

Тема лекции:

# **Распределительная хроматография**

В распределительной жидкостной хроматографии обе фазы – подвижная и неподвижная являются жидкостями, несмешивающиеся друг с другом.

Для того, чтобы зафиксировать неподвижную жидкую фазу в колонке (или в тонком слое), применяют тонкоизмельченный твердый пористый носитель, который удерживает эту фазу на своей поверхности.

SEE THE DIFFERENCE

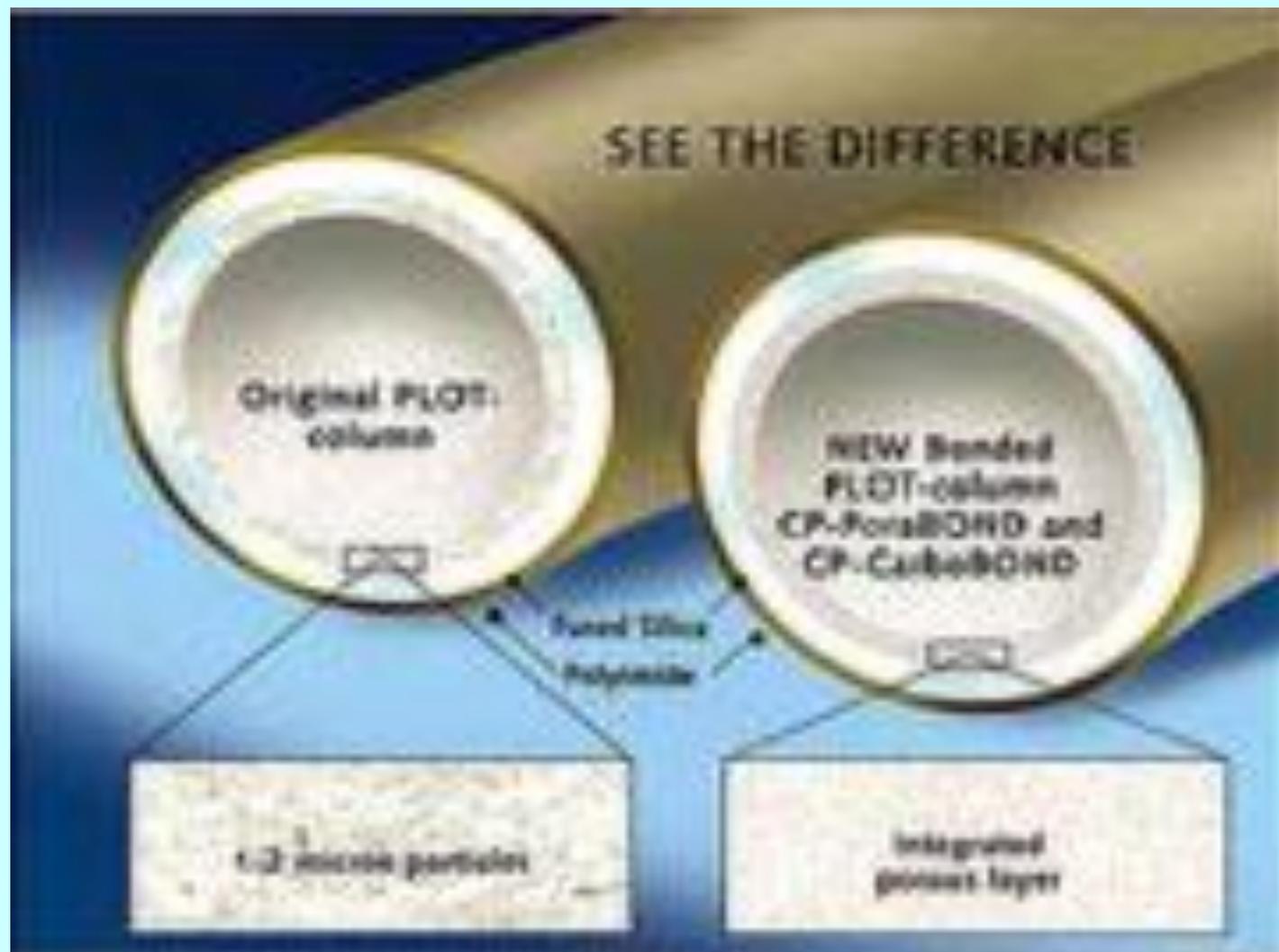
