

## **Аналитическая химия.**

### **II. Физико-химические методы анализа**

# **ХРОМАТОГРАФИЯ**

**Стойкова Екатерина Евгеньевна  
(комн. 121)**

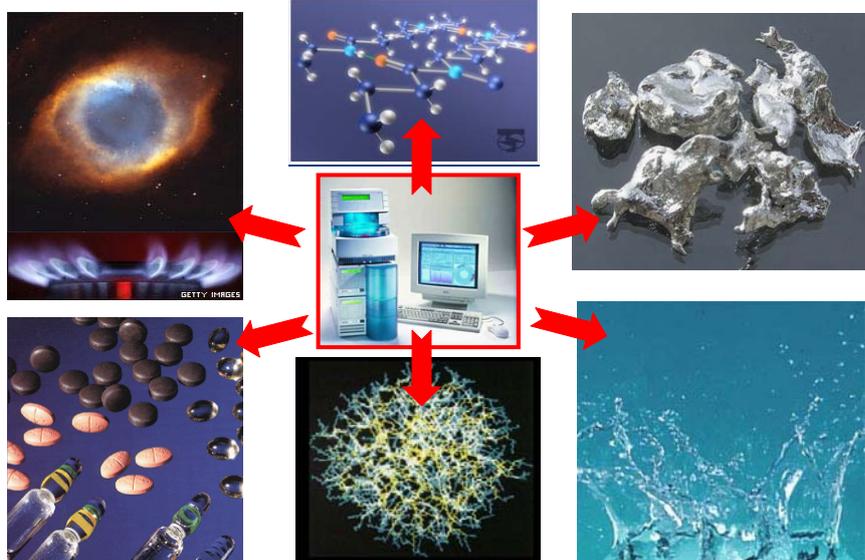
Аналитическая химия - 1

## **План лекций**

- ✚ Основные понятия**
- ✚ Классификация методов**
- ✚ История**
- ✚ Хроматографические параметры**
- ✚ Теоретические основы**
- ✚ Основные виды хроматографии**

Аналитическая химия - 1

## УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ, ЭКСПРЕССНОСТЬ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ



Аналитическая химия - 1

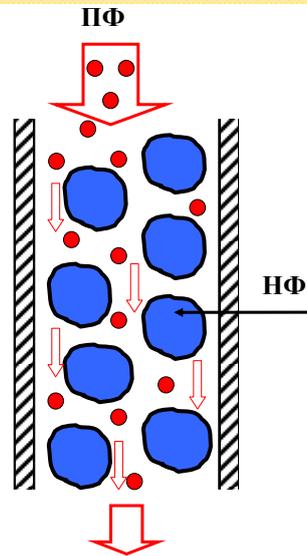
## Основные понятия

- ✚ **Хроматография (X)** – динамический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ).
- ✚ **Хроматография** - это динамический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различии между константами равновесия распределения компонентов разделяемой смеси между неподвижной фазой (НФ) с большой удельной поверхностью и подвижной фазой (ПФ), которая протекает через неподвижную.

Аналитическая химия - 1

## Основные понятия

- ✚ В роли **НФ** может выступать твердый адсорбент, суспензия адсорбента в жидкости или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя.
- ✚ **ПФ** представляет собой жидкость или газ, протекающий через НФ.



Аналитическая химия - 1

## Основные понятия

- ✚ **Хроматограмма** – внутренняя (полосы вдоль колонки) и внешняя (графическое изображение распределения веществ в элюате)
- ✚ **Сорбат** – анализируемая проба в ПФ (сорбент – НФ)
- ✚ **Элюент** – ПФ на входе
- ✚ **Элюат** – ПФ на выходе

Аналитическая химия - 1

## Классификация

По способу перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента:

- ✚ элюентный (проявительный)
- ✚ вытеснительный методы
- ✚ фронтальный
- ✚ электрохроматография.

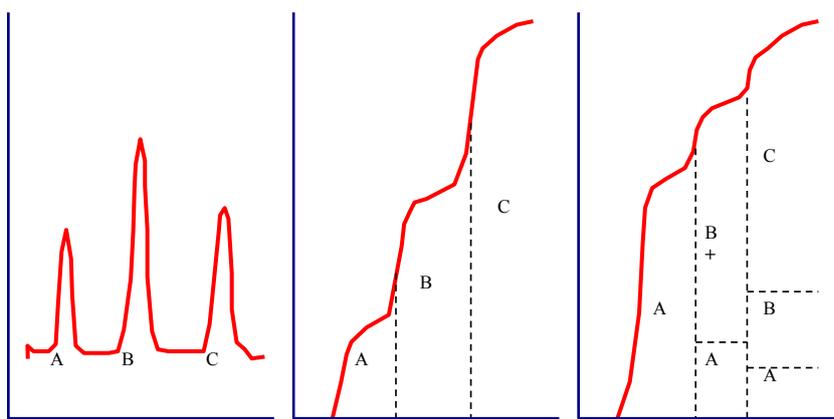


**Электрохроматография** – хроматографический процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием приложенного напряжения. Скорость движения частиц определяется их массой и зарядом.

Аналитическая химия - 1

## Классификация

✚ сорбируемость  $A < B < C$



Аналитическая химия - 1

## Классификация

По природе процесса, обуславливающего распределение сорбатов между ПФ и НФ:

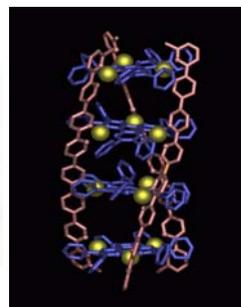
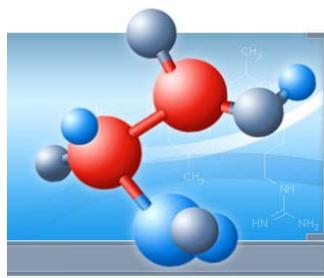
- ✚ **Адсорбционная** - **разделение основано на различии в адсорбируемости** компонентов смеси на данном адсорбенте
- ✚ **Распределительная** - — // — различии в растворимости сорбатов в ПФ и НФ или на различии в стабильности образующихся комплексов
- ✚ **Ионообменная** - — // — различии констант ионообменного равновесия
- ✚ **Осадочная** - — // — различии в растворимости осадков в ПФ
- ✚ **Аффинная** - — // — биоспецифическом взаимодействии компонентов с аффинным лигандом
- ✚ **Эксклюзионная** - — // — различии в проницаемости молекул разделяемых веществ в НФ и обусловлено размерами этих молекул

Аналитическая химия - 1

## Классификация

По природе исследуемых объектов:

- ✚ молекулярная
- ✚ ионная (ионообменная)
- ✚ хроматография надмолекулярных структур



Аналитическая химия - 1

## Классификация

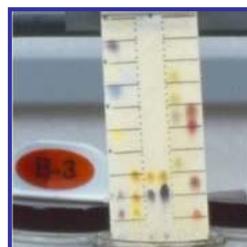
### По технике выполнения:

#### ✚ колоночная

- препаративная
- насадочная
- капиллярная

#### ✚ плоскостная

- бумажная
- тонкослойная



Аналитическая химия - 1

## Классификация

### По цели хроматографирования:

✚ аналитическая - качественный и количественный анализ

✚ неаналитическая - исследование физико-химических характеристик веществ на основании хроматографических параметров удерживания

✚ препаративная - для получения особо чистых веществ, для выделения и концентрирования микропримесей

