



**Е. Ю. Серова  
Б. Н. Дрикер**

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Уральский государственный лесотехнический университет»  
(УГЛТУ)

Е. Ю. Серова  
Б. Н. Дрикер

# **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Учебное пособие**

Екатеринбург  
2019



УДК 543.544

ББК 24.46

С32

Рецензенты:

кафедра инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета, завкафедрой В. В. Ларичкин, доктор технических наук, профессор;

С. Г. Безрядин, кандидат химических наук, доцент, заведующий отделением химической технологии переработки нефти, газа и экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина (филиал в г. Оренбург)

**Серова Е. Ю.**

С32 Хроматографические методы анализа : учеб. пособие / Е. Ю. Серова, Б. Н. Дрикер. Екатеринбург : УГЛТУ, 2019. – 96 с. ISBN 978-5-94984-730-5

В учебном пособии рассмотрены теоретические вопросы и практическое применение хроматографического метода анализа – одного из современных и распространенных методов анализа смесей, разделения, выделения и очистки веществ.

Описана теория сорбционных процессов, лежащих в основе разделения и концентрирования компонентов смесей, виды сорбентов и классификация хроматографических методов.

Рекомендуется для обучающихся по программам бакалавриата (специалитета) и магистратуры всех форм обучения.

Издается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 543.544

ББК 24.46

ISBN 978-5-94984-730-5

© ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2019

© Е. Ю. Серова, Б. Н. Дрикер, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА .....	6
1.1. История развития метода .....	6
1.2. Адсорбция .....	10
1.3. Сорбенты .....	19
1.4. Получение сорбентов .....	20
1.5. Динамика сорбционных процессов .....	28
1.6. Примеры разделения смесей сорбционными методами .....	34
1.7. Классификация хроматографических методов .....	37
2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	41
2.1. Газоадсорбционная хроматография .....	41
2.2. Газожидкостная хроматография .....	43
2.3. Составляющие газожидкостного хроматографа .....	47
2.4. Методы расчета концентрации анализируемого вещества .....	50
2.5. Применение ГЖХ .....	51
3. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	52
3.1. Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии .....	55
3.2. Высокоскоростная хроматография .....	55
3.3. Распределительная хроматография .....	57
3.4. Эксклюзионная хроматография .....	58
4. БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	60
4.1. Классификация .....	60
4.2. Области применения .....	67
4.3. Преимущества и недостатки метода .....	69
5. ХРОМАТОГРАФИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ .....	69
5.1. Сорбенты в тонкослойной хроматографии .....	71
5.2. Подвижные фазы в тонкослойной хроматографии .....	72
6. КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	75
7. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	76
8. ДРУГИЕ ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ .....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	89
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	90
Приложение 1. Флуориметрическое, кондуктометрическое, рефрактометрическое и спектрофотометрическое детектирование .....	90
Приложение 2. Примеры хроматограмм .....	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	95

## ВВЕДЕНИЕ

В своей повседневной деятельности исследователь и инженер-химик никогда не имеют дела с готовыми чистыми веществами. Наоборот, часто им приходится прилагать большие усилия и затрачивать огромные средства, чтобы *получить чистые вещества*, столь необходимые для работы. Так, без особо чистых веществ (элементарных германия, кремния, индия и др.) нельзя было бы получить материалы для полупроводниковых устройств. При переработке этих веществ требуется аппаратура, сделанная также из чистейших конструкционных материалов (графита, кварца, окиси алюминия и т. д.).

Совершенно новая отрасль промышленности – получение радиоактивных изотопов из отходов атомного производства – также требует сверхтонкой очистки получаемых радиоактивных препаратов. То же можно сказать и о производстве химических реактивов, солей, органических веществ, лекарственных препаратов, мономеров – исходных продуктов для получения пластмасс и т. д.

Многие металлы начали применяться в технике лишь потому, что, лишенные примесей, обнаруживают иные технологические свойства. Трудно представить, что лишь в начале нашего века считали, будто из вольфрама, ниобия и алюминия нельзя получить тонких проволок, так как эти металлы не умели ни штамповать, ни протягивать.

В технике возникают задачи и другого рода. Очень часто речь идет не о получении вещества высокой степени чистоты, а о разделении смеси нескольких веществ на отдельные компоненты, причем бывает необходимо не только *выделить растворенные вещества*, но и *разделить смеси газов или паров*.

С необходимостью разделения и анализа смеси веществ приходится сталкиваться не только химику, но и другим специалистам. В начале XX века разделение смесей растворенных веществ проводилось методами, заимствованными из аналитической химии. Нужно вещество осаждали специально подобранным реагентом, а твердую фазу отделяли от раствора *фильтрованием* или *центрифугированием*. Этот метод и по настоящее время распространен в промышленности. Применяли и применяют *методы экстракции*: нужный компонент отделяют от смеси переводом в жидкую фазу, не смешивающуюся с основным раствором. Этот метод основан на известном явлении распределения растворенного вещества между двумя жидкими фазами.

Наиболее выгодными условиями оказываются те, при которых компонент очень хорошо растворим в экстрагирующем веществе

(например, в бензине или керосине) и хуже растворим в основном растворе (например, в воде). Применяя экстрагирующие вещества различной химической природы, можно извлекать из основного раствора желаемые компоненты, почти не затрагивая остальных. Широко известны методы очистки путем *перегонки*.

Простейший способ получения чистой воды – *дистилляцию* – применяют не только в лабораторных условиях, но и в промышленности, например, при подготовке воды для питания паровых котлов. Смеси жидкостей разделяют также путем *фракционной перегонки*, или ректификации. Фракции конденсата, отбираемые во время перегонки при постепенно повышающейся температуре, содержат смеси, обогащенные отдельными компонентами. Повторное фракционирование в ректификационных установках приводит к получению относительно чистых жидкостей.

Газовые смеси разделяют подобным же образом при низких температурах. Так, в промышленности получают из воздуха кислород, азот, аргон и другие газы. Еще более тонким методом дистилляции является так называемая *молекулярная перегонка*, ее проводят при очень малых давлениях.

Сравнительно недавно стали применять *диффузионные способы разделения* газовых смесей. Здесь используют известную в физике закономерность, по которой скорость диффузии газа через пористую перегородку обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярной массы. Таким образом, если в сосуде по одну сторону пористой перегородки находится смесь двух газов, то через некоторое время по другую сторону перегородки будет обнаружена та же смесь, но обогащенная газом с меньшей молекулярной массой. Способ этот настолько тонок, что применяется в атомной промышленности для разделения смеси летучих соединений урана-238 и урана-235.

Вещества можно разделить и при помощи *электролиза*. Если подвергать электролизу раствор смеси солей металлов, то на катоде электролитической ванны будут выделяться не все металлы сразу, а по очереди, так как разряд иона с образованием металла происходит только при определенном значении потенциала. Постепенно изменяя напряжение на электродах ванны, можно добиться последовательного осаждения отдельных металлов.

Хроматография, обязательно включающая процесс разделения смесей веществ в динамическом режиме, охватывает не только достаточно обширный раздел аналитической химии, но и лежит в основе ряда технологических процессов [1]. В связи с этим, хроматография

включает два основных направления: *информационное* и *технологическое*. Первое обеспечивает информацию о качественном и количественном составе и физико-химических свойствах исследуемых объектов, второе – получение материальных продуктов. Как способ анализа хроматография является частью той группы методов, которая ввиду сложности исследуемых объектов включает предварительное разделение исходной сложной смеси на относительно простые, например, дистилляцией, зонной плавкой, экстракцией, диффузией или комбинацией этих методов.

Хроматографические методы обладают наиболее эффективными разделительными возможностями за счет большого числа типов межмолекулярных взаимодействий. Стадия разделения в хроматографической колонке или слое сорбента обеспечивает получение относительно простых смесей, анализируемых затем обычными химическим, физико-химическим или физическим методами анализа или специально созданными для хроматографии методами или приемами.

## 1. ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

### 1.1. История развития метода

*Хроматография* (от греч. *chroma*, *chromatos* – «цвет, краска») – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную [5].

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Хроматография впервые была введена в аналитическую практику русским ботаником М. С. Цветом (рис. 1.1).

В 1902–1903 гг. М. С. Цвету удалось разделить сложную смесь растительных пигментов, пропуская эфирную вытяжку из зеленой части хлорофилловых пигментов листьев растений через стеклянную



колонку, заполненную порошкообразным карбонатом кальция. Смесь делилась на окрашенные зоны, как лучи света в спектре, давая возможность качественного, количественного определения. Эту картину он назвал хроматограммой, а методику – хроматографической.



Рис. 1.1. Открытие хроматографического метода

В первых же работах с помощью этого метода М. С. Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что, несомненно, говорило о наличии в экстракте нескольких веществ (рис. 1.2). Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Этот метод он назвал хроматографией, хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ.



Рис. 1.2. Разделение раствора хлорофилла



Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками адсорбента и частично адсорбируется, а адсорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется. Так, создателю хроматографического метода был известен один механизм взаимодействия разделяемых веществ с материалом колонки – *молекулярная адсорбция*.

М. С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения. *Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С, ..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.*

Основным условием для осуществления хроматографического процесса – процесса разделения веществ на колонке – М. С. Цвет считал различие в адсорбируемости.

*Сорбцией* называют поглощение газов, паров и растворенных веществ твердыми и жидкими поглотителями. В повседневной жизни заметить это явление удастся разве только при сорбции окрашенных веществ на бесцветном поглотителе, например, при окрашивании тканей. Но зато с обратным процессом – *десорбцией*, то есть с отдачей сорбированного вещества – мы встречаемся сплошь и рядом. Мы замечаем, что ткань при стирке линяет, так как вода окрашивается плохо сорбировавшейся краской. Мы знаем, что нельзя хранить в открытом виде в холодильнике одновременно мороженое, копченую рыбу, апельсины и сыр – все продукты взаимно приобретут нежелательные запахи. Заметьте, что по явлению десорбции мы судим о том, что какое-то вещество было ранее сорбировано.

*Газ* – это пар, находящийся при температуре выше критической; при этой температуре ни при каком давлении пар не может быть превращен в жидкость. Например, комнатная температура является надкритической для кислорода, поэтому его хранят в стальных баллонах в виде газа. Для двуокиси углерода критическая температура равна +31 °С, поэтому СО<sub>2</sub> хранят в баллонах в жидком виде. В других случаях мы не видим самой сорбции, а видим изменение окружающей среды. Например, если сыпать в стакан с водой, слегка подкрашенной синими чернилами, несколько таблеток лекарства «Карболен», мы увидим, что окраска исчезнет. Что случилось с красителем? Можно предположить, что он поглотился углем, из которого сделаны

таблетки, но только предположить, так как окраску можно уничтожить и химически, всыпав в стакан порошок хлорной извести.

Различают четыре вида сорбции [3]. *Адсорбция* – поглощение веществ на поверхности твердого или жидкого тела (рис. 1.3).

Поверхность некоторых приготовленных пористых адсорбентов очень велика (нужно представить себе сумму поверхностей стенок мельчайших пор, развернутых в плоскости). Поверхность 1 г пористого угля, применяемого в противогазах, достигает 600–1 000 м<sup>2</sup>.

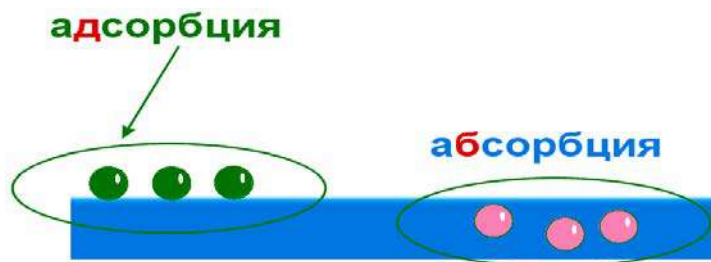


Рис. 1.3. Процессы сорбции

*Абсорбция* – поглощение газов, паров или растворимых веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы (рис. 1.3). Классическим примером абсорбции твердым телом является поглощение газов металлами. Один объем твердого металлического палладия поглощает до 400 объемов водорода, который при нагревании может быть снова получен в чистом виде. Все случаи растворения газов в жидкостях, например, воздуха в воде, представляют собой явление абсорбции. В химической технологии абсорбция используется очень широко.

*Хемосорбция* – поглощение веществ твердыми или жидкими сорбентами с образованием химических соединений.

Гашеная известь, как известно, поглощает из воздуха двуокись углерода, превращаясь в углекислый кальций (мел). Белый порошок высушенного медного купороса поглощает водяные пары, превращаясь в голубой гидрат сернокислой меди. Раствор едкого натра поглощает сернистый газ, при этом получается сернистокислый натрий. Вода растворяет хлористый водород, давая соляную кислоту.

*Капиллярная конденсация* – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества. Ясно, что капиллярная конденсация может наблюдаться только при наличии пористости и для газов при температуре ниже критической.

Перечисленные типы сорбции редко встречаются в «чистом» виде. Обычно наблюдается сочетание двух или нескольких типов

поглощения. Адсорбция – первая ступень, предшествующая хемосорбции и капиллярной конденсации; абсорбция может сопровождаться химической реакцией между поглощенным газом и жидкостью и т. д.

## 1.2. Адсорбция

Поверхностные свойства твердого вещества отличаются от свойств веществ в массе – внутри куска металла, стекла, пластмассы, кристалла. Так, поверхность свежего излома куска свинца через короткое время темнеет, покрывается окислами. Мгновенно изменяется внешний вид свежих срезов мягких металлов – натрия и калия. Если массивные куски стекла или кристаллы размалывать до порошка в герметически закрытой шаровой мельнице, то давление в ней падает, так как воздух адсорбируется на свежееобразованных поверхностях изломов. Здесь-то и вступают в действие *поверхностные силы*.

Кристаллическая решетка твердого тела построена из атомов, которые удерживаются один возле другого электростатическими силами; например, в кристалле поваренной соли (NaCl) решетка состоит из чередующихся ионов натрия и хлора.

На поверхности кристалла, особенно на его свежем изломе, часть электрического поля каждого атома не будет компенсирована близлежащими атомами; силовое поле будет находиться вне кристалла. Попадая в это силовое поле, посторонняя молекула газа может быть им удержана и останется на поверхности на некоторое время, исчисляемое десяти- и сотысячными долями секунды.

Если кинетическая энергия молекулы велика, то она может, преодолевая силовые поля, покинуть поверхность и уйти в окружающее пространство. Так как движение молекул беспорядочно, не исключена возможность возвращения этой молекулы к поверхности. Попадая случайно в более мощное силовое поле, она может большее время оставаться адсорбированной.

