

Инструментальные методы исследования органических веществ



Хроматография (часть 2)



Хроматография



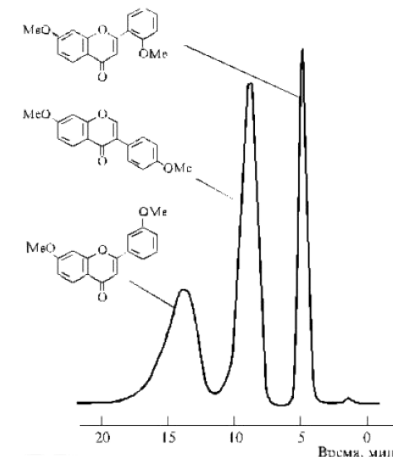
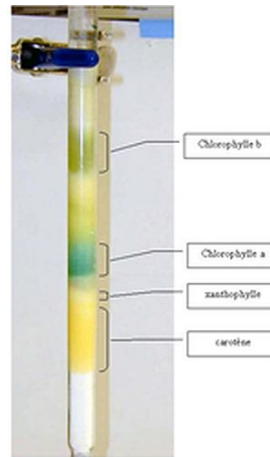
Хроматография – **наука** о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

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.

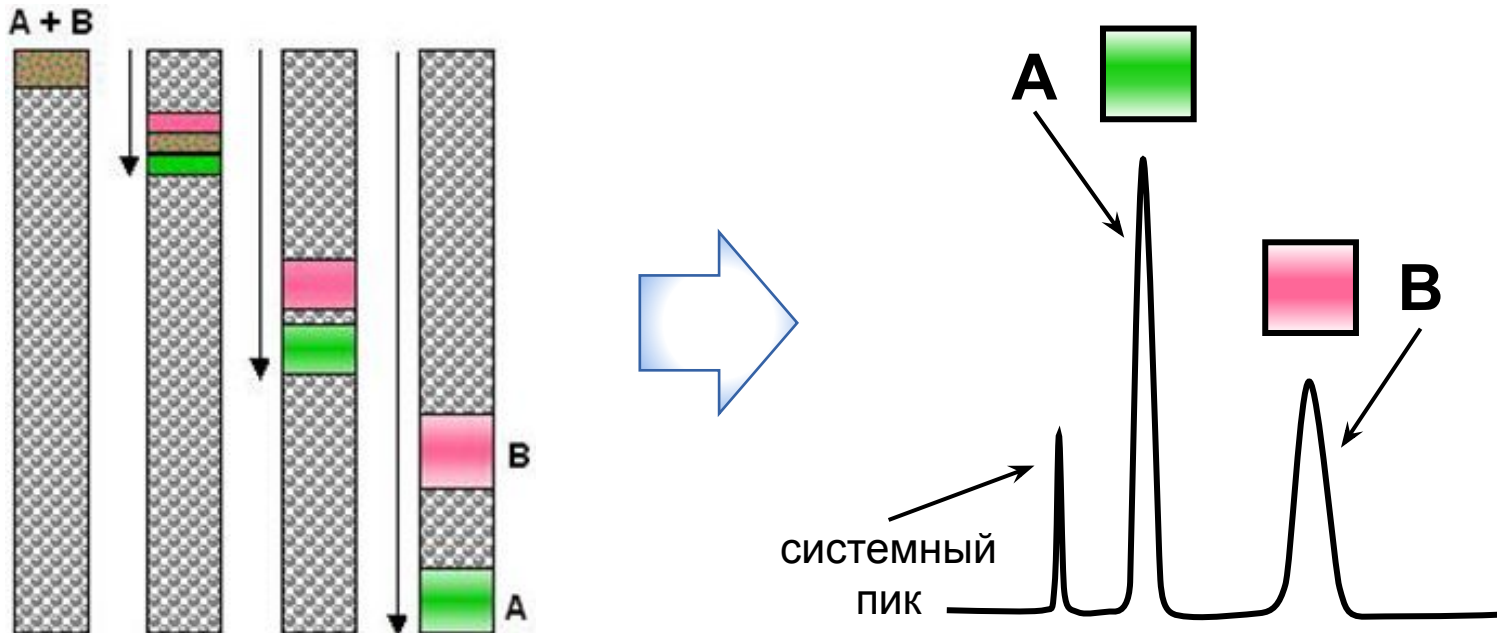


Подвижная фаза (элюент) представляет собой поток жидкости или газа, проходящий через неподвижную фазу и переносящий вещество.

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*



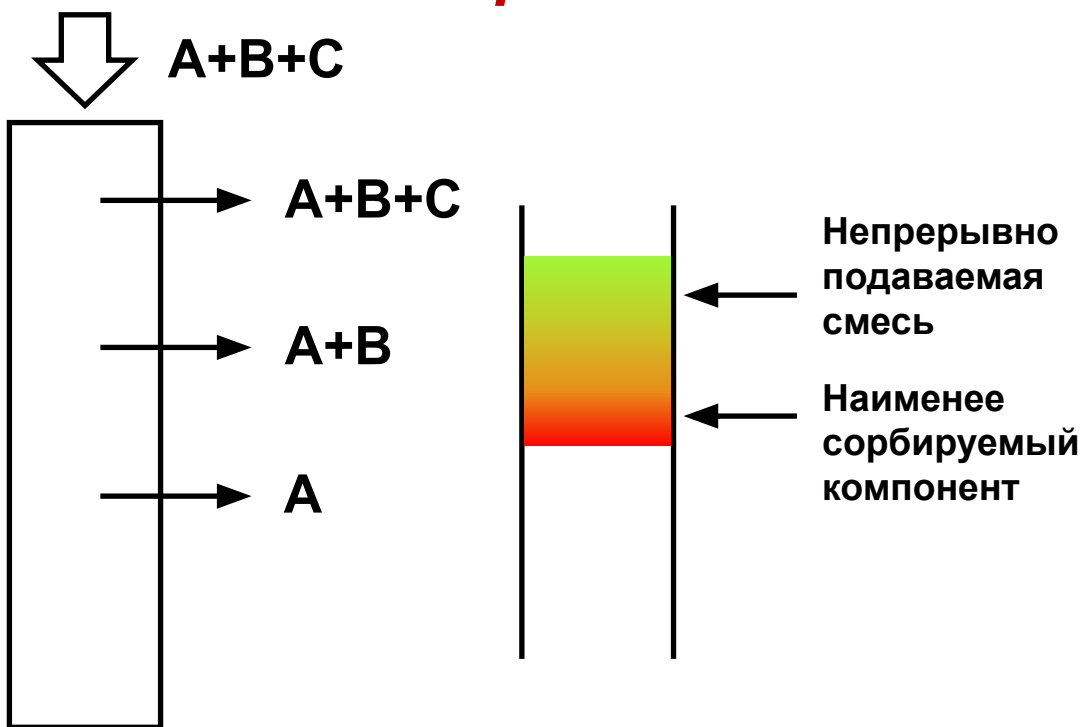
По способам проведения:

