

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

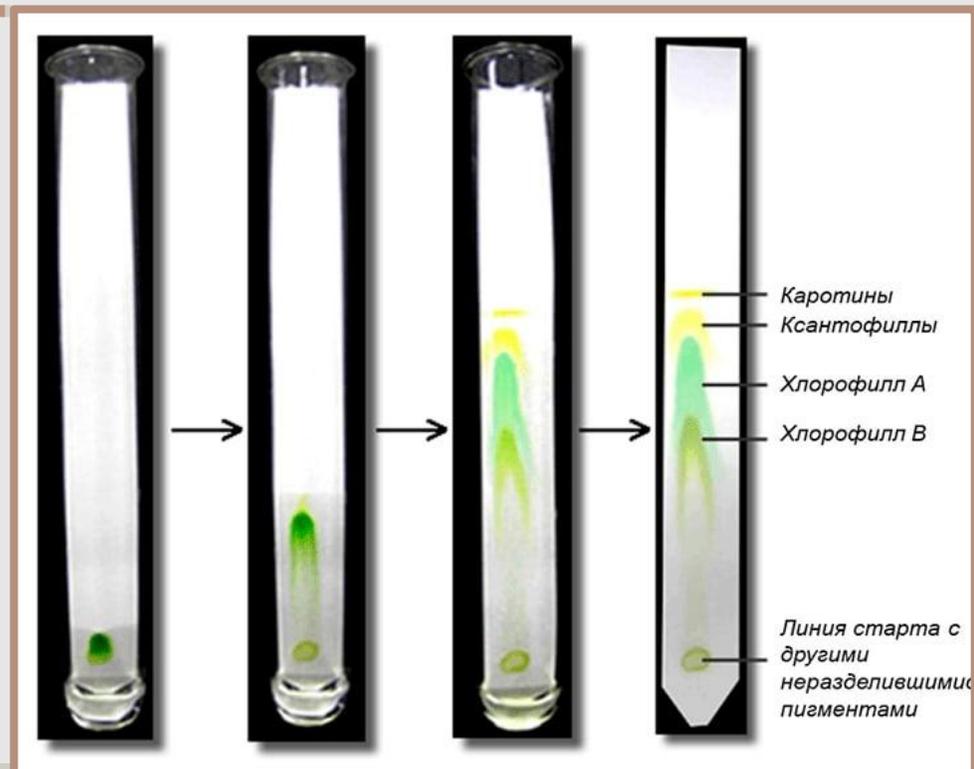
Выполнили
студенты гр. 320621:
Полякова А.В.
Таокина Е.А.

Введение

Хроматография – это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется (поглощается), а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы – десорбируется (выделяется).

Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходят сорбция и десорбция вещества.

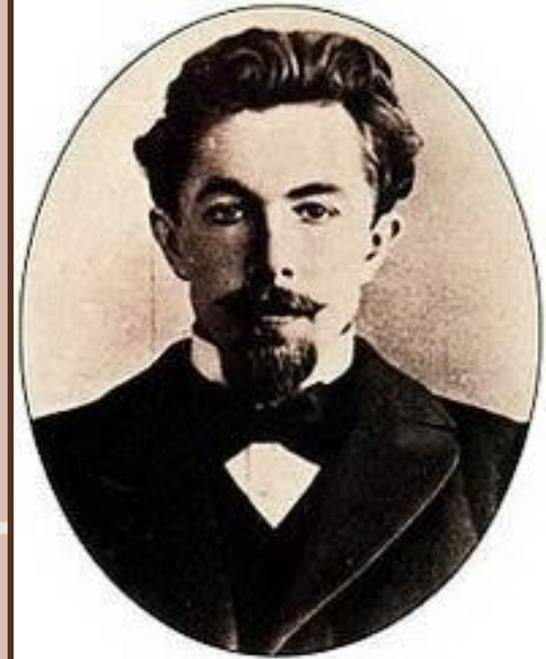


История развития метода

Хроматографический метод анализа впервые был применён русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г. для анализа хлорофилла.

