

ЛЕКЦІЯ 9

Розділ 2. Сучасні інструментальні засоби наукових досліджень

Тема 2.1: Фізичні та фізико-хімічні методи наукових досліджень

Лекція 9. Хроматографічні методи аналізу

План

- 1 Суть хроматографічного методу дослідження
- 2 Класифікація хроматографічних методів аналізу
- 3 Основи хроматографічного поділу речовин

1 Суть хроматографічного методу дослідження

Хроматографія – це динамічний сорбційний спосіб розділення сумішей, оснований на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і пов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів. Нерухомою фазою звичайно служить тверда речовина (*сорбент*) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину.

Рухомою фазою є рідина або газ, що протікає крізь нерухому фазу.

Виникнення хроматографії як наукового методу пов'язано з ім'ям російського вченого М.С. Цвета, який в 1903 р. здійснив розділення суміші рослинних пігментів і заклав теоретичні основи хроматографії. Значним внеском у розвиток хроматографічного аналізу стали роботи вчених: М.А. Ізмайлова, М.С. Шрайбер, Т.Б. Гапон і Е.Н. Гапон, Ю.М. Шемякіна, К.В. Чмутова, А. Мартіна, Р. Сінджа та ін.

Відмітною особливістю хроматографічних методів є їх універсальність,

тобто можливість використання для:

- - очищення речовин;
- - концентрування речовин із сильно розбавлених розчинів;
- - розділення складних сумішей органічних і неорганічних речовин;
- · ідентифікація речовин;
- - визначення кількісного складу.

Виділення індивідуальних хімічних сполук із сумішей різного походження завжди було і залишається однією з основних задач хімії, у тому числі й аналітичної. При виготовленні численних лікарських субстанцій також проводять виділення природних або синтетичних речовин у чистому вигляді. Істотна перевага хроматографічного методу полягає в тому, що, на відміну від інших методів розділення, виділення і концентрування, він дозволяє одночасно проводити ідентифікацію і кількісне визначення компонентів суміші, яку розділяють.

Вибір конкретних умов проведення хроматографічного аналізу визначається трьома основними факторами: складом аналізованої суміші; поставленою аналітичною завданням і наявною апаратурою. До теперішнього часу опубліковані тисячі методик хроматографічного аналізу, тим не менше їх число буде невпинно зростати, що обумовлено зростанням числа аналітичних завдань і прогресом в області розробки нових сорбентів, нових методичних варіантів і нових детектуючих систем. Практична реалізація методичних та апаратурних досягнень хроматографії полягає в «прив'язці» їх до конкретних об'єктів, тобто до розробки нових методик. У багатьох випадках доцільна розробка кількох альтернативних методів для аналізу об'єктів певного типу. Це може бути пов'язано з наступними обставинами:

По-перше, при багатоетапної аналізі складного об'єкта (наприклад, нафти), коли необхідні різні варіанти аналізу і різна апаратура, доцільна розробка альтернативних етапів, що здійснюються в залежності від апаратурних можливостей дослідника і вимог до детальності аналізу.

По-друге, в кожному конкретному випадку слід враховувати економічні аспекти аналітичного контролю виробництва, на увазі прагнення до використання найбільш доступною і однотипної апаратури стосовно аналізу групи об'єктів (наприклад, з цієї точки зору повинна розглядатися доцільність застосування хромато-мас-спектрометрії, інших гібридних методів, капілярної хроматографії).

По-третє, при виборі сорбентів слід віддати перевагу тим, які вже використовують у даній лабораторії для аналізу інших об'єктів (це ж відноситься до умов роботи колонки). Аналогічно, при виборі нового сорбенту для якої-небудь конкретної мети слід передбачити можливість використання його для вирішення тих аналітичних завдань, які можуть бути поставлені перед лабораторією в майбутньому. Тому нижче будуть розглянуті лише окремі методики, представляючі найбільший інтерес. Докладні відомості про застосування газової хроматографії для дослідження різних об'єктів є в спеціальних монографіях. Це - застосування газової хроматографії для дослідження газів і інших неорганічних речовин, шкідливих домішок у повітрі, нафти та продуктів її переробки, коксохімічних, харчових продуктів, аminosоединений, органічних кислот і амінокислот, летких комплексів металів, роботи з використання методу в біології та медицині, хімії деревини, дослідження проблем пожежної безпеки, хімії полімерів, з аналізу пестицидів.

