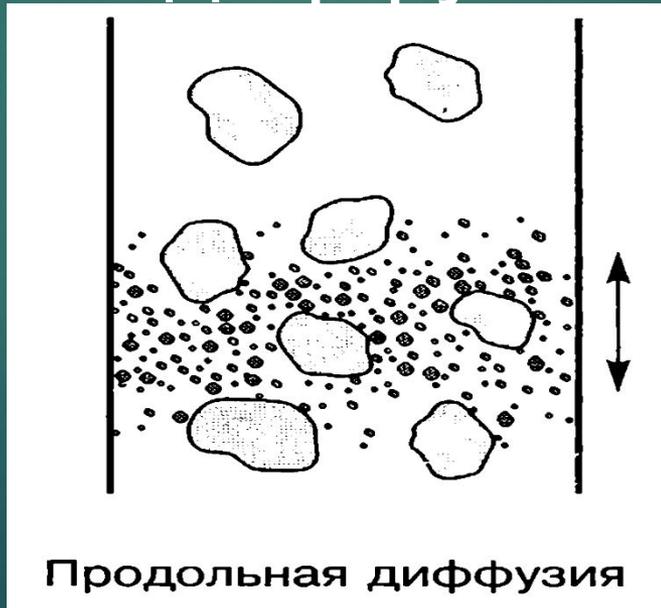
где λ – характеристика набивки колонки, d_p – диаметр зерна сорбента



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

$$B = 2\gamma D_M$$

где γ – 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:

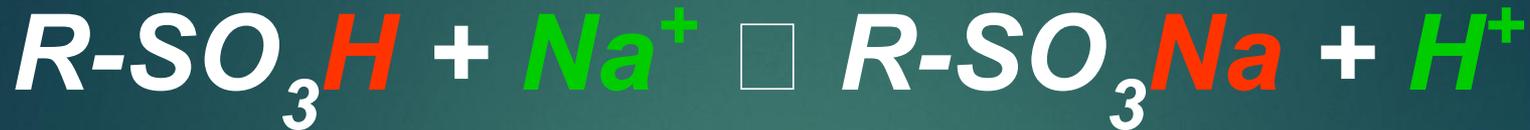
Сильнокислотные - $R-\underline{SO}_3\underline{H}$

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.