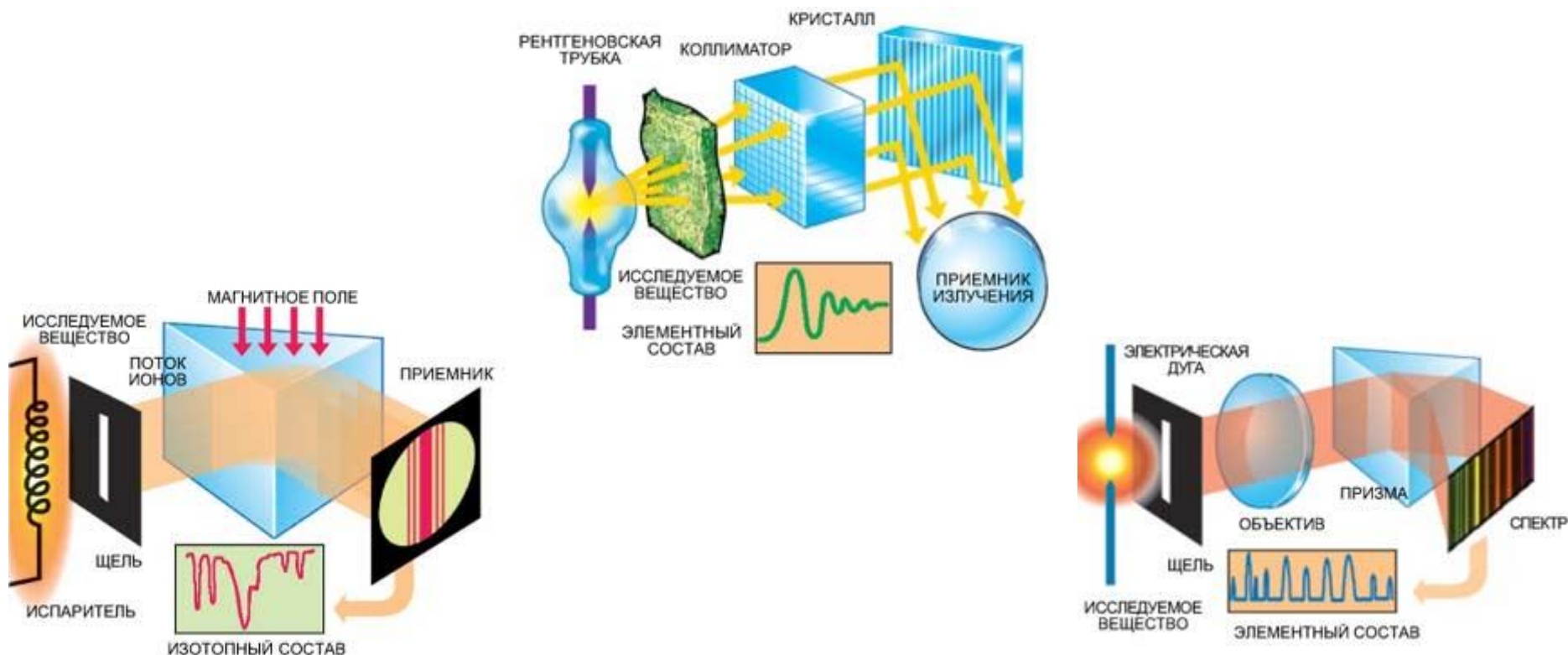
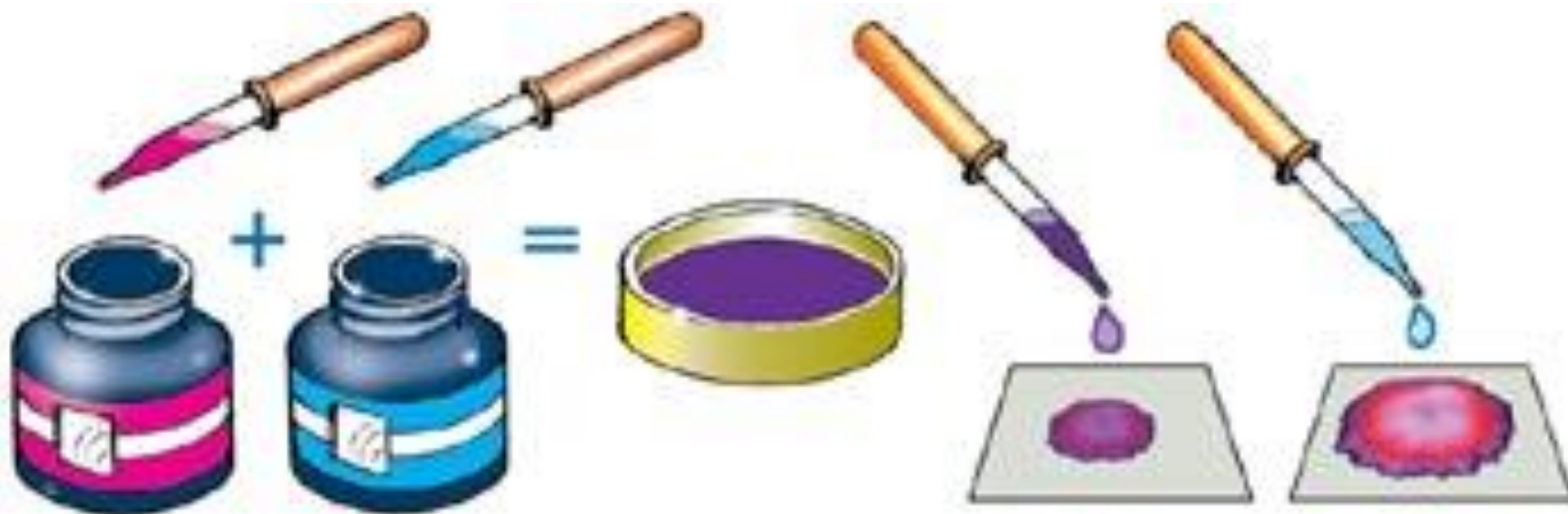