Різноманітність хроматографічних методів, що розрізняються за *фізико-хімічною основою і технікою* виконання аналізу, не дозволяють класифікувати їх за якимось одним критерієм.

2 Класифікація хроматографічних методів аналізу

Враховуючи агрегатний стан рухомої фази, розрізняють:

- газову хроматографію, яка включає газорідинну і газотвердофазну;
- рідинну хроматографію, яка включає рідинно-рідинну, рідинно-твердофазну і рідинно-гелеву.

Перше слово у назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

За *механізмом* взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити декілька видів хроматографії:

- розподільна хроматографія – основана на відмінності в розчинності речовин, що розділяються, в нерухомій фазі (газорідинна хроматографія) або на відмінності в розчинності речовин в рухомій і нерухомій рідких фазах;
- йонообмінна хроматографія – основана на різній здатності речовин до йонного обміну;
- адсорбційна хроматографія – основана на відмінності в адсорбуванні речовин твердим сорбентом;
- афінна хроматографія – основана на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних та біохімічних процесів.

За *технікою* виконання аналізу розрізняють:

- колонкову хроматографію – розділення проводять у спеціальних колонках;
- площинну хроматографію – розділення проводять на спеціальному папері (*паперова* хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (*тонкошарова* хроматографія).

За метою хроматографування виділяють:

- аналітичну хроматографію – якісний та кількісний аналіз;
- препаративну хроматографію – для отримання речовин у чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок;
- промислову хроматографію – хроматографія для автоматичного управління процесом.

Табл. 1 Класифікація хроматографічних методів аналізу

| Вид хроматографії | НФ | РФ | Механізм розділення |
|-------------------------|-----------------|--------|--------------------------------|
| Газова: газоадсорбційна | тверде тіло | газ | адсорбція |
| газорідина | рідина на носії | газ | розподілення (розчинення) |
| Рідина: твердорідина | тверде тіло | рідина | адсорбція |
| рідкорідина | рідина на носії | рідина | розподілення |
| йонообмінна | тверде тіло | рідина | обмін йонів |
| осадова | тверде тіло | рідина | утворення малорозчинних сполук |
| комплексоутворювальна | рідина на носії | рідина | утворення комплексних сполук |
| окисно-відновна | тверда | рідка | реакції окиснення-відновлення |

3 Основи хроматографічного поділу речовин

Для проведення хроматографічного поділу речовин або визначення їх фізико-хімічних характеристик зазвичай використовують спеціальні прилади - хроматографи. Основні вузли хроматографа -

хроматографічна колонка, детектор, а також пристрій для введення проби. Колонка, яка містить сорбент, виконує функцію розділення аналізованої суміші на складові компоненти, а детектор - функцію їх кількостей визначення. Детектор, розташований на виході з колонки, автоматично безперервно визначає концентрацію речовин в потоці рухомої фази.

Після введення аналізованої суміші з потоком рухомої фази в колонку зони всіх речовин розташовані на початку хроматографічної колонки (рис. 1). Під дією потоку рухомої фази компоненти суміші починають переміщатися уздовж колонки з різними швидкостями, величини яких брали обернено пропорційні коефіцієнтам розподілу K (або констант розподілу) хроматографіруемого компонентів. Добре сорбуються речовини, значення константи розподілу для яких великі, пересуваються вздовж шару сорбенту по колонці повільніше, ніж ті, які погано сорбуються. Тому швидше за всіх з колонки виходить компонент А, потім компонент Б і останнім залишає колонку компонент В ($K_A < K_B < K_V$). Сигнал детектора, величина якого пропорційна концентрації визначається речовини в потоці елюента, автоматично безперервно записується і реєструється (наприклад, на діаграмній стрічці). Отримана хроматограма відображає розташування хроматографічних зон на шарі сорбенту або в потоці рухомої фази в часі.