Название метода происходит от греческого слова “хроматос” – цвет, хотя метод позволяет разделять любые, в том числе неокрашенные соединения.

Первые опыты по хроматографии, проведенные М. Цветом на смесях растительных хлорофиллинов и ксантофиллинов, состояли в использовании стеклянных колонок, заполненных мелом.



Русский ботаник Михаил
Семёнович Цвет

История развития метода

- ◆ В 1910—1930 годы метод был незаслуженно *забыт* и практически не развивался.
- ◆ В 1931 году Р. Кун, А. Винтерштейн и Е. Ледерер при помощи хроматографии выделили из сырого каротина α и β фракции в кристаллическом виде, чем продемонстрировали препаративную ценность метода.
- ◆ В 1941 году А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг разработали новую разновидность хроматографии, в основу которой легло различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Метод получил название «распределительная хроматография».
- ◆ В 1944 году А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг предложили метод бумажной хроматографии, заменив хроматографическую колонку на фильтровальную бумагу.

Классификация хроматографических методов

Чаще всего используют несколько классификаций, в основу которых положены следующие признаки:

- ◆ агрегатное состояние подвижной и неподвижной фазы;
- ◆ расположение неподвижной фазы;
- ◆ механизм взаимодействия вещества с сорбентом;
- ◆ способ хроматографирования (способ продвижения вещества через колонку);
- ◆ цель хроматографирования.

Классификация хроматографических методов

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают:

- ♦ газовая хроматография
- ♦ жидкостная хроматография
- ♦ сверхкритическая флюидная хроматография

По расположению неподвижной фазы различают:

- ♦ колоночную хроматографию
- ♦ плоскостную хроматографию

Классификация хроматографических методов

По механизму взаимодействия вещества с сорбентом различают следующие виды хроматографии:

- ◆ адсорбционная
- ◆ распределительная
- ◆ ионообменная
- ◆ эксклюзионная (молекулярно-ситовая)
- ◆ осадочная
- ◆ аффинная
- ◆ адсорбционно-комплексообразовательная

Классификация хроматографических методов

В зависимости от способа хроматографирования различают следующие виды хроматографии:

- ◆ элюентная (проявительная)
- ◆ вытеснительная
- ◆ фронтальная

По цели проведения хроматографического процесса различают:

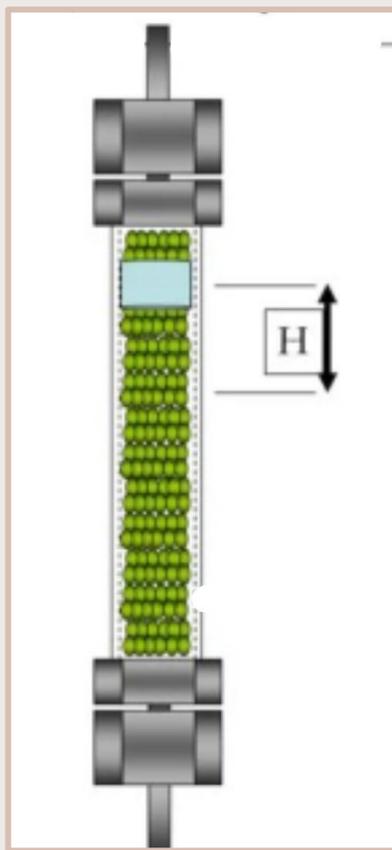
- ◆ аналитическую
- ◆ препаративную
- ◆ промышленную

Основные теоретические подходы

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размывания хроматографических зон. Чаще всего для этого используют следующие подходы:

- ◆ теорию теоретических тарелок
- ◆ кинетическую теорию

Теория теоретических тарелок



Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

Соответствует высоте слоя сорбента, при прохождении которой акт сорбции— десорбции

успевает совершиться в среднем один раз.