Лекция 1

Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии



Хроматография

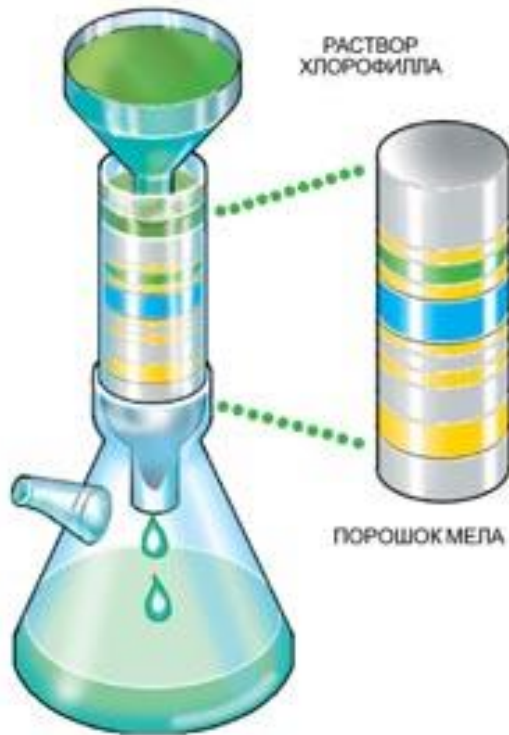


Хроматография

Хроматографические методы – это методы **молекулярного анализа**, основанные на разделении компонентов смеси путем их избирательного поглощения (**сорбции**).



Цвет Михаил Семенович



Разделение хлорофилла (1903)

Адсорбционная хроматография - метод, основанный на многократном перераспределении молекул определяемого компонента (сорбата) между подвижной фазой (элюентом) и поверхностью твердого сорбента вследствие адсорбции и десорбции этих молекул. Если адсорбционные свойства компонентов смеси различны, то при движении элюента через сорбент компоненты разделяются.

