

# ЛЕКЦИЯ 7

## ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Основные понятия и определения

Различные классификации хроматографических  
методов

Хемосорбционная хроматография

- *Хроматография – эффективный современный метод разделения, идентификации и определения компонентов сложных смесей.*

- 

*Хроматография – физико-химический метод анализа, так как для идентификации и количественного определения, как правило, используются физико-химические и физические методы.*

## Достоинства хроматографии:

- *универсальность в смысле объектов анализа,*
- *возможность разделения веществ, близких по свойствам,*
- *отсутствие химических изменений в разделяемых веществах,*
- *высокая чувствительность.*

- *Хроматография основана на прохождении анализируемой смеси через систему подвижной и неподвижной фаз.*
- *Если компоненты смеси сорбируются неодинаково, то в хроматографической системе происходит непрерывное изменение состава подвижной фазы вдоль направления ее движения.*

- *Сорбция – поглощение вещества (сорбата) сорбентом.*

- *Десорбция – процесс, обратный сорбции.*

- 

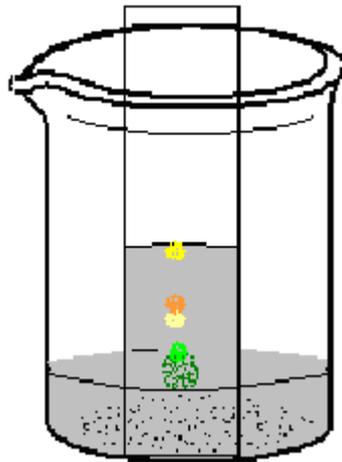
*Динамическая сорбция – процесс, протекающий в условиях направленного движения взаимодействующих фаз, в каждой точке раздела которых устанавливается динамическое сорбционное равновесие.*

- *Адсорбция – процесс, протекающий на поверхности сорбента. Различают молекулярную и химическую адсорбцию.*
- *Сорбируемое вещество – адсорбат, сорбент – адсорбент.*
- *Хемосорбция сопровождается образованием химических связей между адсорбатом и адсорбентом.*

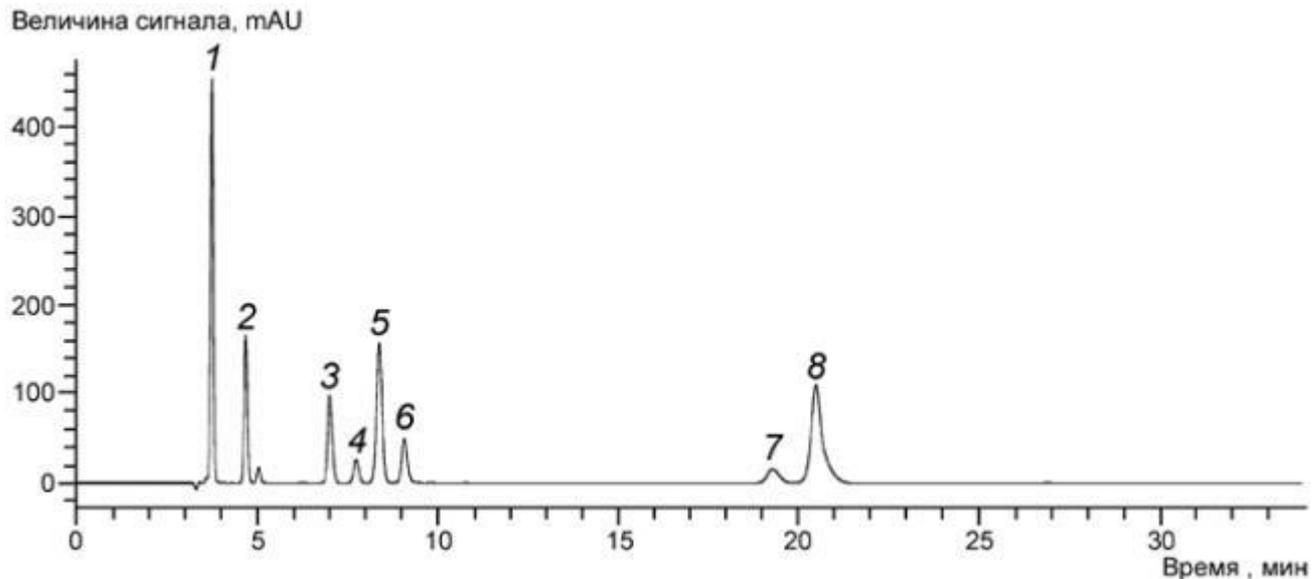
- *Абсорбция – поглощение сорбата во всем объеме сорбента.*
- *Сорбируемое вещество – абсорбат, сорбент – абсорбент.*
- *В основе разделения лежит различие в растворимости абсорбата в подвижной и неподвижной фазах.*