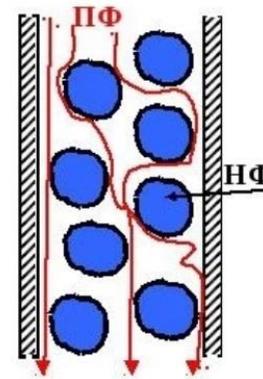
$$N = L / H_{\text{ВЭТТ}}$$

Отражает качество использованного сорбента и заполнения колонки.

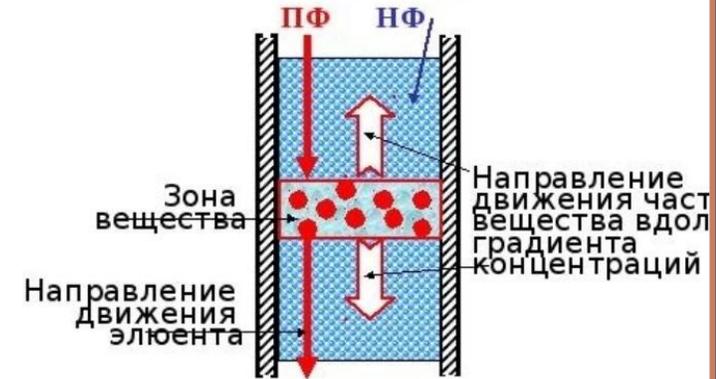
Кинетическая теория

Кинетическая теория связывает эффективность разделения с процессами диффузии вещества в колонке за счёт движения потока газа-носителя