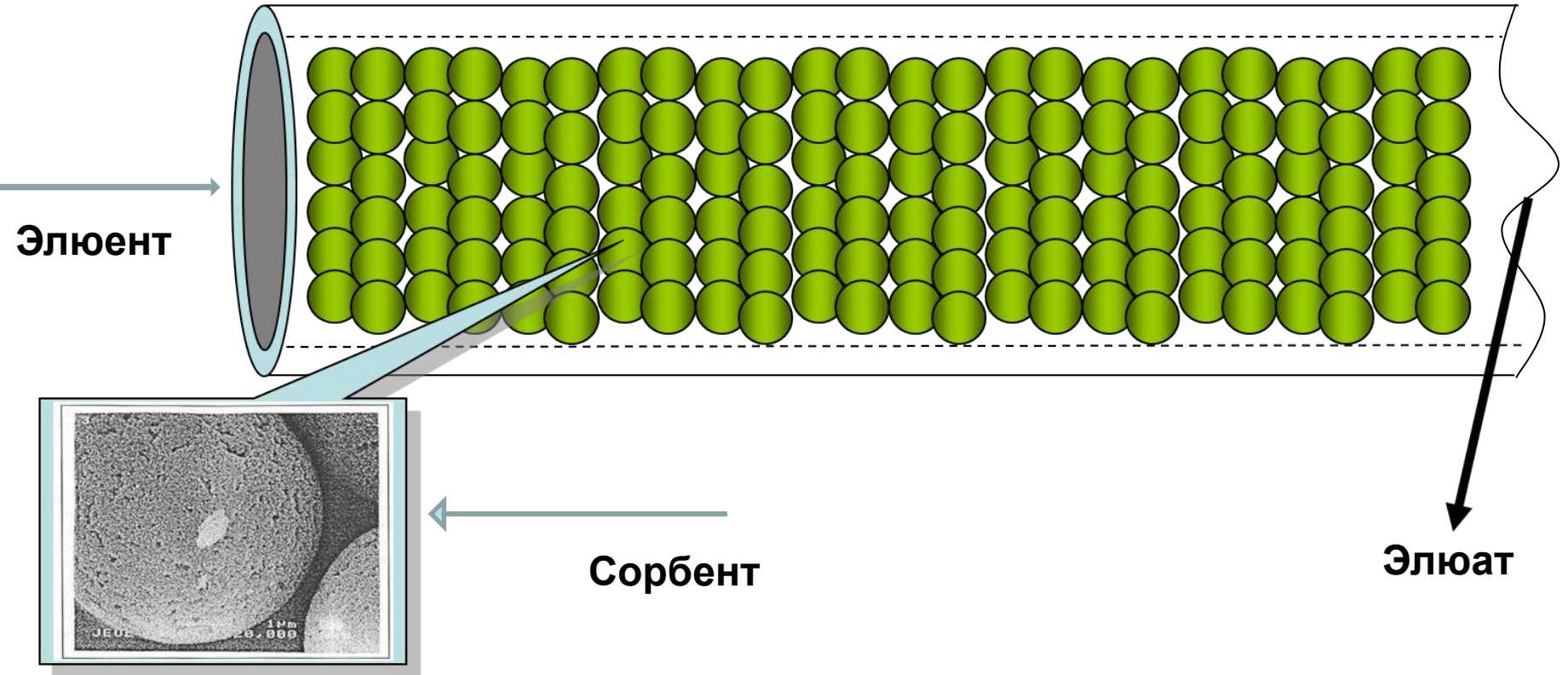
История хроматографического анализа

- ◎ **1903** – первый доклад М.С.Цвета о разделении хлорофилла;
- ◎ **1931** – признание приоритета Цвета как создателя хроматографии в целом и адсорбционно-хроматографического анализа в частности;
- ◎ **1937** - ионообменная хроматография (Г.Шваб, США);
- ◎ **1938** - тонкослойная хроматография (Н.А.Измайлов, М. С.Шрайбер, СССР);
- ◎ **1941** - жидкостная распределительная хроматография как метод анализа смесей аминокислот (А.Мартин, Р. Синдж, Англия);
- ◎ **1944** - бумажная хроматография (А.Мартин, Р.Синдж, Англия);
- ◎ **1945** - первые публикации по газоадсорбционной хроматографии;
- ◎ **1952** - А.Джеймс и А.Мартин создали газожидкостную хроматографию и предложили первую теорию разделения («теорию тарелок»);
- ◎ **1953** - построен и применен в анализе первый газовый хроматограф.