Original PLOT<sup>®</sup>  
column

NEW Bonded  
PLOT-column  
CP-PoraBOND and  
CP-CarboBOND

Fixed silica  
polyimide

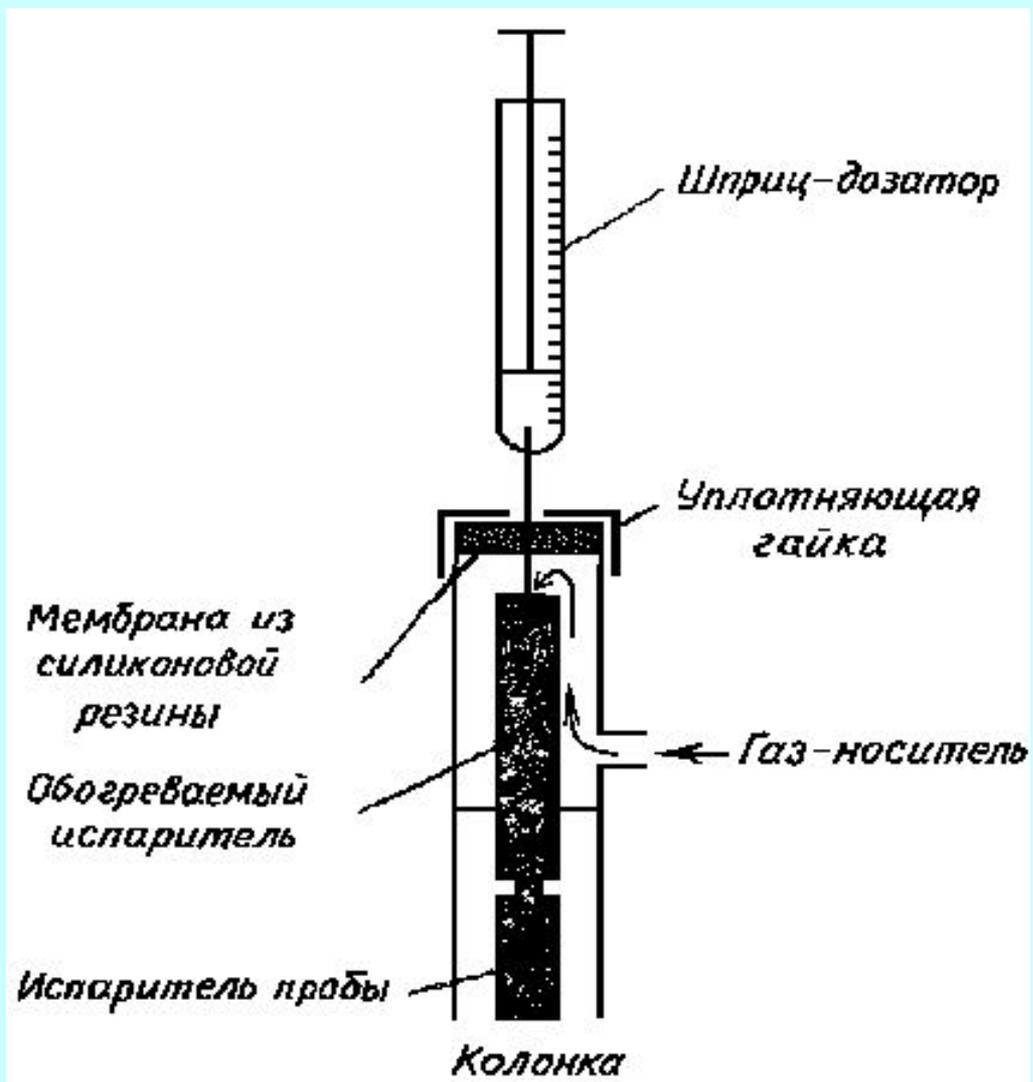
1.2 micron particles

Integrated  
porous layer

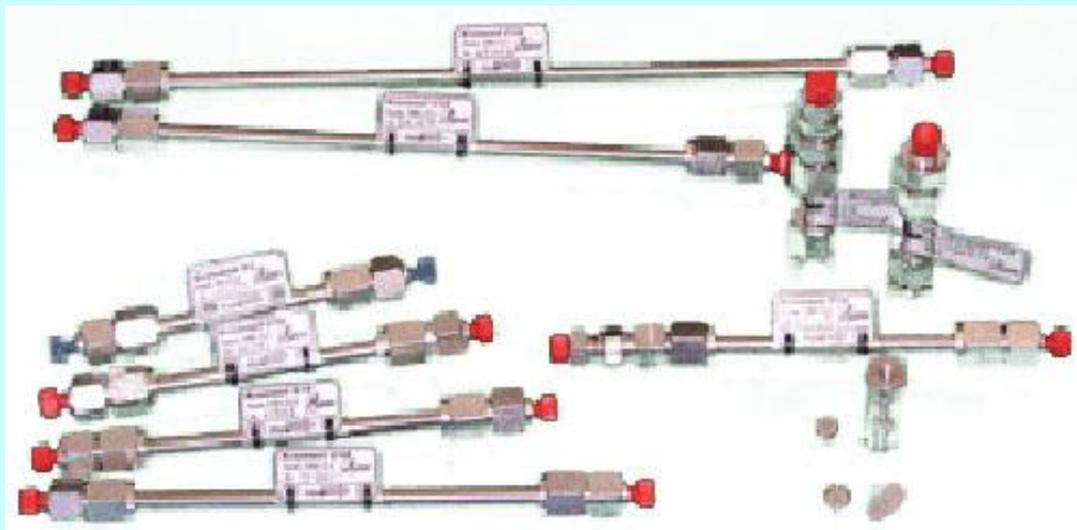


# При проведении эксперимента:

1. Помещают пробу в хроматографическую колонку через дозатор



Дозатор – устройство для ввода пробы



•Хроматографические колонки

2. Подвижная фаза движется через колонку и вступает в контакт с неподвижной фазой.

Поскольку, поверхность раздела между двумя фазами очень большая, то имеет место быстрое установление равновесия распределения компонентов смеси между этими двумя фазами.

3. Если компоненты имеют хотя бы небольшое различие в коэффициенты распределения между подвижной и неподвижной фазами, то они движутся с неодинаковой скоростью и при достаточной длине колонки происходит их полное разделение.