- *Хроматограмма - зависимость концентрации компонента от времени хроматографирования  $c(t)$  или объема подвижной фазы  $c(V)$ .*
- *Различают внутренние и внешние хроматограммы.*

- *Внутренние хроматограммы получают в плоскостных вариантах хроматографического разделения, когда разделяемые компоненты проходят разное расстояние за одинаковое время.*
- *После разделения компоненты находятся на неподвижной фазе, где и детектируются.*



- *Внешние хроматограммы получают в колоночной хроматографии, когда разделяемые компоненты проходят одинаковый путь, равный длине колонки.*
- *Разделяемые компоненты через разное время выходят из колонки, после чего детектируются.*



## Классификация методов хроматографии:

- *по агрегатному состоянию фаз,*
- *по механизму разделения компонентов,*
- *по геометрии сорбционного слоя,*
- *по способу относительного перемещения фаз,*
- *по цели осуществления процесса.*

## Агрегатное состояние фаз

*Хроматографический  
метод*

*Газовая  
адсорбционная*

*Жидкостная  
адсорбционная*

*Газожидкостная  
распределительная*

*Жидкость-жидкостная  
распределительная*

*Неподвижная  
фаза*

*Твердое тело*

*Твердое тело*

*Жидкость на  
твердом теле*

*Жидкость на  
твердом теле*

*Подвижная  
фаза*

*Газ*

*Жидкость*

*Газ*

*Жидкость*

## Механизм разделения компонентов

### ❖ Молекулярная хроматография:

- *адсорбционная;*
- *распределительная;*
- *эксклюзионная (ситовая).*

### ❖ Хемосорбционная хроматография:

- *осадочная;*
- *окислительно-восстановительная;*
- *адсорбционно-комплексообразовательная;*
- *ионообменная (ионная).*

## Геометрия сорбционного слоя

- ❖ *Колоночная хроматография.*
  
- ❖ *Плоскостная (планарная) хроматография:*
  - *бумажная (БХ),*
  - *тонкослойная (ТСХ).*