История хроматографического анализа

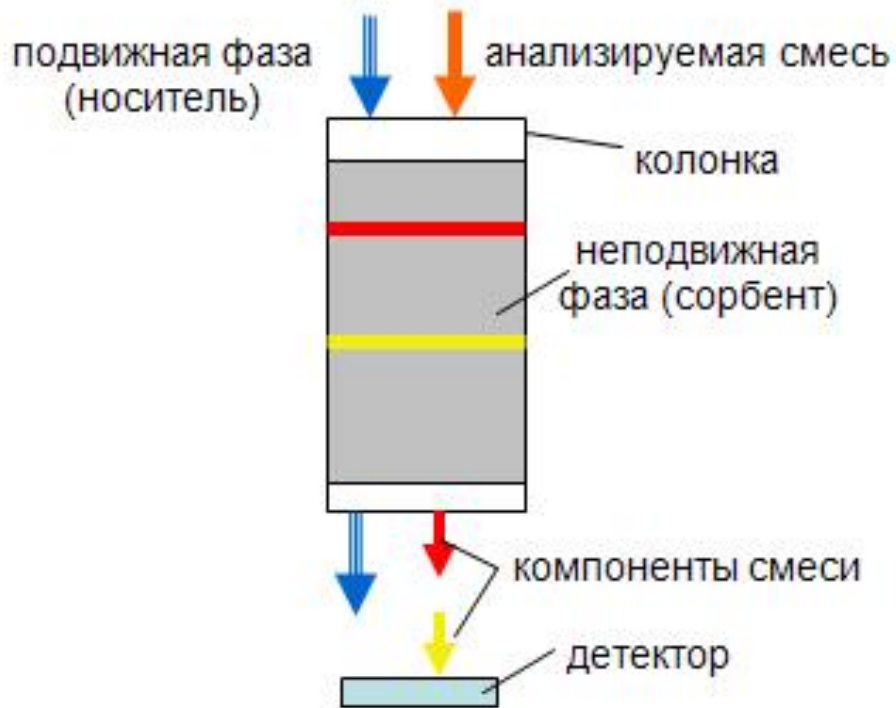
- ◎ **1956** - теория размывания хроматографических пиков (Я. Ван Деемтер, А.Клинкенберг, Голландия);
- ◎ **1956** - капиллярная газовая хроматография (М.Голэй, Франция);
- ◎ **1960-е годы** - массовый выпуск газовых хроматографов, препаративная хроматография, хромато-масс-спектрометрия;
- ◎ **1966-1971** - первые жидкостные хроматографы высокого давления (Ш.Хорват, США, Г.Киркланд, Англия). Развитие метода ВЭЖХ;
- ◎ **1975** - ионная хроматография (Х.Смолл, Т.Стивенс и В.Бауман, США);
- ◎ **1980–е годы** - флюидная (сверхкритическая) хроматография;
- ◎ **1990-е годы** – базы данных и системы компьютерной идентификации для хроматографического анализа.

Процесс разделения



- ⊙ Хроматографическое разделение основано на различии скоростей перемещения разных компонентов пробы через слой сорбента.
- ⊙ Скорости движения компонентов в хроматографии теоретически не должны зависеть ни от концентрации сорбата, ни от состава пробы (природы и концентрации других компонентов).
- ⊙ На практике эти положения иногда не выполняются, особенно при высокой концентрации компонентов и при вводе в колонку большой массы пробы. Это ведет к ошибочным результатам анализа.

Некоторые понятия и принципы



Вещество, которое сорбирует анализируемые вещества, называют **неподвижной фазой**. Вещество, которое переносит анализируемую смесь через слой сорбента, называют **подвижной фазой**. Подвижной фазой может быть газ или жидкостью. Соответственно эти виды хроматографии называют **газовой** и **жидкостной хроматографией**.

Хроматограмма

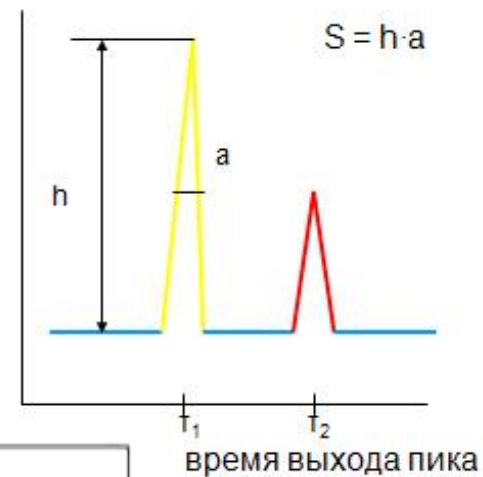


Рис. 3. Схема процесса хроматографирования

Цели хроматографии

Аналитическая
Препаративная
Промышленная



Основные области применения хроматографического анализа

- * **нефтехимия и химическая промышленность;**
- * **контроль состояния окружающей среды;**
- * **анализ пищевых продуктов и лекарственных препаратов;**
- * **клинический анализ;**
- * **научные исследования.**