Электрические силы действуют только на малых расстояниях и быстро убывают по мере удаления от поверхности. Не следует думать, что поверхность адсорбента (поглотителя) притягивает к себе молекулы газа из окружающего пространства, что адсорбент – что-то вроде насоса. Чем дольше молекулы газа пребывают на поверхности сорбента, тем больше и адсорбция. Так выясняется кинетическая картина процесса адсорбции. Если число молекул, приходящих к поверхности, больше числа уходящих, то адсорбция возрастает.



Если же эти количества равны, то наступает *адсорбционное равновесие*.

Возрастание адсорбции с увеличением концентрации газа описывается математическим *уравнением Ленгмюра*:

$$a = \frac{z\omega c}{1 + \omega c},$$

где  $a$  – адсорбция, моль/г;

$z, \omega$  – константы, связанные со способностью поглотителя адсорбировать данный (конкретный) газ;

$c$  – концентрация этого газа, моль/л.

Если  $c < 1$ , то  $a = z\omega c = kc$  (уравнение прямой, выходящей из начала координат). Если  $c > 1$ , то  $a = \frac{z\omega c}{\omega c} = z$  (уравнение прямой, параллельной оси абсцисс). При малых значениях  $c$  адсорбция прямо пропорциональна концентрации, а при очень больших она является постоянной величиной, соответствующей насыщению поверхности адсорбента. Кривая, показывающая зависимость адсорбции ( $a$ ) от концентрации ( $c$ ) адсорбируемого газа при постоянной температуре и после установления адсорбционного равновесия, носит название *изотермы адсорбции* (в общем случае – сорбции) [4].

Каждому адсорбенту присуща своя *изотерма*, т. е. изотерма является *основной характеристикой адсорбционной способности поглотителей*. Сравнивая изотермы адсорбции двух разных поглотителей, можно сделать выводы об их адсорбционной способности. Например, поглотитель  $A$  по качеству хуже поглотителя  $B$ , так как при одном и том же давлении  $p_1$  он адсорбирует газа в три раза меньше.

Определяют адсорбционную способность и исследуют *объемным* или *весовым* методом.

#### *Объемный метод*

В специальный сосуд помещают навеску адсорбента. Воздух из сосуда откачивают до тех пор, пока манометр не покажет нуль (условно). Далее через кран в сосуд впускают отмеренную порцию газа и наблюдают равновесное давление по манометру. Зная объём сосуда, по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$pV = nRT,$$

где  $p$  – давление газа (например, в атм.);

$V$  – объём газа (в литрах);

$n$  – число молей газа;

$R$  – газовая постоянная (0,0 821 л·атм/моль·К);

$T$  – температура газа (в Кельвинах).

Вычисляют давление, которое создала бы данная порция газа при отсутствии адсорбента. Измерив реальное давление, можно рассчитать, сколько газа осталось в системе. Разность показывает количество адсорбированного газа (адсорбцию). Так станут известны адсорбция  $a$  и отвечающее ей давление (или концентрация газа  $c$  пропорциональна давлению  $p$ ), т. е. будет получена одна точка изотермы. Впуская последовательно другие порции газа, находят все другие точки кривой.

#### *Весовой метод*

В длинном сосуде (трубке) на чувствительной спирали из кварцевой нити подвешивают чашечку, содержащую определенное количество сорбента. Вся система представляет собой сверхчувствительные пружинные весы: привес чашечки измеряют по удлинению предварительно калиброванной кварцевой пружины, для чего применяют отсчетный микроскоп. Впуская через кран (после откачки воздуха) порции газа, можно наблюдать одновременно давление по манометру и количество поглощенного вещества по пружинным весам и таким образом построить всю изотерму адсорбции.

*Как изменится адсорбция и вид изотермы при изменении температуры?* Сейчас мы уже можем ответить на этот вопрос. При повышенной температуре молекулы газа обладают большей кинетической энергией и легче отрываются от поверхности сорбента, выходя из поля действия поверхностных сил. Действительно, *адсорбция уменьшается с повышением температуры*, происходит десорбция поглощенного вещества.

Это явление постоянно используют на практике, когда хотят выделить адсорбированные газы или пары: адсорбент либо прогревают в печи, либо продувают горячим водяным паром или воздухом. Например, чтобы удалить со стенок посуды адсорбировавшиеся пары керосина, одеколona и других летучих веществ, проще всего прогреть посуду в сушильном или духовом шкафу. Продувая горячий воздух, регенерируют частично отработавшие патроны противогазов.

*При понижении температуры адсорбция (и вообще сорбция) возрастает.* В этом легко убедиться, если сравнить две изотермы,

полученные для одной системы газ–сорбент, но при разных температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ). При одинаковой концентрации газа ( $c$ ) в смеси количество поглощенного газа  $a_1$  будет больше  $a_2$ .

Это явление широко используют на практике. Для создания в какой-либо системе *глубокого вакуума* (очень высокой степени разрежения) к прибору присоединяют сосуд с поглотителем, а затем из системы специальными насосами удаляют воздух. Прибор затем отсоединяют от насосов и, погружая сосуд с поглотителем в жидкий азот, охлаждают поглотитель до  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Остатки газов из прибора переходят в поглотитель, благодаря чему и достигается глубокий вакуум.

Применение сорбционных процессов в технологии может быть оправдано только если эти процессы протекают быстро. Отчего же зависит скорость, например, адсорбции? Так как адсорбция проявляется только при соударении молекул газа с поверхностью, ясно, что повышение температуры вызовет увеличение скорости. При этом адсорбция уменьшается и это нужно учитывать!

*На скорость адсорбции влияет и структура поверхности сорбента* [5]. Чем доступнее она для газа, тем быстрее поглощение. На плоских поверхностях – стекле, металле, кристаллах – адсорбция завершается очень быстро. Сложнее обстоит дело с техническими сорбентами, основная часть поверхности которых – из поверхности стенок мельчайших пор и капилляров, пронизывающих всю частицу поглотителя. Такими поглотителями, как мы увидим далее, являются уголь, окись алюминия, высушенный гель кремниевой кислоты и т. д.

Суммарная поверхность стенок пор велика и исчисляется десятками и сотнями квадратных метров на 1 г сорбента. Но эта поверхность труднодоступна для молекул газа, проникающих путем диффузии через капилляры и поры.

*Чем уже поры, тем дольше устанавливается сорбционное равновесие.* Таким образом, сорбент, поверхность которого представлена стенками мельчайших пор, хоть и очень выгоден вследствие большой сорбционной емкости, не всегда может быть использован для быстрых процессов поглощения.

Если построить кривые зависимости количества  $a$  поглощенного вещества от времени  $t$  для двух сорбентов с одинаковой сорбционной емкостью, но с различным характером пористости, то легко увидеть, что скорость сорбции на крупнопористом сорбенте *A* уже в начальный период велика и сорбционное равновесие достигается быстрее чем на мелкопористом сорбенте *B*. Не нужно, однако, думать, что всегда выгоднее применять крупнопористый сорбент.



### *О других видах сорбции*

Мы познакомились с адсорбцией газа или пара на твердом пористом сорбенте. Однако в хроматографическом опыте имеют дело и с другими видами поглощения – абсорбцией, хемосорбцией и капиллярной конденсацией. Технологическое оформление этих процессов имеет много общего, и поэтому мы рассмотрим только условия равновесия и скорость поглощения газов и паров.

При абсорбции, например, при поглощении газов жидкостями, количество поглощенного газа зависит от его растворимости в сорбенте и давления, если газ не реагирует химически с жидкостью. Эти соотношения выражаются законом Генри:

$$p = kc,$$

где  $p$  – давление газа, Па;

$k$  – некоторый коэффициент пропорциональности;

$c$  – концентрация растворенного в жидкости газа, моль/л.

Таким образом, концентрация поглощенного газа в жидкости (его растворимость) пропорциональна давлению газа над раствором. Если же в системе присутствует несколько газов, то каждый из них растворяется пропорционально своему парциальному давлению в смеси.

Благодаря индивидуальным особенностям газов их растворимость различна. Например, при одинаковых температуре и давлении в воде растворяется около 5 % (объемн.) кислорода и 2 % водорода.

Если  $c_{ж}$  – концентрация газа в жидкости, а  $c_г$  – концентрация газа над жидкостью, то для равновесного состояния справедливо соотношение между количеством поглощенного газа и давлением.

Величина  $k$  называется *коэффициентом распределения* и имеет очень важное значение для расчетов в распределительной и газожидкостной хроматографии.

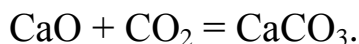
*Как и скорость поглощения твердыми поглотителями, скорость поглощения газов жидкостью возрастает при увеличении поверхности соприкосновения.* В технике применяют высокие колонны и башни, наполненные специальной «насадкой» из битого кирпича, кусков кокса, в виде керамических колечек. Жидкость стекает сверху вниз по насадке, а поглощаемый газ поднимается снизу вверх. Благодаря огромной поверхности жидкости поглощение газа идет очень быстро.

*Растворимость абсорбированного газа с повышением температуры уменьшается.* Это хорошо заметно по пузырькам воздуха, выделяющегося на стенках и дне сосуда перед закипанием воды. То есть и в этом случае абсорбция аналогична адсорбции.

Адсорбция на твердом поглотителе возрастает с увеличением давления и уменьшается с понижением его. При абсорбции, согласно закону Генри, также наблюдается *уменьшение растворимости с понижением давления газа*. Например, открывая бутылку с газированным напитком, мы всегда видим интенсивное выделение – пузырьков газа (двуокиси углерода) и вспенивание жидкости.

### *Хемосорбция*

При хемосорбции происходит химическое соединение поглощаемого вещества и поглотителя. В противоположность адсорбции *хемосорбция необратима*. Можно, например, десорбировать двуокись углерода, сорбированную ранее на активном угле, простой откачкой при обычной температуре. Но извлечь таким же способом двуокись углерода, сорбированную негашеной известью, мы не сможем, так как при хемосорбции она вступила в реакцию с поглотителем и образует прочное химическое соединение:



Если бы мы попытались экспериментально получить изотерму хемосорбции, например, весовым методом, поместив некоторое количество негашеной извести на чашечку весов и впуская в систему малыми порциями двуокись углерода, то столкнулись бы со следующими особенностями. После впуска каждой порции газа масса сорбента увеличивается, но давление падает до нуля, так как весь впущенный газ целиком реагирует с сорбентом. И только когда весь сорбент превратится в углекислый кальций, каждая впускаемая порция будет увеличивать давление в системе; масса сорбента перестанет изменяться. Таким образом, никакой изотермы мы не сможем получить.

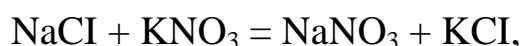
Часто применяемое выражение «в обычных условиях» означает, что явление наблюдается при комнатной температуре и давлении, равном атмосферному. Та же система (негашеная известь – двуокись углерода) при температуре около 1 000 °С будет вести себя по-иному, так как при этих условиях изменение давления двуокиси углерода приведет к изменению состава сорбента. При увеличении давления возрастет количество углекислого кальция, при уменьшении его часть

двуокиси углерода выделится в окружающее пространство. Здесь можно говорить и об изотерме хемосорбции.

В хемосорбции поглотитель используется целиком при любых концентрациях поглощаемого вещества, если абсолютное количество последнего будет достаточным для полного химического превращения. Но в применении твердых хемосорбентов есть своя трудность. Поглощаемый газ вступает в реакцию с теми молекулами поглотителя, которые расположены на его поверхности. При этом образующееся твердое химическое соединение препятствует дальнейшему проникновению газа в массу хемосорбента. Это касается не только газов. Такое же явление наблюдается, например, при растворении кусочков мрамора в соляной и серной кислотах. В соляной кислоте реакция пойдет быстро и до конца (продукт хорошо растворим в соляной кислоте), а в серной начавшаяся бурная реакция скоро затормозится, так как на поверхности кусочков мрамора образуется плотный поверхностный слой нерастворимого в серной кислоте сульфата кальция.

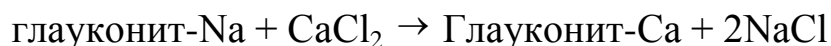
В технологии применения хемосорбентов пытаются обойти эти препятствия *нанесением хемосорбирующего вещества на пористую основу*. При этом создается тонкий слой поглотителя, выстилающий стенки пор основы. Например, можно пропитать пористый активный уголь раствором соды и затем высушить. Тогда на стенках пор останется тонкий слой карбоната натрия, легко доступный для поглощаемых газов кислого характера, например хлористого водорода и др.

К хемосорбционным процессам можно отнести и ионный обмен. Однако обычные реакции, протекающие в растворах, например,



здесь применены быть не могут. Нужно, чтобы один из участников реакции был твердой фазой, реагирующей с растворенным веществом.

В природе существуют подобные *ионообменники* [5]. Наиболее распространенным в технологии являлся (применяемый еще и теперь) глауконитовый песок – минерал желто-зеленоватого цвета, содержащий в кристаллической решетке подвижный ион натрия, могущий обмениваться на другие ионы. Эта реакция схематически:



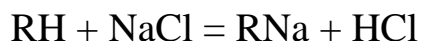
Таким образом, ионы кальция переходят в твердую фазу, вытесняя в раствор ионы натрия. Реакция может быть использована (и используется) для *умягчения воды*, так как при этом удаляются соли



жесткости (соединения кальция), а в раствор переходят соли натрия, не представляющие опасности, потому что не образуют накипи на стенках паровых котлов. Реакция обратима, и глауконит может быть регенерирован промывкой раствором хлористого натрия. В результате этого процесс делается экономичным.

В настоящее время в технологии более широко используют синтетические ионообменники – ионообменные смолы или, как их называют, *иониты*. Это органические полимеры, в макромолекуле которых – ионизированные атомы или группы атомов, способные к ионному обмену. Например, продукт конденсации фенола, подвергнутого воздействию серной кислоты с формальдегидом, образует сульфифенолформальдегидную смолу. Это твердое нерастворимое в воде вещество, имеющее вид черных блестящих кусочков. В каждой макромолекуле этого вещества имеется группа атомов  $\text{SO}_3\text{H}$ .

При соприкосновении с водой атом водорода этой группы ионизируется, и набухшая в воде смола покрывается прочно сидящими на ней ионами водорода, способными к обмену с ионами, находящимися в окружающей среде. *Реакцию обмена* можно записать так:



Буквой R обозначают структурную единицу макромолекулы смолы; это как бы огромный нерастворимый кислотный остаток, несущий на себе ион водорода.

Еще один вид сорбции носит название *капиллярной конденсации*. Рассмотрим два случая взаимодействия молекул пара с поверхностью жидкости.