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

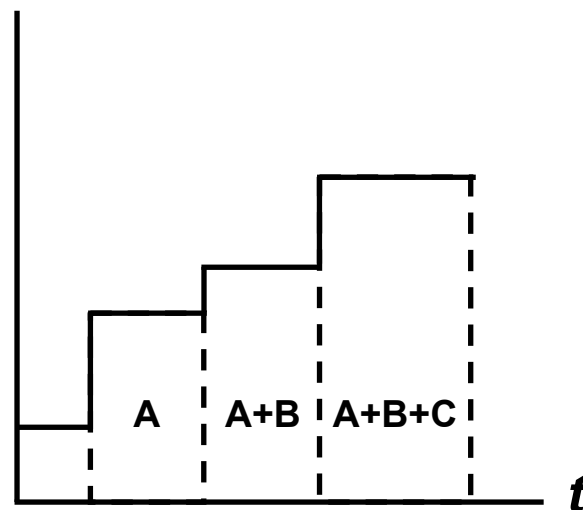
Хроматография



Фронтальный метод



A, B, C – разделяемые вещества

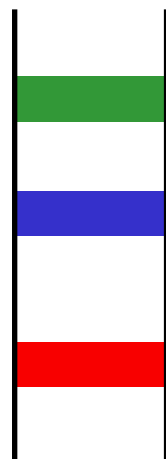
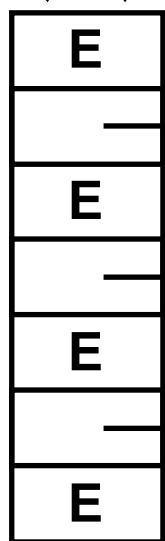


Выходная кривая фронтального анализа

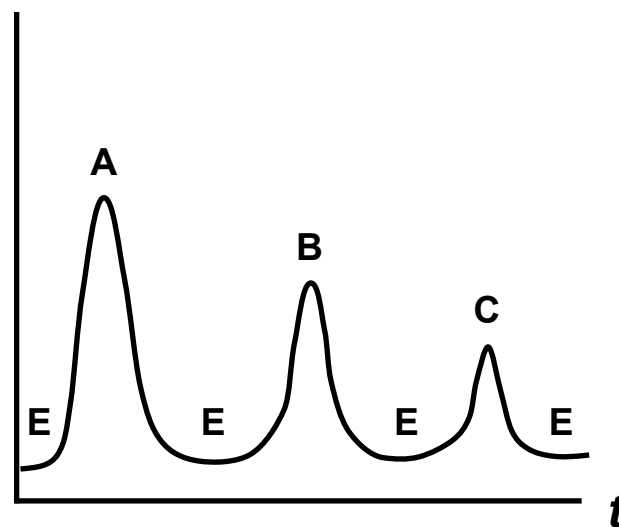


Проявительный (элюентный) метод

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.

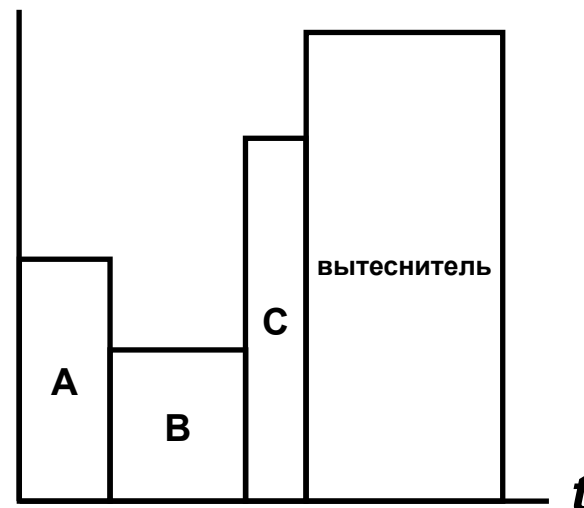
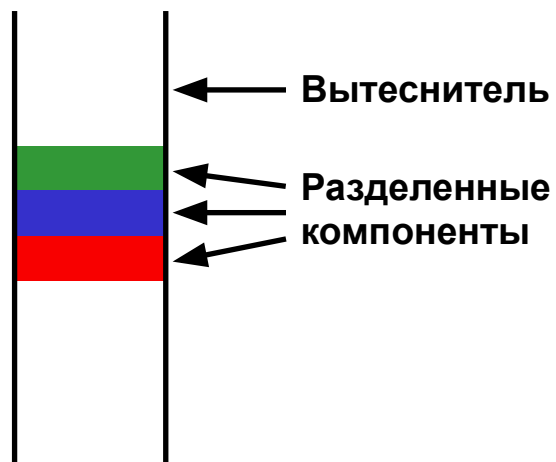
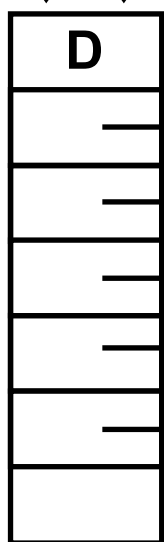
Недостатки метода:

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



Вытеснительный метод

D ↓ ↓ A + B + C



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

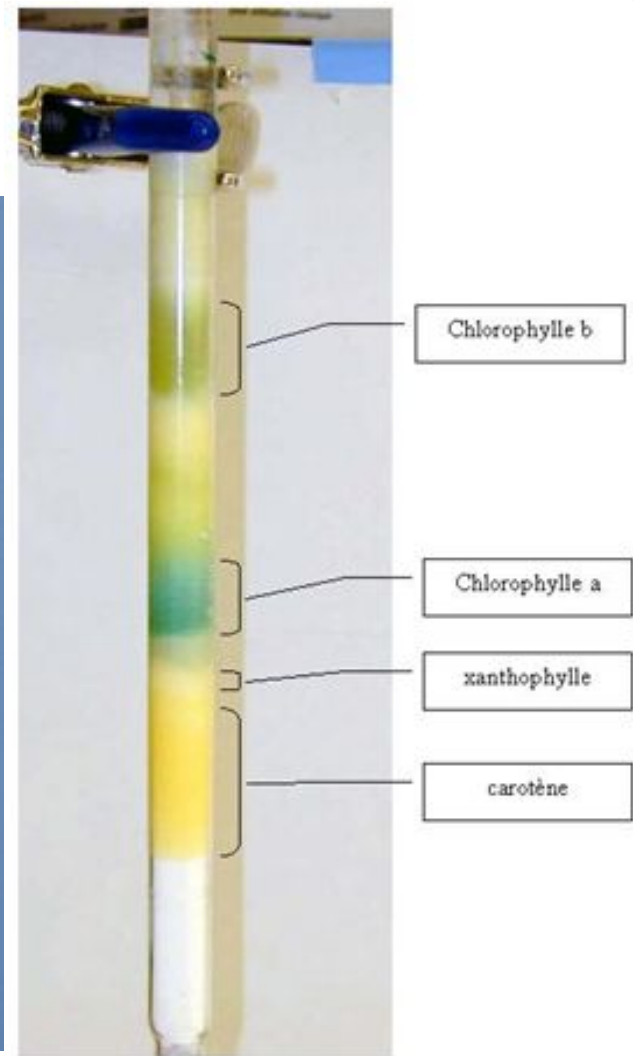
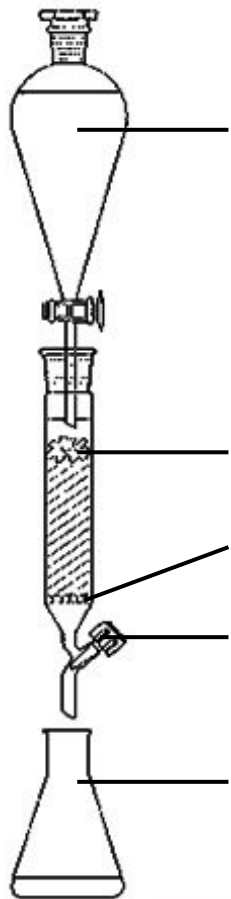
Проведение хроматографического анализа включает стадии:

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

Хроматография

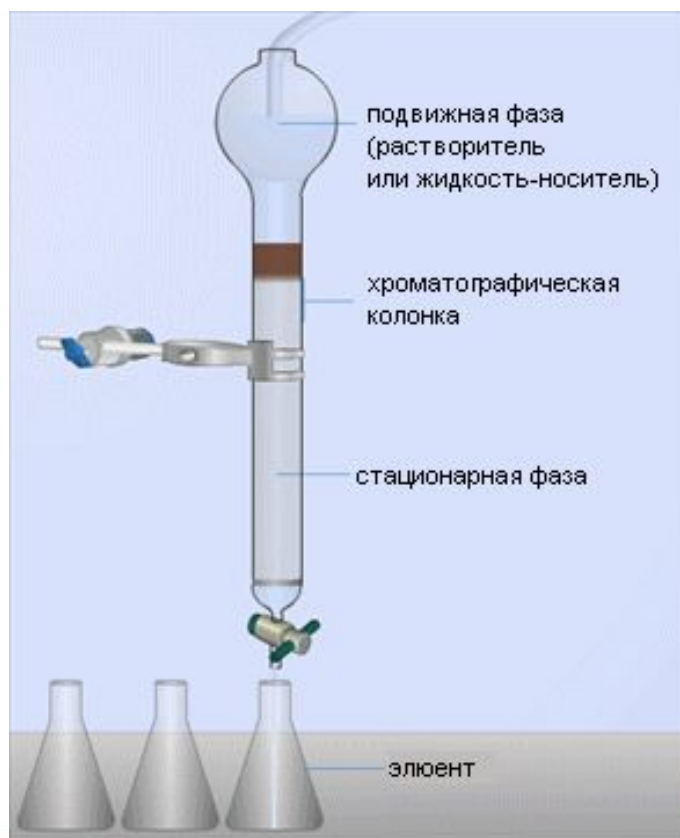


Колоночная хроматография

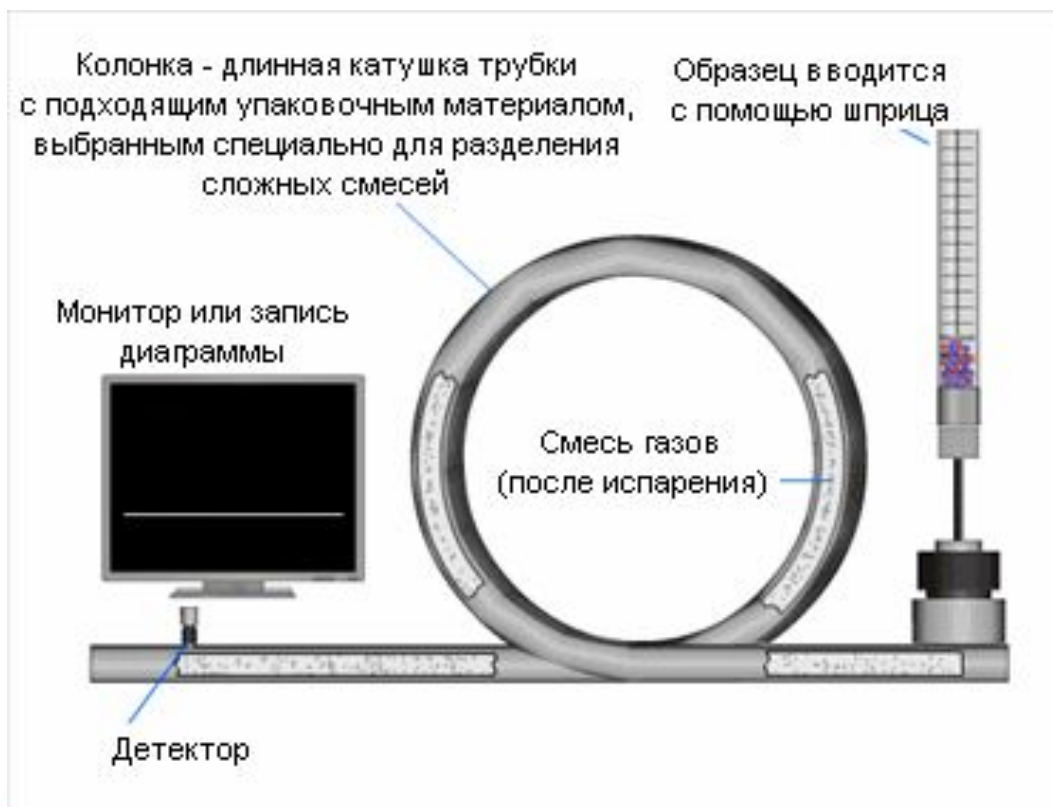




Колоночная хроматография (лабораторное исполнение)