Основные преимущества хроматографии как аналитического метода

- ◎ **Высочайшая селективность**
- ◎ **Воспроизводимость результатов**
- ◎ **Многокомпонентность анализа**
- ◎ **Низкие пределы обнаружения (*0.1 мкг/л*)**
- ◎ **Широкий диапазон линейности (*1-1000 мкг/л*)**
- ◎ **Малый расход пробы (*< 1 мл*)**
- ◎ **Экспрессность анализа**
- ◎ **Простота эксплуатации и возможность полной автоматизации**

Виды хроматографии

Хроматографические системы можно разделить по следующим принципам:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз;
- геометрические характеристики системы;
- механизм взаимодействия между разделяемым веществом и фазами.

В качестве подвижной фазы используется газ или жидкость. В качестве неподвижной, или стационарной, фазы применяются твердые вещества или жидкости.

По расположению фаз хроматографические системы подразделяют на две группы: плоскостные и колоночные.

Последние, в свою очередь, разделяются на:

- насадочные, заполненные зернистым твердым материалом (мелкие шарики), либо являющимся разделительной средой, либо служащим носителем неподвижной жидкой фазы;
- капиллярные, внутренние стенки которых покрыты пленкой неподвижной жидкости или слоем твердого адсорбента (поглотитель).

Взаимодействие между разделяемым веществом и фазами хроматографической системы может осуществляться или на поверхности фазы, или в объеме. В первом случае хроматография называется *адсорбционной*, во втором – *распределительной*.

Механизмы разделения молекул в хроматографических системах чаще всего сводятся к следующим:

- неподвижная фаза физически поглощает (сорбирует) разделяемые вещества;
- неподвижная фаза химически взаимодействует с разделяемыми веществами;
- неподвижная фаза растворяет разделяемые вещества из раствора в несмешивающемся растворителе;
- неподвижная фаза имеет пористую структуру, затрудняющую диффузию молекул разделяемых веществ в этой фазе.

К основным видам хроматографии относят

- Адсорбционную**
- ионообменную**
- Жидкостную**
- бумажную**
- тонкослойную,**
- гель-фильтрационную**
- афинную хроматографию.**

Адсорбционная хроматография

- *Адсорбционная хроматография.* В этом случае разделение веществ осуществляется за счет выборочной (селективной) адсорбции веществ на неподвижной фазе. Такая селективная адсорбция обусловлена сродством того или иного соединения к твердому адсорбенту (неподвижной фазе), а оно, в свою очередь, определяется полярными взаимодействиями их молекул. Поэтому часто хроматографию такого типа используют при анализе соединений, свойства которых определяются числом и типом полярных групп. К адсорбционной хроматографии причисляют ионообменную, жидкостную, бумажную, тонкослойную и газо-адсорбционную хроматографию.

Ионообменная хроматография

- *Ионообменная хроматография.* В качестве неподвижной фазы используют ионообменные смолы как в колонках, так и в виде тонкого слоя на пластинке или бумаге. Разделение обычно проводят в водных средах, поэтому этот метод используется главным образом в неорганической химии, хотя применяются и смешанные растворители. Движущей силой разделения в этом случае является различное сродство разделяемых ионов раствора к ионообменным центрам противоположной полярности в неподвижной фазе.

Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография. В этом случае неподвижной фазой служит жидкость. Наиболее распространенным случаем является адсорбционный вариант жидкостной колоночной хроматографии

Бумажная хроматография

Бумажная хроматография. В качестве неподвижной фазы используют полосы или листы бумаги

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография – это любая система, в которой неподвижной фазой является тонкий слой, в частности слой оксида алюминия (толщина 2 мм) в виде пасты, нанесенной на стеклянную пластинку