Если молекула находится над плоской поверхностью (случай *а*), то, безусловно, она будет удерживаться с меньшей силой чем молекула, находящаяся над вогнутой поверхностью (случай *б*). Значит, в последнем случае молекулу труднее оторвать от поверхности. Этим можно объяснить и понижение давления пара жидкости над ее вогнутой поверхностью по сравнению с плоской. Понижение давления пара в каком-то месте системы вызовет конденсацию пара. Следовательно, на вогнутой поверхности жидкости произойдет *конденсация пара*, насыщенного по отношению к плоской поверхности той же жидкости.

Степень вогнутости (*кривизна*) поверхности жидкости зависит от радиуса капилляра и от того, хорошо ли жидкость смачивает поверхность стенок капилляра. Между давлением насыщенного пара над

вогнутой поверхностью (мениском) жидкости и радиусом кривизны мениска существует связь, выражаемая уравнением Кельвина:

$$r = \frac{2\sigma V \cos \theta}{RT \lg \frac{p_n}{p}},$$

где  $r$  – радиус капилляра, мм;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Дж/м<sup>2</sup>;

$T$  – температура, К;

$\theta$  – угол кривизны поверхности, град;

$V$  – объем, л;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$p_n$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, Па;

$p$  – давление пара над вогнутым мениском, Па.

Чем меньше радиус кривизны мениска, то есть чем уже капилляр, тем ниже давление пара над этим мениском.

В процессе адсорбции поверхность адсорбента покрывается слоем молекул адсорбируемого вещества. Толщина этого слоя определяется давлением, температурой и природой адсорбента. При достаточно толстом слое и постоянных внешних условиях поверхность беспористого сорбента может быть насыщена, тогда кривая изотермы адсорбции пойдет горизонтально. Однако если адсорбент весь пронизан порами различных размеров, как, например, активный уголь, то процесс сорбции пойдет дальше и завершится капиллярной конденсацией.

Конденсация начнется в самых мелких капиллярах, где наблюдается минимальное давление насыщенного пара. По мере заполнения мелких капилляров и возрастания давления пара конденсация будет происходить во все более и более крупных капиллярах.

Очевидно, что *капиллярная конденсация*, являющаяся завершающим процессом сорбции, *может происходить только при следующих условиях*:

- а) сорбент должен быть пористым;
- б) температура должна быть ниже критической для данного газа (иначе не будет конденсации);
- в) жидкость должна смачивать стенки капилляра (иначе не будет образовываться вогнутый мениск).

На долю капиллярной конденсации приходится иногда большая часть сорбированного вещества. Это важный элемент в технологических процессах поглощения и разделения газовых смесей [6].

### 1.3. Сорбенты

*Поглотигели* – сорбенты, применяющиеся в сорбционной технологии, к которой относится и хроматография, – должны отвечать ряду требований [5]. Прежде всего, производство должно быть экономически выгодным и основываться на применении отечественного сырья.

Сорбенты должны обладать максимально возможной поглотительной способностью, выражаемой обычно в миллиграммах или миллимолях вещества, сорбируемого единицей объема поглотителя, например, одним кубическим сантиметром. Сорбент должен быть устойчивым по отношению к той среде, в которой он применяется, и обладать механической прочностью в условиях эксплуатации.

Перечисленным требованиям отвечает сравнительно небольшое число сорбентов. В настоящее время применяются активный уголь, силикагель, окись алюминия, цеолиты, некоторые минералы, целлюлоза и ионообменные смолы (рис. 1.4).

Каждому из этих сорбентов могут быть приданы специфические свойства в зависимости от условий его будущего применения. Например, активный уголь может быть изготовлен специально или для сорбции из смеси газов (газовой фазы), или для сорбции из растворов, или для сорбции веществ с большими молекулами, для поглощения коллоидных частиц и т. д. Чрезвычайно разнообразны по своим свойствам синтетические сорбенты – ионообменные смолы, типы и марки которых исчисляются сотнями.

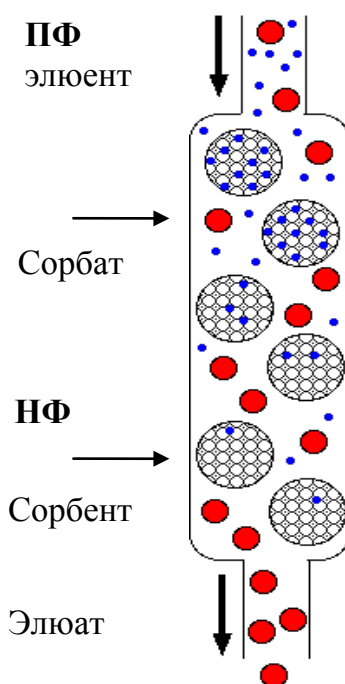


Рис. 1.4. Сорбция в колонке



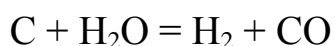
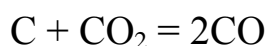
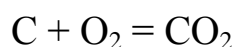
## 1.4. Получение сорбентов

### *Активный уголь*

Сырьем для получения активного угля являются либо древесные породы, либо каменные угли. Последний вид сырья, как более дешевый, особенно часто используют в настоящее время [7].

Во всех способах изготовления активных углей преследуется одна цель – получить материал с возможно более развитой поверхностью (следовательно, пористый) и достаточно прочный механически.

*Развитую поверхность* получают путем воздействия на исходный углеродистый материал какой-либо агрессивной средой. Можно, например, использовать реакции:



В современной технологии чаще всего применяют две последние реакции, идущие при высокой температуре с поглощением тепла и поэтому легко регулируемые.

Если в качестве сырья используют *древесный уголь-сырец*, получающийся после сухой перегонки древесины, то задача активирования заключается в выжигании остатков смолистых продуктов, закупоривающих естественные поры древесной структуры, и образовании новых пор разрушением углеродистого материала. *Активирование* ведется при высокой (до 1 000 °С) температуре перегретым водяным паром в течение нескольких десятков часов. Полученный продукт охлаждают, дробят на кусочки, отсеивают от пыли и упаковывают. Потери на выгорание угля и пылеобразование при дроблении велики.

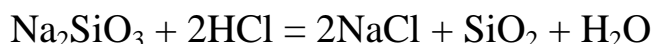
Более рациональна технология получения *активного угля из каменных углей*. Исходное сырье (антрацит) обрабатывают последовательно в дробилках и шаровых мельницах. Полученную пыль замешивают с древесной смолой и различными добавками в крутое тесто и гранулируют. Тесто продавливают гидравлическим прессом через фильеры (устройство, напоминающее решетку мясорубки), и полученную «вермишель» разрезают на маленькие цилиндрики – гранулы. После подсушки и отгонки летучих продуктов во вращающихся печах гранулы помещают в активационную печь, где обрабатывают при высокой температуре перегретым паром. После охлаждения и отсева от пыли, неизбежно получающейся в процессе активирования, гранулированный уголь готов к применению.

*Структура активного угля*, полученного первым способом, в общем, повторяет структуру исходной древесины, ее клеток и капилляров (они сильно деформируются, разрушаются при активировании).

*Структура и свойства древесного активного угля* зависят и от происхождения исходного материала. Чем плотнее древесина, тем более мелкопористым получается активный уголь. Очень популярны угли, полученные из березы и бука. Сосновый уголь крупнопорист, механически непрочен и практически не применяется. Самые мелкопористые и прочные угли получают из скорлупы орехов и косточек плодов (скорлупа кокосового ореха, косточка абрикоса).

*Свойства углей* в огромной степени зависят от режима их активирования. Изменяя температуру, подачу активирующего агента и время активирования, можно получать угли с разной структурой, активностью и, следовательно, различного назначения.

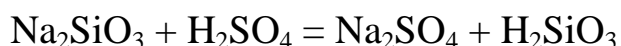
*Силикагель* – это высушенная желатинообразная двуокись кремния (с лат. «силициум» – «кремний») или, как иногда не совсем правильно его называют, сухой гель кремневой кислоты. Силикагель является синтетическим сорбентом, его получают по реакции



или



Исходным веществом служит силикат натрия – «растворимое стекло». Реакция идет в две стадии, следующие неразрывно одна за другой. Сначала образуется кремневая кислота,



которая тотчас же распадается на двуокись кремния и воду.



Двуокись кремния образуется сначала в виде коллоидного раствора, а затем желатинизируется, застуденеваает. По истечении некоторого времени студень делается настолько прочным, что может быть разломан на куски. Эластичные куски студня промывают проточной водой, чтобы удалить сернокислый натрий. Их высушивают, дробят на кусочки и прокаливают. В результате получается технический силикагель – твердые, легкие, полупрозрачные зерна.

Изменяя режим процесса, концентрацию реагентов, скорость смешения, промывки и прокаливания, можно получать силикагели различной пористости.

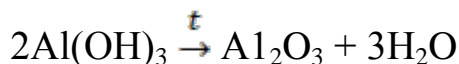
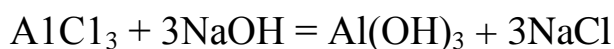
*Силикагель*, как и активный уголь, *применяется* для сорбции газов, паров и растворенных веществ. Но в отличие от угля он мало пригоден для сорбции из водных растворов, так как легко смачивается водой, поэтому из водных растворов адсорбирует преимущественно воду, а не растворенные вещества. Так, если ввести силикагель в водный раствор поваренной соли, можно наблюдать увеличение концентрации хлористого натрия за счет уменьшения количества воды.

Если же в такой раствор поместить активный уголь, то из водного раствора будет извлекаться хлористый натрий и почти не будет адсорбироваться вода. Точно такой силикагель можно легко получить из конторского силикатного клея и какой-нибудь кислоты, например, уксусной.

*Силикагель является гидрофильным* (водолюбивым), а уголь – *гидрофобным сорбентом*. Гидрофильность силикагеля и подобных ему минеральных сорбентов используют для осушки воздуха, обезвоживания неводных растворов – бензина, керосина, масел и т. д.

#### *Оксид алюминия*

Оксид алюминия может быть получен по реакции:



Последнюю стадию проводят при высокой температуре (гидрооксид прокаливают). При этом образуется белоснежная порошкообразная оксид алюминия. Ее отмывают от ионов хлора, высушивают и еще раз прокаливают.

Этот сорбент широко применяют в жидкостной хроматографии, особенно при работе с окрашенными веществами. На слое белой оксид алюминия хорошо различимы зоны распределения окрашенных ионов и молекул при адсорбции их из растворов, что очень важно для аналитической хроматографии.

Оксид алюминия не обладает регулярной пористостью подобно силикагелю, так как получается из раствора осаждением, а не желатинизацией коллоидной системы. Как и силикагель, *оксид алюминия гидрофильна*.

*Цеолиты* – это алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов, как природные, так и синтетические. Пористой кристаллической структуре этих соединений присущ ряд особых свойств. Так, они обладают значительной избирательностью сорбции, которую

можно регулировать, изменяя условия получения цеолита. Применяются в технике главным образом для сушки газов, где они имеют несомненное преимущество перед силикагелем, так как могут поглощать водяной пар при высокой температуре. А благодаря их избирательности они нашли применение в разделении газовых смесей.

*Для получения цеолита* готовят гель, смешивая едкий натр, силикат и алюминат натрия. При температуре 100 °С гель кристаллизуют. Полученный кристаллический порошок промывают водой на фильтре, смешивают со связующим веществом, обычно с глиной, и формируют в виде гранул. После обжига при 600 °С сорбент готов.

*Хемосорбенты* могут применяться как в виде чистого вещества или смеси веществ, так и нанесением на пористую основу. К первым относится известная всем натронная известь – смесь гидроокисей кальция и натрия, применяющаяся для поглощения газов кислого характера, например, двуокиси углерода и хлористого водорода.

Но этот прием не нашел широкого распространения, так как зерна химического поглотителя получались недостаточно прочными, а скорость реакции возрастала незначительно. Гораздо интереснее оказался прием, состоящий в нанесении химических реагентов на поверхность пористой основы: кирпич, инфузорную землю, асбест, активный уголь, силикагель и др.

При этом химические реагенты наносятся на стенки пор тонким слоем, легко доступным для поглощаемых газов и паров, и реакция проходит быстро и полностью. Одна и та же пористая основа может служить для нанесения различных пропиток в зависимости от требований техники. Так, используя в качестве основы активный уголь, можно сорбировать разные газы и пары, лишь заменяя реагент для пропитки (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Реагенты и вещества

Реагент	Поглощаемое вещество
Медный купорос	Пары аммиака
Серная кислота	Пары воды
Уротропин	Фосген
Йод	Пары ртути
Сода	Пары соляной кислоты

*Технология получения* поглотителей подобного рода очень проста: пористую основу погружают в раствор реагентов или опрыскивают



ее раствором, а затем сушат для удаления растворителя (если это необходимо). Так как реакции хемосорбции в нормальных условиях необратимы, хемосорбенты используют разово и обычно не регенерируют.

### *Ионообменные сорбенты*

К этим сорбентам относится *глауконитовый песок*, используемый для умягчения жесткой воды. Однако глауконитовый песок, да и другие природные сорбенты обладают существенным недостатком: поглощательная способность или, как говорят, *обменная емкость* их сравнительно мала. Есть и еще один недостаток. Соли, образующиеся в процессе ионного обмена на таких сорбентах, попадают в раствор и оказываются нежелательными; от них тоже приходится затем избавляться. Так, при умягчении воды путем пропускания жесткой воды сквозь глауконитовый песок в воду попадают соли натрия, и в котлах сверхвысокого давления, где умягченная вода испаряется полностью, образуется накипь, в том числе и натриевых солей, а это недопустимо.

Техника пошла по пути приготовления *искусственных ионообменников*, обладающих несравненно большей емкостью, чем естественные, и способных к обмену не только катионов, но и анионов. К числу таких сорбентов относится имеющий большое значение в технике так называемый *сульфоуголь*.

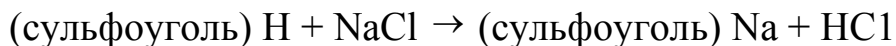
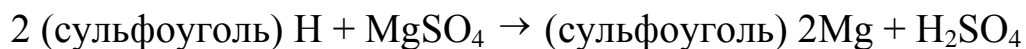
По внешнему виду он представляет собой черные блестящие прочные зернышки неправильной формы, несколько напоминающие антрацит. Его можно называть полусинтетическим продуктом, так как сырьем для него служит природное вещество.

Сульфоуголь (рис. 1.5) получают из жирных каменных углей, которые обрабатывают (сульфируют) при повышенной температуре концентрированной серной кислотой.



Рис. 1.5. Сульфоуголь

Органическое вещество каменного угля после обработки кислотой содержит группу  $-\text{SO}_3\text{H}$  с подвижным ионом водорода. Этот ион может обмениваться с ионами различных металлов, например:



Таким образом, вода, обработанная сульфоуглем, может быть освобождена от солей и магния, и натрия. Эти реакции обратимы. Если отработанный сульфоуголь промыть слабым раствором кислоты, то из него вымываются ионы натрия в виде  $\text{NaCl}$ , а уголь вновь «заряжается» ионом водорода. Процесс может быть повторен многократно – несколько тысяч раз – и уголь будет работать долгие годы.

