



Аналитическая химия

6 семестр, Лекция 18.

Модуль 3. Хроматография и другие методы анализа.

Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. – Т. 1. – М.: Издательский центр “Академия”, 2012. – 384 с. (С. 298-368).

Нормально-фазовая и обращенно-фазовая хроматография

НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ

Неподвижная фаза полярна, подвижная – **менее** полярна.

Пример: неподвижная фаза – силикагель.

ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ

Неподвижная фаза неполярна или малополярна, подвижная – **более** полярна.

Неподвижные фазы в ВЭЖХ - сорбенты

27

Материал основы сорбентов:

Силикагель

Оксид алюминия

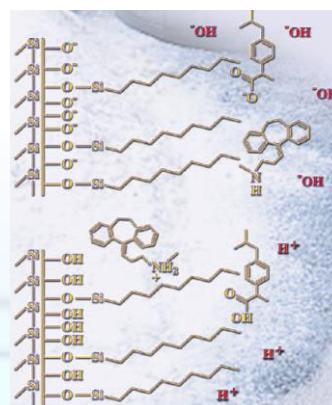
Оксид циркония

Сополимер стирола и дивинилбензола

Графитизированная сажа

Метилакрилат, винилпиридин, виниловый спирт

Оксид титана



28



СОРБЕНТЫ В ВЭЖХ

- **Неподвижная фаза** (Адсорбционная хроматография).
- **Носитель жидкой неподвижной фазы** (Распределительная хроматография)

Полярные сорбенты

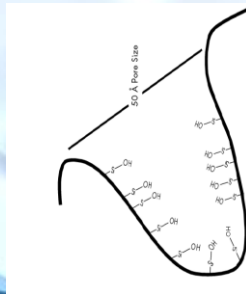
- Силикагель
- Оксид алюминия
- Оксиды металлов
- Сорбенты с привитыми полярными группами (-NH₂, -CN и др.)

Неполярные сорбенты

- Графитированная сажа
- Кизельгур
- Диатомит
- Сорбенты с привитыми неполярными группами (силикагель с алкилсилильными группами)

29

Поверхность силикагеля



Чистый силикагель используется как сорбент в нормально-фазовой хроматографии

30

Почему силикагель основа практически всех ОФ сорбентов

1. Монодисперсные частицы силикагеля (сферической, реже иррегулярной, формы) можно получать диаметром от 1,5 до 10 мкм (для аналитических целей) и размером пор от 6 до 400 нм (60-4000 Å);
2. Механическая прочность силикагеля позволяет использовать этот материал при достаточно высоких давлениях, при которых обеспечивается высокая скорость массопередачи;
3. Поверхность силикагеля, на которой расположены силанольные группы (Si-OH), может быть легко модифицирована.

В настоящее время разрабатываются сорбенты на основе оксида циркония, не уступающие по свойствам силикагелю

31

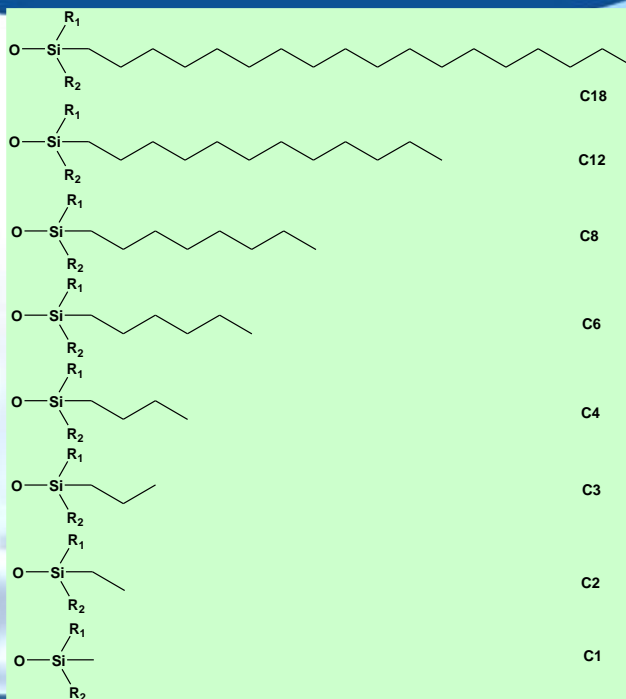
Сорбенты

НФ сорбент	НФ и ОФ сорбент	ОФ сорбент
Силикагель SiO_2 Оксид алюминия Al_2O_3 Оксид циркония ZrO_2	Привитые сорбенты: -NH ₂ (аминный) -OH (диольный) -CN (нитрильный) -C ₁ -C ₄	Привитые сорбенты: -C ₆ -C ₁₈ -C ₂₂ -C ₆₀ (привитые алкильные группы) -C ₆ H ₆ (фенильный) -C ₆ H ₁₃ (циклогексильный)