✚ промышленная - для автоматического контроля и управления производственным процессом



Аналитическая химия - 1

## Классификация

### Комплексные (гибридные) методы:

- ✚ **реакционная** (реакторная) хроматография
- ✚ хроматография с **масс-селективным** и **ИК-спектроскопическим** детекторами



Аналитическая химия - 1

## Классификация

### По агрегатному состоянию ПФ и НФ

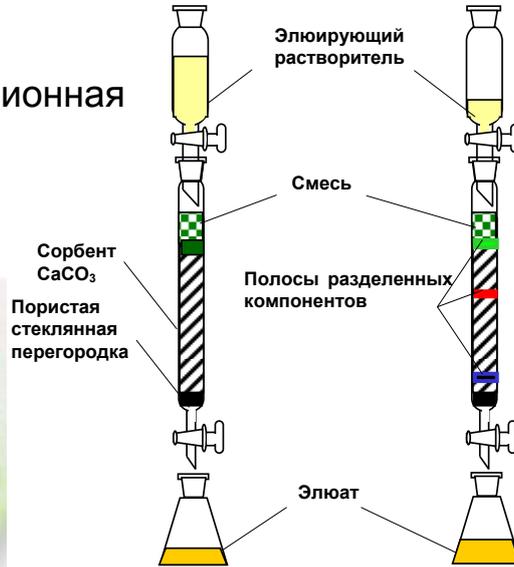
Хроматографический процесс	ПФ	НФ
<b>Газовая хроматография</b> - газо-адсорбционная - газо-жидкостная  - газо-жидко-твердофазная на модифицированном сорбенте	газ газ  газ	твердый адсорбент жидкость на инертном носителе твердый адсорбент, модифицированный жидкостью
<b>Жидкостная хроматография</b> - жидкостно-жидкостная - жидкостно-адсорбционная - жидкостно-гелевая	жидкость жидкость жидкость	жидкость твердый адсорбент гель
<b>Флюидная хроматография</b>	сжатый газ	твердый адсорбент

Аналитическая химия - 1

## История

1903 - Цвет

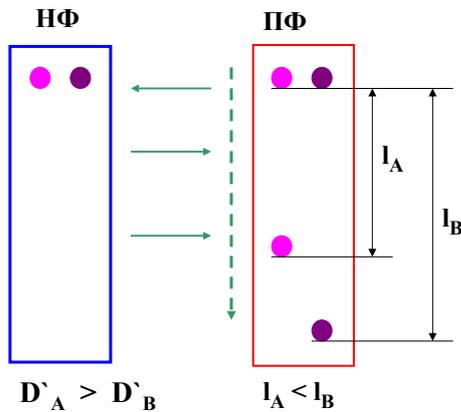
жидкостно-адсорбционная  
хроматография  
для анализа  
хлорофилла



Аналитическая химия - 1

## Общие принципы хроматографического разделения

Коэффициент распределения  $D$  соединения  $A$  зависит от его относительного сродства к сорбенту и элюенту:



$$D = n_s/n_m$$

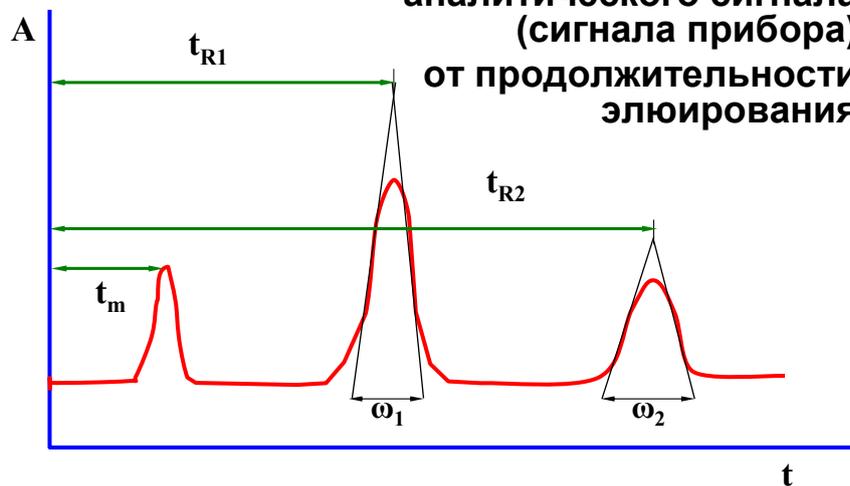
$$D = C_s/C_m$$

где  $n_s$  - общее число молекул соединения, адсорбированных НФ, а  $n_m$  - общее число молекул соединения, растворенных в ПФ

Аналитическая химия - 1

## Хроматографические параметры

Хроматограмма – зависимость  
аналитического сигнала  
(сигнала прибора)  
от продолжительности  
элюирования



Аналитическая химия - 1

## Хроматографические параметры

Время удерживания

$$t_R = t_M + t_S$$

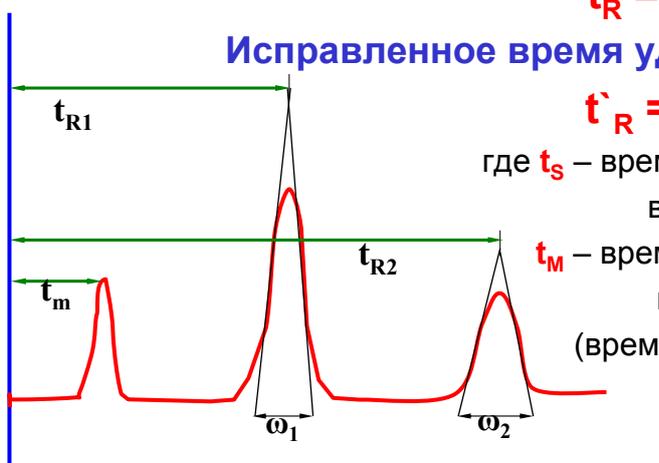
Исправленное время удерживания

$$t'_R = t_R - t_M$$

где  $t_S$  – время пребывания  
вещества в НФ,

$t_M$  – время пребывания  
вещества в ПФ

(время удерживания  
элюента)



Аналитическая химия - 1

## Хроматографические параметры

Удерживаемый объем и исправленный объем удерживания

$$V_R = F \cdot t_R \quad V'_R = V_R - V_M$$

где  $F$  – объемная скорость потока ПФ

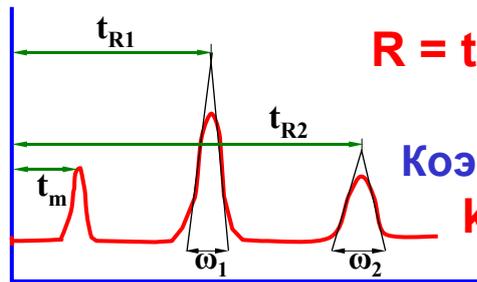
Коэффициент удерживания (замедления)