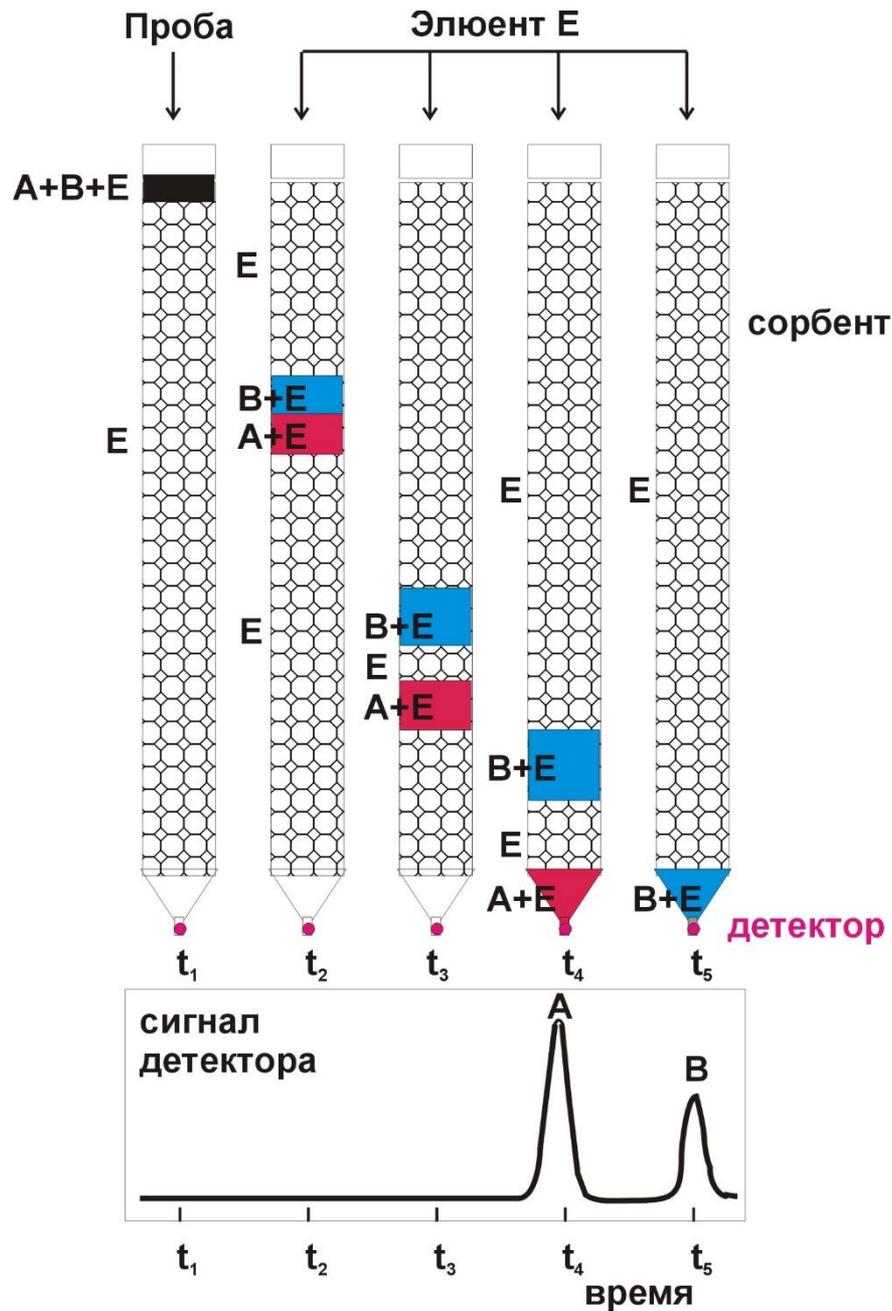
## По способу перемещения фаз

*Хроматографическое разделение можно осуществлять:*

- *элюентным методом,*
- *фронтальным методом,*
- *вытеснительным методом.*

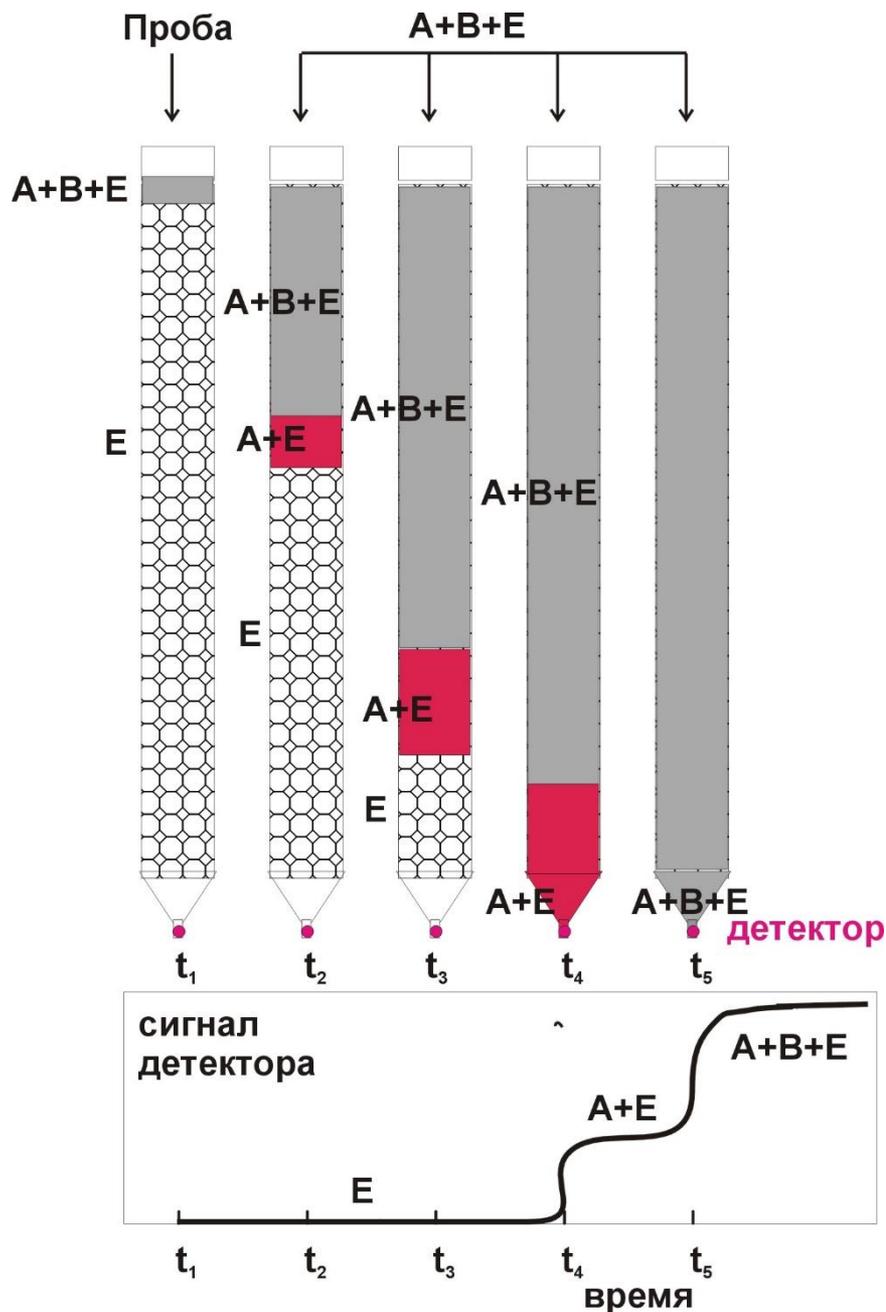