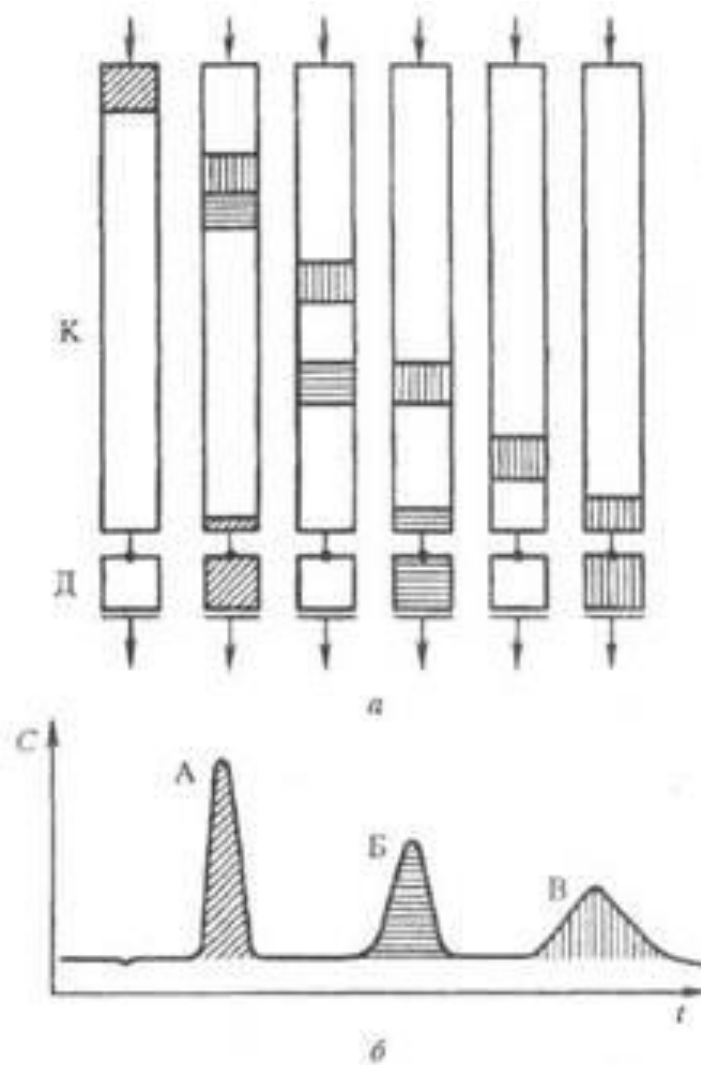


Рис. 1. Поділ суміші з трьох компонентів (А, Б і В) на хроматографічній колонці До з детектором Д: а - положення хроматографічних зон поділюваних компонентів в колонці через певні інтервали часу; б - хроматограма (С - сигнал, t - час).

Хроматограма - крива, що зображує залежність концентрації сполук, що виходять з колонки з потоком рухомої фази, від часу з моменту початку поділу (рис. 2).

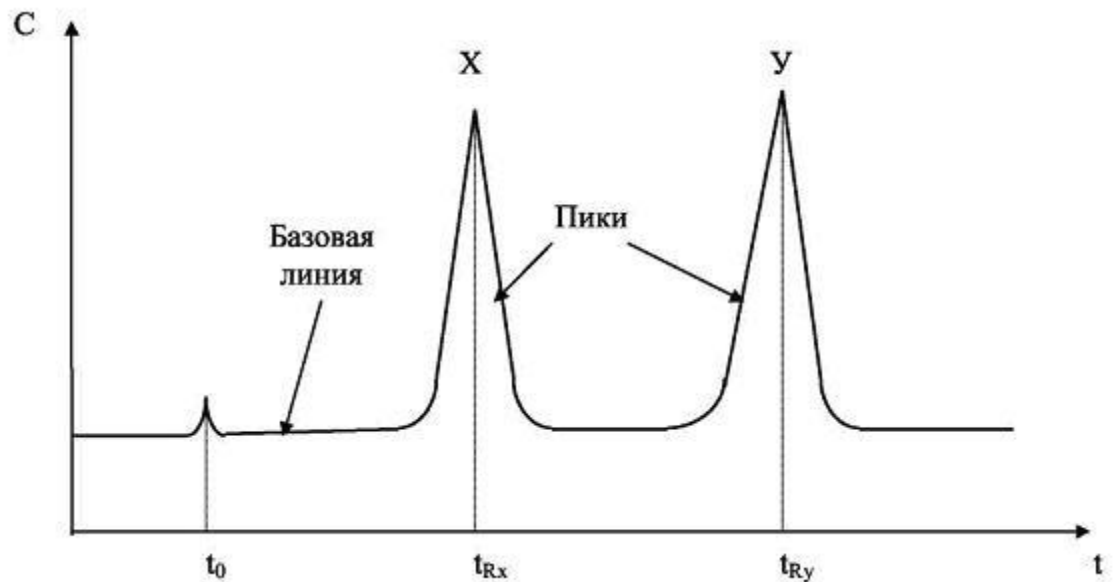


Рис. 2. Хроматограма

Базова лінія відповідає тому проміжку часу, протягом якого детектор реєструє сигнал тільки від рухомої фази.