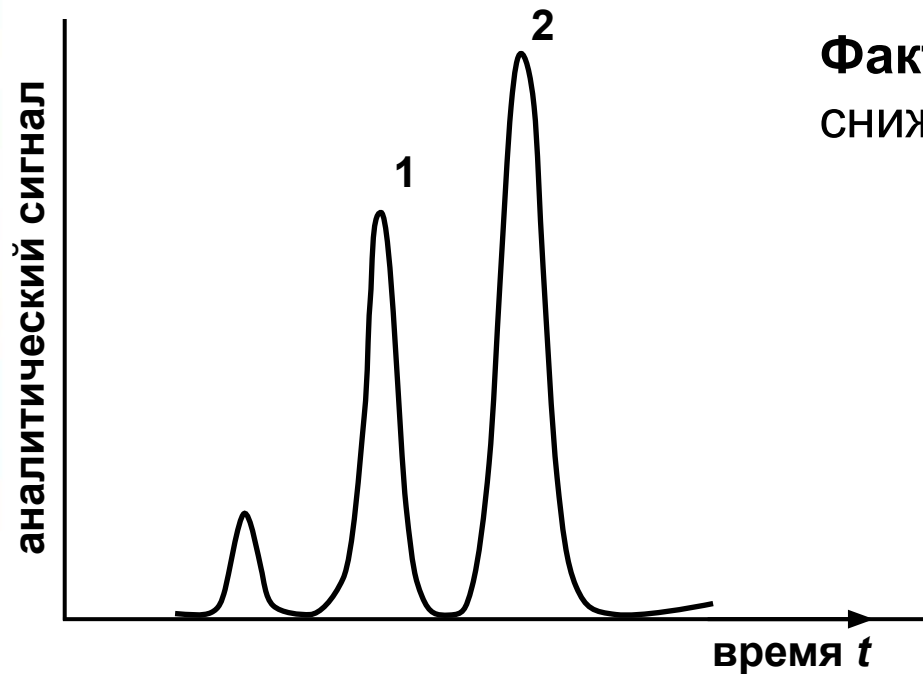
Колоночная хроматография (инструментальное исполнение)





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.

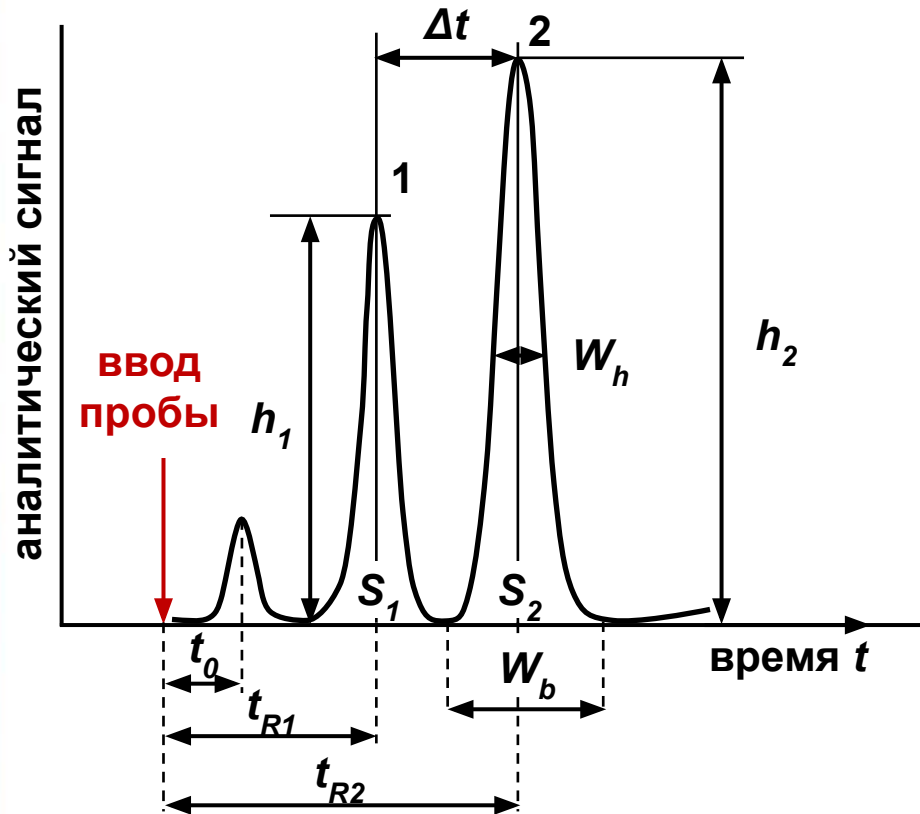
Площадь пика, S – площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием.

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

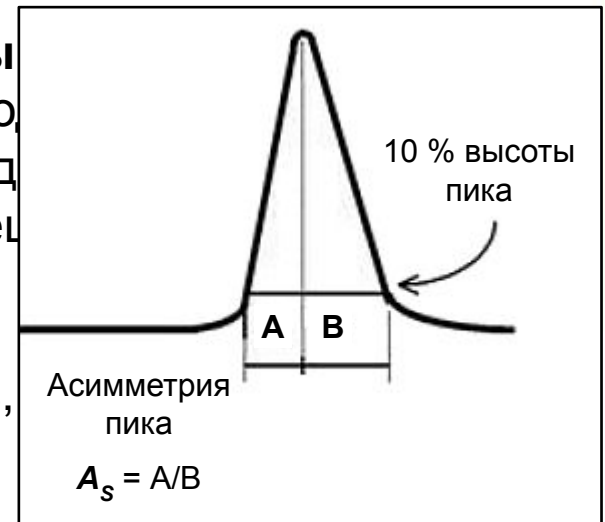
Характеристики колоночных хроматограмм

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**.