*Элюент – подвижная фаза.*

*Элюат – выходящий из колонки раствор.*



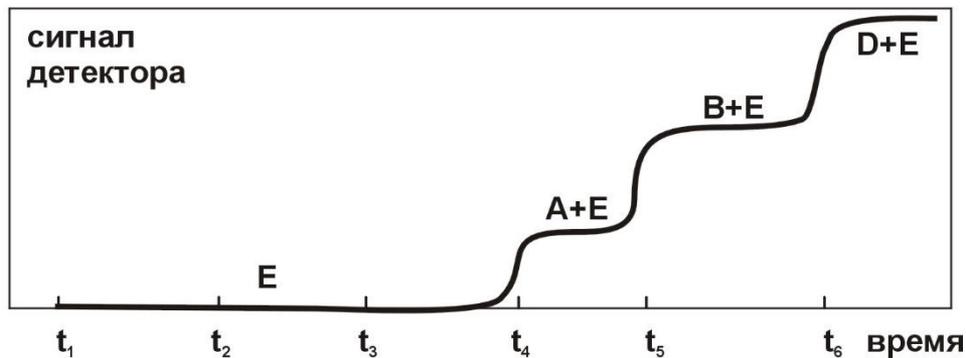
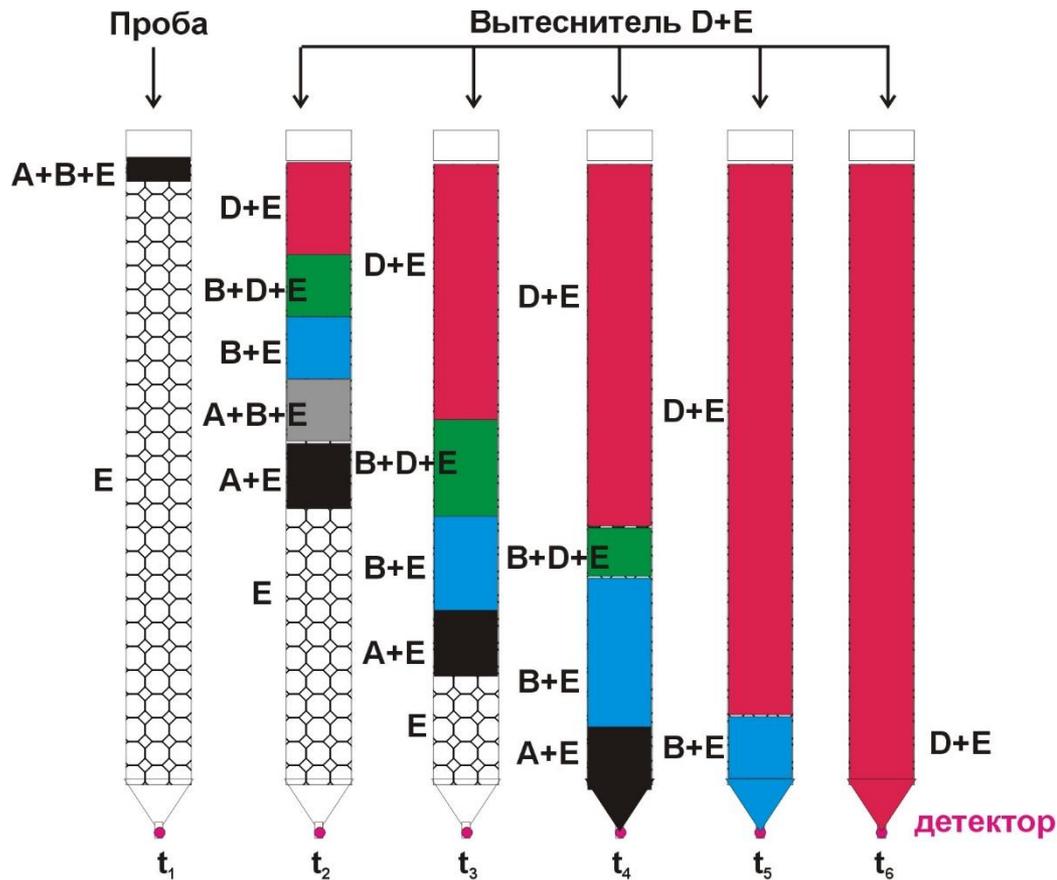
Основной метод в колоночной хроматографии - элюентный.

