

Хроматографические методы анализа

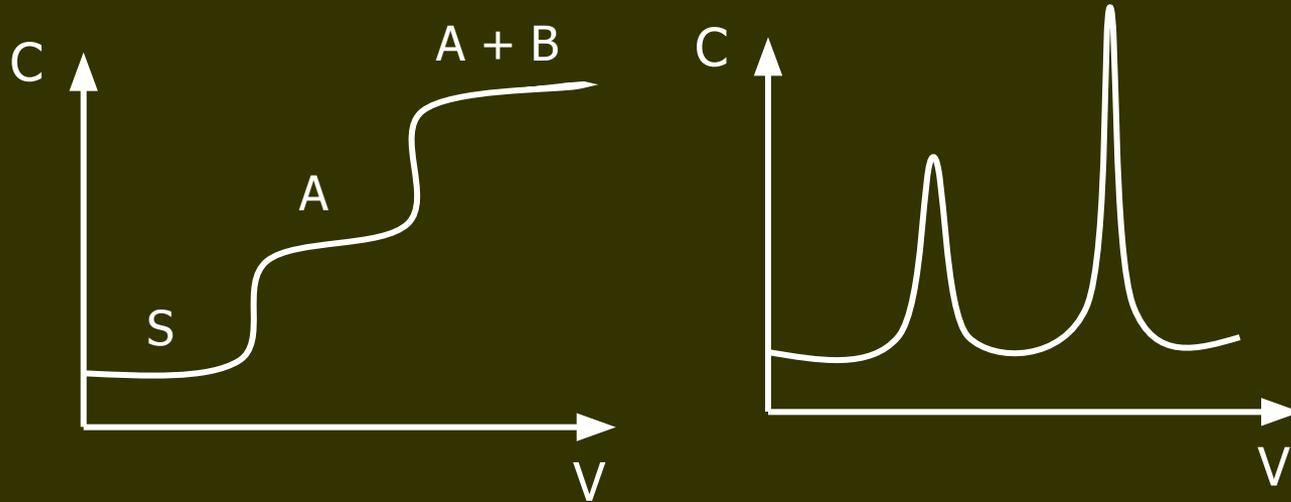
Классификация:

1. По агрегатному состоянию фаз:

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Вид хроматографии
Жидкая	Твердая	Жидкостно-адсорбционная
Жидкая	Жидкость, нанесенная на твердый носитель	Жидкостно-жидкостная
Газ	Твердая	Газо-адсорбционная
Газ	Жидкость, нанесенная на твердый носитель	Газо-жидкостная

2. По способу относительного перемещения фаз:

- фронтальная:



- проявительная;

- вытеснительная:



$$a_i = \frac{n_i \cdot b_i \cdot C_i}{n \cdot \left(1 + \sum_{i=1} b_i \cdot C_i \right)}, \text{ где } b = K_1/K_2$$

При $C \leq 1$ $\sum b_i \cdot C_i$ можно пренебречь, тогда:

$$a_i = n \cdot b \cdot C_i$$

$n \cdot b = \Gamma = a/C$ – коэффициент Генри

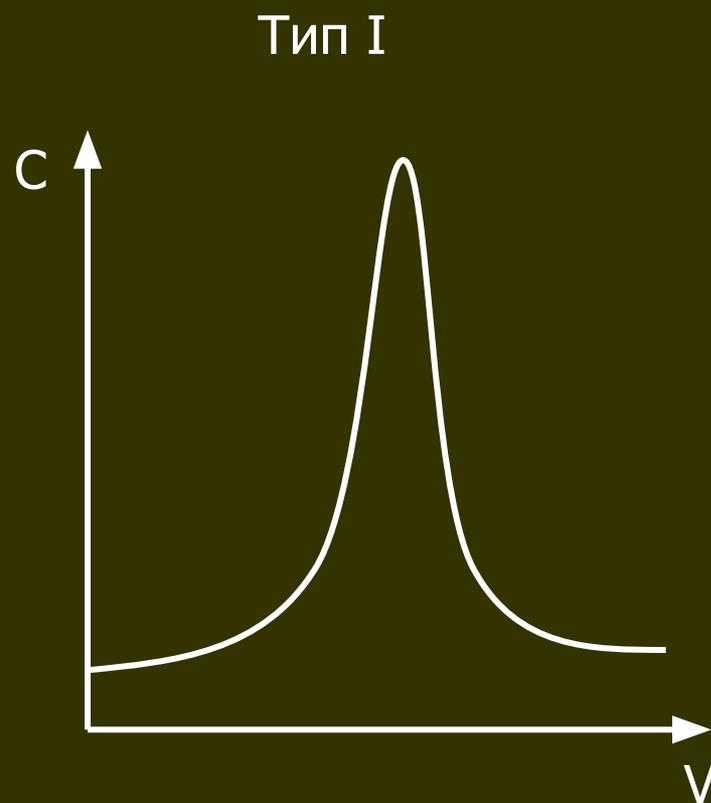
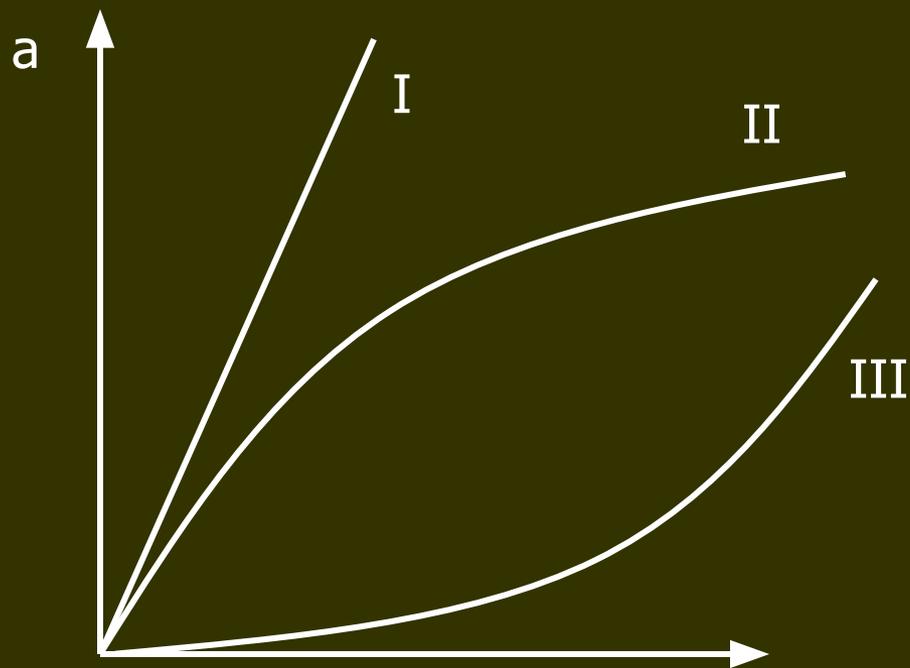
Зависимость адсорбции от температуры:

$$a = \frac{K_3 \cdot \exp(Q/RT)}{\sqrt{T}}, \quad K_3/\sqrt{T} =$$

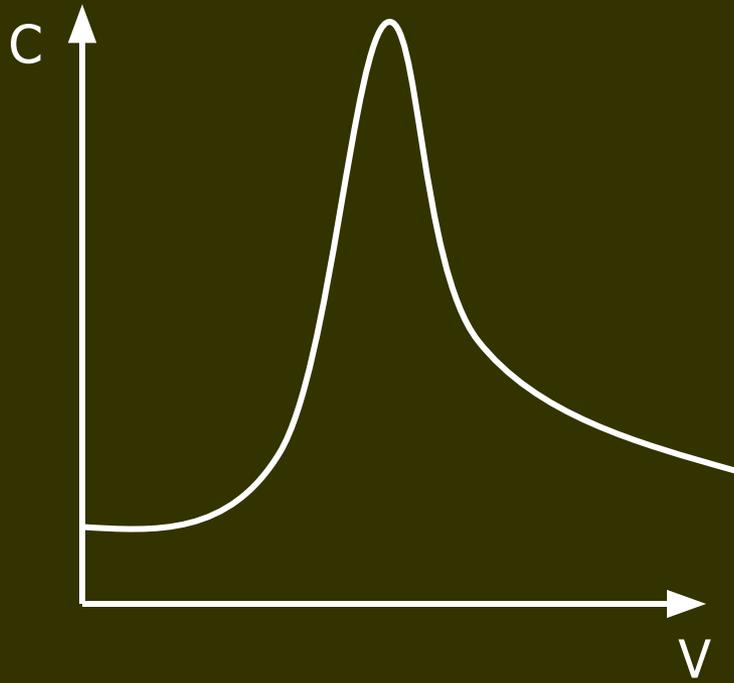
$$K_u$$

$$a = K_u \cdot \exp(Q/RT)$$

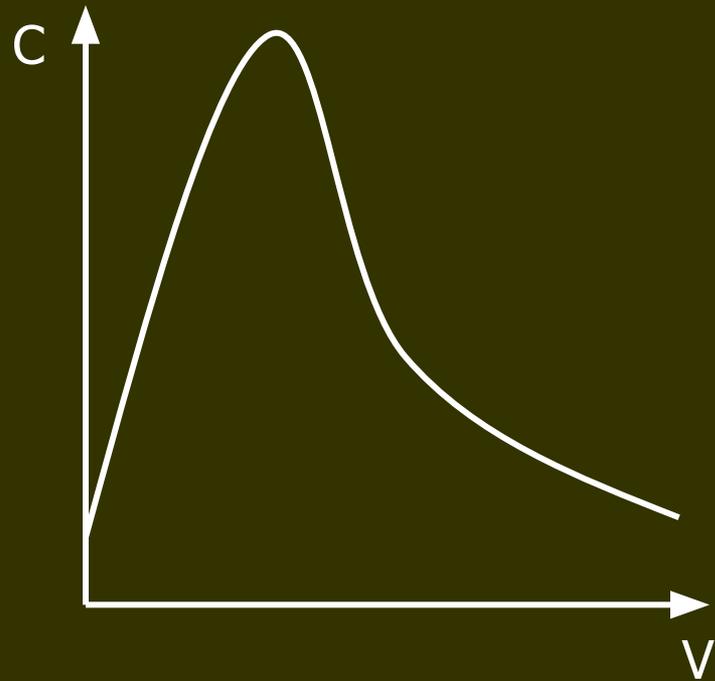
Зависимость адсорбции от концентрации:



Тип II



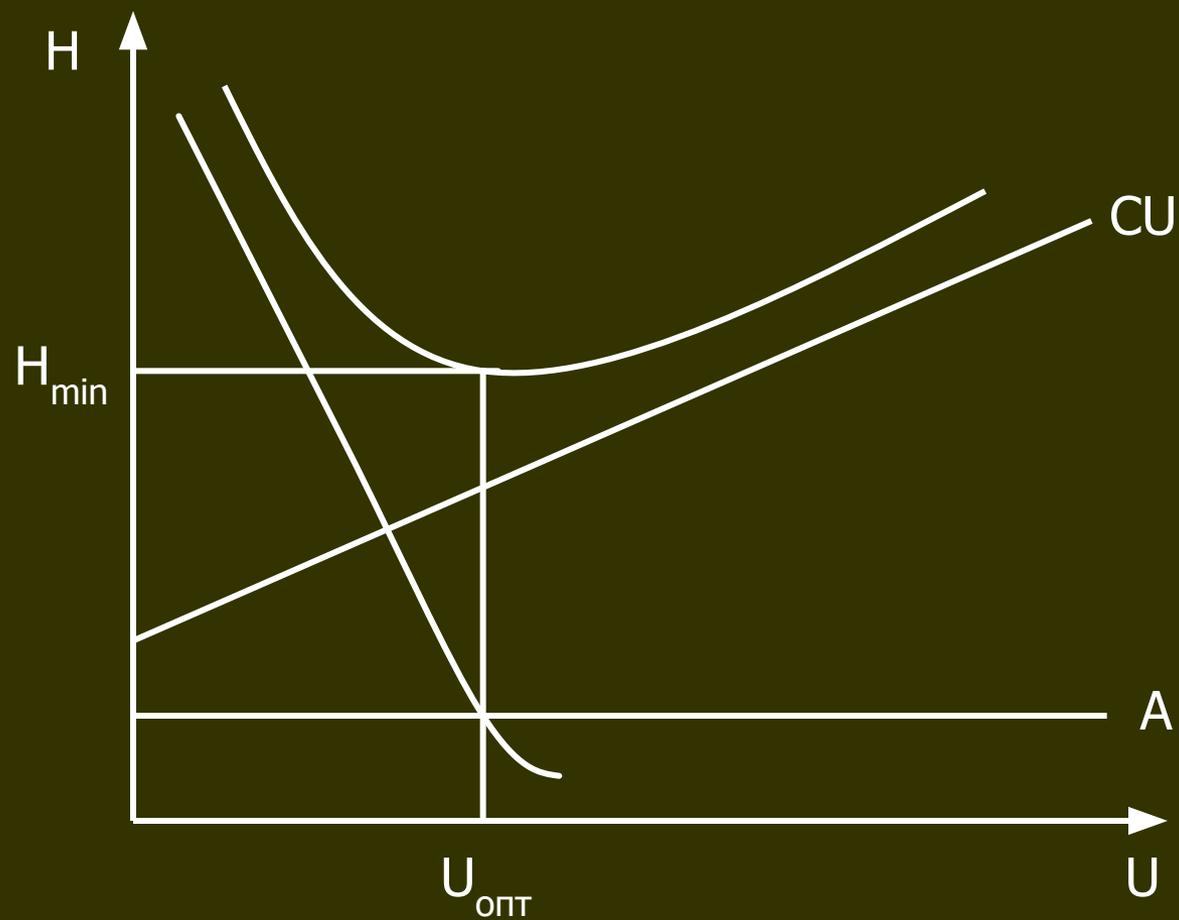
Тип III



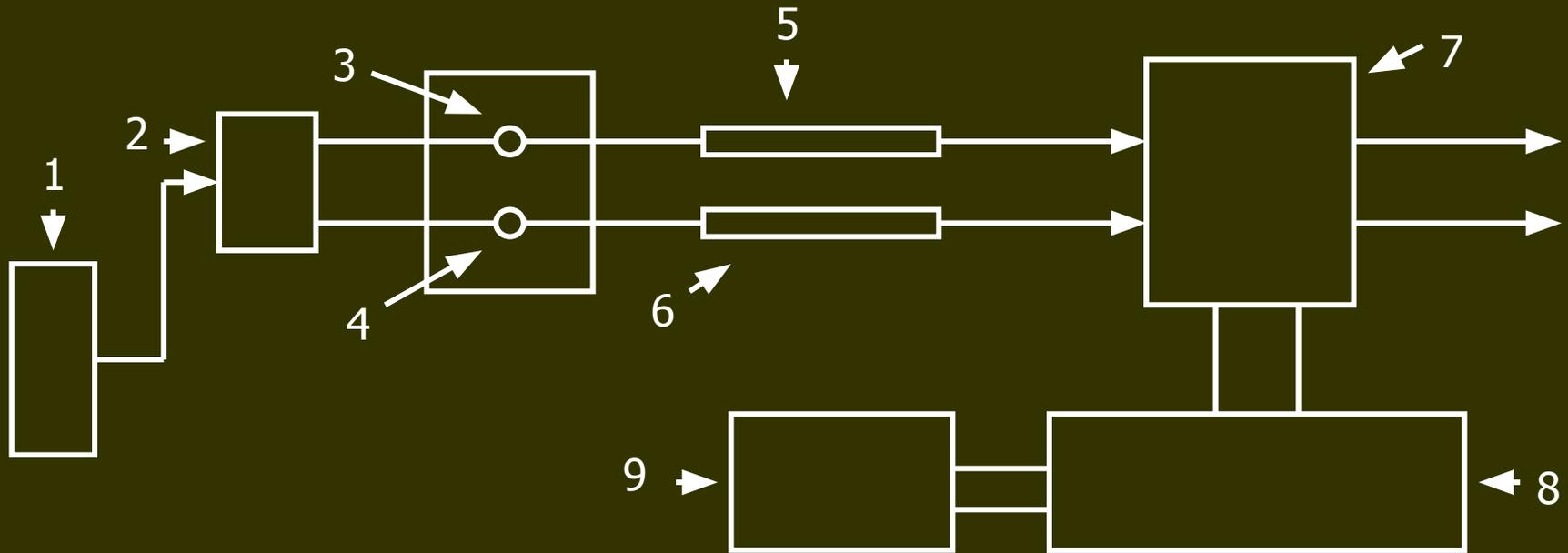
$$H = L/N$$

$$N = 5.54 \cdot \left(\frac{l(t_R)}{\mu_{0.5}} \right)^2$$

Уравнение Ван-Деемтера: $H = A + B/U + CU$

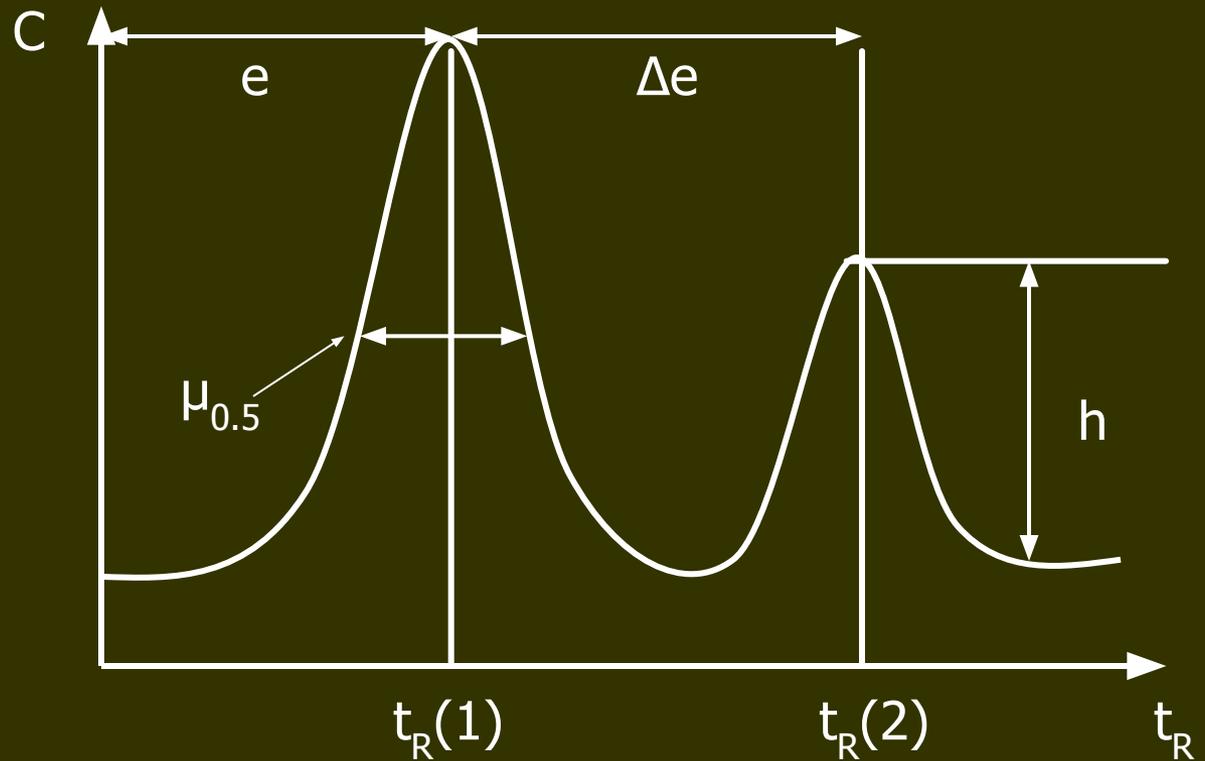


Принципиальная схема газо-жидкостного хроматографа



- 1 – баллон с газом-носителем
- 2 – блок очистки газа
- 3,4 – узлы ввода пробы
- 5,6 – колонки
- 7 – детектор по теплопроводности