Но после обессоливания сульфоуглем вода подкисляется за счет обменного иона водорода. Необходимо избавиться от этого иногда нежелательного явления. Недостатком сульфоугля является и то, что его емкость не очень велика, и то, что он является только катионитом, то есть может вступать в обменные реакции лишь с катионами.

Совсем недавно стали применять *синтетические ионообменные материалы – ионитовые смолы*, которые получают совместной полимеризацией или конденсацией мономеров, причем в процессе синтеза или путем обработки готового полимера ему придают ионообменные свойства [8]. Частица такой ионообменной смолы – агрегат, состоящий из макромолекул, обладающих ярко выраженными кислотными или основными свойствами (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Ионообменная смола

В одном случае (К) каждую молекулу смолы можно рассматривать как анион очень больших размеров, неподвижный, нерастворимый, связанный с водородными ионами ( $\text{H}^+$ ), могущими вступать в обменные реакции. Но ион водорода находится не только на поверхности зерна, но и входит во всю его объемную структуру.

Зерно ионообменной смолы может набухать в воде, то есть вода может проникать в структуру зерна, ионизируя во всем объеме атомы

водорода в ионообменных группах (например,  $\text{SO}_3\text{H}$ ), на место которых будут становиться ионы металлов, проникающие вглубь зерна.

Частица ионообменной смолы не обладает жесткими порами подобно углю или силикагелю. Вода, а вместе с ней и ионы металлов проникают в частицу смолы, раздвигая молекулы полимера – вода растворяется в ионообменной смоле, как в «твердой жидкости». То же можно сказать и о смолах, содержащих в своем составе (после набухания в воде) гидроксильную группу. Это *аниониты* (А), в структуре которых имеется большой неподвижный катион – молекула смолы и связанный с ним способный к обмену гидроксильный ион  $\text{OH}^-$ .

Молекулы стирола могут быть «сшиты» разным числом молекул дивинилбензола. Очень интересно и важно то, что от числа сшивок зависят физико-химические свойства ионита. Чем больше молекул дивинилбензола применено для сшивания, тем прочнее получается смола. Однако при этом снижается ее способность к набуханию, что препятствует быстрому проникновению реагирующих веществ в зерно смолы. Набухаемость смолы зависит еще и от других факторов (активных групп, среды, температуры и т. д.).

Катиониты, содержащие сульфогруппу, носят название *сильнокислотных*. Для ряда целей, например, для избирательного ионного обмена, желательно иметь катионит с активной группой, степень диссоциации которой зависела бы от состава окружающей среды. Так появились катиониты, содержащие карбоксильную группу  $\text{COOH}$  и фенольную группу  $\text{OH}$ .

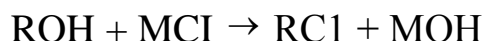
В настоящее время известно и вырабатывается много разных *катионитов*. Некоторые из них приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

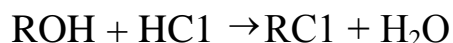
#### Группы катионитов

Марка катионита	Активные группы
КУ-1, КУ-2, СДВ-3	$\text{SO}_3\text{H}$
РФ, КФ-1, КФ-4	$\text{PO}_3\text{H}_2$
АР	$\text{AsO}_3\text{H}_2$
КУ-6, КБУ-1	$\text{SO}_3\text{H}$ , $\text{COOH}$
КФУ	$\text{COOH}$ , $\text{OH}$

Взаимодействие анионита с раствором соли металла можно представить в общем виде:



Буквой R обозначен органический катион смолы, а М – металла. Анионит может взаимодействовать и с растворами кислот:



Вспомним, что при обессоливании воды катионитом мы получали слегка подкисленную воду. Приведенная реакция показывает, как превратить подкисленную воду в совершенно нейтральную.

*Анионит АВ-17 является сильноосновным.* Вводя в полимерные вещества разные аминогруппы, удастся получить иониты с разной степенью диссоциации активных групп. Таких анионитов известно много. Некоторые марки сильноосновных и слабоосновных анионитов представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Сильноосновные и слабоосновные аниониты

Марка анионита	Активные группы	Характеристика
АВ-17, АВ-20	-N(R) <sub>3</sub>	Сильный
АН-2Ф	N	Слабый
АН-1	-NH, =N	Слабый
ЭДЭ-10	=NH, =N, -N(R) <sub>3</sub>	Очень слабый

### *Ионообменные мембраны*

В технологии электрохимического получения газов, например, кислорода и водорода, подвергают электролизу водный раствор соли. Чтобы выделяющиеся газы не смешивались, электроды изолируют от раствора *пористыми диафрагмами*, препятствующими перемешиванию газов, но пропускающими ионы электролита. Диафрагмы изготавливают из какого-либо инертного материала – пористой керамики, асбеста, прессованного стеклянного порошка и т. д. [1].

*Обычно диафрагмы* – это механические разделители, не принимающие участия в электрохимическом процессе.

*Электролитическая ячейка* – это сосуд, наполненный раствором сульфата натрия, в который введены два электрода, изолированные диафрагмами. При включении тока на электродах начинают выделяться водород и кислород, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH.

Имеются мембраны двух типов – *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенные состоят из ионообменной смолы, полученной полимеризацией в тонком слое с последующим сульфированием или аминированием. Недостаток таких мембран – малая механическая прочность –



они могут растрескиваться при набухании, разрушаться при монтаже, т. д. Более «техническое» решение вопроса – гетерогенные мембраны. Для их получения ионит измельчают в тончайшую пыль и смешивают со связующим веществом – каучуком, полистиролом, метилметакрилатом, т. п. Из полученной смеси при помощи вальцевания готовят тонкие пластины; связующее вещество в дальнейшем полимеризуется или подвергается вулканизации (каучуковая смесь). Нужно вводить в смесь довольно большое количество ионита, чтобы его отдельные пылинки контактировали в слое между собой, иначе мембрана не будет проводить тока. Малое электрическое сопротивление – одно из важных требований, предъявляемых к мембранам [9].

*Ионообменные мембраны* – материал пока новый, с еще недостаточно исследованными свойствами, несовершенной технологией изготовления. Но сам принцип их действия сулит большие перспективы. Налицо непрерывность процесса, отсутствие взрыхления, регенерации и отмывки. Понятно, что одно из первых применений мембран было связано с обессоливанием воды, особенно в нестационарных условиях, например, на кораблях. Обессоливание выгодно производить в многокамерных диализаторах с параллельными или последовательными (встречными) потоками сырой воды. В результате очистки морской воды на аппарате с параллельными потоками получается обессоленная вода, рассол, раствор щелочи, хлорированная вода.

### 1.5. Динамика сорбционных процессов

Сорбция характеризуется *статикой*, *кинетикой* (не кинематикой) и динамикой.

*Статика сорбции* исследует равновесные состояния сорбционных процессов, то есть количество вещества, поглощенного единицей массы или объема сорбента при строго определенных давлении (или концентрации) и температуре.

*Адсорбционная емкость* выражается в миллимолях вещества на грамм (ммоль/г), миллиграммам на грамм (мг/г) или миллиграммам на кубический сантиметр (мг/см<sup>3</sup>) и т. д. Для ионообменных смол можно применять эту же размерность, но более рационально выражать обменную емкость в миллиэквивалентах на грамм (мэкв/г), так как здесь мы имеем дело с химическими реакциями, в которых количество поглощенного вещества подчиняется стехиометрическому уравнению и в обычных условиях не зависит от температуры.

*Кинетика сорбции* исследует скорость сорбционного процесса. Именно кинетические исследования позволяют судить о структуре сорбентов, о доступности их активных мест и групп для сорбирующихся веществ.

Скорость сорбции зависит от температуры. Чем выше температура, тем чаще ударяются молекулы сорбируемого вещества о поверхность сорбента, тем больше скорость сорбции [10]. Если какой-либо процесс идет в несколько стадий, то общая скорость его будет определяться скоростью самой медленной из всех стадий, составляющих процесс в целом. Таким образом, *скорость сорбции определяется скоростью диффузии* через прилегающий обедненный слой, так как сам акт сорбции совершается практически мгновенно. Скорость же диффузии будет зависеть от перепада концентрации вещества на внутренней прилегающей к поверхности границе слоя и на внешней, обращенной к раствору. Математически это можно описать так:

$$-\frac{dm}{dt} = DS \frac{c - c_0}{\delta},$$

где  $\frac{dm}{dt}$  – скорость доставки вещества;

$D$  – постоянная величина (коэффициент диффузии);

$S$  – площадь, сквозь которую происходит диффузия (в нашем случае это площадь поверхности шарообразного зерна сорбента), см<sup>2</sup>;

$(c - c_0)/\delta$  – перепад концентрации, отнесенный к толщине слоя  $\delta$ , мкм;

$c$  – концентрация в растворе, моль/л;

$c_0$  – концентрация на поверхности, ее можно считать ничтожно малой, моль/л.

Знак минус, стоящий перед левой частью формулы, указывает на то, что скорость диффузии постоянно уменьшается по мере течения процесса адсорбции.

Мы описали один из факторов, тормозящих сорбцию в реальных условиях. Это так называемая *внешняя диффузия*, перенос вещества из внешней среды к зерну. Если сорбент пористый (уголь, силикагель) или если набухает и делается проницаемым для молекул и ионов вещества (ионообменная смола), то появляется еще один замедляющий фактор – *внутренняя диффузия*. Сорбируемое вещество доставляется к активным местам сорбента по сложной системе тончайших капилляров и пор; диффузия здесь замедлена, и доставка требует относительно большого времени.

С последним фактором можно не считаться: сорбция происходит мгновенно. Но первые два играют важную роль в динамике сорбционного процесса, в хроматографии. Итак, процесс сорбции на зерне сорбента складывается из трех моментов: *внешней диффузии, внутренней диффузии и, собственно, сорбции.*

*Как практически осуществить процесс сорбции в статических условиях?* Очень просто. Сорбцию газа проводят в приборе, которым пользуются при изучении сорбционной способности сорбента объемным методом (мы об этом уже знаем). Если же исследуют сорбцию растворенного вещества, то в сосуд вводят навеску сорбента с определенным количеством раствора, содержащим сорбируемое вещество в известной концентрации. Однако если сорбент будет лежать на дне сосуда, раствор вблизи него быстро обеднится сорбируемым веществом, и процесс пойдет очень медленно. Ясно, что здесь необходимо перемешивание. Этим самым мы нарушаем целостность обедненного слоя, что ведет, как мы видели, к ускорению сорбции.

*Сорбцию в динамических условиях* изучают следующим образом. Вертикально стоящую трубку – колонку – наполняют зерненым сорбентом. В верхнюю часть колонки вводят газообразное вещество (или раствор) и пропускают его сквозь слой сорбента в колонке.

По мере прохождения газа (или раствора) сквозь сорбент сорбируемое вещество в нем задерживается, а из колонки выходит очищенный газ-носитель, например, воздух (или растворитель, очищенный от растворенного вещества). Это происходит до тех пор, пока весь сорбент не насытится сорбируемым веществом. Тогда это вещество перестанет задерживаться сорбентом: *колонка, говорят, перестает работать*, наступает «проскок» вещества.

Чтобы яснее представить картину динамической работы сорбента, мысленно разделим колонку на элементарные слои, допустим, на десять. Обозначим их от 1 до 10, начиная с верха колонки, куда подается очищаемое вещество. Пусть это будет раствор красителя, от которого следует избавиться, чтобы получить чистый растворитель. Тогда сорбируемое вещество будет поглощаться слоем 1, остатки пройдут в слой 2, следующие – меньшие – в слой 3 и т. д. В слой 7 попадет уже чистый растворитель. Окраска первых слоев, поглотивших большее количество красителя, будет ярче, и от слоя к слою будет бледнее. Последние слои сорбента останутся до поры бесцветными.

В дальнейшем по мере пропуска раствора сквозь колонку картина будет изменяться. Первые слои сорбента будут окрашиваться все ярче, и все большее число слоев станет окрашено. Но цвет их от слоя

к слою будет постепенно затухать, и сколько-то слоев в низу колонки будут бесцветными.

К моменту  $\tau_1$  три первых слоя колонки будут насыщены до предела и больше не смогут поглощать краситель – перестанут работать. Слои 8–10 останутся бесцветными. Колонка очищать раствор будет.

Если процесс продолжать, то настанет момент  $\tau_2$ , когда и последние слои (9 и 10) сорбента окрасятся и выходящий из колонки растворитель хоть и слабо, но будет окрашен – очистится не весь. Наступит «проскок» сорбируемого вещества, колонка перестанет работать.

В действительности слой сорбента в колонке не разделен на отдельные элементарные слои, а представляет единый слой – сумму бесконечно большого числа бесконечно малых слоев. Тогда распределение сорбируемого вещества (сорбция его) по всей длине слоя ( $L$ ) сорбента в колонке представится в виде плавной кривой.

Слой сорбента, полностью насыщенный и переставший работать, – *отработанный слой*, а еще продолжающий сорбировать – *работающий слой*.

Почему же не сразу работает вся колонка, а возникает работающий слой, передвигающийся от начала колонки к концу? Потому что скорость сорбции не бесконечна. Если бы сорбция проходила мгновенно, кривая выглядела бы иначе – круто обрывалась. Следовательно, сорбция протекает во времени.

В хроматографии в огромном большинстве случаев исследуется не распределение вещества в колонке, а концентрация его на выходе из колонки (рис. 1.7). Это технически проще и необходимо, если нужно собрать все количество вещества, сорбированного поглотителем.

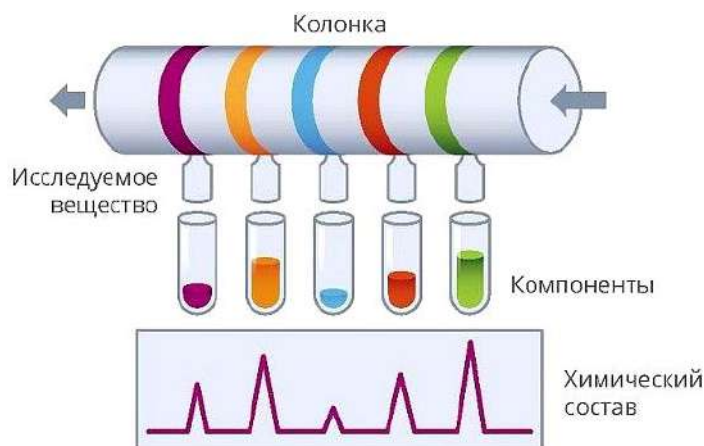


Рис. 1.7. Колоночная хроматография  
(хроматограмма – зависимость концентрации веществ в подвижной фазе на выходе из колонки от времени (объема))



Что произойдет, когда фронт кривой распределения дойдет до конца колонки? Характер выходной кривой напоминает вид кривой распределения сорбированного вещества по длине слоя: когда весь фронт распределения выйдет из колонки, концентрация за слоем сорбента будет равна концентрации входящего газа – сорбент будет насыщен полностью. Исследование изменения концентрации вещества за слоем сорбента в хроматографии – это «фронтальный анализ».