- Расстояние между зонами компонентов возрастает.
- Зоны компонентов размываются, что ухудшает разделение.



## Фронтальный метод

- Число ступеней равно числу компонентов в смеси.
- В чистом виде можно выделить один компонент.
- Используют для очистки веществ.



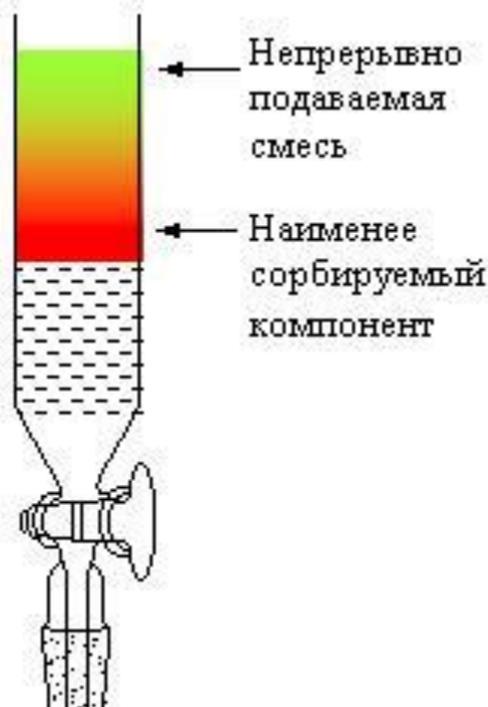
## Вытеснительный метод

- Число ступеней равно числу компонентов.
- Используется в препаративной хроматографии
- Зоны компонентов не разделены элюентом.
- Сложно подобрать вытеснитель.

# Разделение трехкомпонентной смеси при использовании различных способов элюирования



*Элюентный метод*



*Фронтальный метод*



*Вытеснительный метод*

## Цель осуществления процесса

- *Разделение компонентов.*
- *Качественный и количественный анализ.*
- *Выделение чистых веществ (препаративная хроматография).*