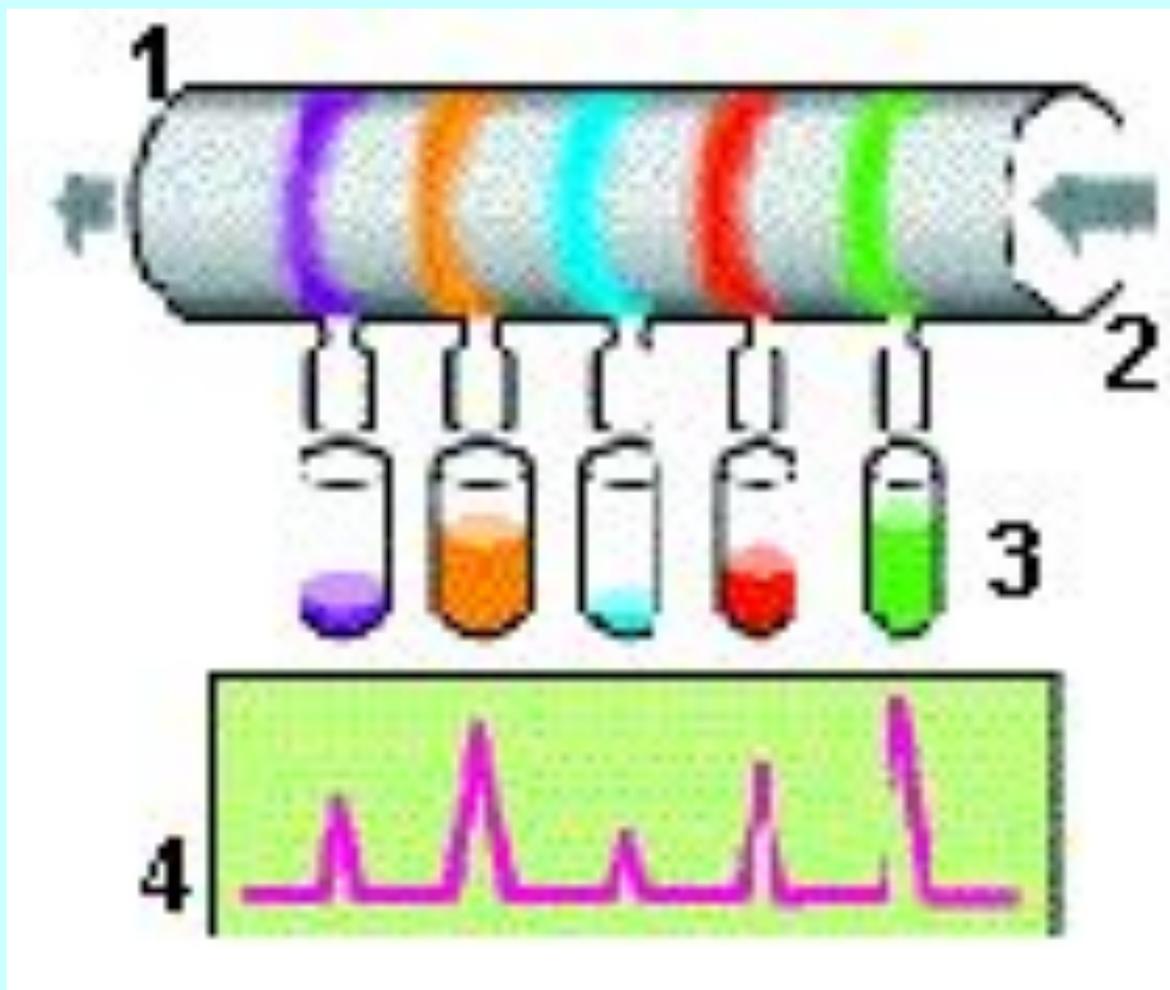


хроматограф **Jasco**



•Хроматограф жидкостный микроколоночный "Милихром-6".

4. При выходе из  
хроматографической колонки  
происходит регистрация каждого  
компонента анализируемой пробы



*1- КОЛОНКА; 2- ИССЛЕДУЕМОЕ ВЕЩЕСТВО; 3- КОМПОНЕНТЫ; 4- ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ*

# *Сущность распределительной хроматографии:*

- Через хроматографическую колонку (1), помещенную в термостат, насос медленно прокачивает жидкость (элюент) из колб.*

- *Скоростью ввода пробы и подачи элюента управляет электронная система (2).*
- *Сигнал от датчиков из колонки обрабатывается детектором (3), поступает на компьютер (4) и может быть распечатан в виде системы пиков - хроматограммы.*

1. Метан
2. Этан
3. Пропан
4. Изо-бутан
5. Н-бутан
6. Изо-пентан
7. Н-пентан
8. Циклопентан
9. 2,3-диметилбутан
10. 2-метил-пентан
11. 3-метил-пентан
12. Н-гексан