вихревая диффузия



молекулярная диффузия



отклонение от сорбционного равновесия

Скорость установления равновесия

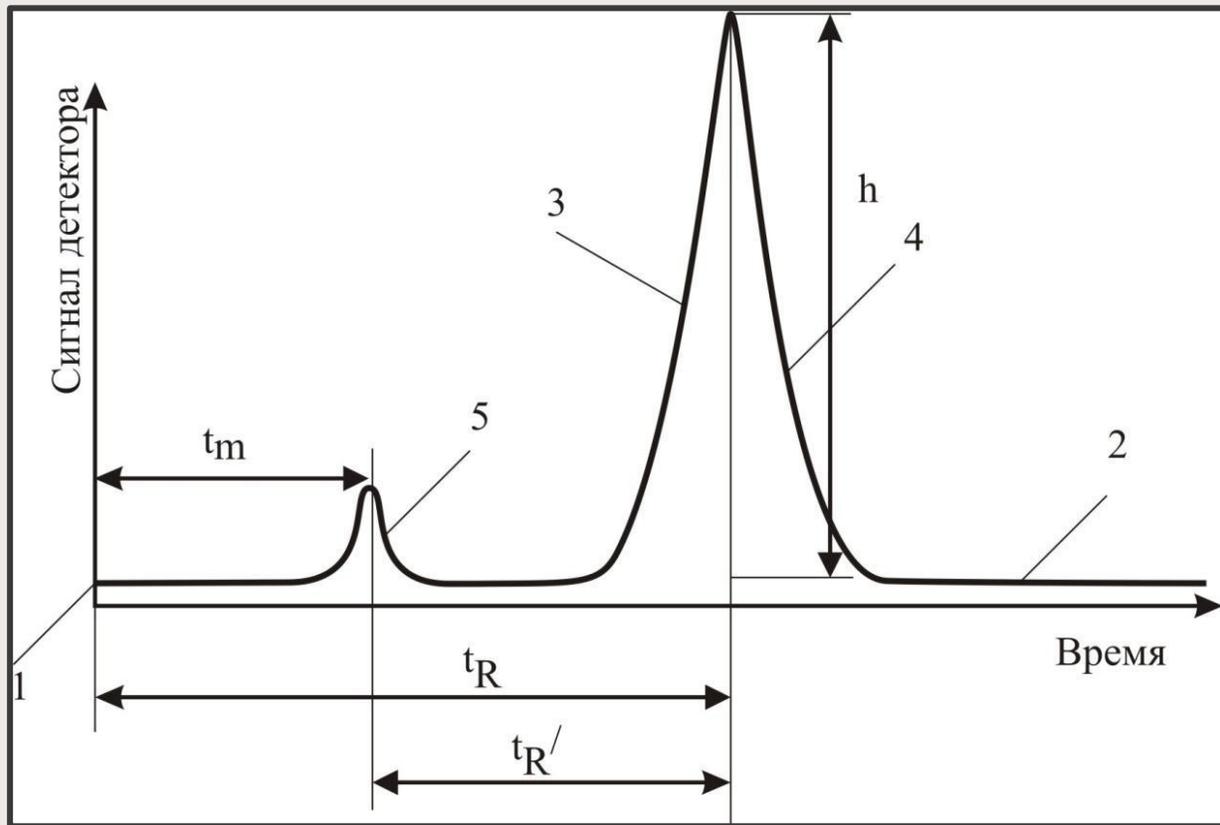
Скорость потока



Хроматограмма и хроматографические параметры

Хроматограммы бывают **внутренними** (в плоскостной хроматографии) и **внешними** (в колоночной хроматографии)





Интерпретация хроматографических данных

$$V_R = F \cdot t_R \quad \text{- объём удерживания}$$

$$V_0 = F \cdot t_0 \quad \text{- объём удерживания несорбирующегося вещества}$$

Интерпретация хроматографических данных

$$K_0 = \frac{t_R - t_0}{t_t - t_0} \quad \begin{array}{l} \text{- константа (коэффициент)} \\ \text{распределения} \end{array}$$

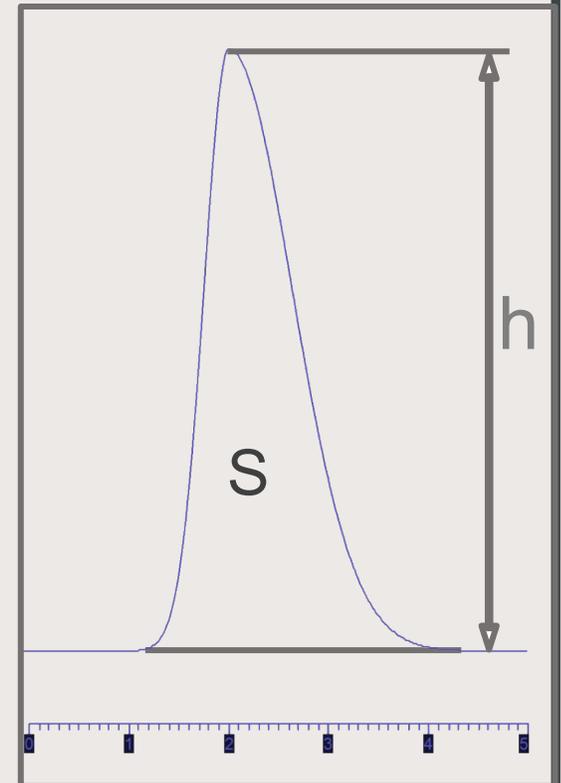
$$t'_R = t_R - t_0 \quad \begin{array}{l} \text{- приведенное (исправленное)} \\ \text{время удерживания вещества} \end{array}$$

$$r = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} \quad \begin{array}{l} \text{- относительное время} \\ \text{удерживания} \end{array}$$

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad \text{- коэффициент ёмкости}$$