32

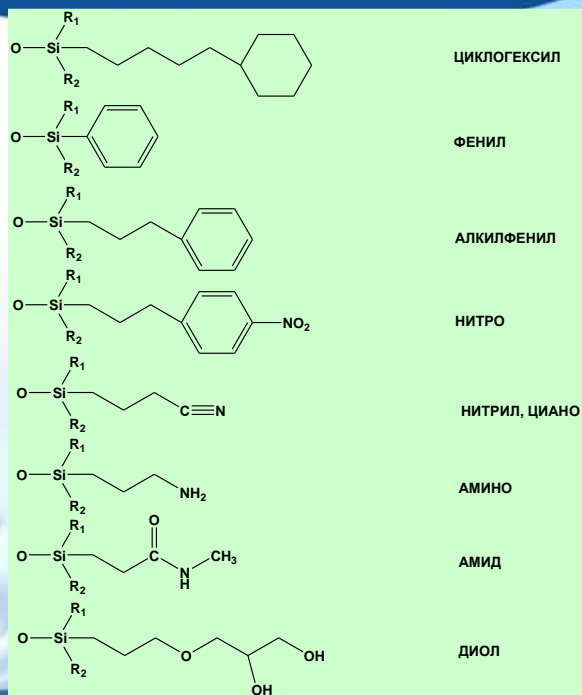
**Сорбенты с
привитыми
алкильными
группами
(ОФ
сорбенты)**