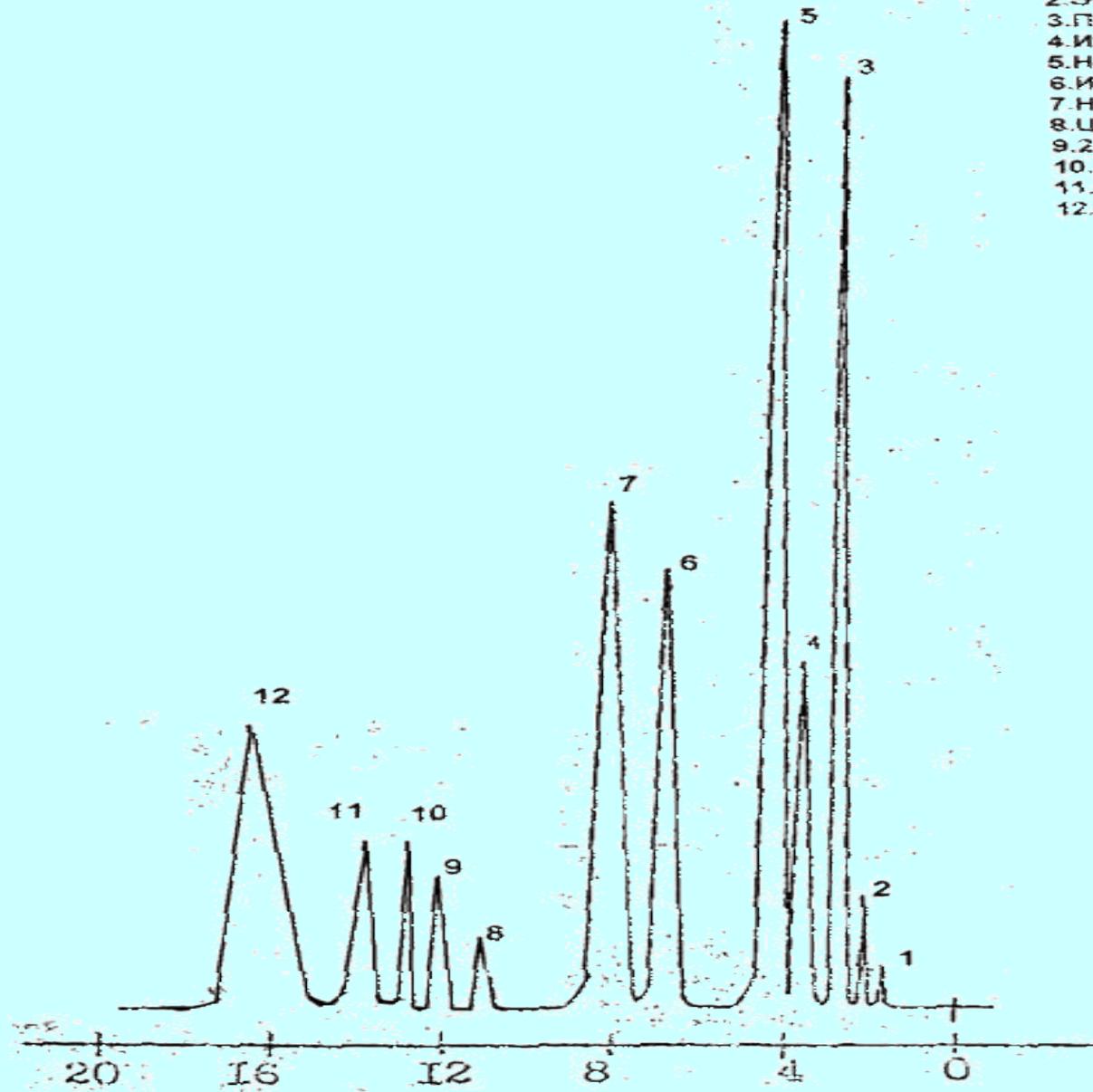
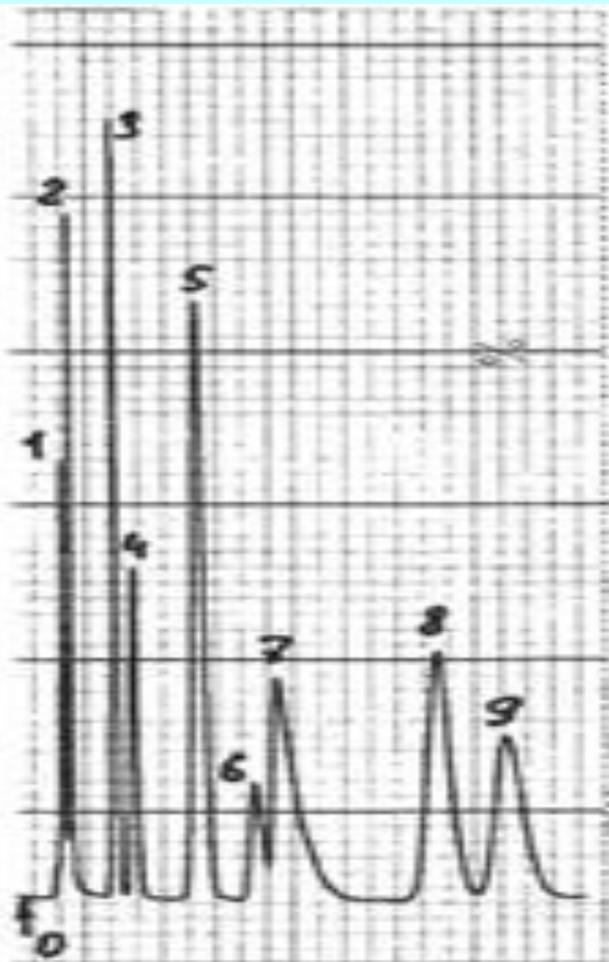


Рис. 4 Хроматограмма ШФЛУ с нефтестабилизационной установкой



- 1 - фторид
- 2 - ацетат
- 3 - хлорид
- 4 - нитрит
- 5 - фосфат
- 6 - бромид
- 7 - нитрат
- 8 - сульфат
- 9 - оксалат

• Анализ анионов - хроматография

# Бумажная хроматография

представляет собой разновидность распределительной хроматографии, где в качестве носителя неподвижной фазы применяется пористая бумага.