Для этой цели применяются как простые, так и довольно сложные устройства. В реальных условиях почти никогда не приходится иметь дело с сорбцией одного вещества [11].

При сорбции жидкостей всегда присутствует растворитель, а газовых систем – газ-носитель; в любой системе имеются примеси, которые могут поглощаться сорбентом, уменьшать его емкость (по отношению к основному поглощаемому веществу) и сокращать время работы. Например, обычный противогаз, предложенный впервые Н. Д. Зелинским и усовершенствованный Н. А. Шиловым, Н. А. Фигуровским, А. Т. Прокофьевым и другими, всегда работает не просто по адсорбции отравляющего вещества, а по разделению сложной смеси: воздух (уже сам сложная газовая система) + водяной пар + отравляющее вещество + механические примеси. Чего бы стоил этот аппарат, если бы его конструкторы не учитывали всей сложности и разнообразия условий, в которых этому аппарату предстоит работать?!

В хроматографии этот вопрос стоит еще острее, ведь она задается целью разделять сложные смеси; именно поэтому нам необходимо разобрать примеры совместной сорбции по крайней мере двух веществ (рис. 1.8).

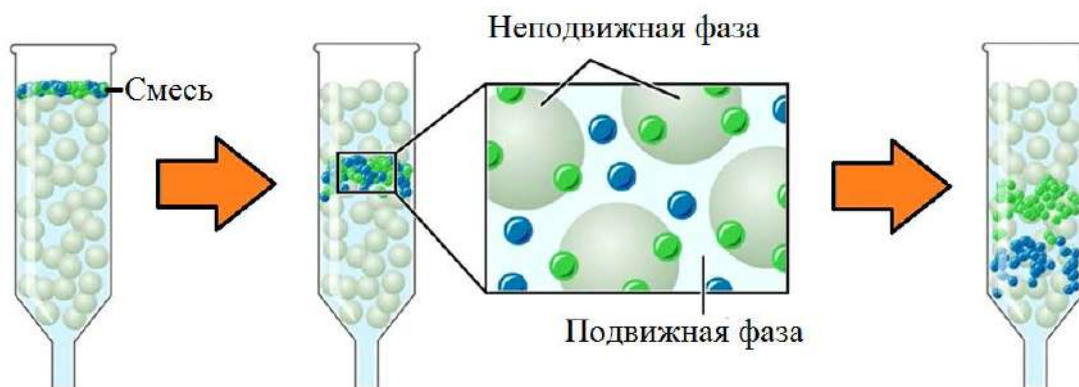


Рис. 1.8. Разделение смеси двух веществ

Газы и пары разных веществ обладают разной сорбируемостью. На активном угле, например, пары бензола сорбируются лучше паров этилового спирта, хлорэтила, воды, т. д. В системе активный уголь + + воздух + пары бензола воздух присутствует в огромной концентрации по сравнению с концентрацией паров бензола. Но сорбируемость воздуха мала, а паров бензола велика, поэтому сорбцию паров бензола можно рассматривать так, как будто только они одни присутствуют в системе. Это пример крайнего случая совместной сорбции.

В действительности сорбция компонентов системы соизмерима, как и их концентрации, поэтому в процессе сорбции *одно вещество частично вытесняет другое*. Если в колонку ввести смесь по-разному сорбирующихся веществ, то при прохождении через колонку все же может наблюдаться частичное, неполное разделение смеси (рис. 1.9).

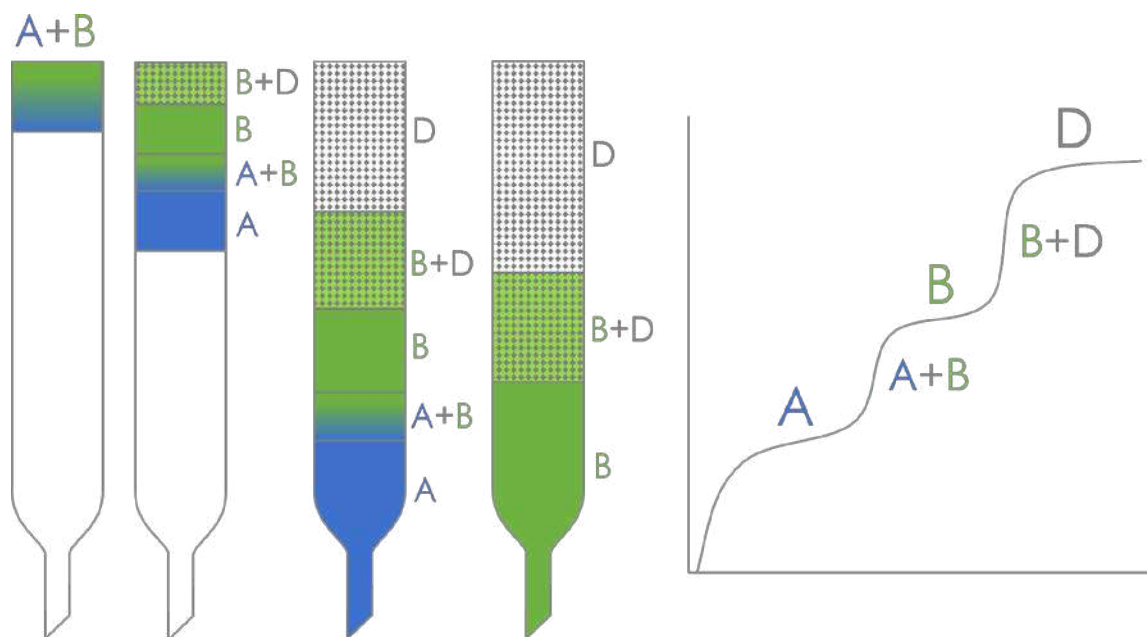


Рис. 1.9. Разделение смеси веществ с различной сорбируемостью

Вещество, обладающее меньшей сорбционной способностью, уходит вперед по колонке; за ним располагаются зоны все лучше и лучше сорбирующихся веществ. Нужно заметить, что только передний край представлен чистым веществом; остальные зоны являются смесью веществ.

Такой способ не позволяет получить все вещества в чистом виде, но может быстро ответить, сколько компонентов присутствует в смеси, чтобы в дальнейшем правильно определить способ их разделения.

## 1.6. Примеры разделения смесей сорбционными методами

Примеров использования сорбционных методов для разделения смесей можно привести множество. Но наиболее широко известные: очистка воздуха с помощью противогаса, улавливание паров летучих растворителей и обессоливание воды [12].

*Противогаз* – это сорбционное устройство для поглощения паров вредных веществ. В противогазе имеются фильтрующие материалы, задерживающие дымы и туманы. Известны противогазы *военного назначения* (сорбенты в них рассчитаны на поглощение ОВ в сравнительно малых концентрациях) и *промышленного применения* (для вредных газо- и парообразных веществ в больших концентрациях).

В *противогазах военного назначения* сорбентом служит активный уголь, обладающий не только адсорбционными, но и хемосорбционными, а также каталитическими свойствами. Он весьма универсален: способен сорбировать самые разные вещества. Однако уголь гидрофобен, сравнительно мало поглощает водяные пары, находящиеся в воздухе (гидрофильные сорбенты в противогазе не применяют).

Уголь как противогазовый сорбент был предложен Н. Д. Зелинским и с тех пор во всем мире является общепризнанной и неизменной составляющей *шихты* (содержимого сорбционной колонки) противогаса. Завоевал активный уголь такую популярность еще и потому, что он обладает малой потерей времени защитного действия, а это позволило сократить длину его слоя. Важным фактором является и его большая удерживающая способность.

*Промышленные противогазы*, назначение которых – защита от какого-либо одного вещества, снаряжаются шихтой, сорбирующей только какое-то одно или несколько аналогичных веществ.

Улавливание паров летучих растворителей. В производстве пластических масс, прорезиненных тканей, лаков и красок, в процессах окраски и пропитки материалов и готовых изделий применяют разнообразные летучие растворители [13]. Так, в производстве прорезиненных изделий на тканевую основу наносят резиновый клей, точнее, каучуковую смесь, растворенную в бензине. В клее около 85 % (масс.) бензина. На основу наносят последовательно до 10 слоев («штрихов») резинового клея. После каждого штриха растворитель должен испаряться; для ускорения этого процесса ткань сушат над горячей плитой. При изготовлении одного рулона (300 м) ткани приходится испарять около 15 кг высокосортного бензина. На большом производстве расход бензина исчисляется тоннами.

В производстве прорезиненных тканей над плитами устанавливают вытяжные колпаки, соединенные с вентиляционной системой. К этой системе и подключают рекуперационные установки, то есть установки для поглощения и возврата паров летучего растворителя.

*Рекуперационная установка состоит* из двух вертикально расположенных цилиндрических стальных *котлов-адсорберов*, заполненных зерненным сорбентом. Воздух, содержащий пары бензина, поступает в адсорберы снизу, а выходит через трубу вверх. Адсорберы работают поочередно: пока в одном идет адсорбция, в другом завершается десорбция. Часто устанавливают несколько пар адсорберов, тем самым увеличивают маневренность и обеспечивают важнейший принцип производства – непрерывность процесса.

Загрязненный бензином воздух, проходя через слой поглотителя, освобождается от паров бензина и через вентиляцию уходит в атмосферу. Слой сорбента постепенно отрабатывается, при появлении проскока адсорбер сменяют, хотя, как мы знаем, сорбент еще не отработан полностью. Если же этого не сделать, большое количество бензина будет уходить в вентиляцию.

Поглощенный бензин десорбируют, нагревая сорбент. Для этого через него продувают какой-либо нагретый газообразный агент; он то и должен уносить десорбирующийся бензин.

Использовать горячий воздух нельзя, так как бензин из него придется извлекать сорбционным методом. Удобнее применить горячий водяной пар: происходит и нагревание слоя сорбента, и вытеснение из него бензина водяными парами. Водяной пар при высокой температуре сорбируется хуже паров бензина, но он присутствует в большей концентрации и практически нацело вытесняет бензиновые пары.

Смесь паров бензина и водяного пара конденсируется в холодильнике. В сепараторе слой жидкого бензина располагается поверх слоя воды. Сначала спускают воду, а затем слой бензина сливают в цистерну. За это время происходит насыщение второго адсорбера, и процесс повторяется снова.

*Самое главное* в этой работе – *правильно выбрать сорбент*. Сто граммов активного угля поглощают 15–30 г бензина, а столько же силикагеля – 8–5 г бензина. Как будто бы выгоднее применять активный уголь, но плотность силикагеля больше:  $100 \text{ см}^3$  силикагеля поглощают почти столько же паров бензина, что и  $100 \text{ см}^3$  угля. К тому же силикагель гидрофилен: водяные пары интенсивнее вытесняют адсорбированные им пары бензина; силикагель прочнее механически



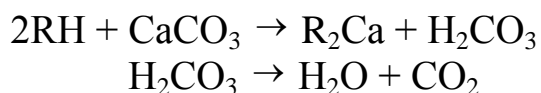
и более термостоек (не растрескивается при резких изменениях температуры). Учитывая все это, технологи и предпочли силикагель углю.

### *Обессоливание воды*

Проблема полного обессоливания воды является определяющей во всем процессе получения электроэнергии. Вследствие образования накипи из кальциевых и магниевых солей в обычных жаротрубных котлах ухудшается теплопередача, стенки в местах отложения накипи перегреваются, что может привести к взрыву котла.

Чтобы избежать аварии, котлы периодически очищают («продувкой»), но, самое главное, их питают водой, дистиллируемой в испарителях, которые, в свою очередь, следует время от времени очищать.

Для получения такой воды и применяют ионообменные установки. Это вертикальные стальные цилиндры больших размеров, снабженные сложными коммуникациями и многоходовыми кранами. Весь процесс очистки воды автоматизирован. Сырая вода (так называют воду перед обработкой) поступает в катионитовый фильтр, предварительно обработанный 3–5 %-м раствором серной кислоты и промытый. При прохождении воды сквозь такой фильтр катионы солей жесткости (соль кальция и магния), содержащихся в воде, обмениваются на ионы водорода. Далее вода переходит в анионитовый фильтр, обработанный 3–5 %-м раствором щелочи или соды и промытый. На этом фильтре содержащиеся в воде анионы обмениваются на гидроксиды. Обессоленная вода поступает в дегазатор, где из нее выделяется избыток двуокиси углерода, образовавшегося по реакциям:



Катионит регенерируют разбавленными кислотами – серной или соляной, а анионит – щелочами или раствором соды.

Воду можно обессоливать и в одной колонне, заполнив ее смесью зерен катионита и анионита. В смешанной шихте рабочая емкость ионитов используется более полно. Но технологи предпочитают эксплуатировать катиониты и аниониты в отдельных колоннах, так как в этом случае можно достигнуть более тонкой очистки воды, комбинируя несколько катионитовых и анионитовых фильтров, содержащих иониты с разными свойствами.

Хроматографические методы используют в различных областях аналитической химии для решения широкого круга задач (рис. 1.10).

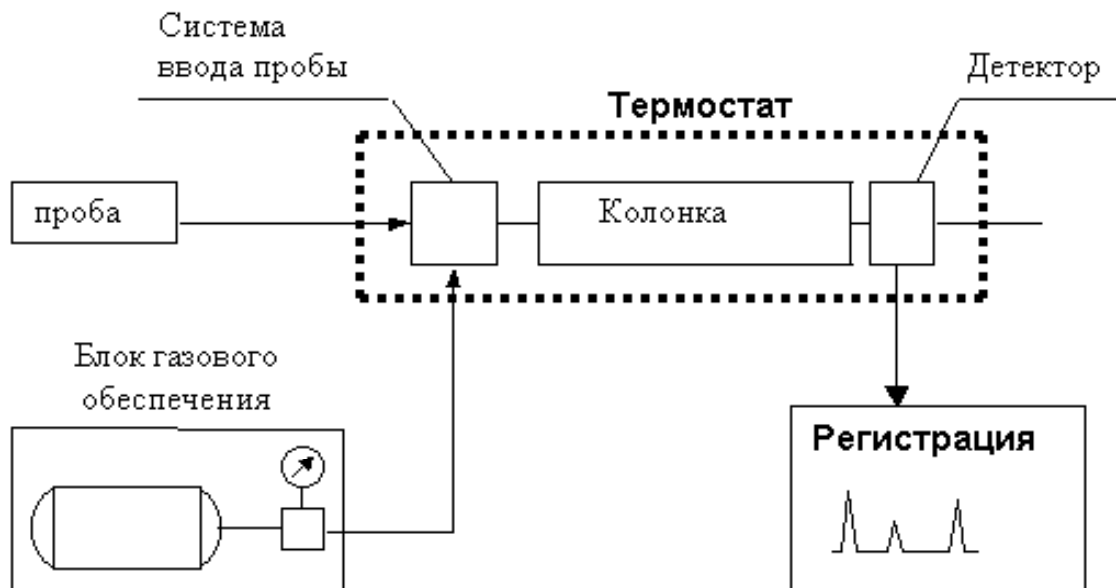


Рис. 1.10. Схема хроматографа

Вещества при хроматографировании не изменяются химически, что особенно важно при многих биологических исследованиях [14].

