

# Инструментальные методы исследования органических веществ



## Хроматография (часть 2)



# Хроматография



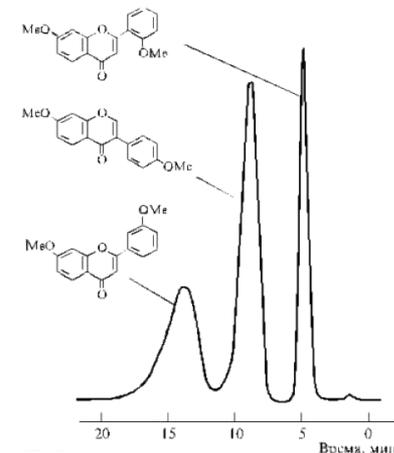
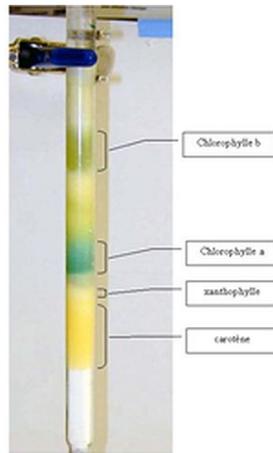
**Хроматография** – **наука** о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

**Хроматография** – **процесс** дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению и концентрационным зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц.

**Хроматография** – **метод** разделения смесей веществ или частиц основанный на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

# Хроматография

**Хроматография** – физико-химический метод, используется для **разделения** веществ.

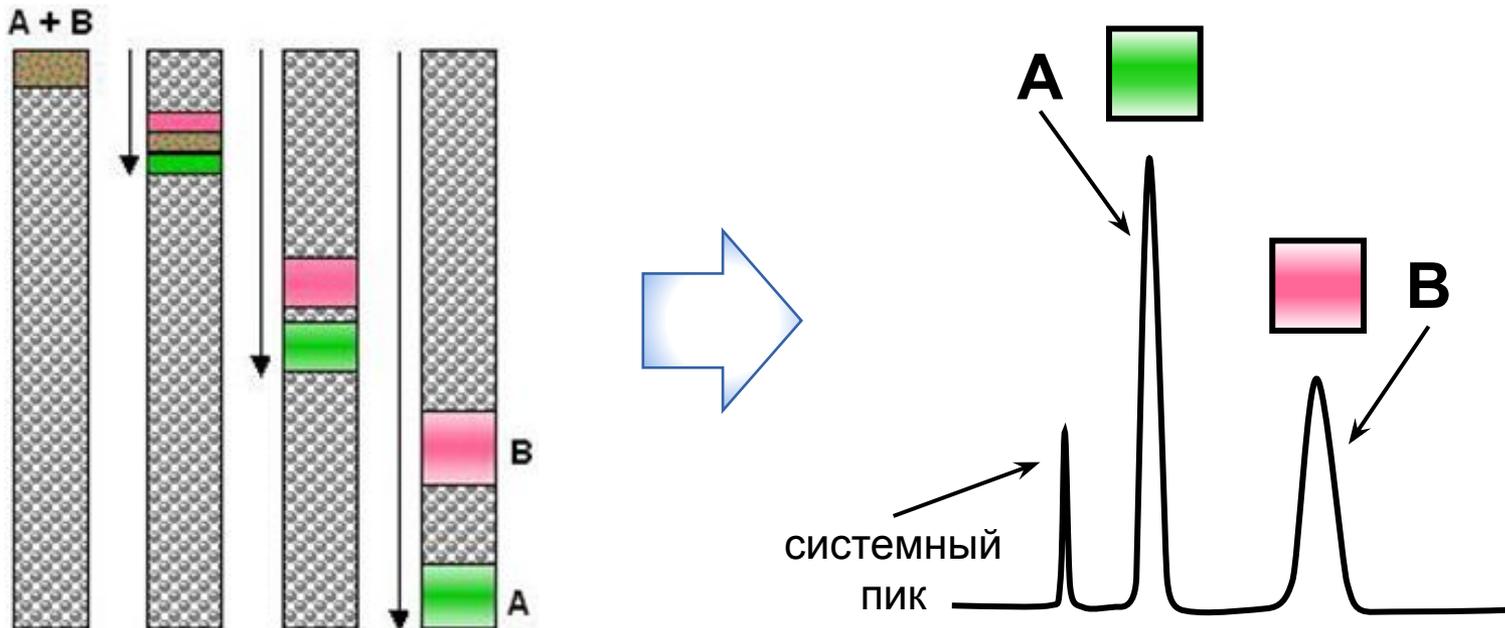


**Подвижная фаза (элюент)** представляет собой поток жидкости или газа, проходящий через неподвижную фазу и переносящий вещество.

**Неподвижная фаза (сорбент)** - как правило твердое вещество с развитой поверхностью или, реже, жидкость, способные обратимо взаимодействовать с веществом.

# Хроматография

Хроматографическое разделение смеси на компоненты **A** и **B**



Процесс разделения основывается на различном сродстве исследуемых соединений к **подвижной** и **неподвижной** фазам: вещества движутся к "финишу" с различными скоростями и, таким образом, **разделяются**.