Бумага, применяемая в данном методе, должна удовлетворять ряду требований:

- должна быть чистой и однородной по составу и строению волокон,
- не содержать органических и неорганических веществ, растворяющихся в растворителях.

В настоящее время для этих целей  
применяют специальную  
хроматографическую бумагу  
различной плотности.

Её различают по номерам с  
увеличением номера плотность  
бумаги возрастает.

Хроматографическая бумага  
обладает свойствами поглощать  
воду из атмосферы и задерживать  
ее между своими целлюлозными  
волокнами.

Содержащаяся в бумаге сорбированная вода служит неподвижной фазой. Под действием капиллярных сил бумаги движется неводный растворитель - подвижная фаза, в качестве которой применяется смесь органических жидкостей и воды в разных соотношениях.

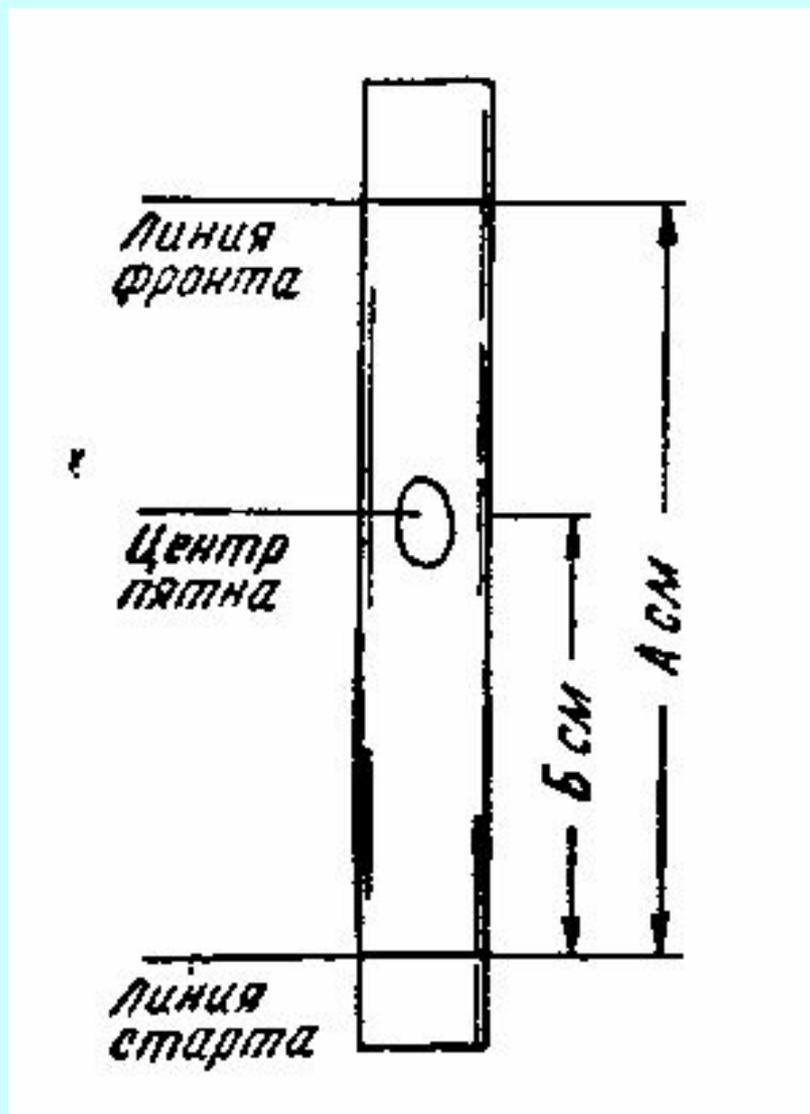
Молекулы вещества, нанесенного на бумагу, распределяются между фазами в соответствии с их коэффициентом распределения **Rf** (*относительная скорость перемещения компонентов по бумажной полоске*).