$$R = t_M/t_R = 1/(1 + t_S/t_M) = V_M/(V_M + DV_S)$$

Коэффициент ёмкости

$$k' = t'_R/t_M = DV_S/V_M$$

$1.5 < k' < 4$



Аналитическая химия - 1

## Эффективность и селективность

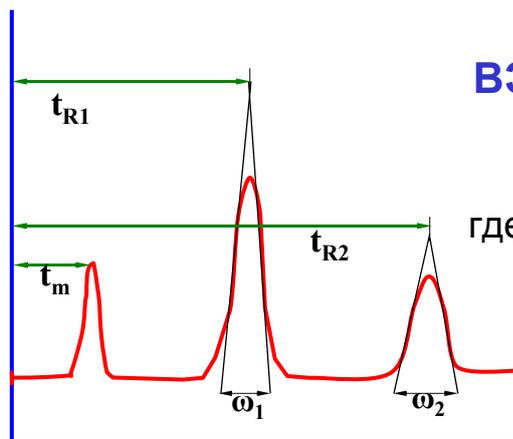
Число теоретических тарелок

$$N = 16(t_R/\omega)^2$$

ВЭТТ

$$H = L/N$$

где  $L$  – длина колонки



Аналитическая химия - 1

## Разделение пиков

✚ **Разрешение** (мера полноты разделения)

$$R_s = 2(t_{R1} - t_{R2}) / (\omega_1 + \omega_2)$$

селективность

Полное разделение  $R_s \geq 1.5$

размывание

✚ **Фактор разделения, или коэффициент селективности**

(мера относительного удерживания или относительной подвижности веществ)

$$\alpha = k'_A / k'_B = t'_{R2} / t'_{R1}$$

разделение невозможно при  $\alpha = 1$

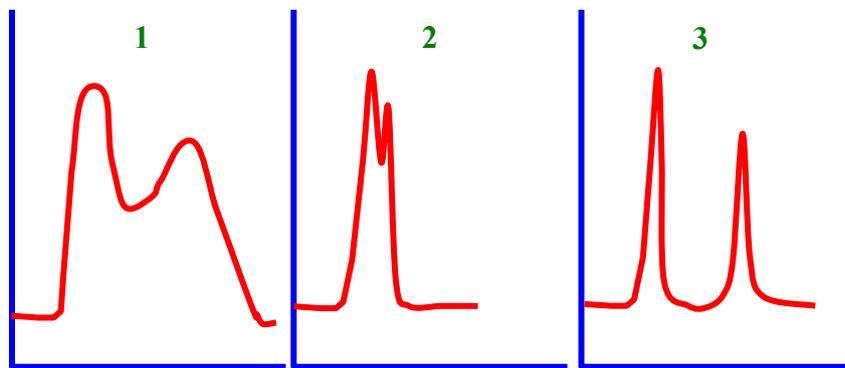
Аналитическая химия - 1

## Эффективность и селективность

$$R_s = 0.25 \sqrt{N} [(\alpha - 1) / \alpha] [k' / (1 + k')]$$

Для разделения необходимо

$$N = 16 R_s^2 [(1 + k') / k']^2 [\alpha / (\alpha - 1)]^2$$



Аналитическая химия - 1

## Качественный анализ

- ⊕ Времена удерживания
- ⊕ Корреляционные зависимости параметров удерживания

Индекс удерживания Ковача (**ИУК**) –

- относительный параметр удерживания, характеризующий положение пика вещества на хроматограмме относительно пиков двух *n*-алканов с числом углеродных атомов в молекуле **n** и **n+1**.

Аналитическая химия - 1

## Качественный анализ

- ⊕ Индекс удерживания Ковача (**ИУК**)

$$I_n = 100n$$

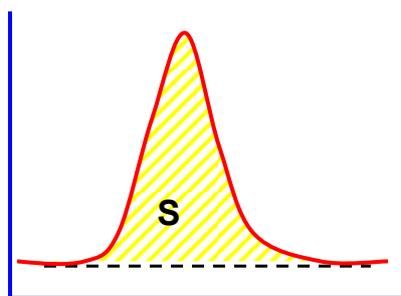
$$t_{Rn} < t_{Rx} < t_{R(n+1)}$$

$$I_x = 100n + 100 \frac{(Igt_{Rx} - Igt_{Rn})}{(Igt_{R(n+1)} - Igt_{Rn})}$$

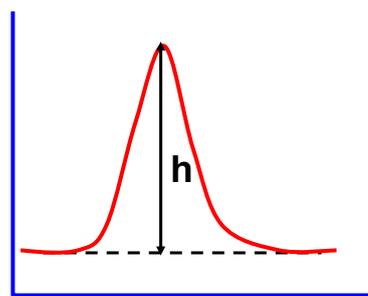
Аналитическая химия - 1

## Количественный анализ

По площади или высоте  
хроматографического пика



$$S = f(C)$$



$$h = f(C)$$

Аналитическая химия - 1

## Количественный анализ

### Методы количественного анализа

- ✚ Метод нормировки
- ✚ Метод абсолютной калибровки
- ✚ Метод внутреннего стандарта

#### ✚ Метод абсолютной калибровки

Градуировка прибора по чистым образцам,  
измерение площади пиков:

$$S = h \cdot \omega_{1/2}$$

$$S \sim W_x$$

$$W_x = k_x \cdot S_x$$

Аналитическая химия - 1

## Количественный анализ

- ± **Метод внутренней нормализации** (нормировки)
  - если элюируются все соединения.
  - Нельзя – для смол, ВМС, полимеров. Используют для гомологов и изомеров.

$$X\% = 100 \cdot S_X / S_T$$

- ± **Метод внутреннего стандарта.**

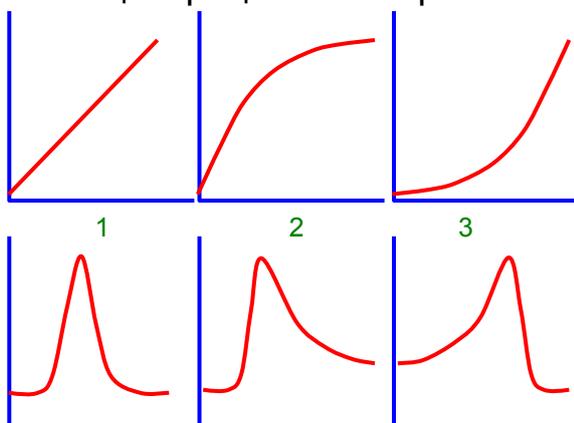
Внутренний стандарт (М) – бифенил, дибензил, нафталин, эфиры.

$$\left. \begin{aligned} W_X &= k_X \cdot S_X \\ W_M &= k_M \cdot S_M \end{aligned} \right\} \begin{aligned} W_X / W_M &= K_X \cdot S_X / S_M, \quad K_X = k_X / k_M \\ W_X &= W_M \cdot K_X \cdot S_X / S_M \end{aligned}$$

Аналитическая химия - 1

## Теории хроматографии

**Изотерма сорбции** – зависимость концентрации вещества в НФ от его концентрации в ПФ при  $t^0 = \text{const}$



**Коэффициент распределения**

– угол наклона изотермы:

$$D = dC_S / dC_M$$

Аналитическая химия - 1

## Теории хроматографии

### ТЕОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК

- колонка состоит из определенного числа ТТ
- равновесие на каждой ТТ считается достигнутым до того, как ПФ переместиться на следующую ТТ (т.е. мгновенно)
- на каждой ТТ число частиц сорбируемых веществ < числа сорбируемых частиц элюента
- все процессы в колонке независимы друг от друга