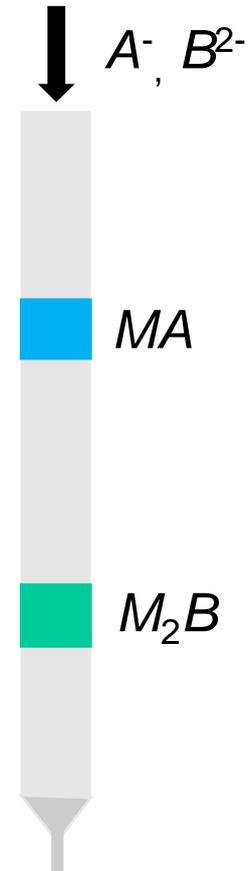
## Осадочная хроматография

*Сорбент модифицирован  
растворимой солью  $M^+$*

$$[M^+]_1 = K_s(MA)/[A^-]$$

$$[M^+]_2 = (K_s(M_2B)/[B^{2-}])^{1/2}$$

$$[M]_1 < [M]_2$$

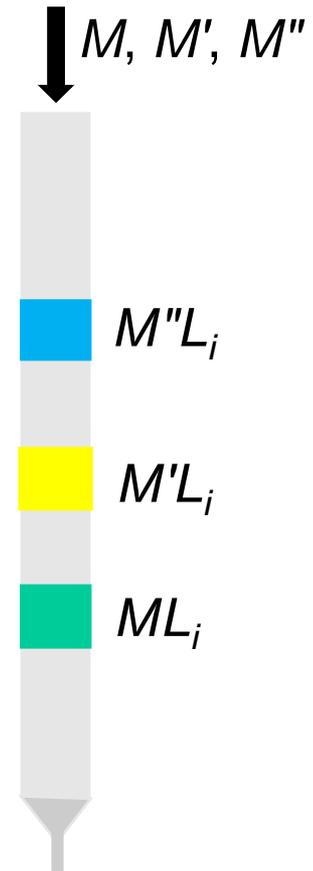


# Адсорбционно- комплексобразовательная хроматография

*Сорбент модифицирован  
лигандом  $L$*

*Если состав комплексов одинаков,  
то хроматографические зоны  
располагаются в порядке  
уменьшения  $\beta_i$ :*

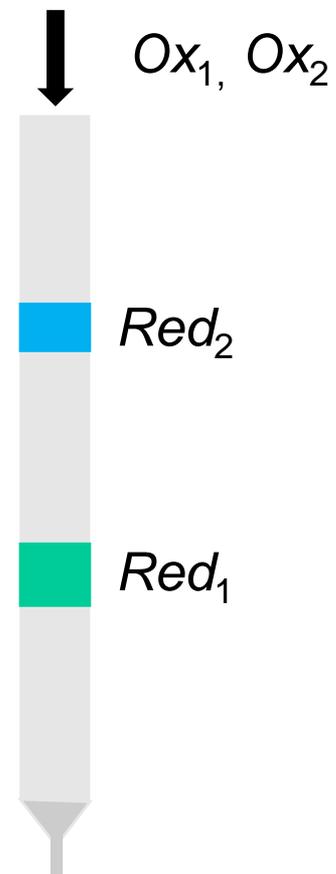
$$\beta_i(M''L_i) > \beta_i(M'L_i) > \beta_i(ML_i)$$



# Окислительно- восстановительная хроматография

Сорбент  
модифицирован  
окислителем *Red*

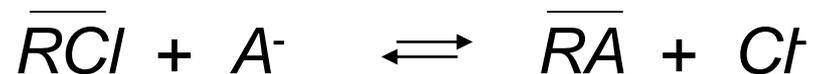
$$E^0(Ox_2/Red_2) > E^0(Ox_1/Red_1)$$



## Ионообменная хроматография

*В основе метода лежит обратимая гетерогенная химическая реакция обмена между ионами в растворе и ионами твердого вещества.*