33

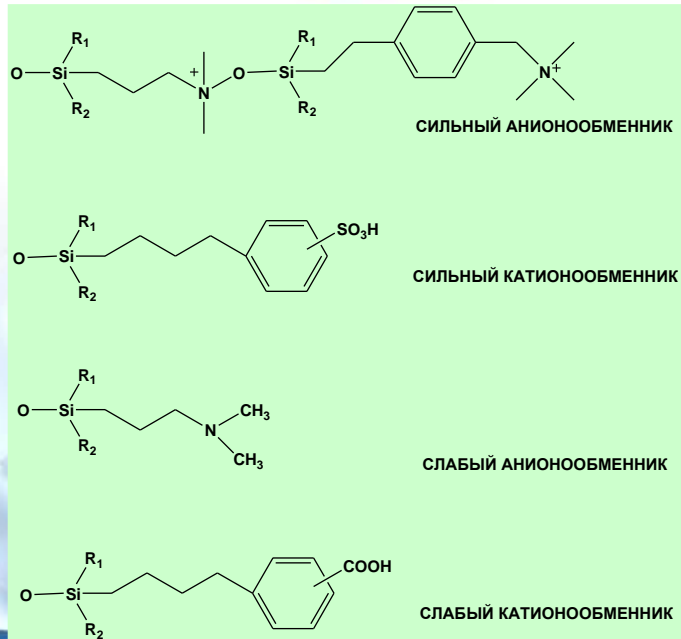


**Сорбенты с
различными
привитыми
функциональ-
ными
группами
(ОФ и НФ
сорбенты)**

34

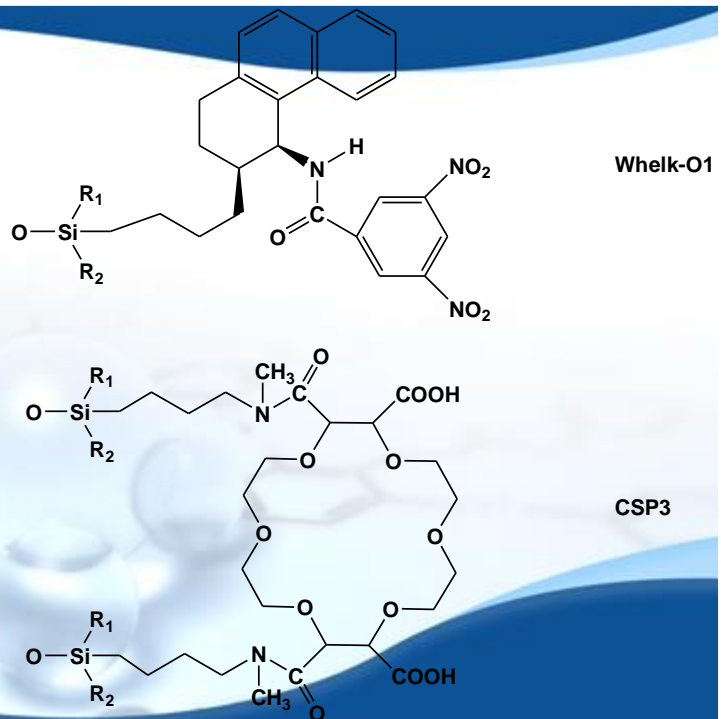


Ионо-обменные сорбенты



35

Сорбенты для хиральной хроматографии



36

Форма, размер и пористость частиц сорбента

Spherical Irregular

3µm 5µm 10µm

Сорбенты

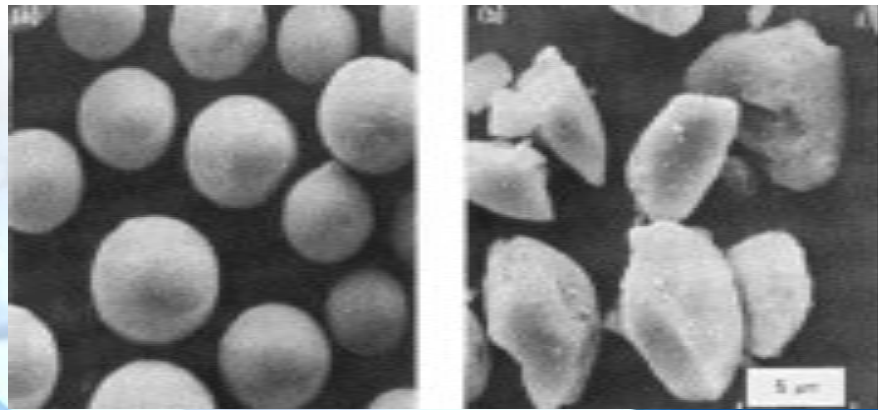
- Поверхностно-пористые (пелликулярные).
- Объемно-пористые.

37

Small pores = Larger surface area

Large pores = Smaller surface area

Форма и размер частиц



Эффективность тем выше, чем мельче частицы сорбента

ВЭЖХ

Год	Размер частиц
1969	 100 μm
1973	 57 μm (pellicular)
1975	 10 μm
1985	 5.0 μm
1992	 3.5 μm
2003	 < 1.8 μm

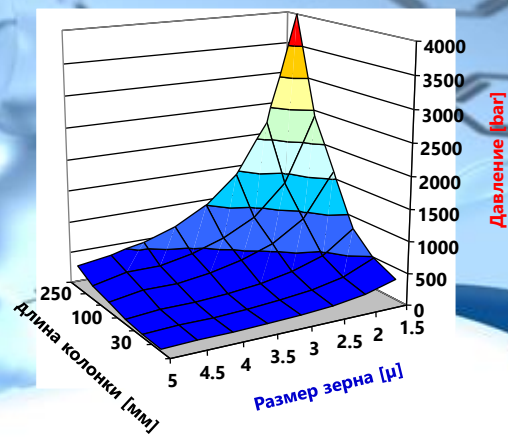
39

Влияние размера частиц на давление в ЖХ

Серьёзный недостаток ВЭЖХ:

$$P \sim 1/d_p^2$$

$$\Delta P = \frac{4 \cdot F \cdot L_c \cdot \eta}{\pi \cdot d_c^2 \cdot d_p^2}$$



$$1 \text{ bar} = 0,9868 \text{ Атм} = 100\,000 \text{ Па} = 14,5 \text{ psi} = 1,02 \text{ кг/см}^2$$

40

41

ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ В ВЭЖХ

41

Требования к ПФ в ВЭЖХ

Элюент должен:

обеспечить достаточно высокую селективность за приемлемое время; для малокомпонентных смесей k в пределах $2 < k < 5$, а для многокомпонентных - в пределах $0,5 < k < 20$;
быть маловязким), чтобы обеспечить небольшое сопротивление потоку и высокую эффективность;
растворять анализируемые вещества;
быть дешевым, доступным и безопасным в работе.

Элюент не должен:

быть химически активным (не должен химически реагировать ни с анализируемыми веществами, ни с адсорбентом);
содержать сильносорбирующихся примесей, в частности, воду и другие полярные вещества при разделении на полярных адсорбентах;
регистрироваться детектором.

42

Подвижная фаза

Элюирующая сила – способность растворителя вытеснять вещества-солюты с неподвижной фазы. Конкуренция.

Компоненты I рода:

компонент **A** – разбавитель; практически нулевая элюирующая сила (вода для обращенно-фазовой хроматографии; гептан или гексан для нормально-фазовой);

компонент **B** – растворитель, обладающий определенной элюирующей силой (метанол, ацетонитрил, хлороформ, ацетон и др.)