Пік - крива, в ідеалі наближається до кривої гауссового розподілу, описує поступове наростання концентрації на виході з колонки і подальшому її зменшенні.

Час появи максимуму піку на хроматограмі називається часом утримування t_R .

При постійних умовах роботи та склад фаз хроматографічної системи час утримування є величиною постійною для даної речовини. Іноді в початковій частині хроматограми реєструється пік, природа якого пов'язана з короткочасним порушенням рівноваги в колонці при введенні проби. Цьому піку відповідає час утримування несорбуємої речовини t_0 .

Газові хроматографи входять до норм забезпечення технічними засобами судово-експертної установи федеральної протипожежної служби (Наказ МНС України № 745 від 14 жовтня 2005 року) (рис. 3).



Рис. 3. Хроматограф «ХРОМАТЭК-Кристалл 5000.2»

На хроматограмах нафтопродуктів завжди виявляється гомологічний ряд нормальних алканів у вигляді характерної «гребінки» (рис. 4). Розшифровка складу середнєдістільчатних нафтопродуктів додатково полегшується тим, що поруч з піками н-гептадекан і н-октадекан завжди елюїруються вуглеводні-біомаркери ізопреноїдного будови: тетраметілпентадекан (пристав) і тетраметілгексадекан (Фіта). Після відшукування на хроматограмі цих пар компонентів можна легко розшифрувати складу всієї суміші.