Количественный анализ в хроматографии

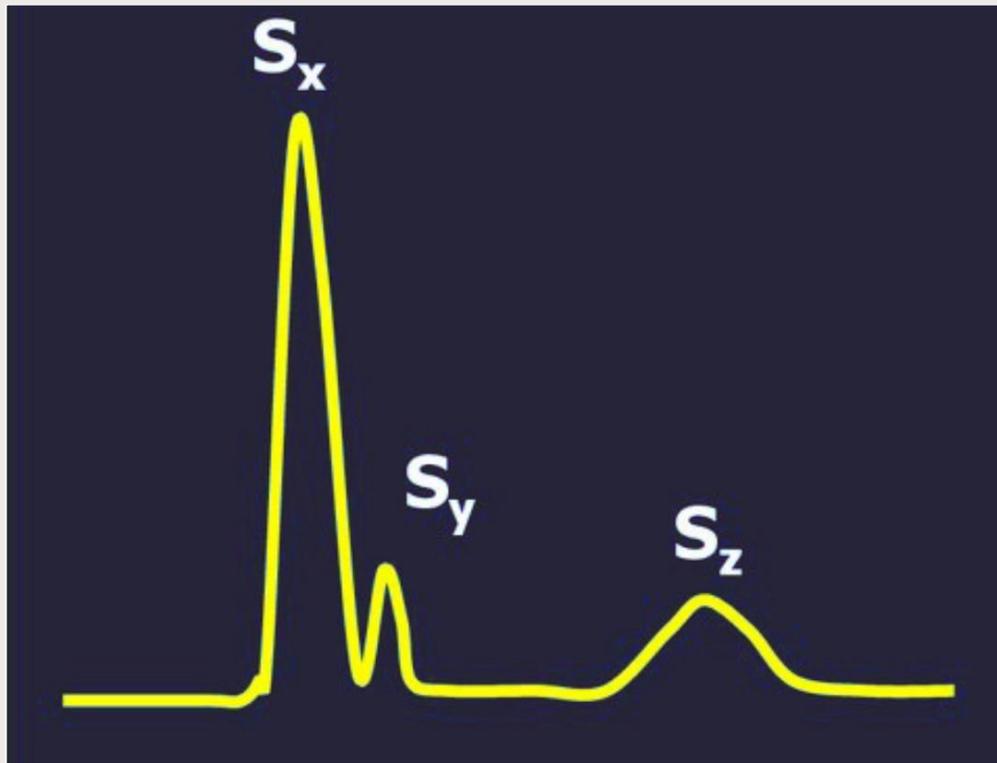
- Количественной характеристикой является высота или площадь пика
- При наличии маленьких или несимметричных пиков предпочтительнее использовать расчет по площадям пиков



Методы количественного анализа

Существуют 4 основных метода расчета концентрации анализируемого вещества по хроматографическим данным:

- ◆ метод нормирования (метод внутренней нормализации)
- ◆ метод внешнего стандарта
- ◆ метод внутреннего стандарта
- ◆ метод стандартных добавок