# Хроматография



## Классификация хроматографии:

*По агрегатному состоянию фаз:*

- *газовая*
- *жидкостная*

*По технике выполнения:*

- *колоночная*
- *бумажная*
- *тонкослойная и др.*

*По механизму взаимодействия сорбента и сорбата:*

- *адсорбционная*
- *распределительная*
- *ионообменная и др.*

*По цели проведения:*

- *аналитическая*
- *препаративная и др.*
- *исследовательская*

# Хроматография



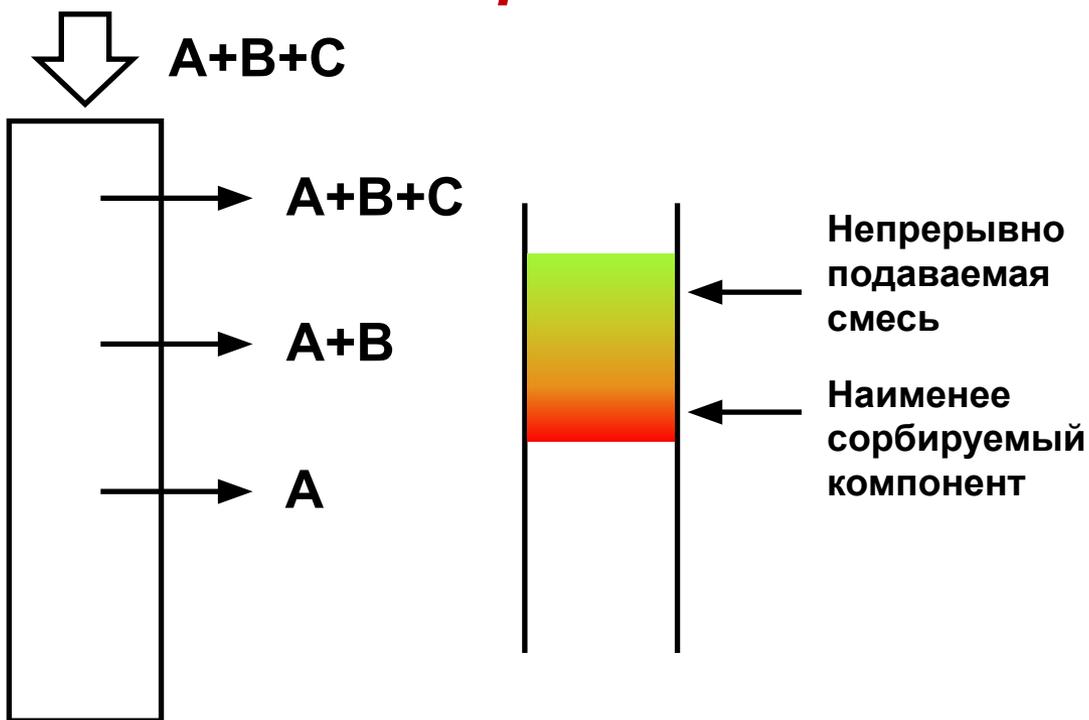
## *По способам проведения:*

- *Фронтальный метод*
- *Проявительный (элюентный) метод*
- *Вытеснительный метод*

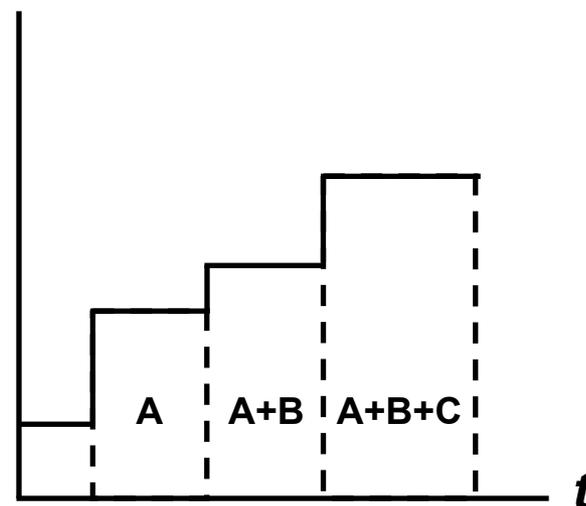
# Хроматография



## Фронтальный метод



A, B, C – разделяемые вещества

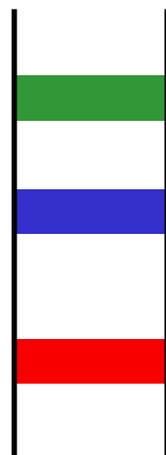
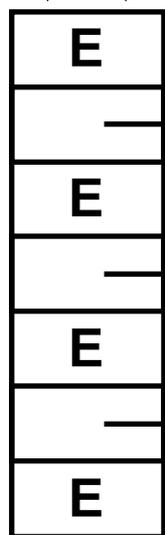


Выходная кривая фронтального анализа

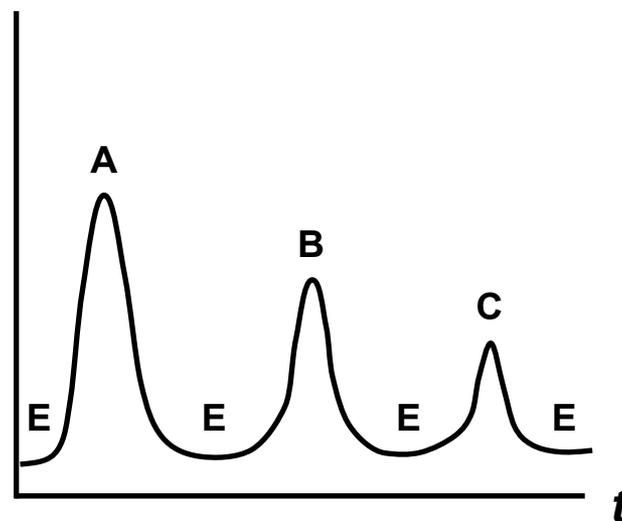


## Проявительный (элюентный) метод

E ↓ ↓ A+B+C



Разделенные  
компоненты



A, B, C – разделяемые вещества  
E – элюент

Выходная кривая  
проявительного анализа



## ***Проявительный (элюентный) метод***

### ***Преимущества метода:***

- возможность **полного разделения** компонентов смеси;
- работа с **малыми** количествами смеси;
- проведение последующих опытов **без регенерации** колонки от предыдущего опыта;
- **простота аппаратной** реализации и анализа.

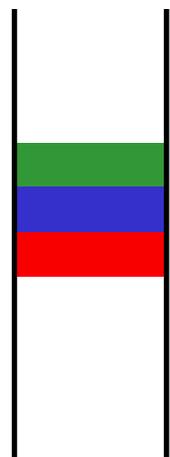
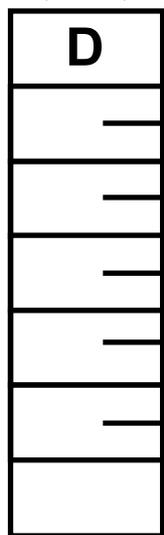
### ***Недостатки метода:***

- сильное **снижение концентраций** анализируемых веществ;
- уменьшение **чувствительности** анализа.



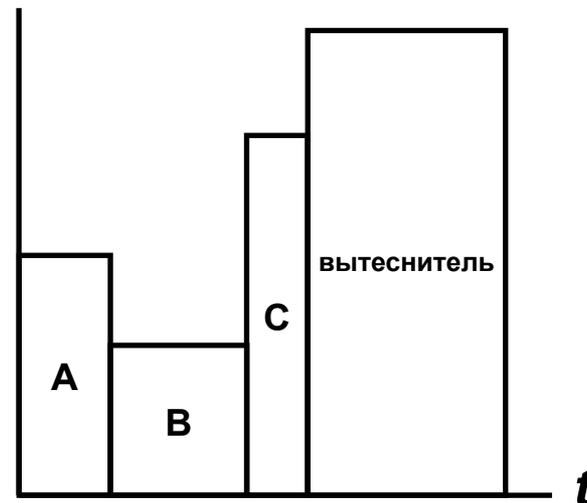
## Вытеснительный метод

D ↓ ↓ A + B + C



Вытеснитель

Разделенные  
компоненты



A, B, C – разделяемые вещества  
D – вытеснитель

Выходная кривая  
вытеснительного анализа



## **Вытеснительный метод**

### **Преимущества метода:**

- **зоны не размываются;**
- **концентрация анализируемых веществ в растворе не уменьшается, что положительно влияет на чувствительность анализа.**

### **Недостатки метода:**

- **требуются большие различия в адсорбционной способности компонентов;**
- **нет возможности работать с малыми количествами компонентов;**
- **после каждого анализа колонку необходимо регенерировать – удалять сильно сорбирующийся компонент D.**