Аналитическая химия - 1

## Теории хроматографии

### КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

$$H = A + B/v + Cv$$

**A** – вихревая диффузия,

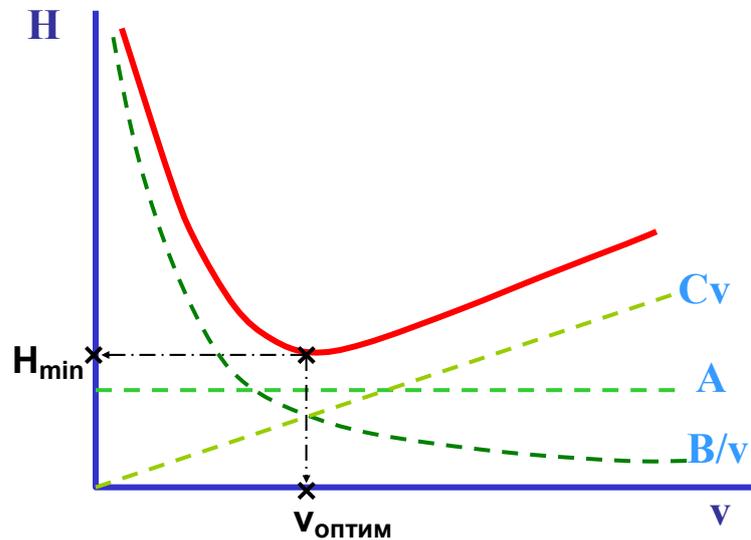
**B/v** – молекулярная диффузия,

**Cv** – отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу),

**v** – скорость потока

Аналитическая химия - 1

## КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ



Аналитическая химия - 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 1. Плоскостная хроматография

#### 1.1. Тонкослойная хроматография

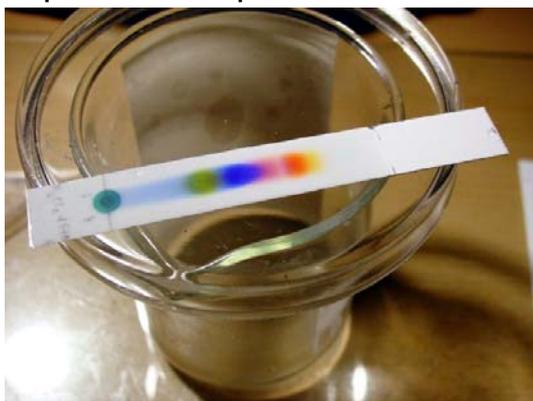


Аналитическая химия - 1

## ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### Достоинства метода ТСХ:

- ✚ прост по технике выполнения
- ✚ позволяет анализировать микрообъекты
- ✚ экспрессен
- ✚ не требует дорогостоящего оборудования



Аналитическая химия - 1

## ТСХ – жидкостно-адсорбционная

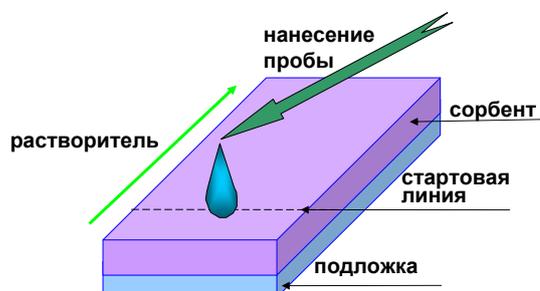
### Подложка

- стекло
- пластмасса
- алюминий

+

### Сорбент

- силикагель
- целлюлоза
- оксид алюминия



Аналитическая химия - 1

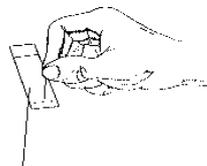
## Классификация

### Варианты:

- восходящая
- нисходящая
- радиальная

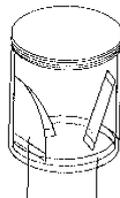
### Режим подачи элюента:

- непрерывный
- многократный
- ступенчатый
- градиентный
- двумерный



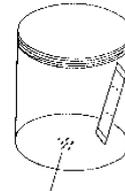
Пластика для ТСХ

A



Фильтровальная бумага  
Элюент

B

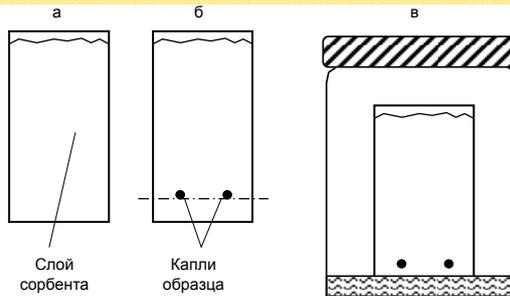


Кристаллы иода

B

Аналитическая химия - 1

## Хроматографические параметры

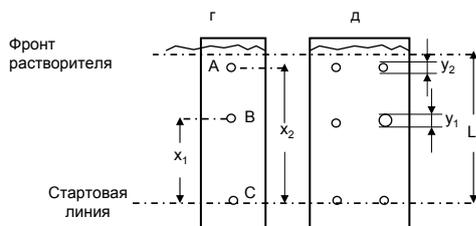


Слой сорбента

Капли образца

$$R_f = x/L$$

$$\Delta R_f \geq 0.1$$



Фронт растворителя

Стартовая линия

$$H = L/N = Ly^2/16x^2$$

$$R_s = 2(x_2 - x_1)/(y_1 + y_2)$$

$$\alpha = (1/R_{f1} - 1)/(1/R_{f2} - 1)$$

Аналитическая химия - 1

## Идентификация

### ✚ Просмотр хроматограммы

- флуоресцентный агент в слое сорбента (УФ)
- эксикатор с йодом
- пульверизатор с реагентом-проявителем

Аналитическая химия - 1

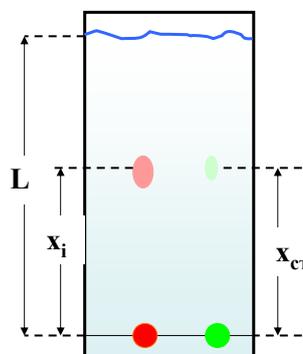
## ТСХ

### Качественный анализ

- ✚ сравнение величины  $R_f$  соединения, находящегося в смеси ( $R_{fi}$ ), со значением  $R_f$  стандартного образца ( $R_{fct}$ )

$$R_{fi} = x_i/L$$

$$R_{fct} = x_{ct}/L$$



Аналитическая химия - 1

## ТСХ. Количественный анализ

### ✚ Непосредственно на хроматограмме

- по размеру пятна
- спектрофотометрически по спектрам поглощения и отражения
- флуориметрическим методом
- рентгенофлуоресцентным методом
- радиометрическим методом

Аналитическая химия - 1

## ТСХ. Количественный анализ

**Анализируемое вещество  
вымывают из слоя сорбента после  
вырезания зоны, полученный  
раствор анализируют**

- ✚ спектрофотометрическим методом
- ✚ флуориметрическим методом
- ✚ атомно-абсорбционным методом

Аналитическая химия - 1

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## 1. Плоскостная хроматография

### 1.2. Бумажная хроматография

Аналитическая химия - 1

## Бумажная хроматография

По механизму разделения –  
распределительная  
хроматография

### Варианты:

- ✚ **НФ** - полярная, **ПФ** – неполярная (гидрофобная)
- ✚ Обращенно-фазовый вариант – неполярная (гидрофобная) **НФ**, полярная **ПФ**