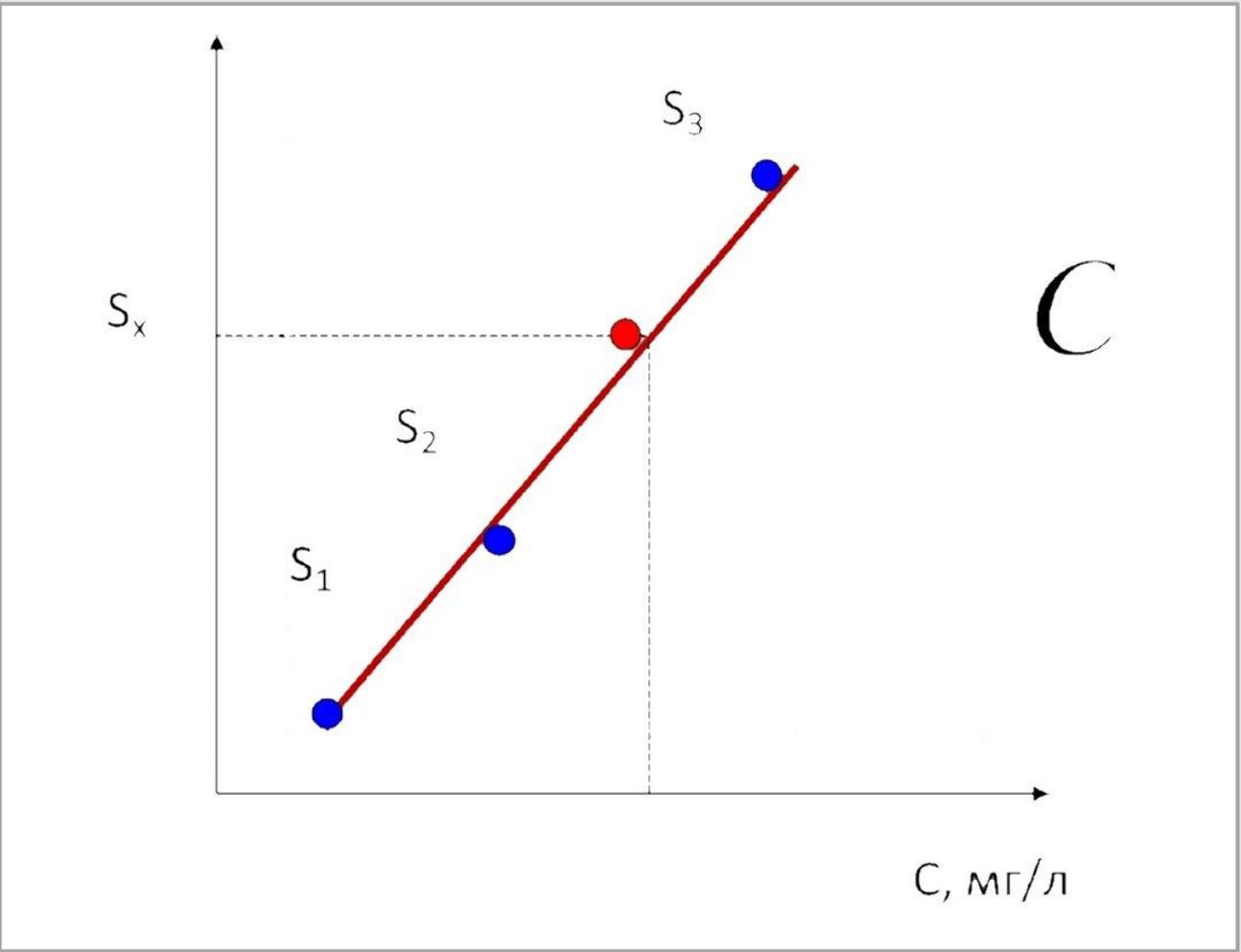
Метод нормирования

$$X_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n S_i}$$

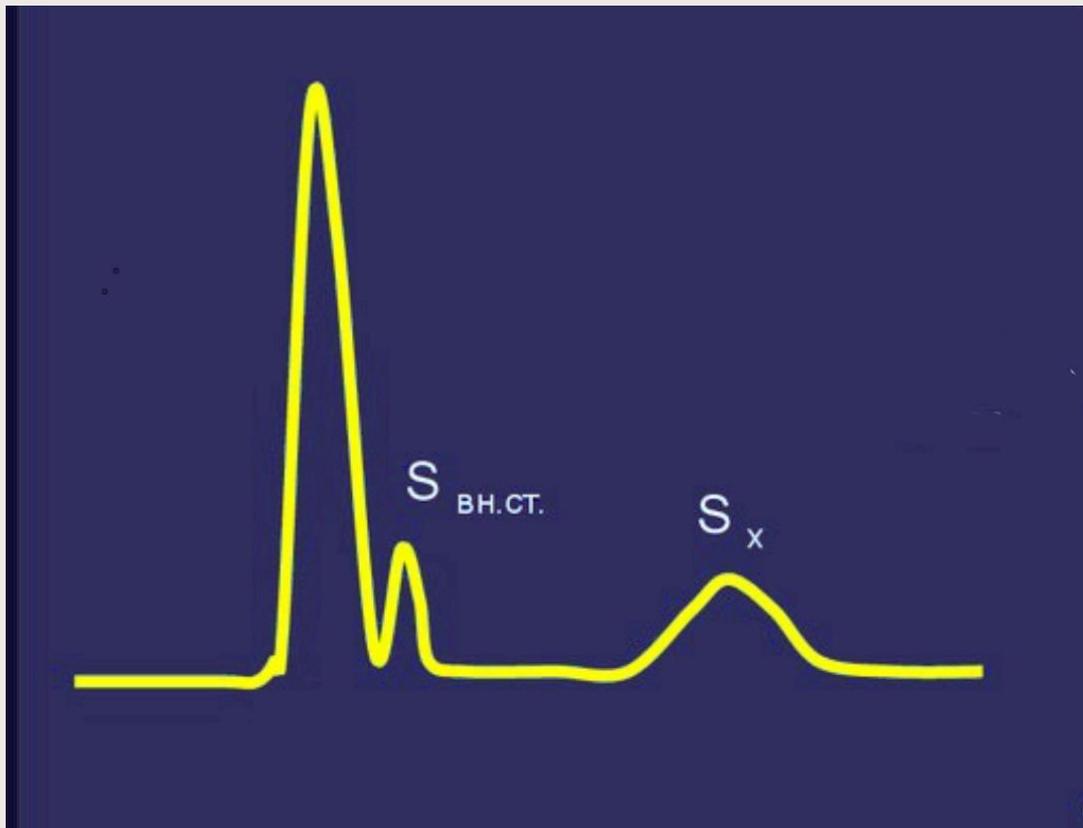
$$k_i = \frac{C_i \cdot S_0}{C_0 \cdot S_i}$$

$$X_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n k_i S_i}$$

Метод внешнего стандарта



$$C_x = A \cdot S_x + B$$



Метод внутреннего стандарта

$$k = \frac{S_{\text{вн.ст.}}}{S_x} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{вн.ст.}}}$$

$$r = \frac{m_{\text{вн.ст.}}}{m_{\text{пробы}}}$$

$$\omega = kr \cdot \frac{S_x}{S_{\text{вн.ст.}}} \cdot 100$$

Метод стандартных добавок