- 8 – усилители сигнала
- 9 – регистратор сигнала - потенциометр

Хроматограмма:



Коэффициент селективности:

$$K_c = 2 \cdot \frac{\Gamma(2) - \Gamma(1)}{\Gamma(2) + \Gamma(1)}, \quad \Gamma(2) > \Gamma(1)$$

$$K_c = 2 \cdot \frac{t_R(2) - t_R(1)}{t_R(2) + t_R(1)} \approx \frac{t_R(2) - t_R(1)}{t_R(2)}, \quad K_c = 0 \div$$

Критерий разделения:

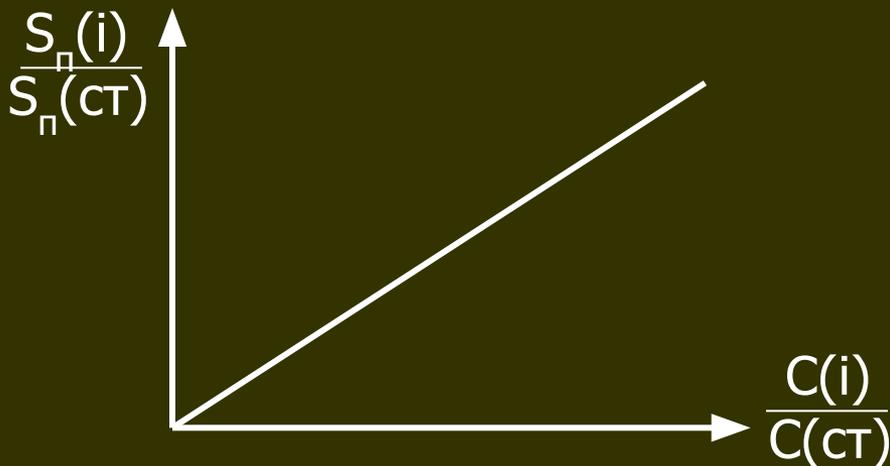
$$K_p = \frac{\Delta e}{\mu_{0.5}(1) + \mu_{0.5}(2)} ; \quad K_p = 0.8 - 1.0 - \text{разделение удовлетворительное}$$
$$K_p > 1.0 - \text{разделение хорошее}$$

Количественный хроматографический анализ: $S_n = f(C)$, $S_n = h \cdot \mu_{0.5}$

1. Метод внутренней нормализации:

$$C_i (\%) = \frac{K_i \cdot S_n(i)}{\sum S_n} \cdot 100 \%$$

2. Метод внутреннего стандарта: $S_n(i)/S_n(\text{ст}) \sim C(i)/C(\text{ст})$



Основные разновидности хроматографии.