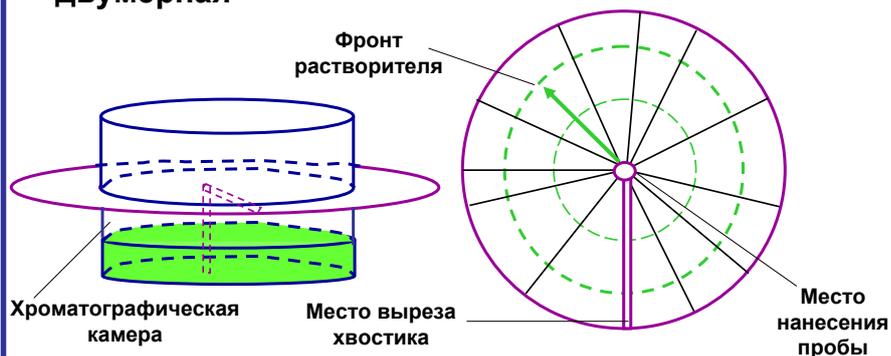


Аналитическая химия - 1

## Бумажная хроматография

### Варианты:

- восходящая
- нисходящая
- радиальная
- двумерная



Аналитическая химия - 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 2. Колоночная хроматография

#### 2.1. Газовая хроматография

Аналитическая химия - 1

## Газовая хроматография

### ✚ Основные характеристики аппаратуры:

- Эффективность  $10^3$ - $10^6$  ТТ
- Масса пробы  $10^{-6}$ - $10^{-11}$  г
- $t^0$  анализа – от криогенной до  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Давление в колонке – от вакуума до 2000 атм
- Продолжительность определения – от секунд до часа
- Число пиков на хроматограмме – 1-10000
- Предел обнаружения – до  $10^{-10}\text{ }%$

Аналитическая химия - 1

## Газовая хроматография

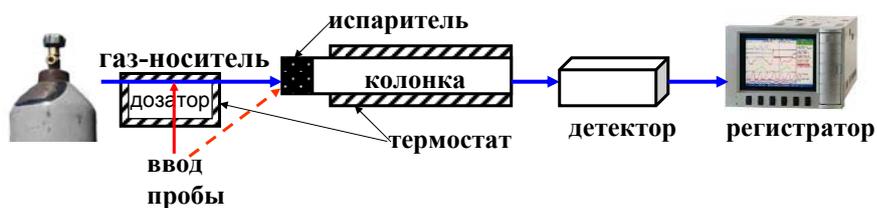
### ✚ Достоинства:

- универсальность
- экспрессность
- высокая селективность
- низкий предел обнаружения и возможность анализа микропроб
- возможность автоматизации

Аналитическая химия - 1

## Общее описание

- ✚ НФ - твердый адсорбент (ГАХ) или жидкость (ГЖХ).
- ✚ ПФ - газ, протекающий через НФ - ( $N_2$ ,  $H_2$ , He, Ar,  $CO_2$ , воздух) – газ-носитель.



Аналитическая химия - 1

## Требования к ПФ

- ✚ - инертность по отношению к НФ и разделяемым веществам
- ✚ - низкая вязкость
- ✚ - обеспечение высокой чувствительности детектора
- ✚ - низкая стоимость
- ✚ - взрывобезопасность
- ✚ - высокая чистота

Аналитическая химия - 1

## Классификация

### По природе НФ:

- ✚ газо-жидкостная
- ✚ газо-адсорбционная

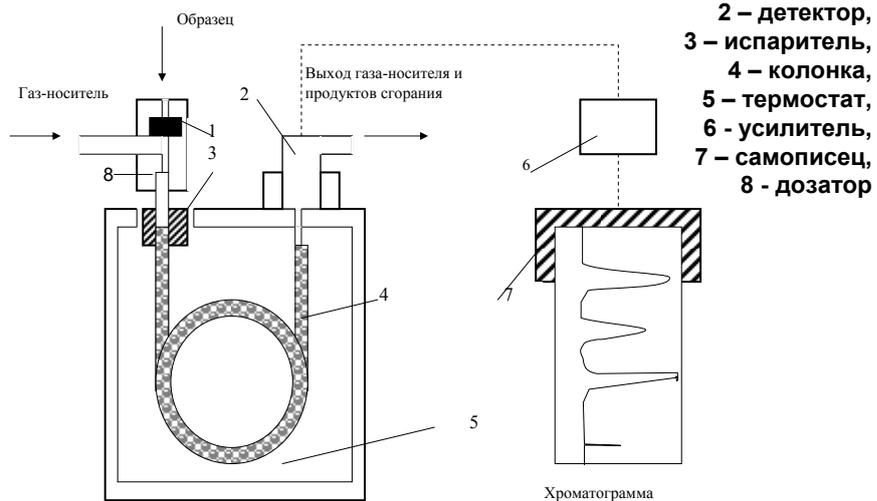
### По природе и свойствам ПФ:

- ✚ барохроматография
- ✚ парофазная
- ✚ сверхкритическая флюидная
- ✚ плотностная

Аналитическая химия - 1

## Аппаратура

Принципиальная схема газового хроматографа: 1 – мембрана, 2 – детектор, 3 – испаритель, 4 – колонка, 5 – термостат, 6 – усилитель, 7 – самописец, 8 – дозатор



Аналитическая химия - 1

## Дозатор

### Требования:

- ✚ - воспроизводимость размера и условий ввода пробы
- ✚ - отсутствие каталитической активности
- ✚ - отсутствие сорбционной активности
- ✚ - простота конструкции
- ✚ - удобный в использовании
- ✚ - ввод пробы методом поршня

Аналитическая химия - 1

## Колонки

### Колонки в ГХ различаются:

- ✚ По форме: U- и W-образные, спиральные
- ✚ По размеру: - насадочные ( $L = 1-4 \text{ м}$ ,  $d = 2-4 \text{ мм}$ )
  - капиллярные (25-200 м, 0.2-0.5 мм)
  - поликапиллярные (блоки по  $\sim 1000 \text{ шт}$ )
- ✚ По материалу:
  - сталь
  - стекло
  - кварц
  - медь
  - полимеры



Аналитическая химия - 1

## Колонки: ограничения

- ✚ - **сталь** – нельзя для жирных кислот
- ✚ - **стекло** – для полярных соединений
- ✚ - **медь и алюминий** – используются для углеводов, в случае полярных соединений – каталитические явления.
- ✚ - **медь** – нельзя для ацетилена
- ✚ - **алюминий** – нельзя для НФ-цеолитов
- ✚ - **кварц** – обеспечивает более высокую эффективность, чем стекло

Аналитическая химия - 1

## Детектор

### Требования:

- ✚ - низкая инерционность
- ✚ - чувствительность
- ✚ - линейность зависимости сигнала от концентрации
- ✚ - непрерывность регистрации сигнала в процессе анализа
- ✚ **Универсальные и селективные**
- ✚ **Дифференциальные и интегральные**

Аналитическая химия - 1

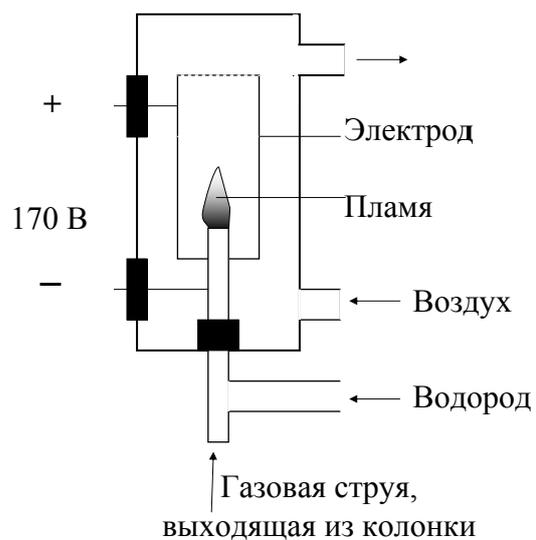
## Детекторы

- ✦ Пламенно-ионизационный (ПИД)
- ✦ Ионизационный
- ✦ Фотоионизационный (ФИД)
- ✦ Пламенно-фотометрический (ПФД)
- ✦ Электронно-захватный (ЭЗД)
- ✦ Катарометр
- ✦ Термохимический
- ✦ Термоионный (ТИД)
- ✦ Масс-спектрометр
- ✦ ИК-спектрометр
- ✦ Плотномер