## Общие черты различных видов хроматографии

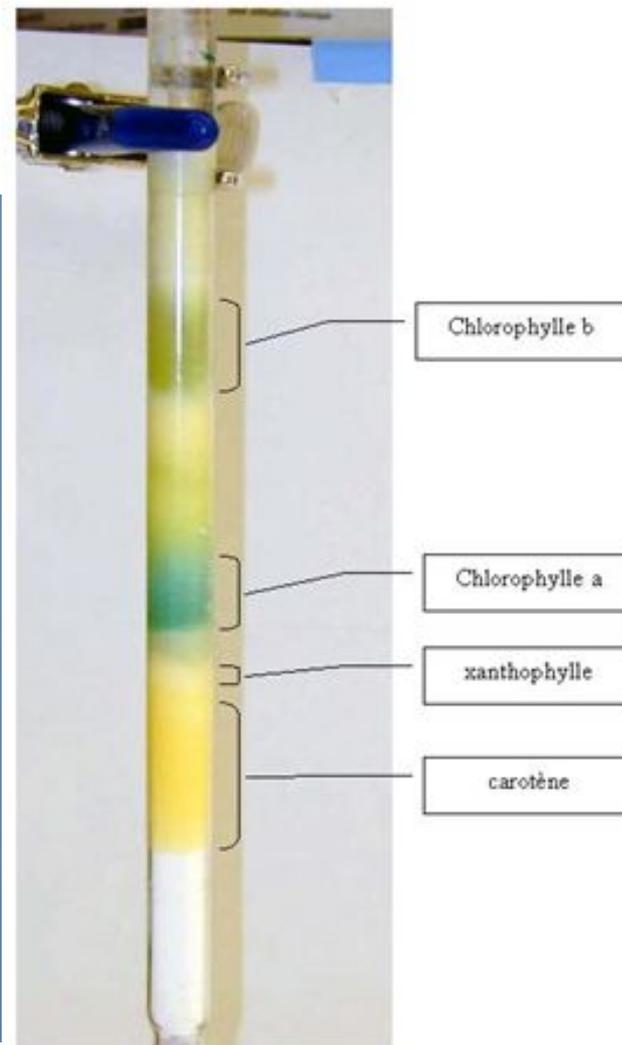
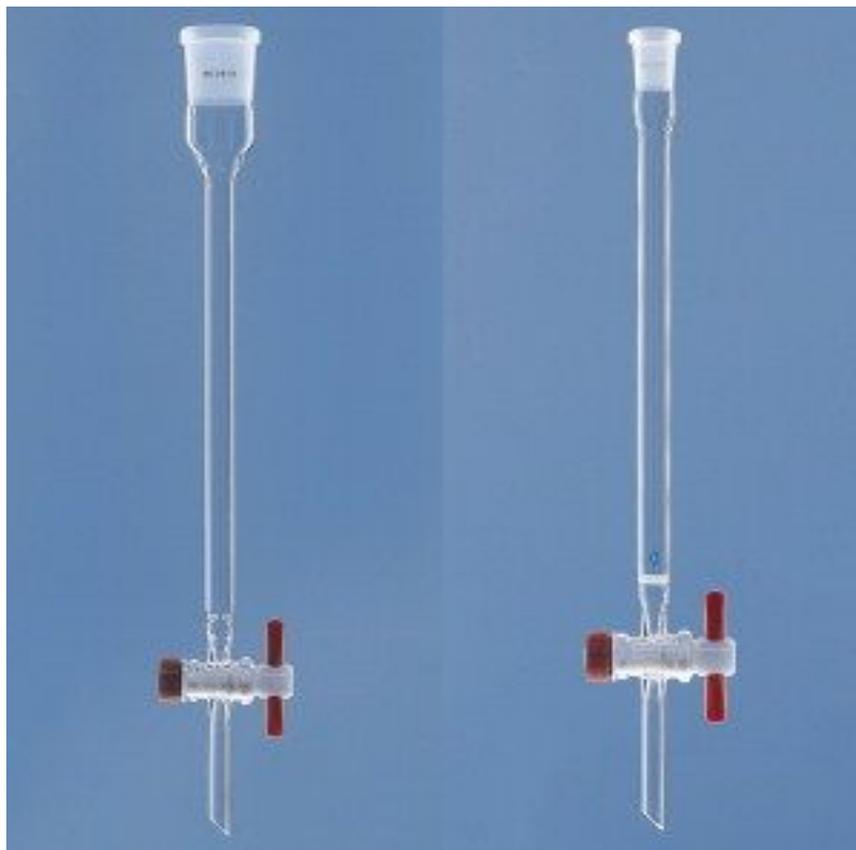
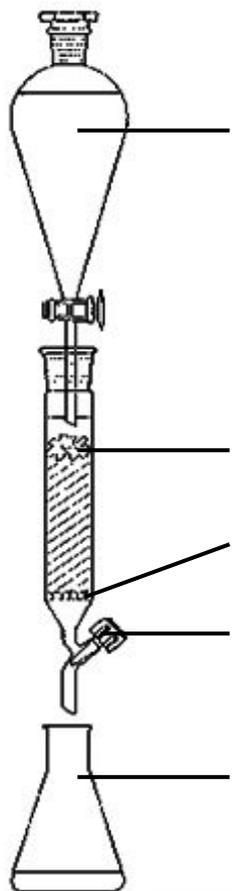
Проведение хроматографического анализа включает стадии:

- Введение разделяемой смеси в систему;
- Разделение смеси одним из видов хроматографии;
- Сбор фракций;
- Анализ фракций.