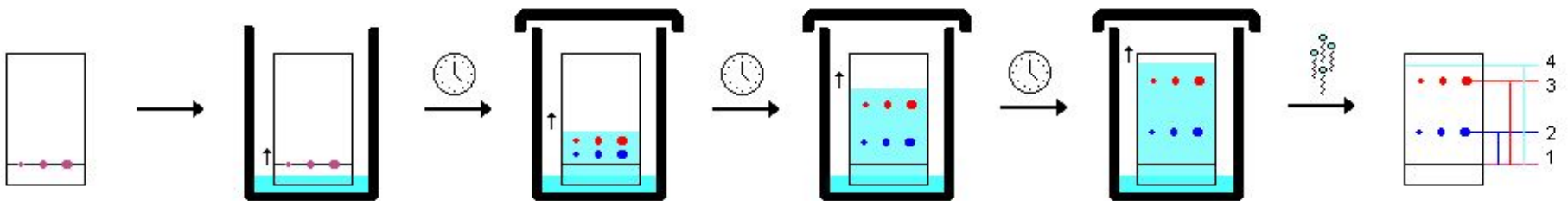




Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Хроматография в тонких слоях имеет огромное значение для:

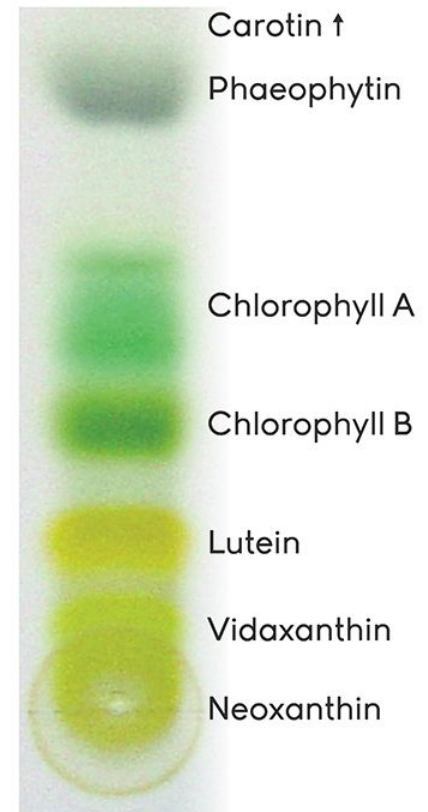
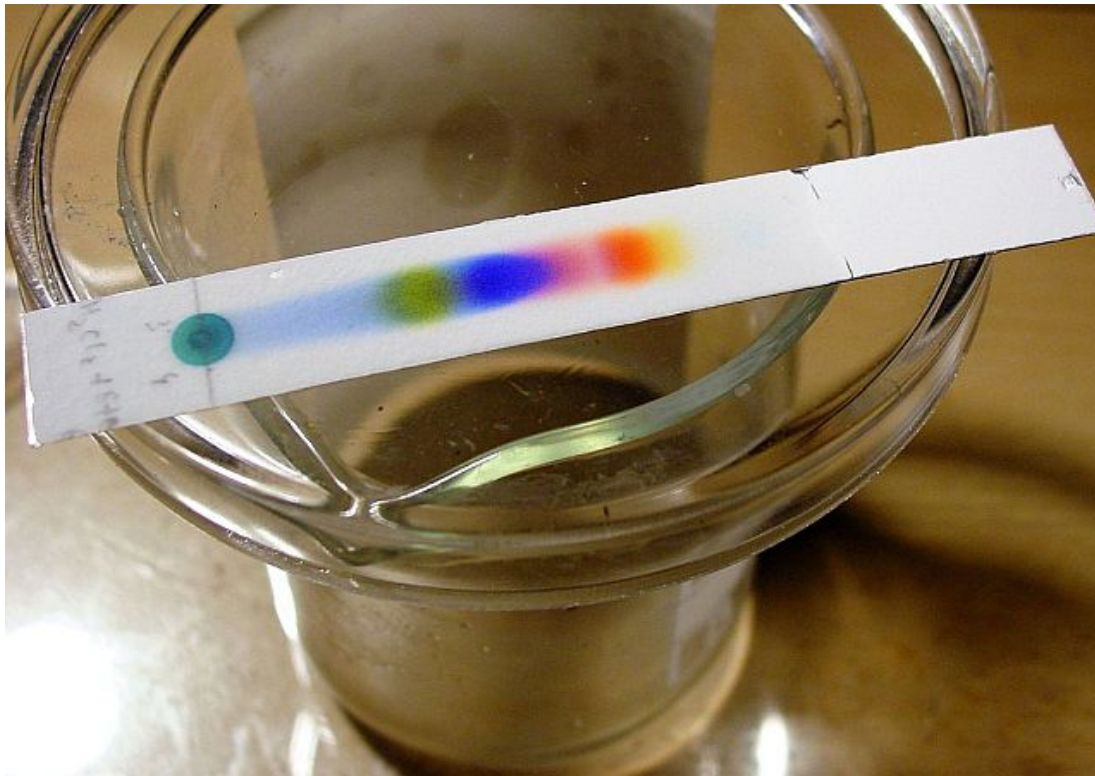
- быстрого качественного анализа смесей
- контроля хода реакций
- определения рабочих параметров для **препаративной** колоночной хроматографии



Хроматография

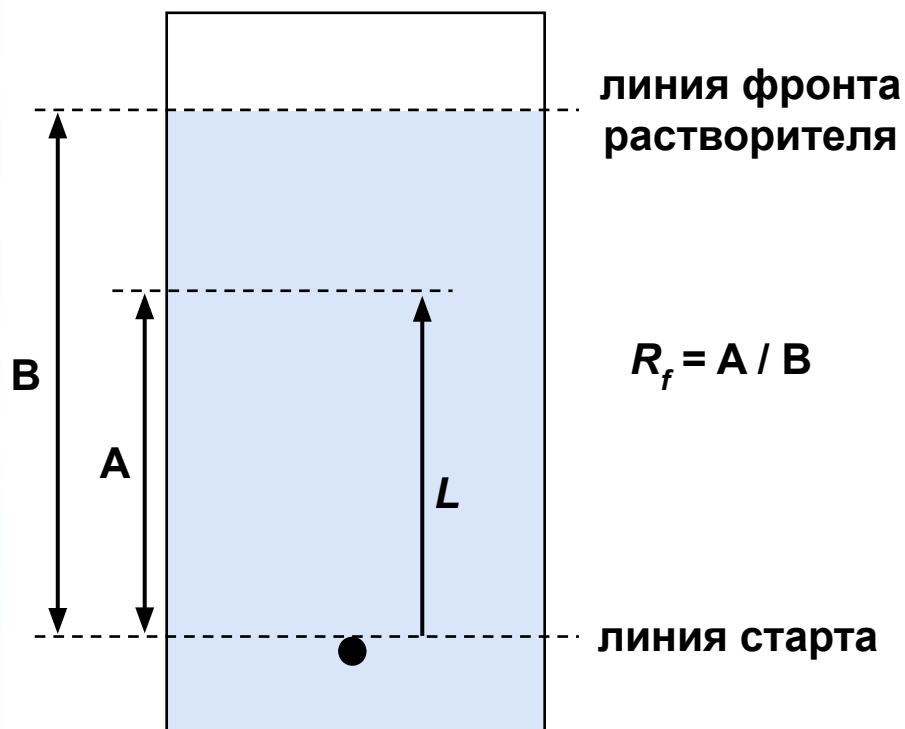


Тонкослойная хроматография (ТСХ)