Аналитическая химия - 1

## Детекторы

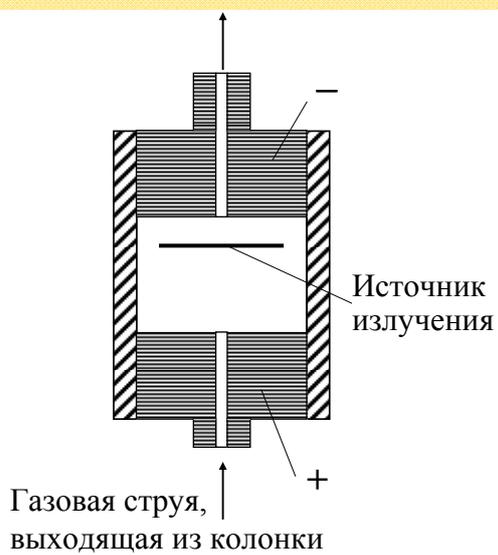
ПИД



Аналитическая химия - 1

## Детекторы

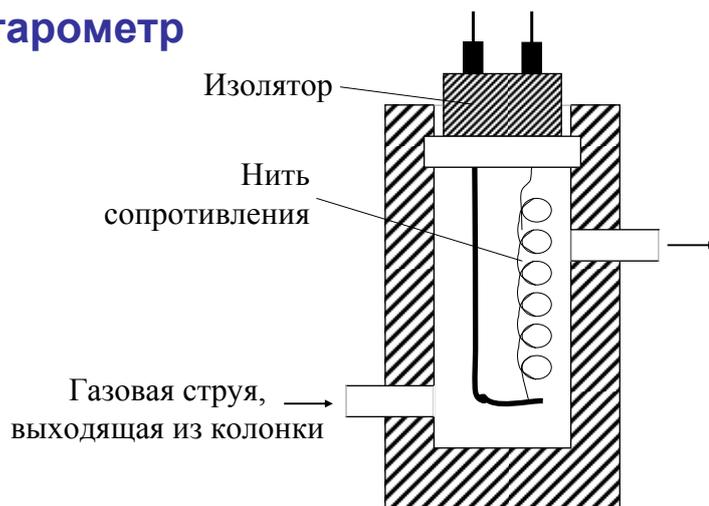
ЭЗД



Аналитическая химия - 1

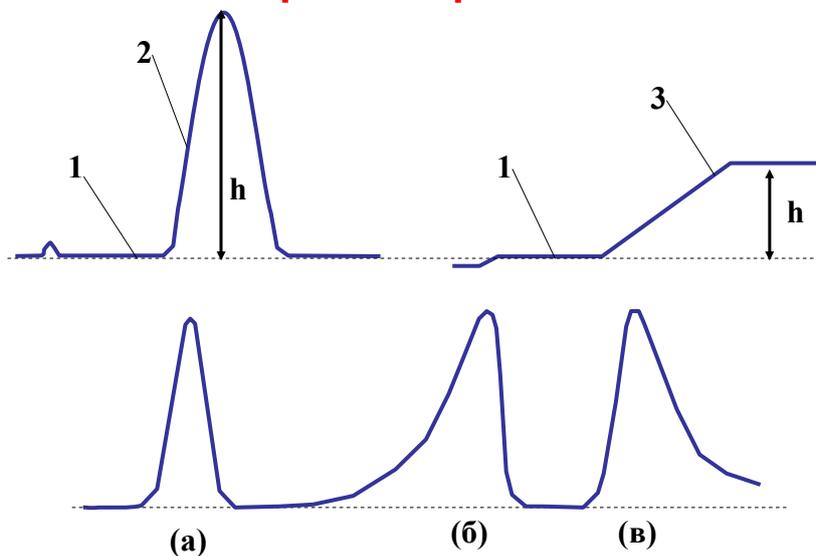
## Детекторы

катарометр



Аналитическая химия - 1

## Дифференциальная и интегральная хроматограммы



Аналитическая химия - 1

## Качественный анализ

### Индивидуальная идентификация

- ✚ Прямой метод
- ✚ Сравнение  $t_R$  вещества с  $t_R$  эталона или с табличными данными
- ✚ По зависимостям, связывающим  $t_R$  веществ со значениями их физико-химических характеристик

### Групповая идентификация

- ✚ Реакционная ГХ
- ✚ Селективные НФ
- ✚ Селективные детекторы (масс-спектрометр, ИК-Фурье-спектрометр, ЯМР-спектрометр)

Аналитическая химия - 1

## Факторы, влияющие на разделение

- ✚ Колонка
- ✚ Объем и ввод пробы
- ✚ Давление
- ✚ Природа и скорость потока газа-носителя

Аналитическая химия - 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 2. Колоночная хроматография

#### 2.1. Газовая хроматография

#### 2.1.1. Газо-жидкостная хроматография

Аналитическая химия - 1

## Хроматографические параметры

Для анализа соединений с  $M_r < 500$

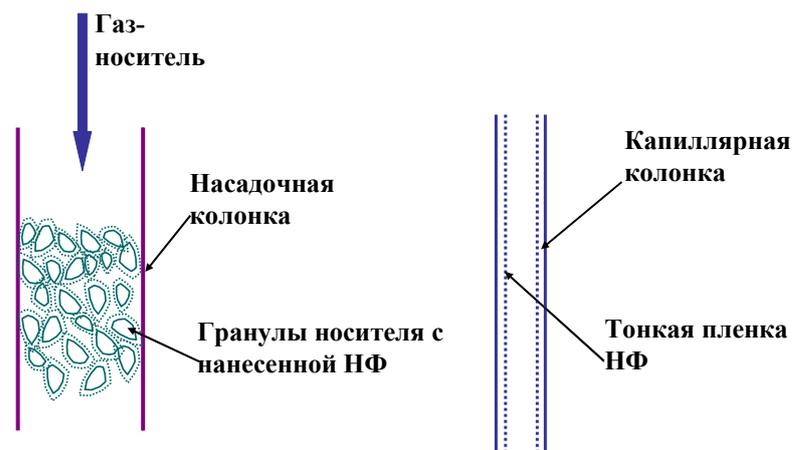
ПО до  $10^{-6}$  г вещества

Разнообразие жидких НФ для выбора наиболее селективной

НФ - термически стабильная ВМ-нелетучая жидкость (силиконовые масла, углеводородные смазки, смолы и ВМ-полиэфиры), нанесенная на инертное гранулированное твердое вещество

Аналитическая химия - 1

## Нанесение жидкой НФ на носитель



Аналитическая химия - 1

## НЖФ

НЖФ характеризуется константами **Роршайдера-Мак-Рейнольдса** (количественная оценка полярности и сведения по селективности)