# Хроматография

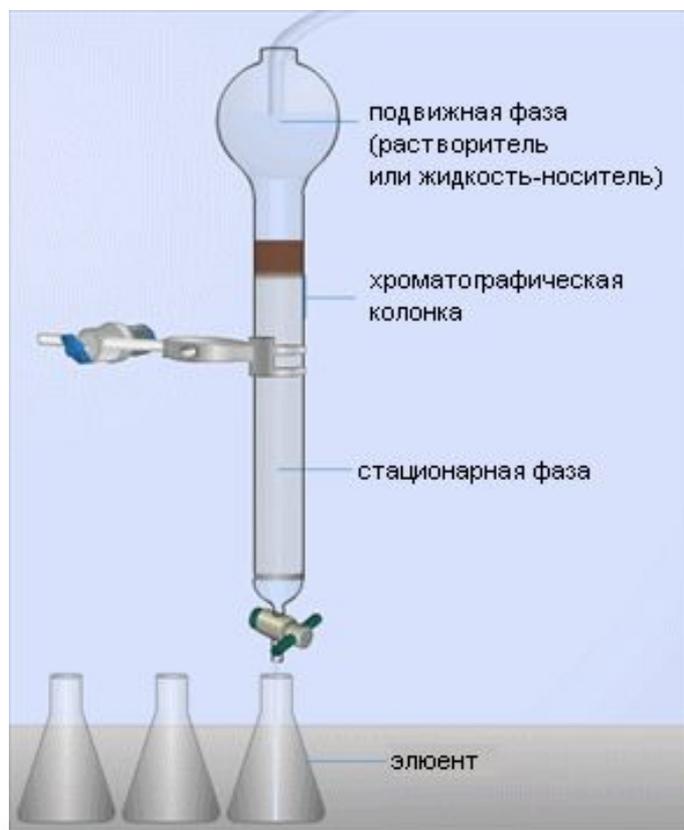


## Колоночная хроматография

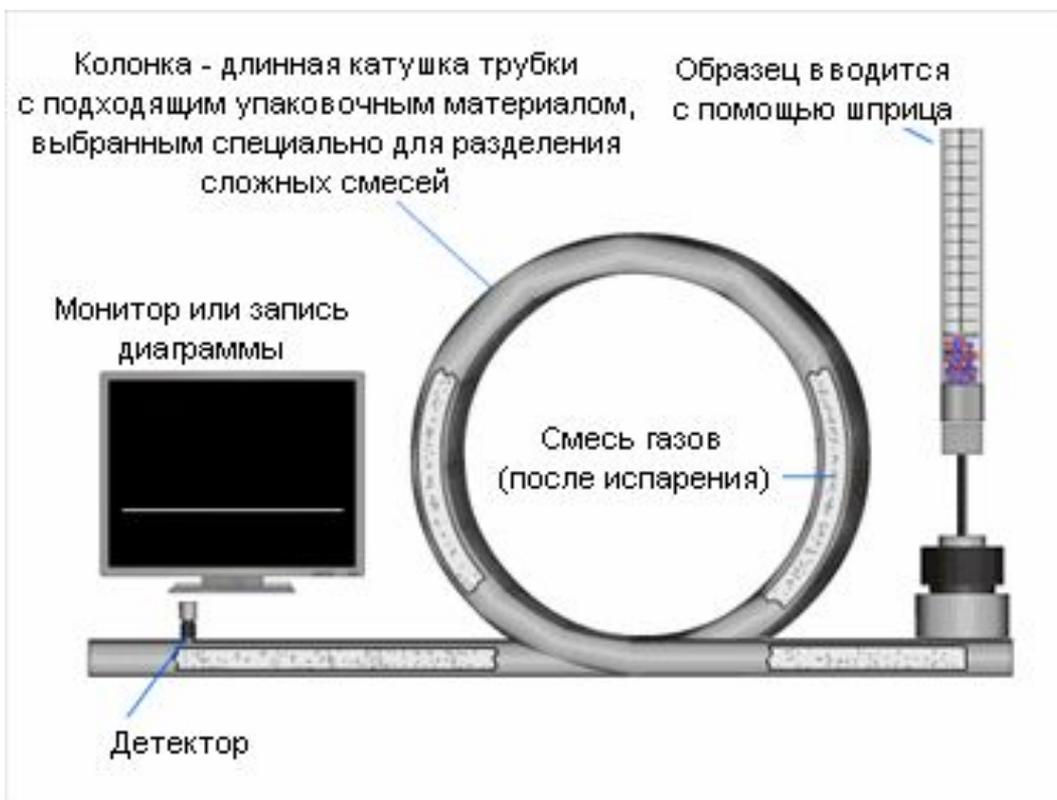




## Колоночная хроматография (лабораторное исполнение)



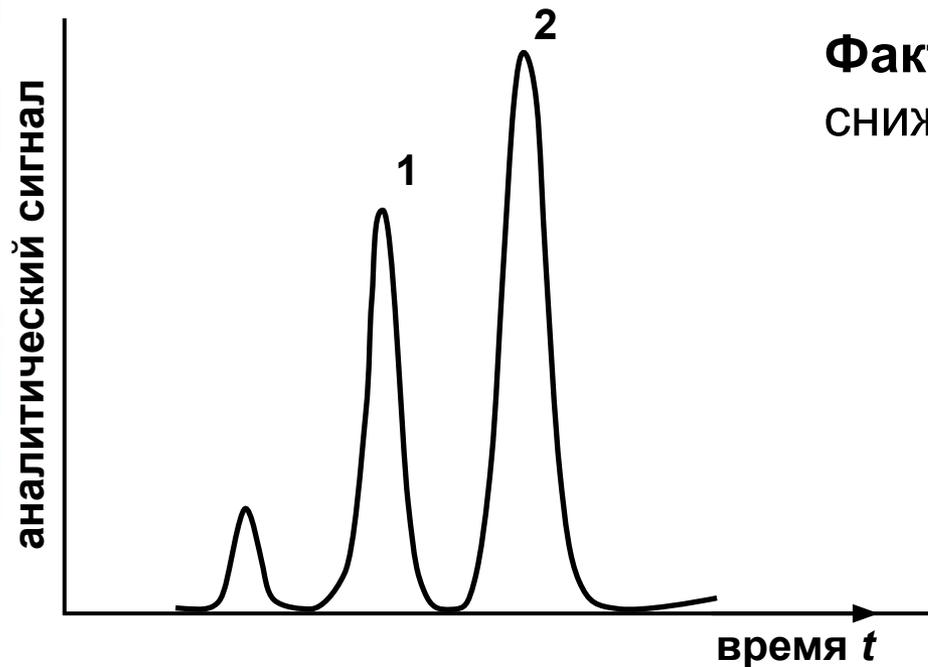
## Колоночная хроматография (инструментальное исполнение)





## Характеристики колоночных хроматограмм

Хроматограмма – это зарегистрированная во времени последовательность показаний детектора/регистратора.



**Факторы**, искажающие форму пика и снижающие эффективность колонки:

- структура **НФ**;
- скорость установления равновесия сорбция-десорбция;
- **диффузия** молекул из зоны с большей концентрацией в зону с меньшей концентрацией.

# Хроматография



## Характеристики колоночных хроматограмм

**Нулевая (базовая) линия хроматограммы** – линия, соответствующая нулевой концентрации анализируемых веществ в элюате.

**Хроматографический пик** – участок хроматограммы, соответствующий площади ограниченной функцией хроматограммы в момент выхода определяемого вещества из колонки и базовой линией.