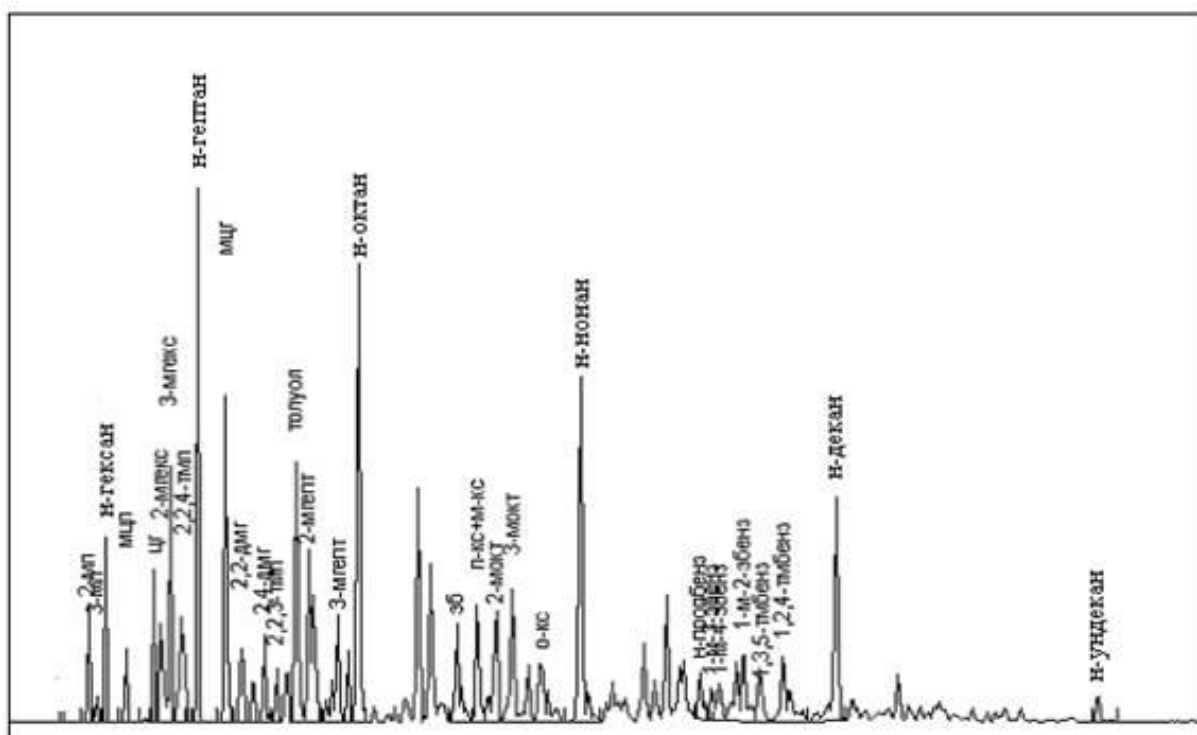


Рис. 4. Хроматограмма прямогонного бензина АВТ-52

На хроматограмах автомобільних бензинів в найбільшій кількості виявляються піки ароматичних вуглеводнів - толуолу, ксилолів, етилбензол. Наявність даних компонентів збільшує детонаційну стійкість автомобільних бензинів, тобто підвищує октанове число.

При цьому зміст зазначених компонентів, зазвичай, тим вище, чим вище октанове число бензину. Остання обставина пов'язана з тим, що домінуюче кількість бензинів сучасного російського паливного ринку становлять бензини каталітичного риформінгу. У низькооктанових бензинах співвідношення ароматичних і аліфатичних УВ становить 0,2 - 0,3; в високооктанових - цей показник близький до одиниці. Основну частку серед ароматичних УВ, як правило, становлять вуглеводні толуольного-ксілольної фракції.

Для розшифровки хроматограм складових розчинників (наприклад, номерних розчинників 646, 647, 648 і т.д.) необхідно готувати еталонну суміш з компонентів, що входять в ці розчинники. Найчастіше - це суміш спиртів (етанол, бутанол, ізобутанол), кетонів (ацетон), складних ефірів

(бутилацетат, етилцелозольв), ароматичних вуглеводнів (толуол, піробензол, ксилол), іноді, з додаванням невеликої кількості бензинової фракції (уайт-спірит) . Конкретні склади можна знайти в довідковій літературі. Однак, у всякому разі, хроматограми розчинників однозначно відрізняються від хроматограм світлих нафтопродуктів відсутністю гомологічного ряду нормальних алканів з максимумом на початку діапазону (у бензинів) або в середині діапазону (у всіх інших нафтопродуктів).

У разі неможливості повністю розшифрувати складу розчинника доводиться констатувати лише «наявність горючої рідини - складеного розчинника типу номерних розчинників». Для аналізу цієї категорії органічних сумішей необхідно користуватися даними інфрачервоної спектроскопії, що дозволяє встановити наявність тих чи інших класів органічних сполук.

При аналізі методом газо-рідинної хроматографії світлих нафтопродуктів, що представляють собою суміші вуглеводнів, можна встановити фракційний склад суміші по температурах кипіння початкового і кінцевого компонента. За фракційним складом можна успішно діагностувати бензини, гас, дизельні палива.

Аналіз бензинів на насадок колонках, з огляду на їх не дуже великий ефективності дає можливість впевнено розшифрувати тільки близько 20-25 індивідуальних компонентів (порівняймо з капілярними колонками, які дозволяють встановити в складі бензинів наявність понад 200 компонентів). Проте, за кількісним вмістом цих компонентів можна досить достовірно розраховувати деякі товарні показники бензинів, оскільки кількісний вміст інших компонентів в моторних бензинах значно нижче, і вони не можуть вносити скільки-небудь значимої корективи в товарні показники.

Висновок. Хроматографія - метод поділу, аналізу і фізико-хімічного дослідження речовин, заснована на розподілі досліджуваного

речовини між двома фазами - нерухомою і рухомою (елюент). Нерухома фаза головним чином являє собою сорбент з розвиненою поверхнею, а рухлива - потік газу або рідини. Потік рухомої фази фільтрується через шар сорбенту або переміщається уздовж шару сорбенту.

Питання для самоконтролю

1. Що собою представляє хроматографічний метод дослідження?
2. Як класифікуються хроматографічні методи?
3. Які речовини можна досліджувати хроматографічним методом?
4. Сформулюйте основні закони світлопоглинання.
5. Яке обладнання використовується для хроматографічного поділу речовин
6. Що таке хроматограма?

Рекомендована література

1. Алесковский Б.Б и др. Физико-химические методы анализа. – Л., Химия. – 1988. – 373 с.
2. Химическая энциклопедия в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990.