### 1.7. Классификация хроматографических методов

Многообразие вариантов хроматографического метода, возникшее в связи с широким его развитием, вызывает необходимость их классификации [5]. К основным признакам классификации (рис. 1.11) относятся:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) природа элементарного акта;
- 3) способ относительного перемещения фаз;
- 4) способ аппаратного оформления процесса;
- 5) цель осуществления процесса.

*Классификация по агрегатному состоянию* фаз относится к хроматографии в целом.

*Газовой хроматографией* называется хроматографический метод, в котором в качестве подвижной фазы применяется газ или пар. В свою очередь газовая хроматография может быть разделена на *газо-адсорбционную* (газотвердую) и *газожидкостную*. В первом случае неподвижной фазой служит твердое вещество – адсорбент, во втором – жидкость, распределенная тонким слоем по поверхности какого-либо твердого носителя (зерненого материала, стенок колонки).



Рис. 1.11. Классификация хроматографических методов

### *Классификация на основе природы элементарного акта*

Если неподвижной фазой является жидкость, то элементарным актом, как правило – акт растворения. Анализируемое вещество растворяется в жидкой неподвижной фазе и распределяется между неподвижной и подвижной фазами. Это *распределительная хроматография*. *Газожидкостная хроматография* – один из вариантов распределительной хроматографии.

Если неподвижной фазой служит твердое вещество (адсорбент), то элементарным актом – процесс адсорбции вещества. Следовательно, газотвердая хроматография – это адсорбционная хроматография. Следует иметь в виду, что в газожидкостной хроматографии определенную роль играет адсорбция на межфазных границах (газ – жидкость и жидкость – твердый носитель), а в газоадсорбционной – процесс растворения.

*По способам перемещения фаз* различают три метода: проявительная, или элюентная (рис. 1.12), фронтальная и вытеснительная хроматография.

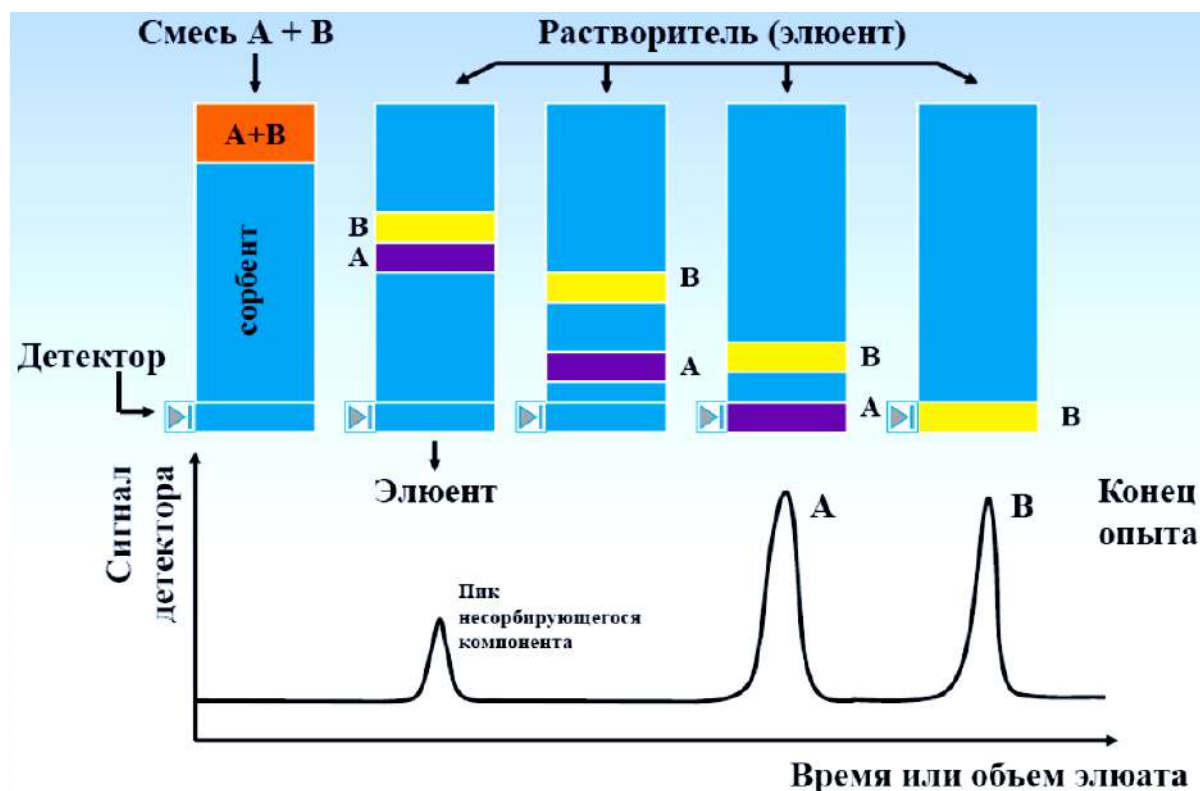


Рис. 1.12. Схема элюентной хроматографии

Процесс вымывания из колонки растворенных веществ пропусканьем чистого растворителя называют *элюированием*, а такой способ разделения – *элюентной хроматографией*.

По аппаратурному оформлению газовая хроматография может быть отнесена лишь к колоночному варианту. Колонки могут быть насадочными и полыми. В первом случае колонка заполняется зерненным сорбентом, во втором – сорбент наносится на внутренние стенки капилляра, являющегося хроматографической колонкой. Последний метод получил название *капиллярной хроматографии*.

Целью проведения хроматографического процесса может быть качественный и количественный анализ смеси, препаративное выделение веществ, определение физико-химических характеристик. Возможность анализа малых количеств вещества и малых его концентраций обуславливает применение метода в биологии, медицине, физической химии, геохимии, космохимии, криминалистике и т. д.

В зависимости от агрегатного состояния фаз, механизма взаимодействия и оформления различают основные виды хроматографии, которые приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Основные виды хроматографии

Вид хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма	Механизм разделения
Газовая				
Газоадсорбционная	Газ	Твердая	Колонка	Адсорбционный
Газожидкостная		Жидкая		Распределительный
Жидкостная				
Твердожидкостная	Жидкая	Твердая	Колонка	Адсорбционный
Жидкость-жидкостная		Жидкая		Распределительный
Ионообменная		Твердая		Ионный обмен
Тонкослойная (т/ж)			Тонкий слой	Адсорбционный
Тонкослойная (ж/ж)		Жидкая		Распределительный
Бумажная		Лист бумаги	Распределительный	
Гельпроникающая (молекулярно-ситовая)			Колонка	Распределительный по размерам молекул

*Проявительная хроматография* – метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, в котором через слой сорбента непрерывно проходит поток элюента, и периодически в слой сорбента вводится разделяемая смесь веществ.

Через определенное время происходит деление исходной смеси на чистые вещества, располагающиеся отдельными зонами на сорбенте, между которыми – зоны элюента. Этот метод наиболее распространенный, особенно часто применяется в газовой и в газожидкостной хроматографии.

Основные преимущества проявительного метода заключаются в следующем:

1) при выборе соответствующих условий компоненты могут быть практически полностью, изолированы друг от друга и находиться лишь в смеси с элюентом;

2) сорбент непрерывно регенерируется элюентом, поэтому после выхода наиболее сильно сорбирующегося компонента пробы может быть немедленно начато исследование следующей смеси;

3) если концентрация исследуемого компонента соответствует линейному участку изотермы сорбции, то время элюирования



компонента при заданных условиях – величина постоянной, которая может использоваться для целей идентификации.

Недостаток метода – необходимость значительных количеств элюента. Из-за значительного разведения проявителем концентрация компонентов после разделения во много раз меньше исходной.

Сочетание хроматографического метода разделения и анализа смеси веществ с другими современными методами, такими как, например, масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, делает этот метод исключительно важным и практически универсальным средством исследования.

## 2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### 2.1. Газоадсорбционная хроматография

*Газовой хроматографией* называют в настоящее время метод разделения и идентификации компонентов газовой смеси. Это хроматография, в которой подвижной фазой – инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. ПФ: гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Среди требований к газу-носителю: инертность к разделяемым веществам, сорбенту, взрывобезопасность, чистота (рис. 2.1).

К хроматографии газовых смесей относят *препаративную хроматографию, рекуперацию летучих растворителей, осушку воздуха, очистку от отравляющих веществ, др.* Газовая хроматография получила широкое развитие как один из методов аналитической химии.

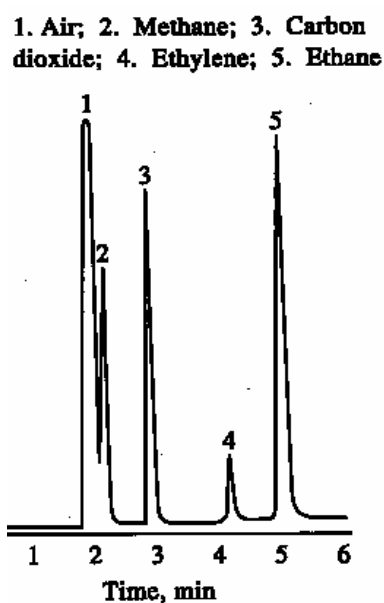


Рис. 2.1. Пример разделения газовой смеси

При помощи газовой хроматографии можно контролировать многочисленные технологические процессы, такие как переработка нефти, крекинг-процесс, каталитический синтез, очистка природных газов, проводить анализ дымовых и отходящих газов, контролировать работу теплосиловых установок и многое другое (рис. 2.1).

В подавляющем большинстве случаев во всех операциях контроля используют *метод вытеснительной хроматографии*.

В хроматографическую колонку, заполненную сорбентом, вводят некоторое количество газовой смеси, а затем, пропуская сквозь нее газ-вытеснитель, *элюируют* сорбированные ранее газы. При этом нужно создать условия, при которых происходит сорбция, а затем и десорбция отдельных компонентов смеси.

На выходной кривой в этом случае будут фиксироваться четкие раздельно стоящие пики: произойдет так называемое «обострение» зон. Только в этом случае возможна идентификация веществ на выходе из колонки.

Если же выходные кривые отдельных зон наложатся друг на друга (рис. 2.2), раздельное определение составляющих будет затруднено.

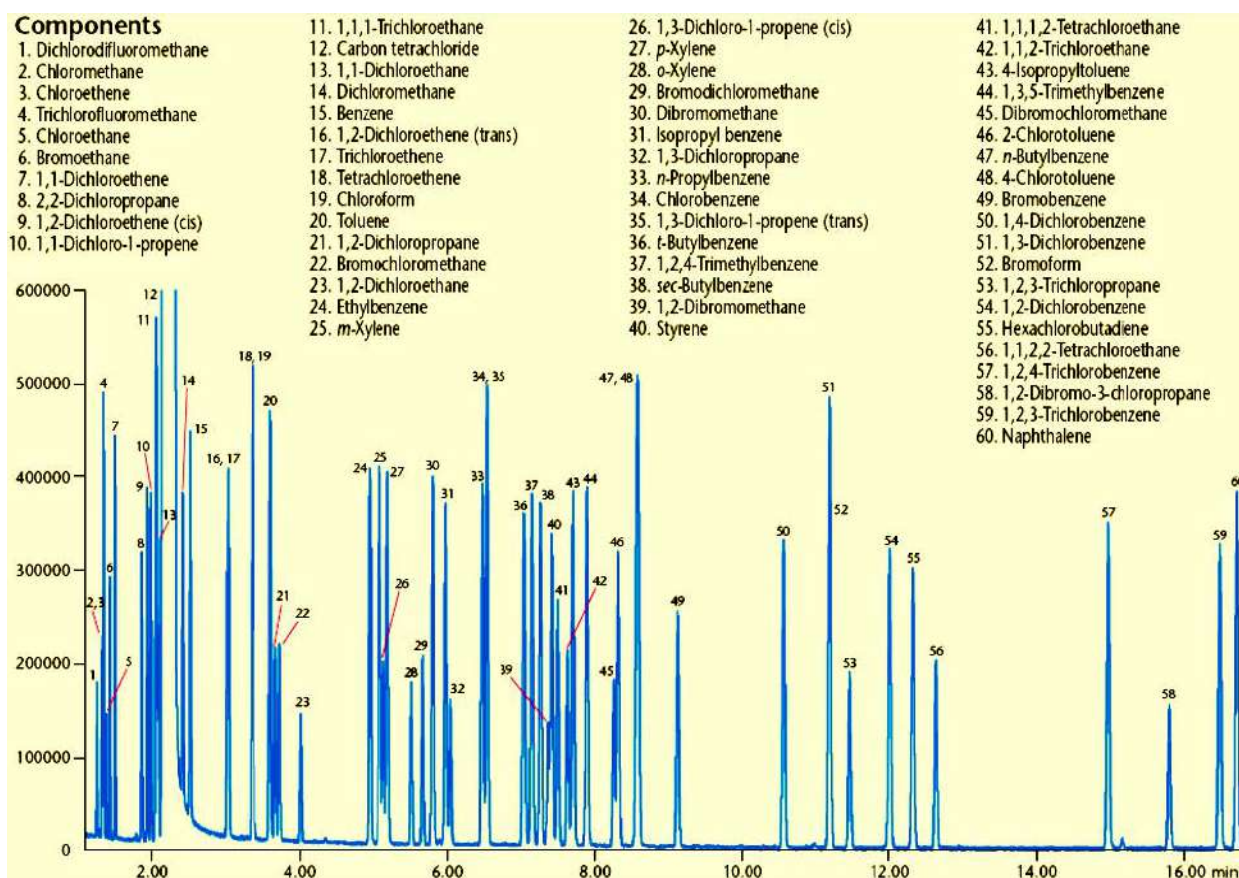


Рис. 2.2. Газовая хроматограмма смеси веществ

Для регистрации выхода и нарастания концентрации компонентов применяют специальные приборы – *детекторы*. Это чаще всего *тепловые приборы* – *катарометры*. Эти приборы связаны с самопишущими гальванометрами, которые записывают выходные кривые.