### Требования к НЖФ:

- хороший растворитель для анализируемой пробы
- нелетучесть (не испаряться при раб.  $t^0$  колонки)
- химическая инертность
- низкая вязкость (оптим. коэффициент диффузии)
- смачивать носитель, не смываться с него
- максимальная разделительная способность

Аналитическая химия - 1

## НЖФ

		Рабочая $t^0$
✚ Сквалан $C_{30}H_{62}$	$-(CH(CH_3)-(CH_2)_3)-$	125
✚ Апиэзон	смешанные УВ	300
✚ Силикон	$(R=C_6H_5)$ $(CH_3)_3Si-\overset{CH_3}{\underset{R}{ }}{Si}-O-Si(CH_3)_3$	325
✚ Карбовакс 20М	$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$	210
✚ ДЕ	$HO-CH_2-(CH_2-O-C(O)-CH_2)_n-CH_2-OH$	200

Аналитическая химия - 1

## **Носители НЖФ**

### **Требования к носителям НЖФ:**

- химическая инертность
- отсутствие сорбции на ГРФ тв/г
- механическая прочность
- умеренная удельная поверхность
- небольшой и одинаковый размер частиц
- не реагировать на  $\uparrow$  температуры
- легкая смачиваемость жидкой фазой

Аналитическая химия - 1

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

### **2. Колоночная хроматография**

#### **2.1. Газовая хроматография**

##### **2.1.2. Газо-адсорбционная хроматография**

Аналитическая химия - 1

## ПФ и НФ

### ✚ Газ-носитель:

He, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,  
воздух, H<sub>2</sub>O-пар, органические пары

### ✚ НФ: свойства зависят от природы, способа приготовления и обработки.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, силикагели, синтетические цеолиты, активные угли, термическая сажа, пористые полимеры, неорганические соли, углеродные молекулярные сита, привитые сорбенты.

Аналитическая химия - 1

## Требования к НФ в ГАХ

- ✚ селективность
- ✚ высокая сорбционная ёмкость
- ✚ отсутствие каталитической активности
- ✚ химическая инертность
- ✚ механическая прочность
- ✚ линейность изотермы сорбции
- ✚ доступность

Аналитическая химия - 1

## Классификация сорбентов

### ± КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЕЛЕВА:

- **неспецифические** - на поверхности нет ионов и функциональных групп (угли, сажа, неполярные пористые полимеры);
- с **положительно заряженной поверхностью** (силикагель, катионы молекулярных сит, катионы солей);
- на поверхности - **связи** или группы атомов с сосредоточенной **электронной плотностью** (полярные пористые полимеры с нитрильными группами, привитыми сорбентами и т.д.).

Аналитическая химия - 1

## Классификация сорбентов

### ± По геометрической структуре:

- **непористые адсорбенты** (сажа, аэросил, соли) - наносят на твердые носители или формируют гранулы (уд.пов-ть 0.01 -  $n \cdot 100 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- **однородно-макропористые** (силикагель после гидротермальной обработки) с широкими порами  $\approx n \cdot 100 \text{ нм}$  и небольшой уд.пов-тью ( $25 - 50 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- **однородно-тонкопористые** (цеолиты, углеродные молекулярные сита) с уд.пов-тью  $\approx n \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- **неоднородно-пористые** (силикагели) - содержат и широкие, и узкие поры, поэтому не могут использоваться без модифицирования.

Аналитическая химия - 1

## Недостатки сорбентов

Нелинейная изотерма сорбции

Каталитическая активность



Модифицирование сорбентов

Аналитическая химия - 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Капиллярная  
газовая хроматография

Аналитическая химия - 1

## ХАРАКТЕРИСТИКИ

- ✚ Для ↑ эффективности надо ↑ соотношение «длина/диаметр»
- ✚ Хроматографические колонки  
 $d = 0.01-1.0$  мм  
 $l \geq 50-100$  м, до 1000 м
- ✚ Предназначены для разделения близких по свойствам веществ и многокомпонентных смесей.
- ✚ Эффективность  
 $N = n \cdot 10^5$

Аналитическая химия - 1

## ХАРАКТЕРИСТИКИ

- ✚ **Материал колонок:**
  - металлы
  - пластмассы
  - стекло
- ✚ **Требования к колонкам:**
  - постоянный диаметр
  - однородная поверхность
  - инертность
  - низкая сорбционная емкость
  - механическая прочность

Аналитическая химия - 1

## Особенности капиллярных колонок

- ⚡ облегчается движение газа-носителя, не нужно **высокое давление** газа-носителя;
- ⚡ отношение  $V_{\text{газ}}/V_{\text{жид}}$  ( $V_{\text{пф}}/V_{\text{нф}}$ ) в капиллярных колонках = **500-1000**, в насадочных колонках = **30-50**;
- ⚡ удельная проницаемость капиллярных колонок в **100 раз** превышает проницаемость насадочной колонки.

Аналитическая химия - 1

## Типы колонок

**ГЖХ** – носитель жидкой НФ:

- ⚡ **WCOT** – материал стенок капилляра
- ⚡ **SCOT** - промежуточный пористый слой, нанесенный на стенки колонки или сформированный из материала стенок

**ГАХ:**

- ⚡ **PLOT** - адсорбент, нанесенный на стенки капилляра или сформированный из материала этих стенок

Аналитическая химия - 1

## Нанесение НЖФ

2 способа:

✚ Динамический

✚ Статический

Иммобилизация:

✚ Сшивка

✚ Прививка

Аналитическая химия - 1

## ПРОБА

✚ Максимальная величина:

–  $m = 1-5$  мкг,

–  $V = (1\div 5) \times 10^{-3}$  мм<sup>3</sup> жидкости

–  $V < 0.1$  мм<sup>3</sup> газа

✚ Детекторы:

– высокочувствительные -  $10^{-10}$  г

– малый внутренний объем

(ПИД, масс-спектрометр)

Аналитическая химия - 1

## Детекторы

- ✚ **ПИД:** чувствительность  $10^{-14}$  –  $10^{-15}$  г/с, объем 15-20 мкл, нужна высокая скорость потока.
- ✚ **Микроаргоновый** (или гелиевый) ионизационный: чувствительность как у ПИД, чистый газ-носитель.
- ✚ Для азот- и фосфорсодержащих соединений – **термоионный** детектор.
- ✚ **Микрокатарометр** - объем 25-115 мкл, чувствительный элемент – W-проволока или минитермисторы.
- ✚ **Озоновый детектор**, селективно регистрирующие непредельные соединения.  
Два подхода: **1)** концентрация озона измеряется по поглощению УФ-излучения; **2)** используется хемилюминесценция, возникающая при реакции органических соединений с озоном.

Аналитическая химия - 1

## Многомерная ГХ

**МГХ** – это процесс, в котором проба проходит последовательно несколько стадий разделения, на каждой из которых:

- ✚ происходит разделение всей пробы или ее части, поступившей с предыдущей стадии,
- ✚ используемые колонки различаются по селективности и/или по емкости.

Аналитическая химия - 1

## МГХ

- ✚ Для анализа смесей, содержащих компоненты в широком диапазоне концентраций, полярностей, летучестей; с различной каталитической и термической стабильностью; изомеры.