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

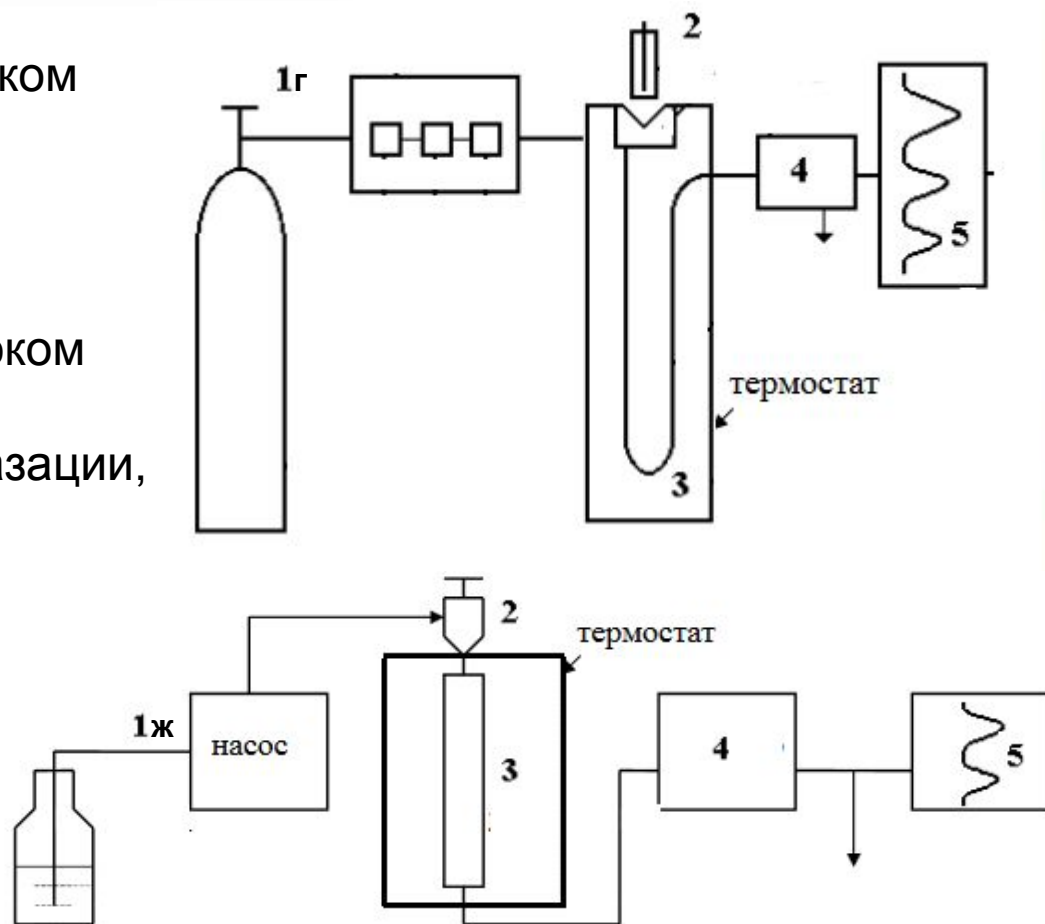
Аппаратное оформление

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)

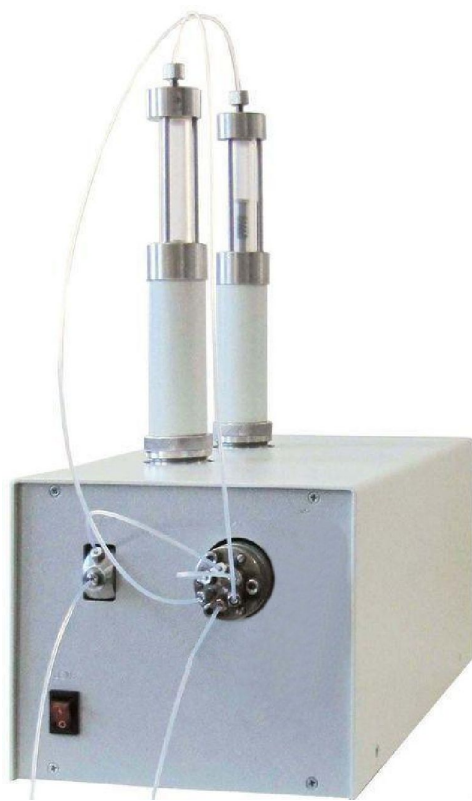
2 – дозатор для введения пробы
3 – хроматографическая колонка
4 – детектор
5 – регистратор