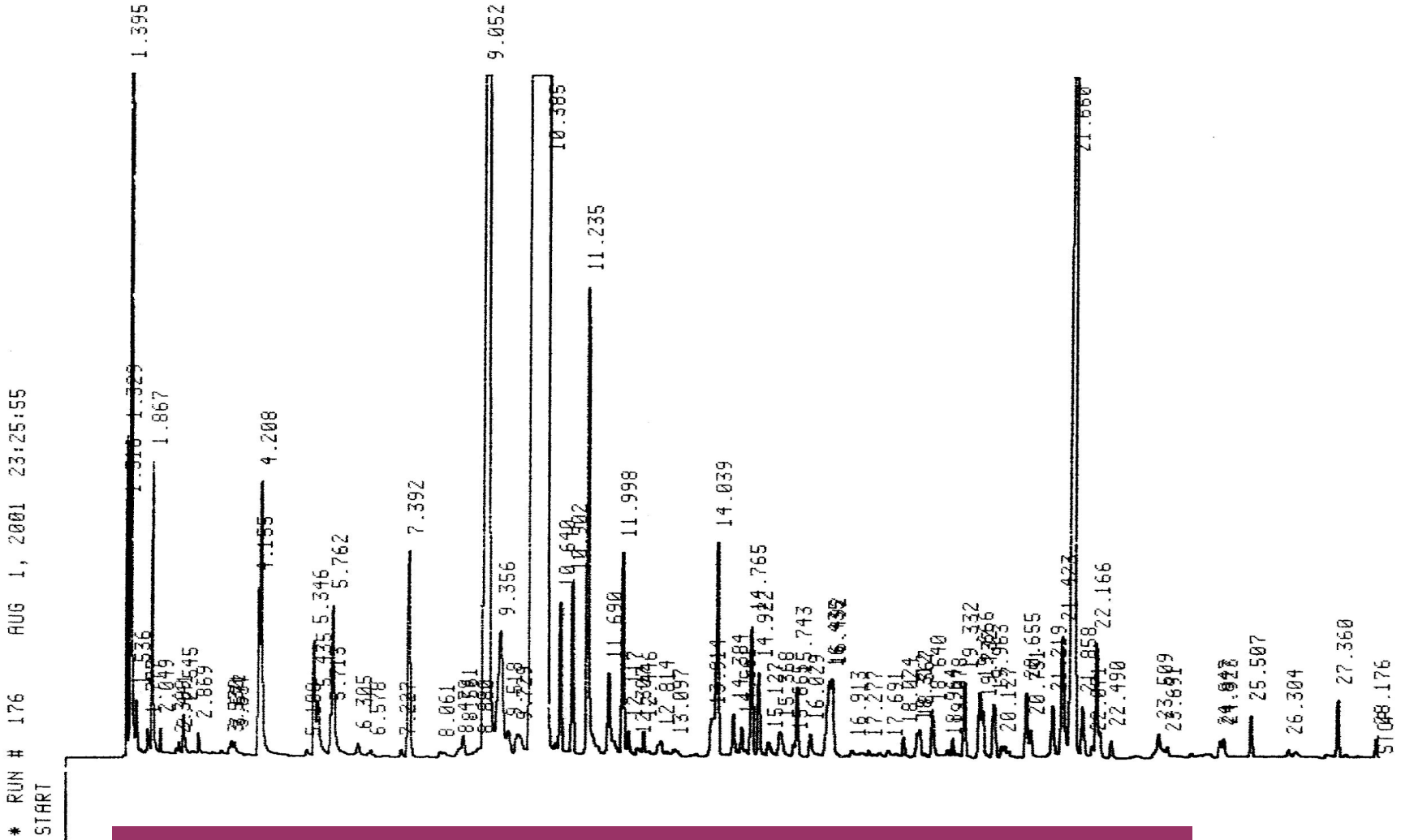
гель-филтрационная хроматография

- Гель-филтрационная, или молекулярно-ситовая, хроматография. Принцип разделения в таких системах несколько иной, чем в предыдущих случаях. Неподвижной фазой являются материалы, обычно гели, со строго контролируемой пористостью, в результате чего одни компоненты смеси в соответствии с размером и формой молекул могут проникать между частицами геля, а другие не могут. Наиболее часто этот вид хроматографии используется для разделения высокомолекулярных соединений. Один из вариантов применения этого метода – определение молекулярных масс разделяемых веществ, часто необходимых для химических исследований



Один из наиболее распространенных и современных жидкостных хроматографов фирмы Shimadzu

Хроматограмма апельсинового сока



У 50 веществ / < 30 минут / 100 атм