Прибор, состоящий из осушителя, хроматографической колонки (бывают самой разной формы), печи, измерителя скорости газа (реометра) и регистрирующих приборов (детектора и самопишущего гальванометра), носит название *хроматограф* (рис. 2.3).

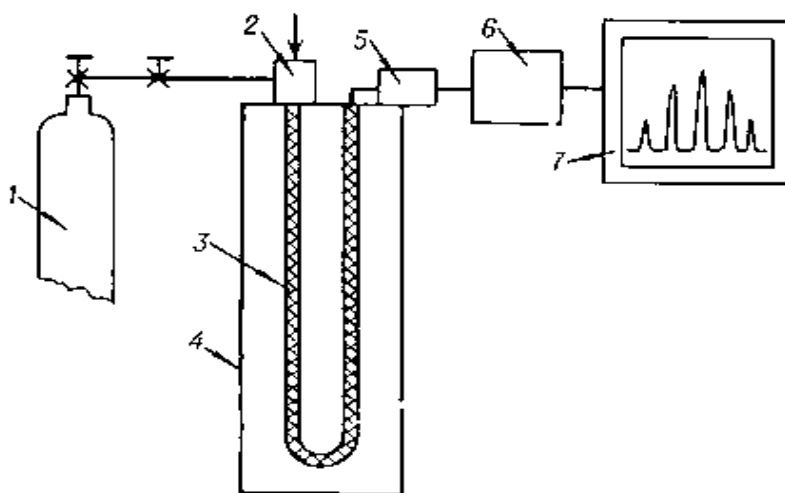


Рис. 2.3. Блок-схема газового хроматографа:

- 1 – баллон со сжатым газом; 2 – дозатор для ввода пробы;  
3 – хроматографическая колонка; 4 – термостат;  
5 – детектор; 6 – процессор; 7 – самописец (монитор)

Этот прибор, как, впрочем, и другие газохроматографические приборы, обладает недостатком – периодичностью действия. Для автоматизации контроля процесса более пригодны приборы, непрерывно показывающие содержание каждого компонента в смеси [5].

## 2.2. Газожидкостная хроматография

Одним из видов газовой хроматографии является так называемая *газожидкостная хроматография*. В ее основе – абсорбция газов и паров, т. е. поглощение жидкостью. Процесс, как и в газовой хроматографии, ведут в колонке, которую заполняют шихтой – гористыми телами, например, силикагелем, углем или пемзой. Но в этом процессе шихта не служит сорбентом газов или паров, а является носителем неподвижной жидкой фазы, которая абсорбирует газы. Чем больше поверхность, смоченная жидкостью, тем активнее процесс, но

поверхность должна оставаться легко доступной для разделяемой газообразной смеси; именно поэтому *не следует применять носитель с тонкопористой структурой*. Мелкие поры, заполненные жидкостью, все равно не будут принимать участия в сорбции, так как процесс сорбции и десорбции в них замедлен.

Согласно уравнению Генри *изотермы абсорбции* – это прямые линии, выходящие из начала координат. Каждый газ имеет свою характерную прямую абсорбции с определенным углом наклона к оси абсцисс. Чем лучше поглощается жидкостью газ, тем больше угол наклона его изотермы адсорбции.

Вторым важным условием подбора шихты и «неподвижной» жидкой фазы является следующее: *жидкость должна хорошо смачивать и прочно удерживаться поверхностью носителя; должна обладать возможно более низким давлением пара, не испаряться с поверхности сорбента во время продолжительного опыта*.

Такой жидкостью является, например, дибутилфталат, давление пара которого при обычных условиях – около 0,00 007 мм рт. ст. Ассортимент жидкостей, применяемых в газожидкостной хроматографии, очень широк. Нельзя забывать, что надо подобрать не просто жидкость с подходящими физическими константами, а такую, которая является специфическим растворителем компонентов смеси.

Так как методика газожидкостной хроматографии позволяет вести процесс при довольно высоких температурах, неподвижными жидкостями могут служить и вещества, являющиеся при обычной температуре твердыми телами. Так, нашли широкое использование парафин, эфиры себациновой кислоты, вакуумные смазки («апиэзоновая» смазка) и т. п. Эти вещества в виде раствора в подходящем органическом растворителе наносят на пористую основу, которую затем сушат, удаляя с нее растворитель. При 100–200 °С твердые вещества плавятся и образуют *неподвижную жидкую фазу*.

Процесс разделения смеси парообразных веществ на такой колонке ведут следующим образом. В верхнюю часть колонки через дозирующее устройство (например, микрошприц) вводят небольшое количество жидкой или газообразной смеси компонентов. Затем в колонку впускают ток газа-носителя: водорода, аргона, гелия и азота.

Процесс, происходящий в колонке, напоминает фракционную перегонку. Парообразные вещества распределяются между газом-носителем и жидкой фазой, находящейся на пористой основе. Газ-носитель, проходя над зернами основы, обогащается менее растворимыми компонентами; эта смесь абсорбируется следующими зернами,

от которых уходит фракция, еще более обогащенная легколетучими составными частями и так далее.

Подобный процесс сорбции и десорбции с постоянным отставанием хорошо растворимых компонентов происходит десятки тысяч раз по мере прохождения газа-носителя по всей длине колонки. В конце концов, смесь распределяется по колонке отдельными зонами, содержащими чистые или почти чистые компоненты. В таком порядке они движутся вдоль шихты и выходят из колонки. Далее они регистрируются приборами – катарометрами.

Газожидкостная хроматография – процесс очень гибкий, имеющий много вариантов. Здесь можно менять и сорбент, и неподвижные жидкости, и газ-носитель, длину и форму колонки. При небольшом диаметре (~10 мм) газожидкостные колонки имеют длину до десятка метров. Для компактности колонке придают вид спирали или складывают в несколько раз фестонами.

Интересен вариант газожидкостной хроматографии, появившейся в последнее время, – *капиллярная хроматография*. Здесь нет пористой шихты, а сама колонка представляет собой металлический капилляр с внутренним диаметром 0,5–0,3 мм и длиной 15–30 м.

Капилляр наматывают на катушку: в таком виде колонка занимает мало места и помещается в термостат. Неподвижная жидкость (вакуумная смазка) наносится на внутренние стенки капилляра путем прокачивания ее раствора через капилляр и последующего испарения растворителя. Разделение происходит по тому же принципу, что и в предыдущих вариантах; можно сказать, что здесь применяется только одно зерно (стенки трубки), но очень большой длины.

#### *Принцип анализа методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)*

Разделение анализируемых веществ происходит в колонках (трубках), наполненных твердым пористым сорбентом, на который нанесена жидкая нелетучая стационарная фаза. Пары анализируемых веществ, смешанные с газом-носителем, движутся через колонку. При этом происходит многократное установление равновесия между подвижной газовой и жидкой стационарной фазами, обусловленное многократным повторением процессов растворения и испарения.

Вещества, лучше растворимые в стационарной фазе, дольше удерживаются ею. Благодаря этому происходит разделение анализируемой смеси на отдельные компоненты, которые выходят из колонки отдельно и регистрируются на выходе.



Эффективность использования метода ГЖХ в каждом отдельном случае зависит от правильного выбора жидкой фазы, размера частиц и природы твердого носителя, скорости и природы газа-носителя, температуры, количества вводимой пробы, длины колонки и других факторов. Поскольку теоретический учет этих факторов не всегда возможен, эффективность анализа ГЖХ в большой степени зависит от практических знаний и опыта экспериментатора [5].

#### *Блок-схема газожидкостного хроматографа*

Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа изображена на рисунке 2.4. Газ-носитель (гелий, азот, аргон) из баллона 1 через редуктор поступает в блок стабилизации газового потока 2, а из него – в аналитический блок 3, состоящий из термостата, колонок и ротаметра. Испытуемое вещество вводится с помощью микрошприца на стеклянную насадку, расположенную в начале колонки и обеспечивающую быстрое испарение вещества и полное смешение его с газом-носителем. Ввод пробы шприцем в колонку осуществляется через прокладку из силиконовой резины.

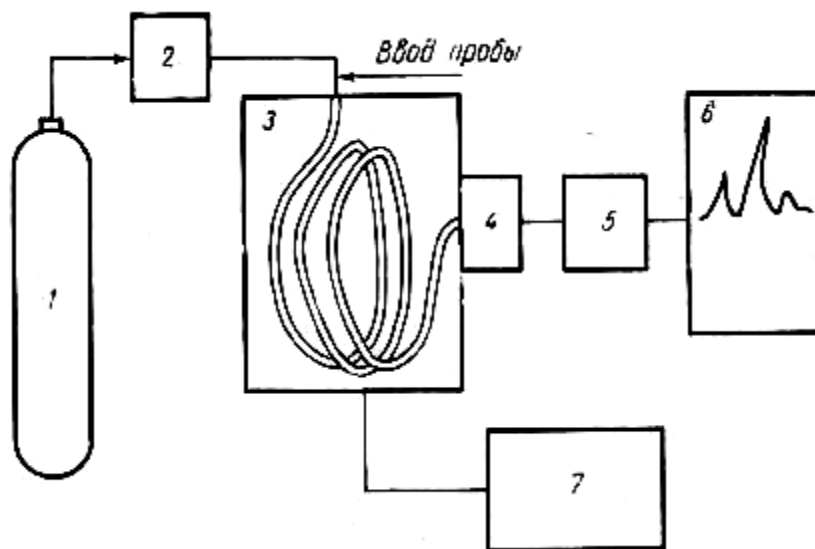


Рис. 2.4. Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа:  
1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок стабилизации газового потока;  
3 – аналитический блок, состоящий из термостата, колонок и ротаметра;  
4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – самопишущий потенциометр;  
7 – блок программированного изменения температуры колонки

Объем пробы в зависимости от типа детектора и условий хроматографирования колеблется в пределах от 0,1 до 10 мкл. Определяемые компоненты в смеси с газом-носителем поступают в детектор 4. Электрический сигнал от детектора поступает в усилитель 5.

Усиленный сигнал записывается самопишущим потенциометром в виде хроматограммы (рис. 2.5) с числом пиков, соответствующим числу определяемых компонентов смеси. Количество каждого компонента можно высчитать по площади пика.

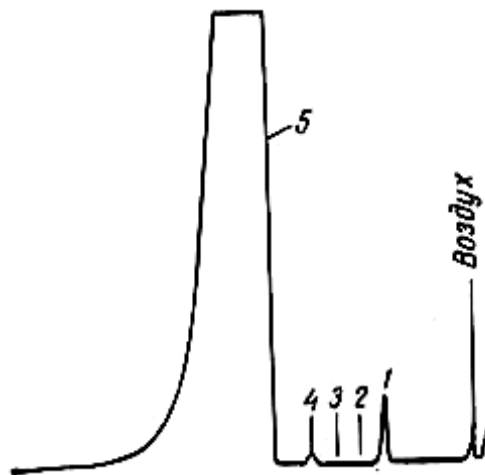


Рис. 2.5. Типичная газовая хроматограмма хлороформа:  
1 – н-гептан; 2 – метиленхлорид; 3 – 1,1-дихлорэтан;  
4 – четыреххлористый углерод; 5 – хлороформ

### 2.3. Составляющие газожидкостного хроматографа

#### *Газ-носитель*

В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух. Выбор газа зависит от типа детектора и некоторых других причин. Чем больше относительная молекулярная масса газа-носителя, тем выше качество разделения компонентов анализируемой смеси (благодаря уменьшению их диффузии). Газы с меньшей молекулярной массой обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности.

Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя. Обычно используют скорости потоков 75–100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25–50 мл/мин – для колонок с внешним диаметром 3 мм. Скорость газа-носителя определяют вмонтированные в прибор ротаметры.

Для устойчивости газового потока приборы снабжают стабилизаторами давления. Газы для хроматографии должны быть тщательно осушены, так как вода снижает точность определения. Другие примеси практически не влияют на удерживаемые объемы, но ухудшают стабильность показаний и чувствительность детекторов.

### *Колонки*

Применяемые в ГЖХ колонки представляют собой U-образные или свернутые в спираль металлические трубки длиной от 1 до 5 м и диаметром 3–6 мм, заполненные твердым сорбентом с нанесенной на него жидкой нелетучей фазой (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Хроматографические колонки

Твердые носители должны быть химически инертными, иметь большую удельную поверхность (обычно 5–10 м<sup>2</sup>/г) и обладать механической и термической стойкостью. Для обеспечения максимальной эффективности колонки следует использовать носители с узким диапазоном размеров зерен. Наиболее часто рекомендуются диапазоны размеров зерен в мешках: 60/80, 80/100 или 100/120. С уменьшением размеров зерен увеличивается эффективность разделения, но возрастает сопротивление колонки и, соответственно, время удерживания.

Большинство носителей изготавливают из диатомитовой земли, представляющей собой разновидность водной микроаморфной двуокиси кремния, содержащей примеси окислов металлов, и огнеупорного кирпича, свойства которого близки к свойствам диатомитовой земли. Огнеупорный кирпич имеет, как правило, более развитую поверхность и предпочтителен для работы с длинными колонками.

Носители, изготавливаемые на основе диатомитовой земли и огнеупорного кирпича, – это хромосорб, диатом, целатом, S-80 и др. Ряд носителей изготавливают на основе полимеров (аналорт, флуоропак, хромосорб Т, порапак и др.), а также из стекла и двуокиси кремния.

В некоторых случаях адсорбент перед нанесением жидкой фазы промывают спиртовой щелочью, слабой кислотой либо обрабатывают диметилдихлорсиланом для увеличения химической инертности [15].

Эффективность хроматографического разделения компонентов анализируемой смеси во многом зависит от правильного выбора неподвижной фазы. Неподвижная фаза должна обладать очень низким давлением пара при рабочей температуре, так как в противном случае она будет испаряться в процессе работы колонки. Неподвижная фаза

должна быть термически стойкой и оставаться в жидком состоянии во всем интервале температур, при которых работает колонка. Она должна обладать достаточной растворяющей способностью по отношению к определяемым веществам.

### Детекторы

При помощи детектора измеряют состав газа, выходящего из колонки. Используют дифференциальные детекторы, которые измеряют концентрацию компонента в данный момент. При выходе чистого газа-носителя такой детектор дает нулевой сигнал. Наибольшее распространение получили катарометр и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Катарометр регистрирует изменение теплопроводности газа-носителя, вызванное появлением анализируемого вещества. При работе пламенно-ионизационного детектора происходит ионизация анализируемых веществ в процессе их сгорания в пламени водорода. Образующиеся ионы рекомбинируют на электродах. Возникающий при этом ток пропорционален концентрации ионов и напряжению на электродах. Катарометр проще по устройству, удобнее в работе, но менее точен чем ионизационный детектор.