Жидкостная сорбционная хроматография.

$$H = 2R_r \cdot (1 - R_r) \cdot U \cdot t_s$$

$$R_r = \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

Уравнение Эйнштейна: $d^2 = 2D \cdot t_s$

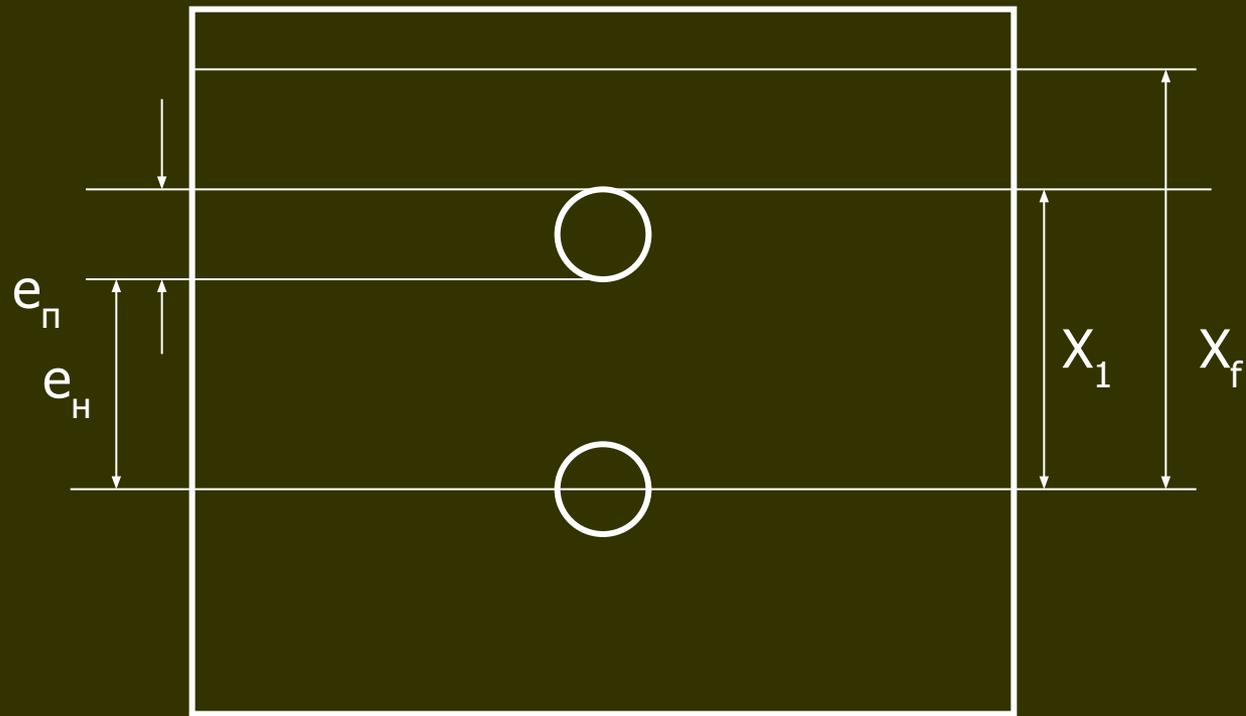
Тонкослойная хроматография.

Подвижность:

$$R_f = \frac{X_1}{X_f}$$

X_1 – расстояние от стартовой линии до центра зоны

X_f – расстояние, пройденное растворителем.



$$R_f(\text{отн.}) = \frac{R_{fi}(X)}{R_f(\text{ст})}$$

$$N = 16 \cdot (e_H/e_n)^2, \quad H = e_H/N - \text{ВЭТТ}$$

Ионообменная хроматография.



Коэффициент распределения P:

$$P(\text{Ca}^{2+}) = \frac{[\text{CaR}_2]}{[\text{Ca}^{2+}]}$$