Аппаратное оформление

Общие блоки

Дозаторы для введения пробы



Аппаратное оформление

Общие блоки

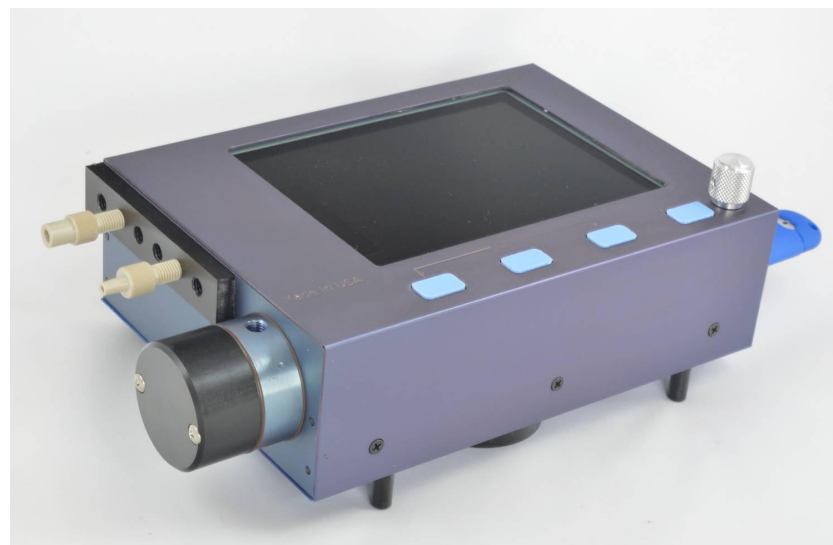
Хроматографические колонки



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



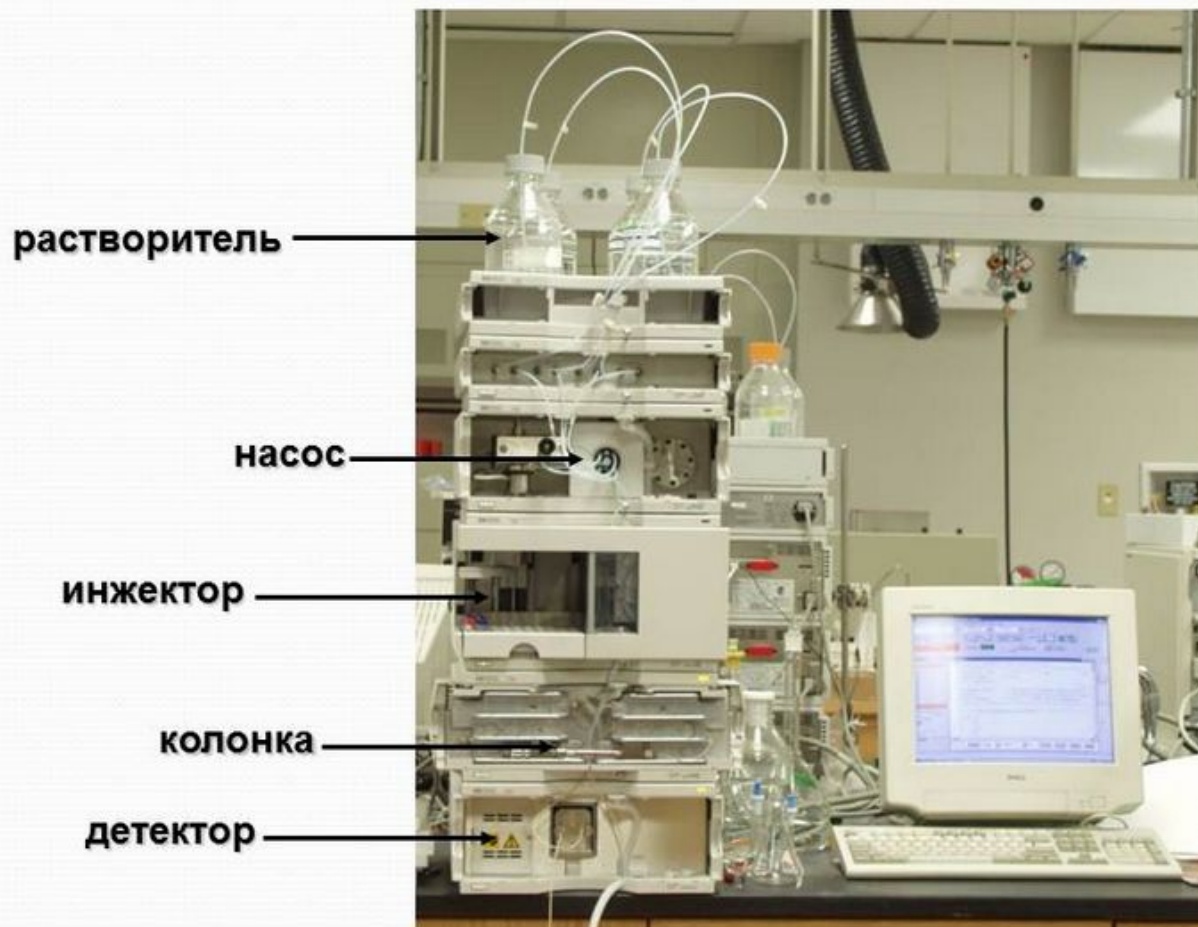
Аппаратное оформление

Газовая хроматография



Аппаратное оформление

Жидкостная хроматография