Аналитическая химия - 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### 2. Колоночная хроматография

#### 2.1. Жидкостная хроматография

### ВЭЖХ

Аналитическая химия - 1

## ВЭЖХ

### Применение различных видов ВЭЖХ для разделения органических соединений

Метод	Соединение	Сорбент	ПФ
Адсорбционная хроматография	Углеводороды (УВ) Полициклические УВ (фенантрен, нафталин) Пластификаторы	$Al_2O_3$ $Al_2O_3$ Силикагель	Циклогексан <i>n</i> -Пентан –диэтиловый эфир (ГЭ <sup>Ф</sup> ) Изооктан
Распределительная хроматография	Пластификаторы УВ, входящие в состав бензина Пестициды Ароматич. соединения Стероиды	Порасил- $C_{18}$ Силикагель +карбовакс 600 Силикагель- $C_{18}$ Силикагель- $C_{16}$ Порагель-PN	Метанол- $H_2O$ (1:1) Изооктан $H_2O$ Изопропанол- $H_2O$ Метанол- $H_2O$ (7:3)
Ионообменная хроматография	Аминокислоты Фторированные УВ Компоненты вазелинового масла	Сульфокатионо-обменник Дауэкс 1 Анионообмен-ник	Цитрат натрия рН 3-5 (ГЭ <sup>Ф</sup> ) Этанол- $H_2O$ Цитрат натрия рН 3-5 (ГЭ <sup>Ф</sup> )
Ион-парная хроматография	Красители, сульфокислоты Амины	Бондапак- $C_{18}$ Силикагель- $C_{18}$	Метанол рН 2-4, противоион $(C_4H_9)_4N^+$ 0.1 M $HClO_4 - CH_3CN$
Эксклюзионная хроматография	Фенолы Белки Пептиды (в биологических жидкостях) Полисахариды	Сефадекс Сефадекс G-100 Сефадекс (гель декстрана) Сефадекс G-100	$H_2O$ 0.5 M NaCl рН 8.0 0.3 M $NH_4CH_2COO -$ мочевина рН 6.0 $H_2O$

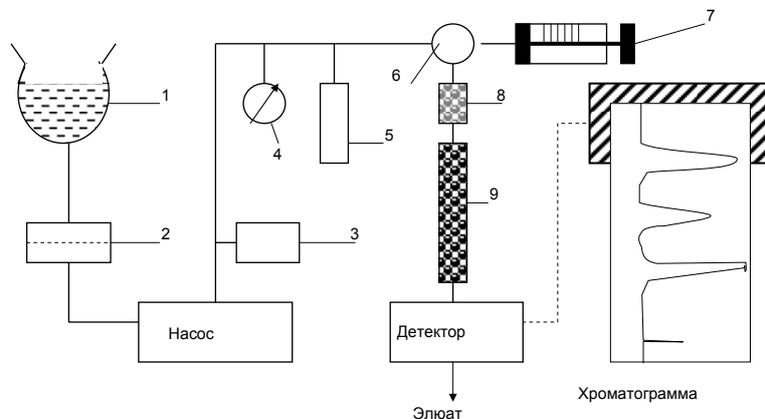
Аналитическая химия - 1

## Отличие ВЭЖХ от ГХ:

- ✚ В ГХ газ-носитель не сорбируется неподвижной фазой, а в ЖХ молекулы ПФ могут сорбироваться НФ
- ✚ Параметры удерживания и селективность в ГХ зависят только от НФ, а в ЖХ – и от НФ, и от ПФ
- ✚ В ЖХ разделение обычно – при комнатной температуре
- ✚ Для ЖХ – более сложное оборудование: система дегазации, устройство создания градиента, насосы, смеситель...

Аналитическая химия - 1

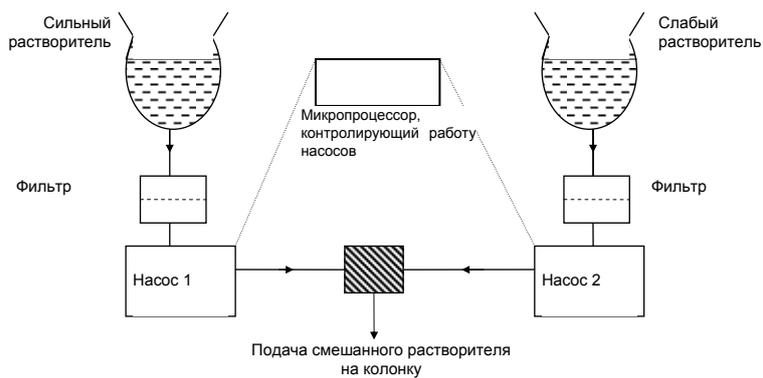
## Общая схема прибора для ВЭЖХ



1 - емкость для элюента, 2 – фильтр, 3 – регулятор для выравнивания пульсации при подаче элюента, 4 - манометр, 5 – клапан, регулирующий давление, 6 – кран для ввода пробы, 7 – шприц, 8 – предохранительная колонка, 9 – аналитическая колонка.

Аналитическая химия - 1

## Двухнасосная система для градиентного элюирования в ВЭЖХ



Аналитическая химия - 1

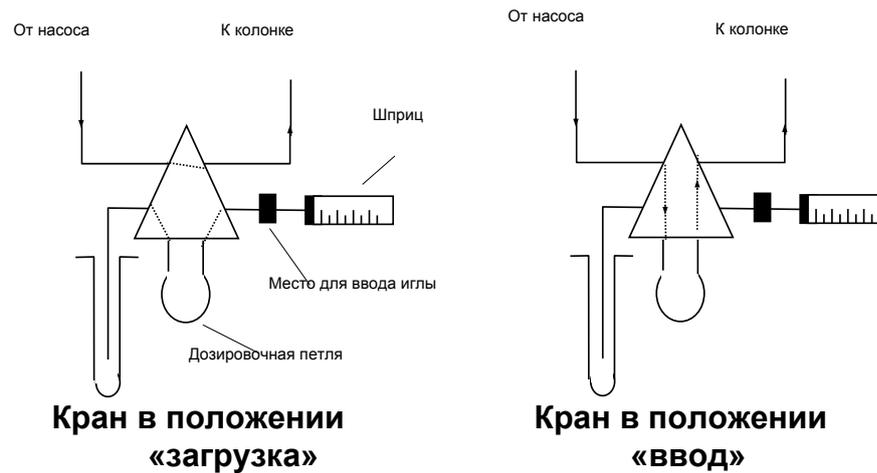
## Система ввода пробы



Через мембрану

Аналитическая химия - 1

## Система ввода пробы



Через кран

Аналитическая химия - 1

## Детекторы

### ± СФМ (190-650 нм)

Поглощение при  $\lambda = \text{const}$  во времени или спектр в диапазоне длин волн в остановленном потоке

### ± УФ (254 нм) Требования к элюенту: прозрачность для УФ-излучения

### ± Флуоресцентный (280 нм)

ПО  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  г, диапазон линейности ~5 порядков концентрации

Аналитическая химия - 1

## Детекторы

### ± Дифференциальный рефрактометр

ПО  $10^{-6}$  г, диапазон линейности ~4 порядка концентрации. Предельные соединения

### ± Кондуктометр

ПО  $10^{-3}$  мкг/мл, диапазон линейности ~4 порядка концентрации. Используется в ионной хроматографии.

### ± Нефелометр проточный лазерный

В эксклюзионной хроматографии полимеров

Аналитическая химия - 1

## Качественный анализ

Построение зависимости

$t_{R_1} - t_{R_2}$  или  $\lg t_{R_1} - \lg t_{R_2}$ ,

где  $t_{R_1}$  и  $t_{R_2}$  - времена появления  
на хроматограмме пиков  
искомых веществ на колонках с  
НЖФ различной полярности