*Rf* в бумажной хроматографии является одним из основных показателей. Этот параметр является аналогией времени удерживания.

$$R_f = S_{\text{раств}} / S_{\text{фр}},$$

где  $S_{\text{раств}}$ - расстояние, пройденное растворенным соединением;

$S_{\text{фр}}$ - расстояние , пройденное растворителем от старта до линии фронта.



На практике  $R_f$  определяют так ( рисунок 1):

- в начале определяют расстояние от линии старта до центра пятна разделенного вещества (Б),
- затем расстояние, прошедшее фронтом растворителя: от линии старта (а не от края пластинки) до места, где находился фронт в момент окончания хроматографирования ( А), и определяют отношение отрезков  $B/A$ .

Во тут и оказывает влияние размер пятна!

Если пятно имеет круглую форму и небольшой размер, то полученное  $R_f$  имеет четкое значение.

А если полученное пятно имеет большой размер или неправильную форму, то при определении  $R_f$  такого пятна, ошибка может достигнуть 0,1!

Чем выше растворимость вещества в подвижной фазе, тем дальше оно продвинется на бумаге вместе с растворителем, и наоборот.

**Значение  $R_f$**  - величина безразмерная и имеет значение от 0 до 1. Однако в литературе нередко встречается такие показатели как  $hR_f$ ,  $R_f \times 100$ , которые являются тем же  $R_f$ , но умноженными на 100, для того, чтобы не оперировать десятичными значениями.

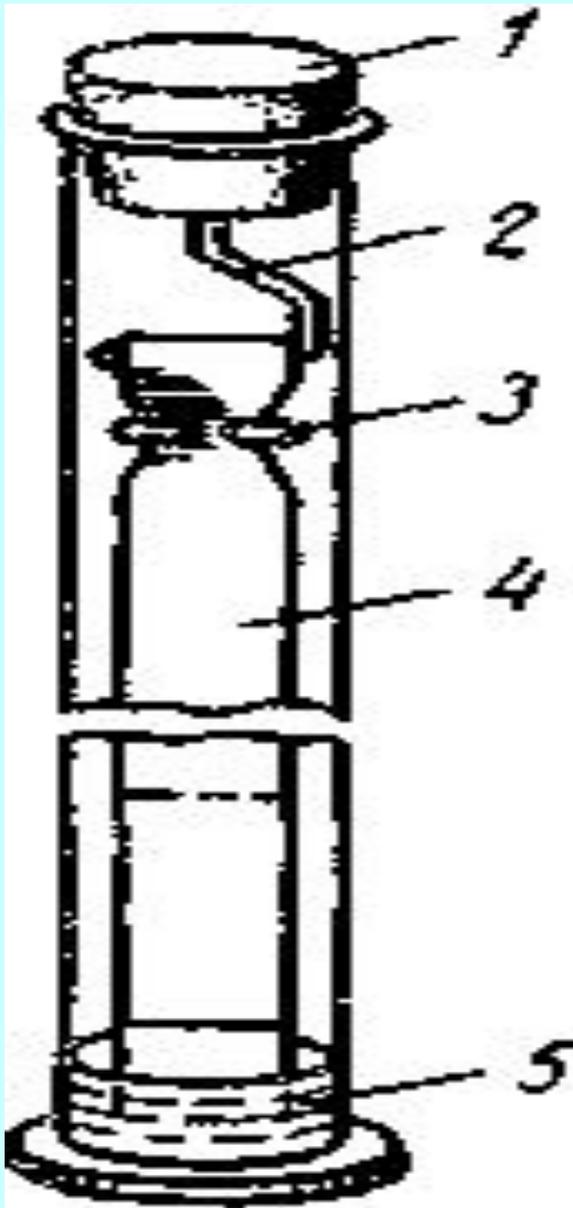
## **Величина $R_f$ зависит от:**

- природы носителя (бумага, активность и природа сорбента, толщина слоя сорбента),
- качества и природы растворителя,
- способа нанесения пробы,
- от техники эксперимента,
- состава подвижной фазы и сорбента,
- температуры и некоторых других факторов.

Простейшим прибором коническая плоскодонная колба с пробкой, в нижней части которой имеется крючок для подвешивания полоски хроматографической бумаги.

На дно колбы наливают немного растворителя и помещают полоску бумаги с нанесенной пробой тонким слоем, так, чтобы нижний край бумаги был погружен в растворитель.





- 1 - пробка;
- 2 - крючок;
- 3 - зажим;
- 4 - полоска бумаги;
- 5 - растворитель.