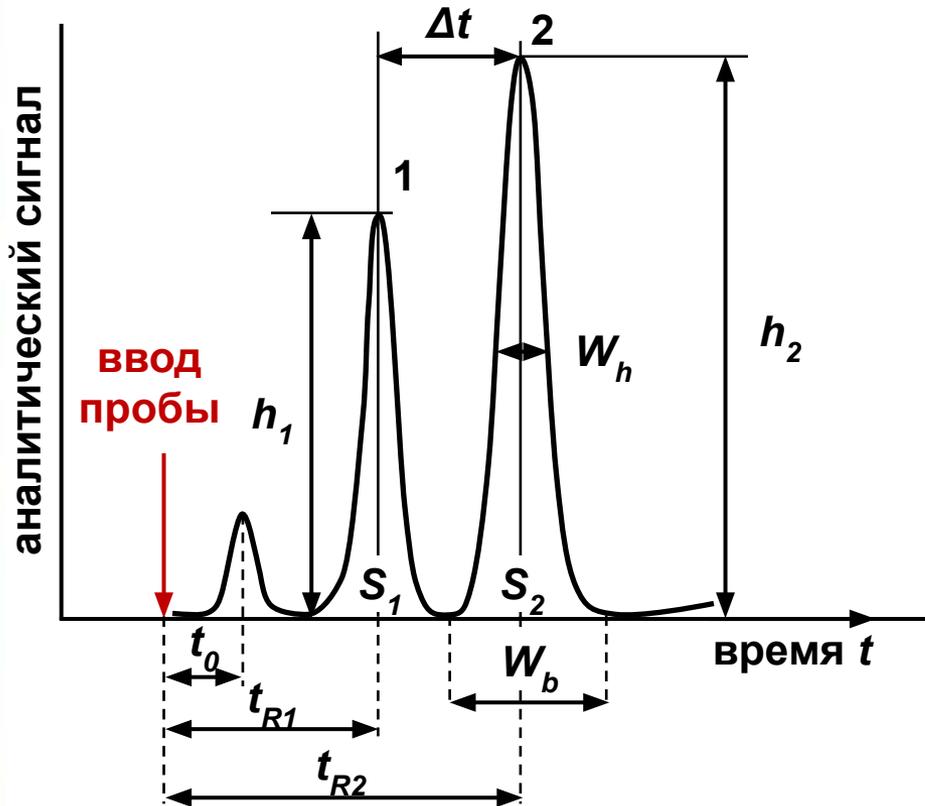
**Площадь пика,  $S$**  – площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием.

**Высота пика,  $h$**  – расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.

**Эффективность хроматографической системы** – количество ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси.



## Характеристики колоночных хроматограмм



**Время удерживания  $t_R$**  – качественная характеристика каждого компонента; измеряется от момента ввода пробы до момента выхода максимума пика.

**Объем удерживания  $V_R$**  – объем подвижной фазы, который выносит из колонки все данное вещество.

**Коэффициент удерживания** – это отношение скорости перемещения данного компонента вдоль хроматографической колонки к скорости движения подвижной фазы.

# Хроматография

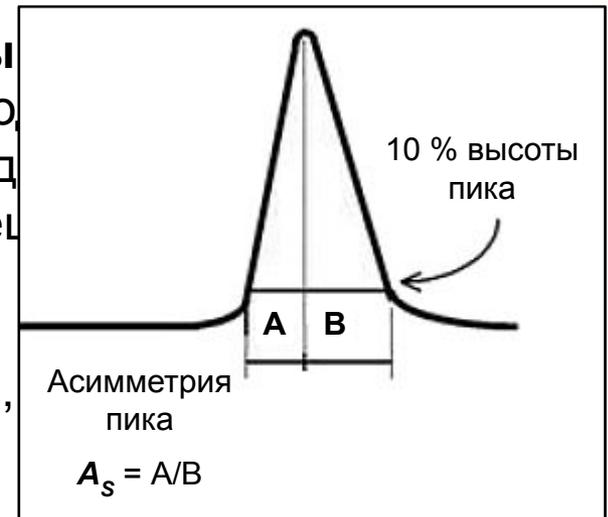
## Характеристики колоночных хроматограмм

**Селективность** хроматографической системы – способность к специфическим взаимодействиям по фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными признаками, приводящая к разной скорости перемещения зон индивидуальных компонентов.

**Селективность колонки** зависит от многих факторов, подобрать оптимальные условия хроматографии.

**Разрешение пиков** – как параметр, характеризует разделение пиков хроматограммы – **увеличивается** по мере возрастания **селективности** и **эффективности** колонки.

**Эффективность колонки** – характеристика качества колонки. Эффективность колонки тем выше, чем уже ширина пика при том же **времени удерживания**.



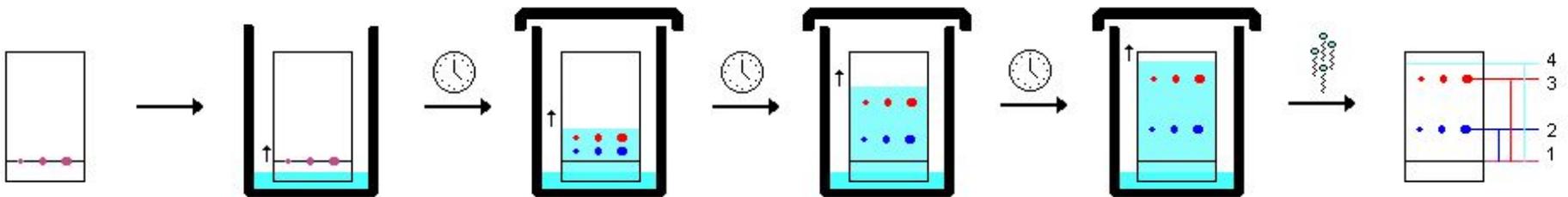
# Хроматография



## Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Хроматография в тонких слоях имеет огромное значение для:

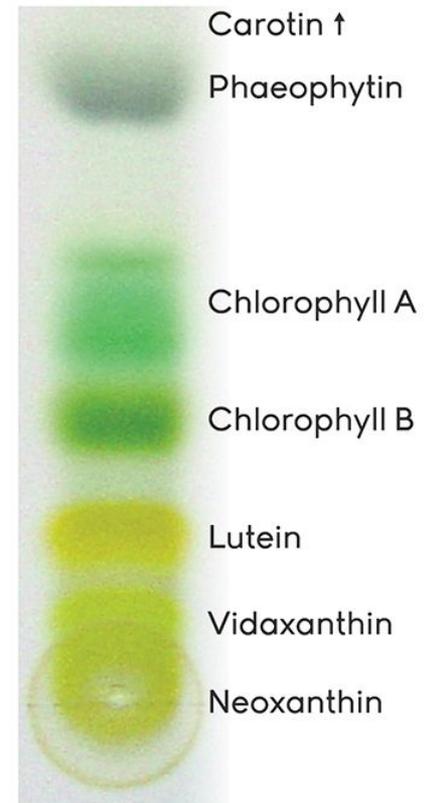
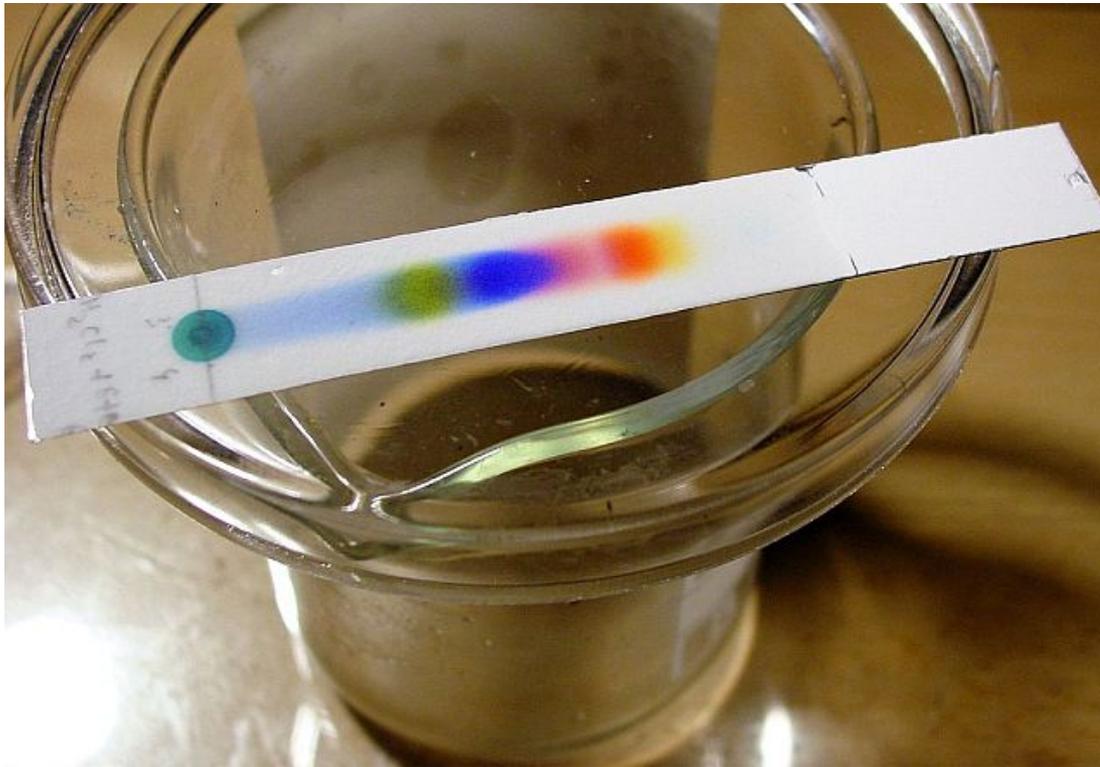
- быстрого качественного анализа смесей
- контроля хода реакций
- определения рабочих параметров для **препаративной** колоночной хроматографии