43

Компоненты, що використовують у рухомій фазі, за їх обов'язковою присутністю та призначенням розділяють на групи (роди).

Элюирующая сила и элюотропный ряд растворителей для ОФ ВЭЖХ

$$\log k' = \log k'_w - S \cdot \varphi$$

k' – фактор удерживания;
 φ – объемная доля растворителя **B** (органического растворителя) в подвижной фазе.

S:

вода (0,0) < метанол (2,6) < ацетонитрил (3,2) ≈
≈ этанол (3,6) ≈ ацетон (3,4) ≈ диоксан (3,5) <
< изо-пропанол (4,2) < тетрагидрофуран (4,5)

44

Розчинники, що використовують у хроматографії, розташовують по їх елюючій силі у елюотропні ряди. Це значно полегшує підбір рухомої фази для розділення цільової суміші. Приклад елюотропного ряду розчинників, що використовують у обернено-фазовій хроматографії, наведено на слайді.

Подвижная фаза

Компоненты II рода: Компоненты, поддерживающие фиксированное значение pH, буферность и ионную силу (соли неорганических или органических кислот, замещенные амины и др.).

Компоненты III рода: Ион-парные компоненты, обеспечивающие динамическую модификацию поверхности сорбента или образование ионных пар с определяемым веществом в подвижной фазы.

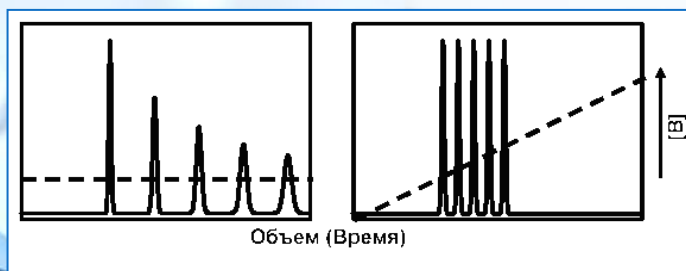
Компоненты IV рода: Компоненты, обеспечивающие селективные специфические взаимодействия, такие как образование комплексов (например, ионы тяжелых металлов: ионы меди или серебра - в присутствии оптически активных аминокислот для разделения оптических изомеров; циклодекстрины или краун-эфиры для сверхселективного разделения очень близких по природе веществ).

45

Градиентное элюирование

Градиентное элюирование – изменение соотношения растворителей в подвижной фазе в процессе хроматографирования для изменения элюирующей силы.

Как правило, увеличивают долю растворителя В.



46

Ионная хроматография

Неподвижная фаза -ионообменник малой емкости (0.01 -0,1 мэкв·г⁻¹), с малым диаметром зерен (для увеличения скорости массообмена).

Подвижная фаза – буферный раствор слабого протолита.

Две последовательно соединенные колонки: первая колонка - разделительная, вторая - подавительная (компенсационная);

Кондуктометрический детектор (Смолл, Стивенс и Боумен, 1975 г.)

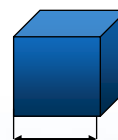
Быстрое одновременное определение
10 и более ионов за 2-15 мин

47

Детектор по электропроводности-кондуктометрический

Удельная электропроводность = $1/\rho$,

Единицы измерения: Ом⁻¹·см⁻¹ или
См·см⁻¹ (Сименс/см);



1 см

$$\text{Удельная электропроводность} = \sum_{i=1}^N z_i \lambda_i C_i$$

Диапазон линейности детектора: от 0.01 мкг/мл до 100 мг/мл;

Предел обнаружения: 0.005 мкг/мл

48

Ионная хроматография анионов

НФ **разделительной** колонки

анионообменник $(NR_3)^+$ малой емкости (0,01 - 0,1 мэкв·г⁻¹);

НФ **подавительной** колонки

катионообменник большой емкости (1 - 5 мэкв·г⁻¹) в Н⁺-форме.

ПФ – раствор $Na_2CO_3/NaHCO_3$;

На разделительной колонке

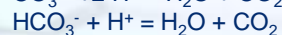
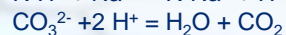
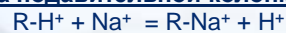
делятся анионы.

Элюент после разделительной колонки содержит:

Анионы; Na^+ ; CO_3^{2-} ; HCO_3^-

электропроводность высокая; вклад фона высокий.

На подавительной колонке:



Элюент после подавительной колонки содержит:

Анионы и эквивалентное им количество Н⁺; CO_2

электропроводность низкая, зависит от концентрации анионов.

49

Спасибо за внимание!

50