Метод основан на введении в анализируемую смесь известного количества определяемого вещества и сравнения сигналов, полученных для испытуемого раствора со стандартной добавкой и без добавки определяемого вещества

$$C_x = C_{std} \cdot \frac{S_x}{S_{std+x} - S_x}$$

Задача качественного анализа -
определение компонентов и качественного
состава вещества или смеси веществ.
Происходящие при этом химические
превращения называются аналитической
реакцией.

Качественный анализ

Аппаратура в хроматографическом методе



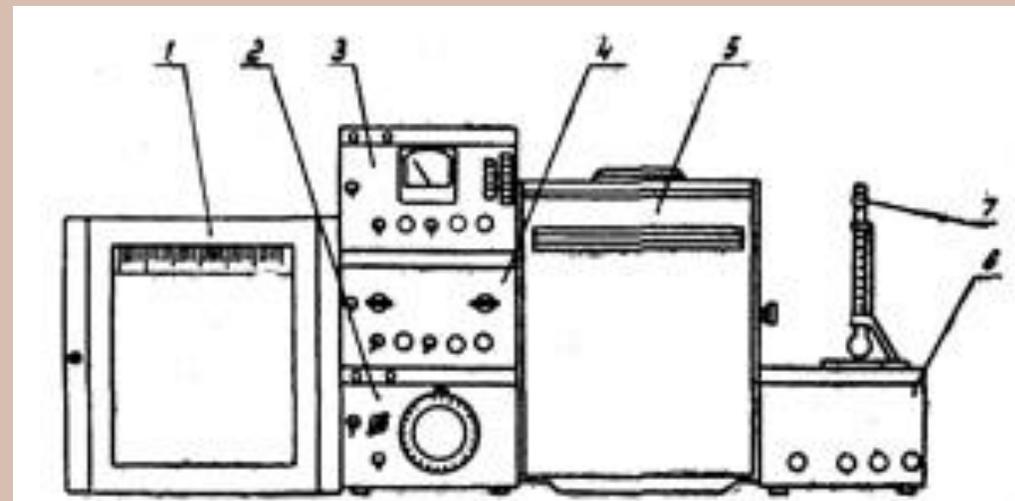
Первый прибор для проведения хроматографического анализа – адсорбционный фракционатор Тернера-Баррела (1943 г.)