Аппаратное оформление

Жидкостная хроматография



Аппаратное оформление

Жидкостная хроматография

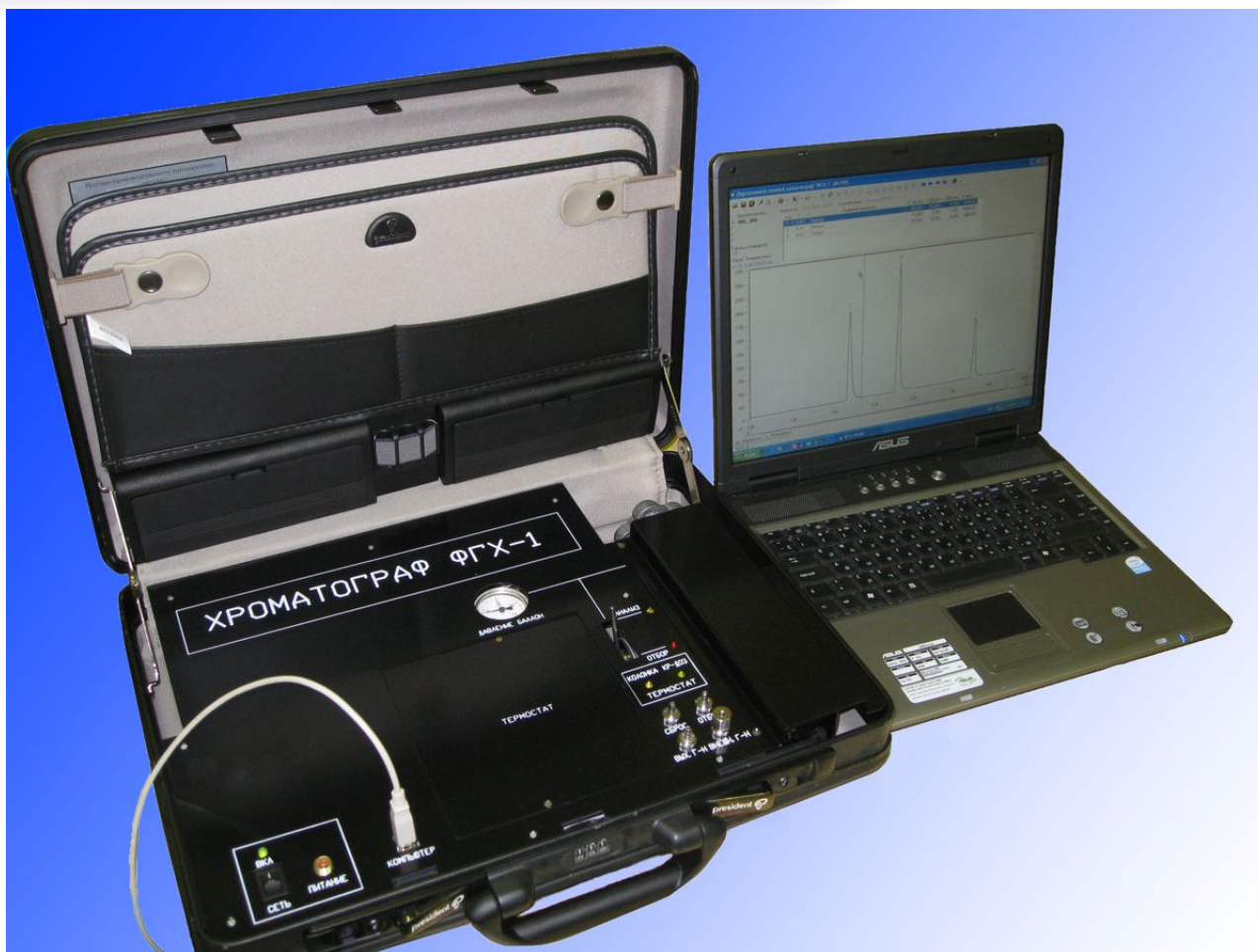


Аппаратное оформление

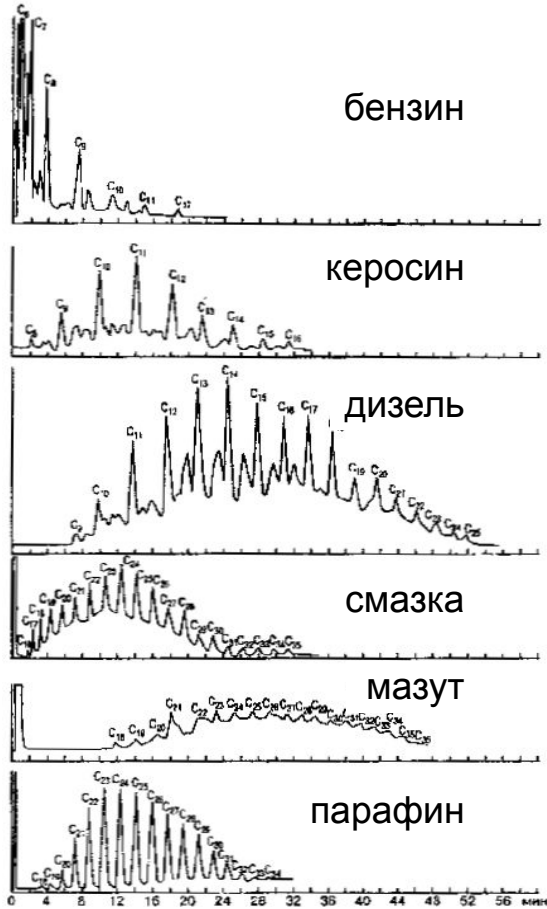
Жидкостная хроматография



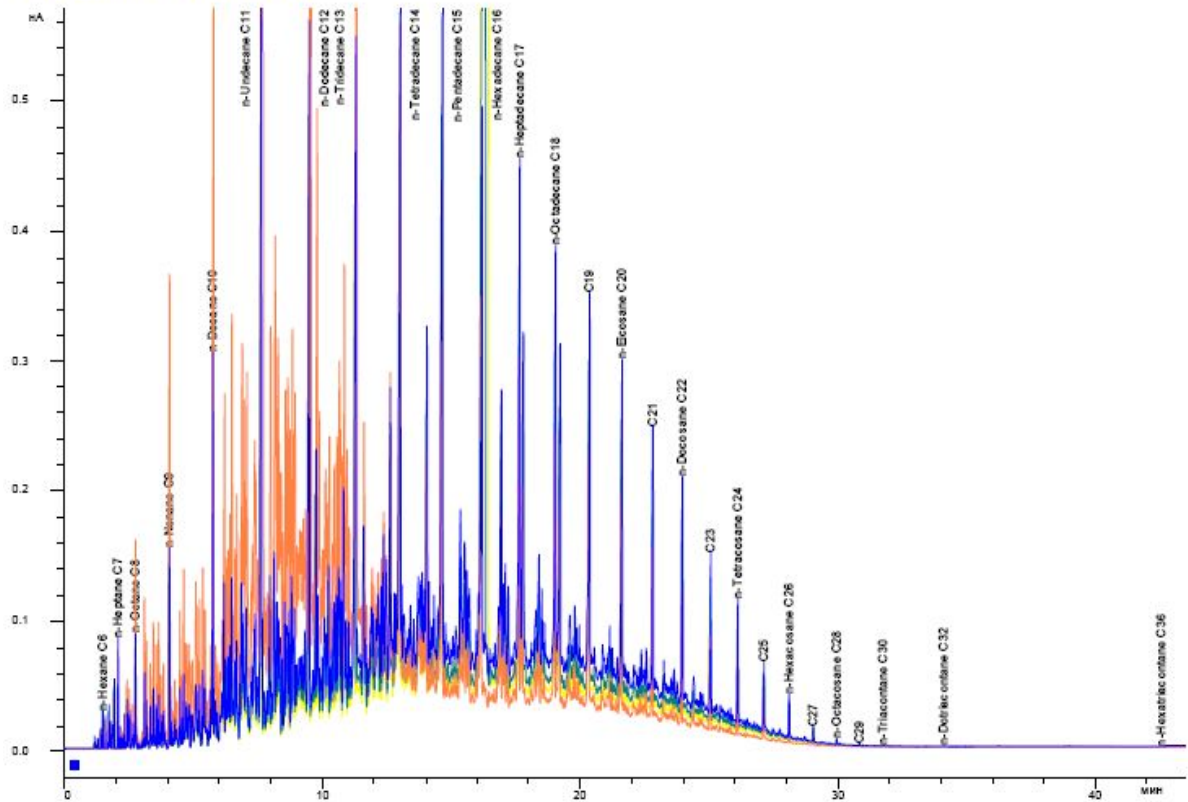
Хроматография



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