# Хроматография

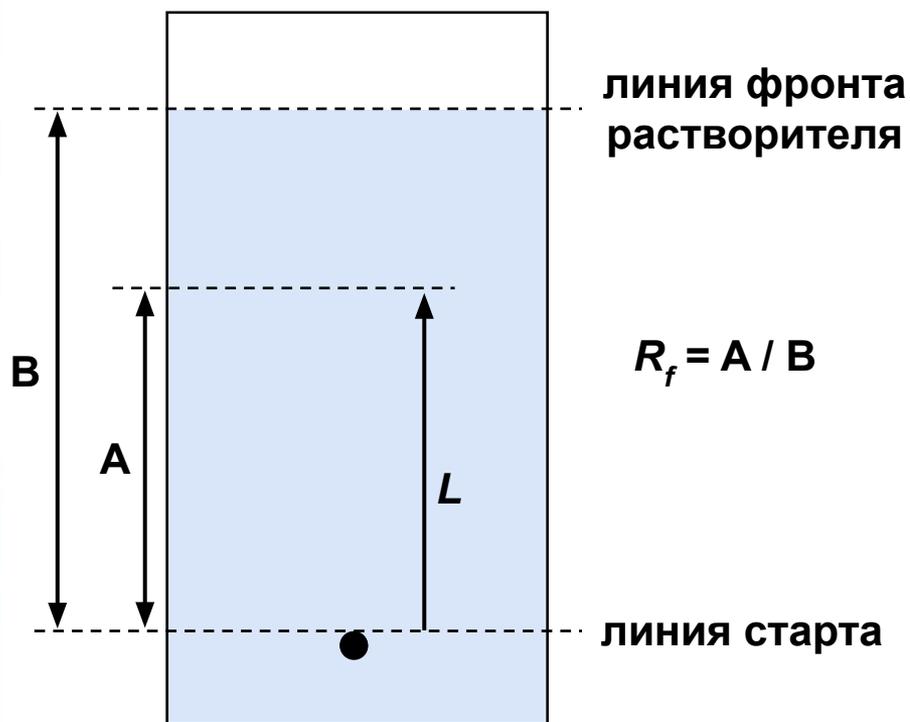


## Тонкослойная хроматография (ТСХ)





## Характеристики тонкослойных хроматограмм



$L$  – расстояние от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до точки, отвечающей положению максимума пятна

$R_f$  – расстояние от линии старта до середины пятна, отнесенное к расстоянию от линии старта до линии фронта растворителя

$t_R$  – промежуток времени от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления элюентного пика

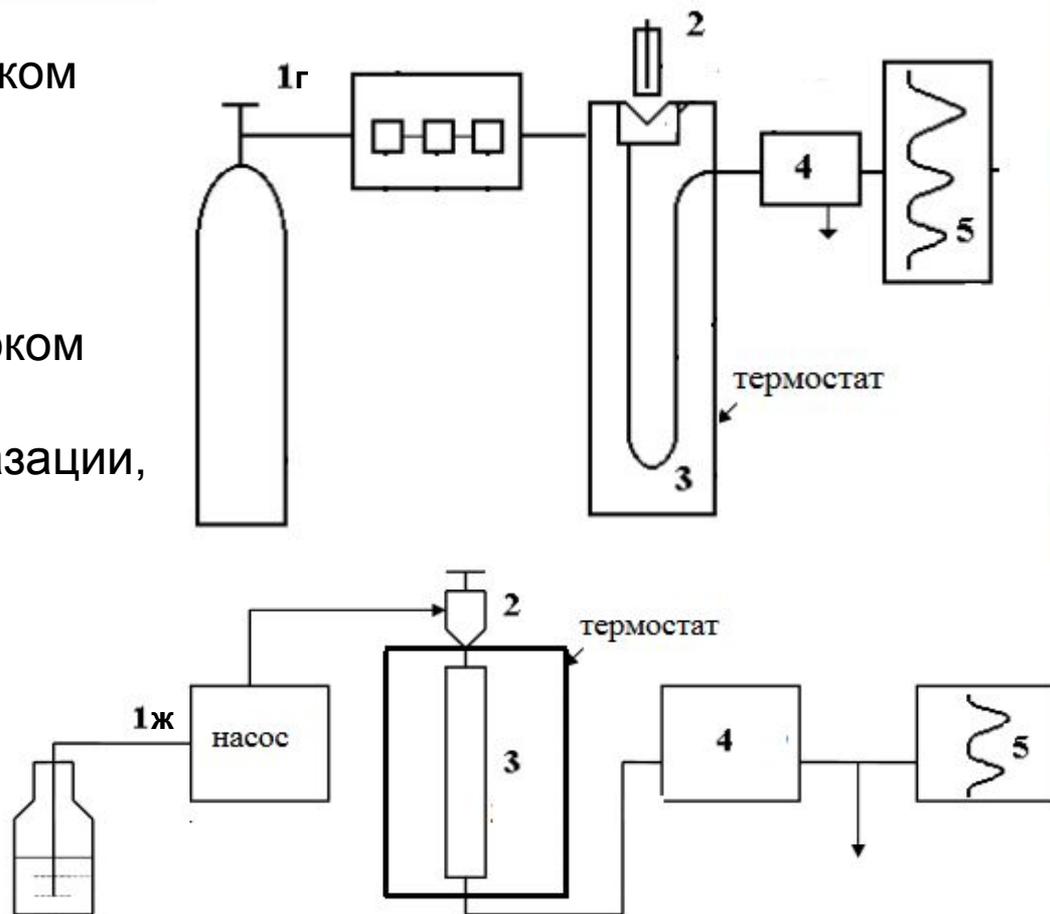
# Аппаратное оформление

## Общие блоки

**1г** – баллон с сжатым газом с блоком подготовки газа-носителя (регулятор, измеритель, фильтр)

**1ж** – растворители и насос с блоком подготовки подвижной фазы (смеситель, фильтр, система дегазации, система создания градиента)