*Ионный обмен – стехиометрический процесс.*



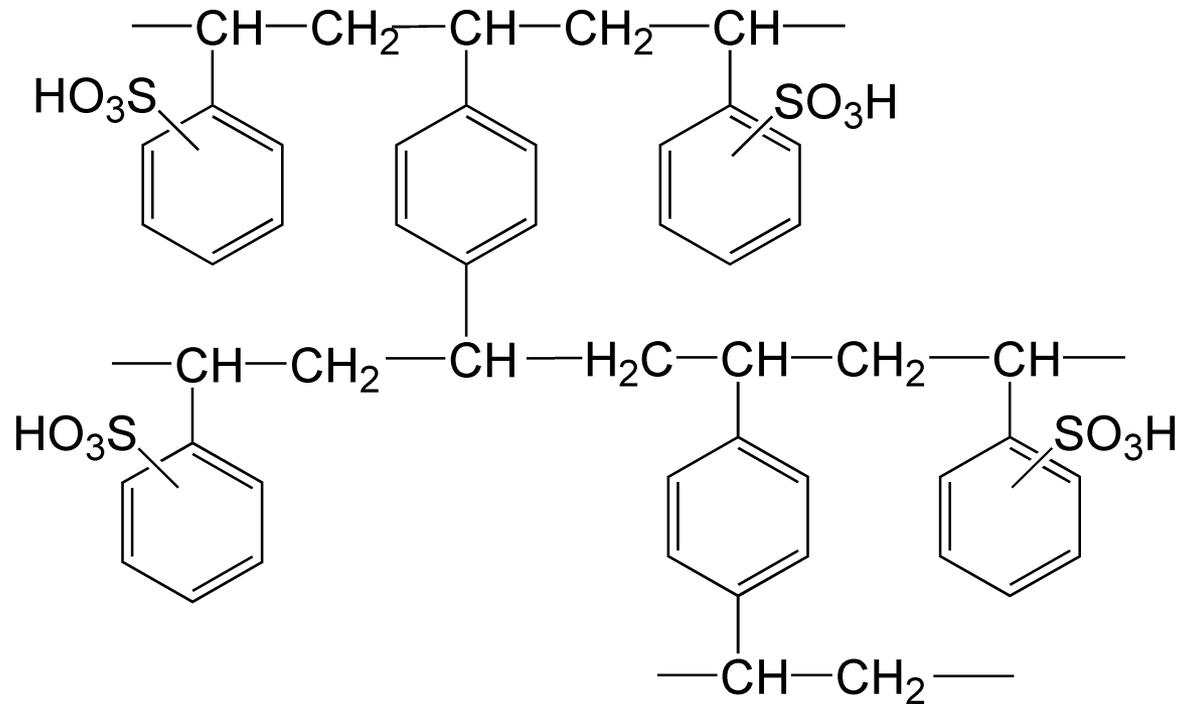
- *Ионообменные смолы – синтетические органические иониты.*
- *Иониты – нерастворимые, ограниченно набухающие в растворах электролитов и органических растворителях полимеры, способные к ионному обмену в водных и водно-органических растворах.*

- *По знаку заряда обменивающихся ионов различают катионообменные, анионообменные и амфотерные ионообменные смолы.*
- *К специфической группе относят селективные ионообменные смолы, содержащие комплексообразующие группы, и окислительно-восстановительные ионообменные смолы, способные к изменению зарядов ионов.*

По способности ионогенных групп к кислотной или основной диссоциации различают:

- **сильнокислотные**  $[-S(O_2)O^-H^+]$ ,
- **среднекислотные**  $[-P(O)(O^-H^+)_2]$ ,
- **слабокислотные**  $[-C(O)O^-H^+]$ ,
- **сильноосновные**  $[-NR_3^+Cl^-]$ ,
- **среднеосновные**  $[-NR_2H^+Cl^-, -NRH_2^+Cl^-]$ ,
- **слабоосновные**  $[-NH_3^+Cl^-]$ .

Получают ионообменные смолы полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы. Широкое распространение получили смолы на основе сополимеров стирола и дивинилбензола.



Выбор ионита:

- *тип,*
- *селективность,*
- *набухаемость и обменная емкость,*
- *химическая и термическая устойчивость,*
- *размер зерен и пор,*
- *удельная поверхность.*



$$K_{A/B} = \frac{[A^+] \cdot \overline{[B^+]}}{\overline{[A^+]} \cdot [B^+]}$$

Величина коэффициента селективности зависит от:

- *степени сшивки ионита;*
- *при прочих равных условиях поглощается тот ион, содержание которого в ионообменнике меньше;*
- 
- *с увеличением температуры коэффициенты селективности, как правило, падают;*
- *из разбавленных растворов преимущественно поглощается ион с большим зарядом, из концентрированных – с меньшим.*

- *Обменная емкость ионита – количество молей эквивалентов поглощаемых ионов, отнесенных к 1 г сухой смолы в H<sup>+</sup>- или Cl<sup>-</sup>-форме.*
- *Набухаемость ионита – количество воды в граммах, сорбированное 1 г сухой смолы.*