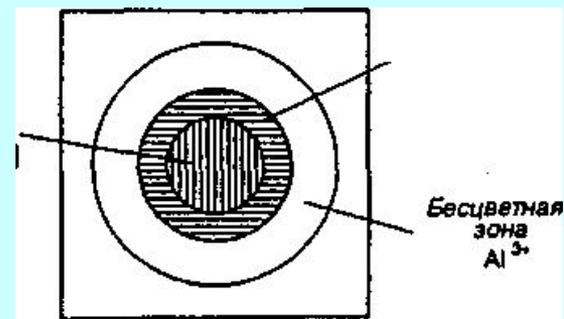
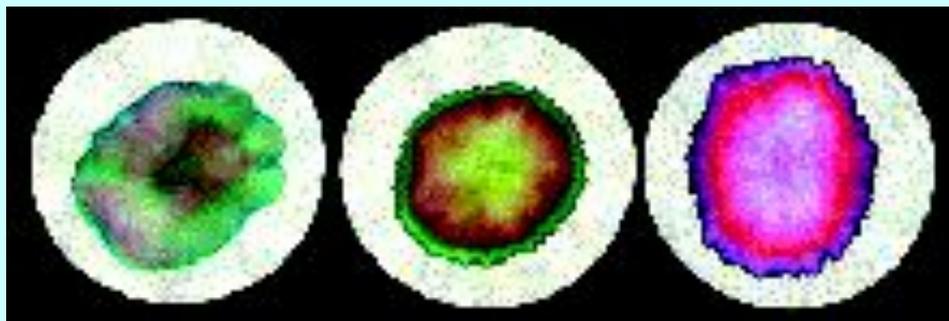
Через некоторое время нанесенные на бумагу хроматографируемые вещества переходят в подвижную фазу и начинают перемещаться по капиллярам бумаги.

При этом появляются те различия в строении и свойствах анализируемых веществ, на которых основано хроматографическое разделение.



Различные вещества по-разному сорбируются бумагой и поэтому перемещаются по бумаге с разной скоростью, образуя зоны.

Если хроматографируют смесь окрашенных веществ, то на хроматограмме образуются окрашенные зоны,



если же эти вещества бесцветны  
хроматограмму проявляют, т е.  
высушивают и опрыскивают раствором  
специального индикатора, дающего  
цветную реакцию с компонентами смеси.





## Преимущества и недостатки метода бумажной хроматографии:

К преимуществам данного метода можно отнести:

- возможность выполнения метода при минимальном лабораторном оборудовании;*
- простота методики;*
- высокая экономичность;*
- достаточно высокая селективность и чувствительность.*

## **Недостатки:**

*□Способ регистрации чаще всего визуальный, что влечет за собой большую субъективность метода;*

*□Малая точность получения результатов в связи с зависимостью процесса разделения от состава и свойств бумаги ;*

- *Очень низкая скорость хроматографирования (до нескольких суток);*
- *Низкая воспроизводимость результатов;*
- *Изменение содержания воды в порах бумаги при изменении условий хранения;*
- *Бумага может быть изготовлена только из материалов на основе целлюлозы, что не позволяет применять ее для разделения неполярных веществ.*



Хроматографирование в колонке это достаточно длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало.

Для ускорения процесса хроматографирования проводят под давлением. Такой метод называют **высокоэффективной жидкостной хроматографией** он позволил значительно сократить время анализа.



Данный метод представляет собой жидкостную хроматографию, в которой за счет использования высокотехнологического оборудования осуществляется быстрый и высокочувствительный анализ компонентов смеси с высокой эффективностью разделения.

Однако при повышении скорости потока не успевает устанавливаться равновесие между фазами.

Скорость установления равновесия контролируется в основном диффузией веществ, которая в жидкостях протекает очень медленно.

Чтобы свести к минимуму влияние диффузии и ускорить массообмен, необходимо обеспечить, чтобы гранулы носителя были как можно меньше, а пленка растворителя как можно тоньше.



Преимуществами данного метода является:

- *высокая скорость анализа,*
- *чувствительность,*
- *хорошая разделяющая способность,*
- *возможность многократного использования хроматографической колонки.*



Данный метод применяется в первую очередь для разделения, а так же качественного и количественного анализов предельно близких по строению веществ.