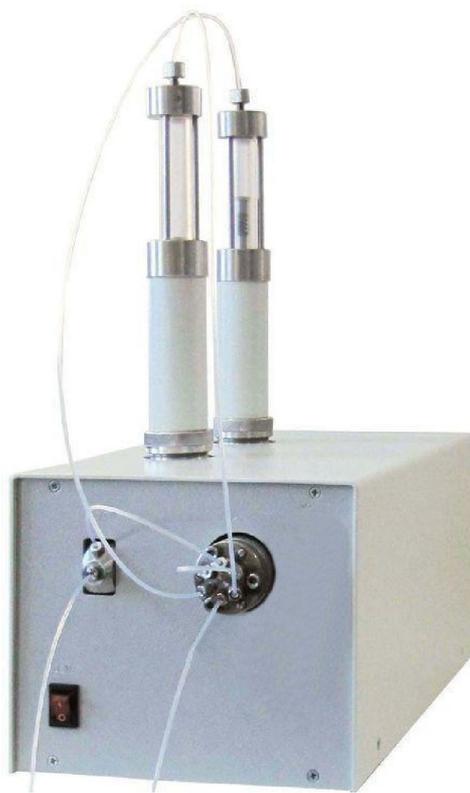
**2** – дозатор для введения пробы  
**3** – хроматографическая колонка  
**4** – детектор  
**5** – регистратор



# Аппаратное оформление

## Общие блоки

### Дозаторы для введения пробы



# Аппаратное оформление

## Общие блоки

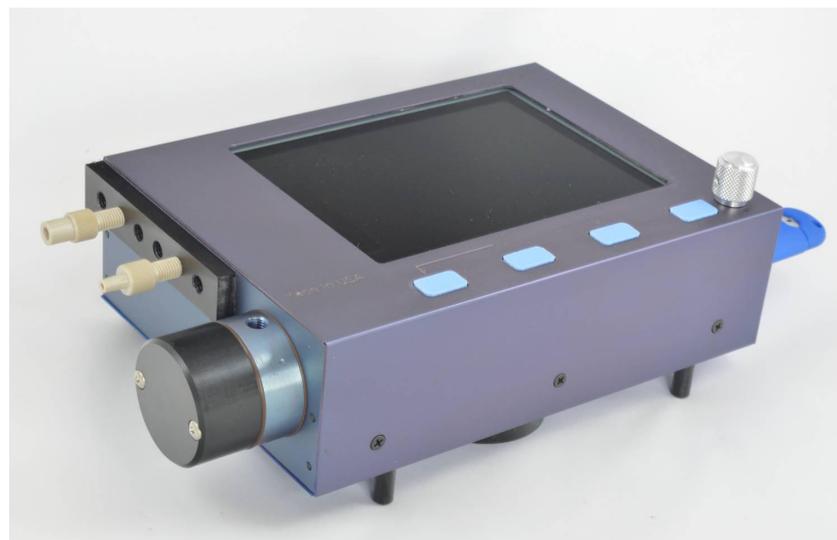
### Хроматографические колонки



# Аппаратное оформление

## Общие блоки

### Детекторы



# Аппаратное оформление

## Газовая хроматография



### Автоматизированный газовый хроматограф

- 1 – хроматограф;
- 2 – автоматический дозатор проб;
- 3 – ПК для управления работой хроматографа;
- 4 – компрессор воздуха;
- 5 – генератор водорода;
- 6 – вакуумный насос;
- 7 – фильтр каталитической очистки;
- 8 – генератор азота;