В СССР первый хроматограф (марки ХТ-2М) был изготовлен в 1958 г.

Аппаратура в хроматографическом методе

Хроматограф – прибор, обеспечивающий сложное разделение, например, газохроматографическое или жидкостное хроматографическое разделение.

Наиболее простыми являются, как правило, хроматографы, предназначенные для проведения однотипных серийных анализов. Примерами таких хроматографов являются приборы ЛХМ-8МД, ХЛ-3.



Аппаратура в хроматографическом методе



Вторая группа хроматографов – универсальные приборы, которые отличаются тем, что укомплектованы несколькими детекторами, термостатирующими камерами большого объема, позволяющими использовать колонки различных типов и размеров.

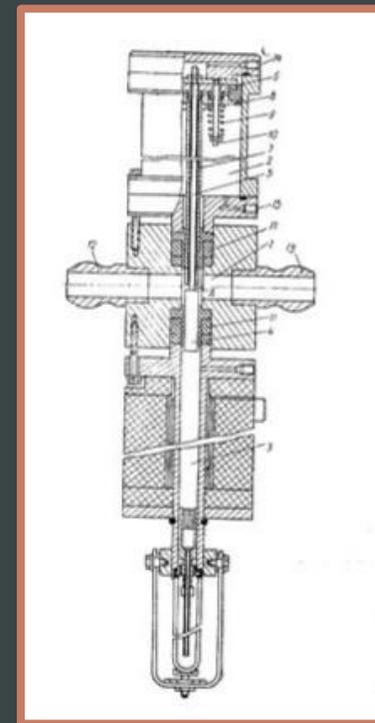
Аппаратура в хроматографическом методе

Третья группа хроматографов – исследовательские приборы, отличающиеся широким диапазоном аналитических возможностей.



Дозаторы и устройства ввода проб в хроматографы

Дозатор – это устройство для ввода в хроматографическую колонку газовой, жидкой или твердой анализируемой пробы.



Дозаторы и устройства ввода проб в хроматографы

Дозатор должен удовлетворять следующим требованиям:

- ◆ обеспечивать воспроизводимость величины пробы;
- ◆ его внутренняя поверхность должна быть индифферентна к компонентам анализируемой пробы;
- ◆ должен быть конструктивно прост, удобен в работе и дешев

Системы подачи подвижной фазы

Система подачи подвижной фазы в газовых хроматографах состоит из газового баллона, в котором под давлением находится газ, выбранный в качестве газа-носителя, системы вентиляей и измерительных манометров, с помощью которой проводится регулировка и измерение давления газа в хроматографической колонке.

В жидкостном хроматографе эта система состоит из резервуаров с чистыми растворителями, резервуара для приготовления смешанной подвижной фазы, системы дегазации элюента и системы его подачи, а также насоса, который должен обеспечивать поток подвижной фазы со скоростями от нескольких микролитров в минуту для колонок малого диаметра до 10 мл/мин для набивных колонок хроматографической колонке.

Плюсы и минусы метода

+ Благодаря тому, что этот способ разделения имеет динамический характер, характеризующийся многократным повторением сорбции-десорбции, эффективность его значительно выше, чем у статических сорбции или экстракции.

- Минусом является большая продолжительность хроматографического опыта, особенно в тех случаях, когда разделению подлежат вещества или элементы с очень близкими свойствами.

Экология



В течение последних 35 лет происходит неуклонный рост количества хроматографических методик и сокращение электрохимических методик в экологии.