# Аппаратное оформление

## Газовая хроматография



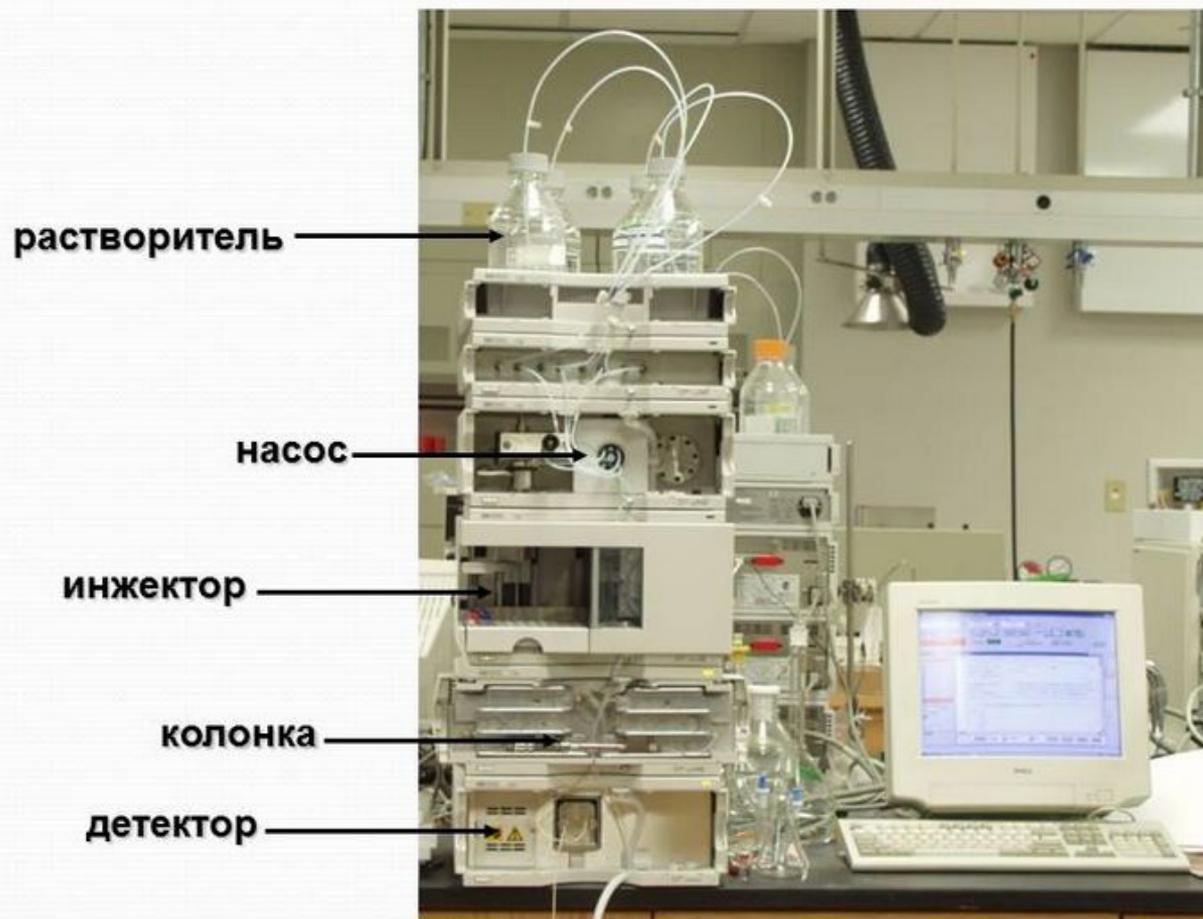
# Аппаратное оформление

## Газовая хроматография



# Аппаратное оформление

## Жидкостная хроматография



# Аппаратное оформление

## Жидкостная хроматография



# Аппаратное оформление

## Жидкостная хроматография



# Аппаратное оформление

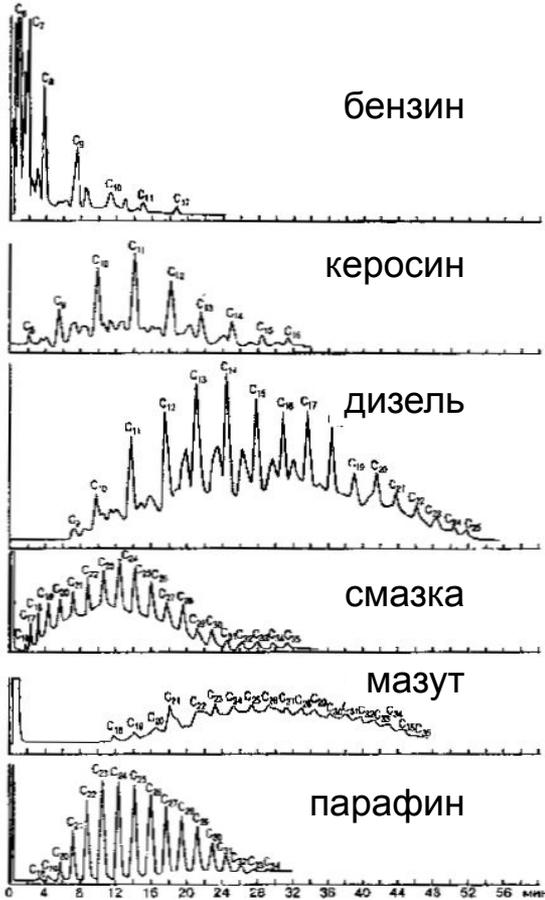
## Жидкостная хроматография



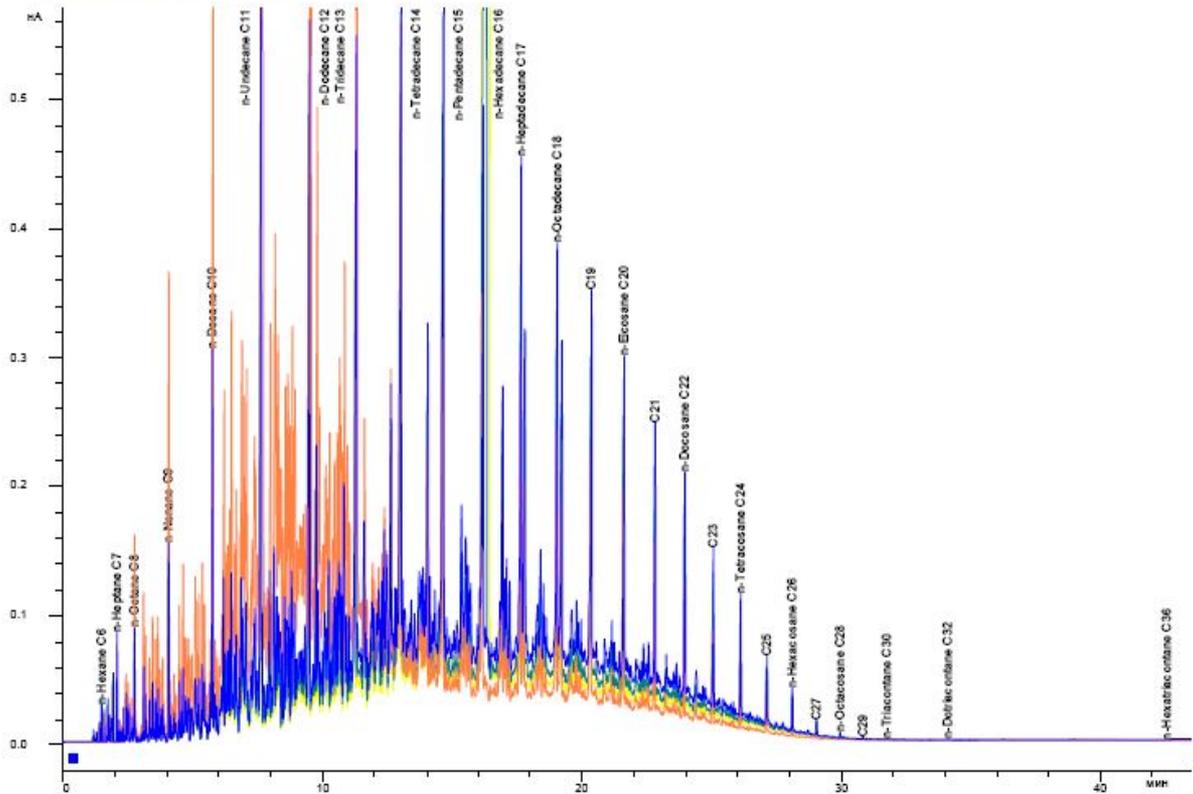
# Хроматография



# Хроматография



Детальный углеводородный анализ  
Дизельное топливо



Хроматограммы стандартных образцов различных нефтепродуктов.

# Хроматография



## Требования к современным хроматографам:

- Простая подготовка и введение проб.
- Быстрое получение результатов и легкая расшифровка хроматографических графиков.
- Максимальная точность анализа.
- Нивелирование погрешностей, возникающих из-за физико-химических свойств используемых подвижных и неподвижных фаз.
- Минимальные затраты на ввод оборудования в эксплуатацию и его дальнейшее обслуживание.
- Возможность анализа сырья или продукции без прерывания основного технологического процесса.
- Определение широкого спектра соединений, включая летучие углеводороды и другие сложные для обнаружения вещества.
- Быстрое обучение персонала методам работы с лабораторным оборудованием.

# Инструментальные методы анализа



## Вопросы к лекции:

1. Особенности фронтального метода проведения анализа.
2. Особенности проявительного метода проведения анализа.
3. Особенности вытеснительного метода проведения анализа.
4. Колоночная хроматография – основные характеристики хроматограмм.
5. Тонкослойная хроматография – основные характеристики хроматограмм.
6. Устройство хроматографа – основные блоки и их назначение.

# Инструментальные методы исследования органических веществ