Усиленный сигнал детектора записывается на движущейся диаграммной бумаге в виде хроматографических пиков (рис. 2.7).

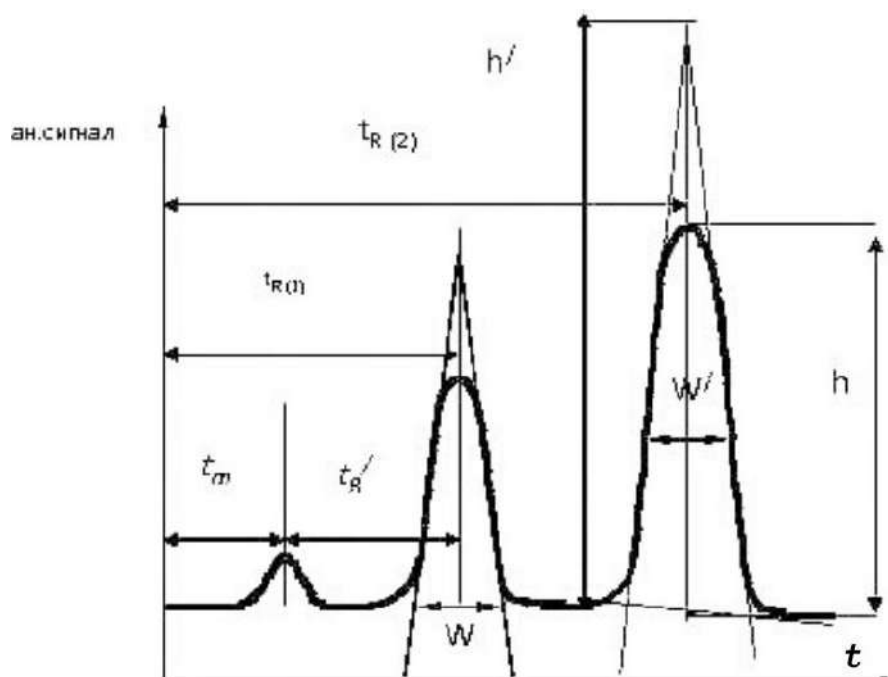


Рис. 2.7. Параметры хроматограммы:

$W$  – ширина пика;  $W'$  – полуширина пика;  $h$  – высота пика;  
 $t_m$  – «мертвое» время колонки;  $t_R'$  – приведенное время удерживания;  
 $t_R$  – время удерживания  $l$ -го компонента

В основе количественного хроматографического анализа лежит измерение площади регистрируемого пика, которая пропорциональна концентрации вещества в пробе. На современных приборах площадь пика определяется с помощью интегратора. При отсутствии интегратора площадь может быть определена как произведение высоты пика на его полуширину (ширина пика на половине его высоты).

#### **2.4. Методы расчета концентрации анализируемого вещества**

Расчет концентрации анализируемого вещества производят различными методами [16]. При использовании метода абсолютной калибровки предварительно строят калибровочные кривые, связывающие площадь хроматографического пика с концентрацией анализируемого вещества (рис. 2.7).

Затем определяют площадь пика для пробы с неизвестной концентрацией и находят концентрацию по калибровочной кривой. Необходимо точно выдерживать постоянство условий анализа, так как площадь пика зависит от скорости газа-носителя, температуры, метода ввода пробы и других факторов. При соблюдении всех правил относительная ошибка определения составляет менее 1 %.

*Мера селективности* – расстояние между максимумами двух пиков. Чем больше расстояние между ними, тем селективнее колонка. Количественно селективность обычно оценивается для данной колонки величиной коэффициента разделения  $a$  для данных двух компонентов:

$$a = t_{R2} / t_{R1},$$

где  $t_{R2}$ ,  $t_{R1}$  – времена удерживания соответствующих компонентов, с.

*Эффективность разделения* – это мера расширения зоны вещества, которая выражается числом теоретических тарелок:

$$N = 5,54 (t_R / h_{1/2})^2 / L,$$

где  $t_R$  – время удерживания пика, с;

$h_{1/2}$  – ширина пика на половине высоты, с;

$L$  – длина колонки, м.

Если постоянство условий проведения анализа выдержать невозможно, используют метод внутреннего стандарта. Калибровка



производится при добавлении определенных количеств стандарта к смеси. По полученным данным строят кривую зависимости содержания вещества и отношения площадей пиков вещества и стандарта.

## 2.5. Применение ГЖХ

Благодаря быстрой, простоте и универсальности анализа, а также сравнительно невысокой стоимости оборудования, газо-жидкостная хроматография получила чрезвычайно широкое распространение. Регистрирующее устройство хроматографа позволяет получать три характеристики: время удерживания, размер пика и его форму. Анализ этих характеристик даёт информацию о качественном и количественном составе смеси, даёт возможность получать термодинамические данные о взаимодействии между компонентом и растворителем. Газовый хроматограф даёт исключительную возможность разделять компоненты очень сложных смесей, что важно для качественного анализа. Однако идентификация выделенных компонентов зависит от изобретательности и возможностей аналитика.

При *качественном анализе* значения характеристик удерживания строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований (при постоянных условиях хроматографирования: скорости потока, давлении, температуре и составе фаз). Сравнивают и сопоставляют время удерживания и удерживаемый объем для определяемых и стандартных веществ. Совпадение параметров удерживания служит основанием для идентификации (рис. 2.8).

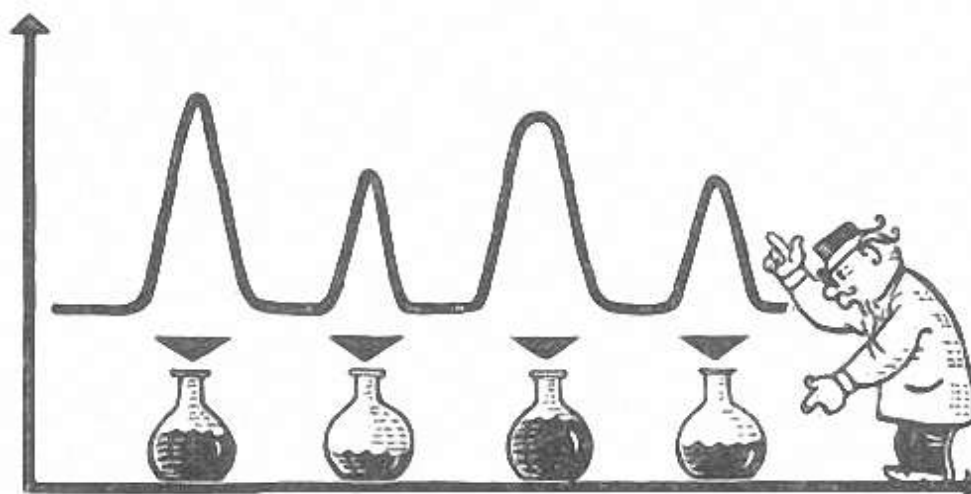


Рис. 2.8. Качественный анализ в хроматографии

Количественный анализ смеси может быть, в принципе, основан на измерении площадей элюентных пиков. Ещё один способ основан на использовании электронного интегратора, в который в процессе хроматографирования подаётся сигнал детектора.

Измеренные площади позволяют определить концентрации компонентов; для этого используют калибровочные кривые, построенные при помощи образцов с известными содержаниями компонентов. Калибровочная кривая не обязательно линейна. Отклонение от линейной зависимости может быть связано с трудностями, обусловленными необходимостью аккуратного введения малых объёмов стандартных образцов. Константа пропорциональности между площадью и концентрацией меняется от соединения к соединению, поэтому необходимо строить калибровочную кривую для каждого компонента.

### 3. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Жидкостная хроматография* – это вид хроматографии, в котором подвижной фазой, называемой элюентом, является жидкость. Неподвижной фазой может быть твердый сорбент, твердый носитель с нанесенной на его поверхность жидкостью или гелем.

Различают *колоночную* и *тонкослойную* жидкостную хроматографию. В колоночном варианте через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси веществ в потоке элюента, который движется под давлением или под действием силы тяжести.

В тонкослойной хроматографии элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или металлическую фольгу, вдоль пористой полимерной пленки или по полоске специальной хроматографической бумаги. Разработан также метод тонкослойной жидкостной хроматографии под давлением, когда элюент прокачивают через слой сорбента, зажатого между пластинами.

Существуют такие виды жидкостной хроматографии, как *аналитическая* (для анализа смесей веществ) и *препаративная* (для выделения чистых компонентов).

Различают *жидкостную хроматографию* (ЖХ) в ее классическом варианте, проводимую при атмосферном давлении, и высокоскоростную, осуществляемую при повышенном давлении. В *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ) используют

колонки диаметром до 5 мм, плотно упакованные сорбентом с частицами малого размера (3–10 мкм).

Для прокачивания элюента через колонку применяют давление до 3,107 Па. Такой вид называют *хроматографией высокого давления*. Пропускание элюента через колонку под высоким давлением позволяет резко увеличить скорость анализа и существенно повысить эффективность разделения за счет использования мелкодисперсного сорбента.

Вариантами ВЭЖХ являются *микроколоночная хроматография* на наполненных сорбентом колонках малого диаметра и *капиллярная хроматография* на полых и наполненных сорбентом капиллярных колонках. Метод ВЭЖХ в настоящее время позволяет выделять, количественно и качественно анализировать сложные смеси органических соединений.

*Жидкостная хроматография* – это важнейший физико-химический метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии. Ее используют для:

- изучения процессов метаболизма в живых организмах лекарственных препаратов и для диагностики в медицине;
- анализа продуктов химического и нефтехимического синтеза, полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефти, сточных вод;
- изучения изотерм сорбции из раствора, кинетики и селективности химических процессов;
- анализа и разделения смесей, очистки и выделения из них многих биологических веществ, таких как аминокислоты, белки, ферменты, вирусы, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, гормоны.

В химии высокомолекулярных соединений и в производстве полимеров жидкостной хроматографией анализируют качество мономеров, изучают распределение молекулярно-массовое и по типам функциональности олигомеров, полимеров (для контроля продукции).

Жидкостную хроматографию используют в парфюмерии, пищевой промышленности, для анализа загрязнений окружающей среды и в криминалистике. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) был разработан и внедрен в середине 70-х годов. Тогда появились первые жидкостные хроматографы (рис. 3.1, 3.2).

Жидкостная хроматография является оптимальным методом анализа химически и термически нестойких молекул, высокомолекулярных веществ с пониженной летучестью. Это можно объяснить особой ролью подвижной фазы в ЖХ в отличие от газовой хроматографии: элюент выполняет не только транспортную функцию.

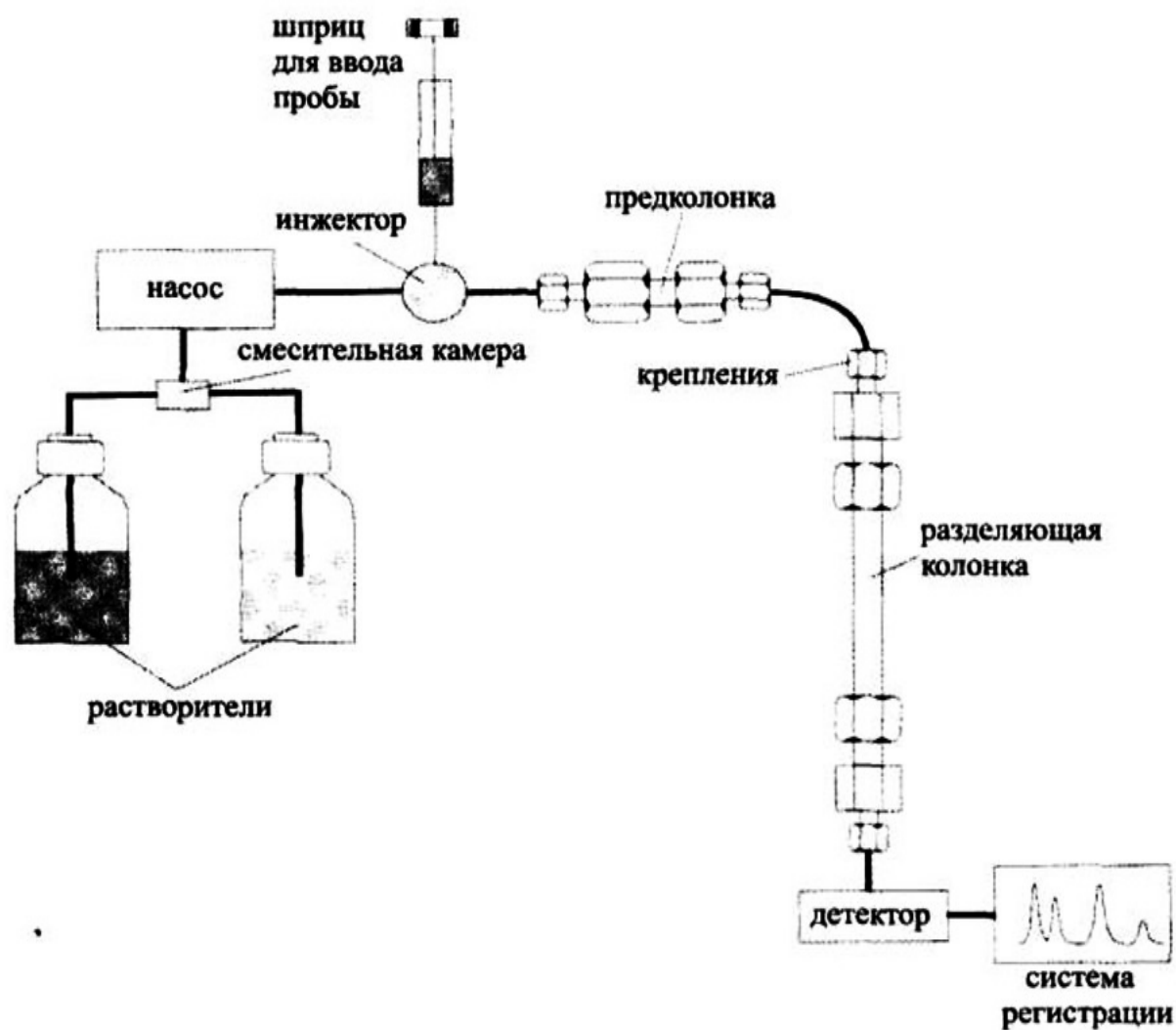


Рис. 3.1. Схема жидкостного хроматографа

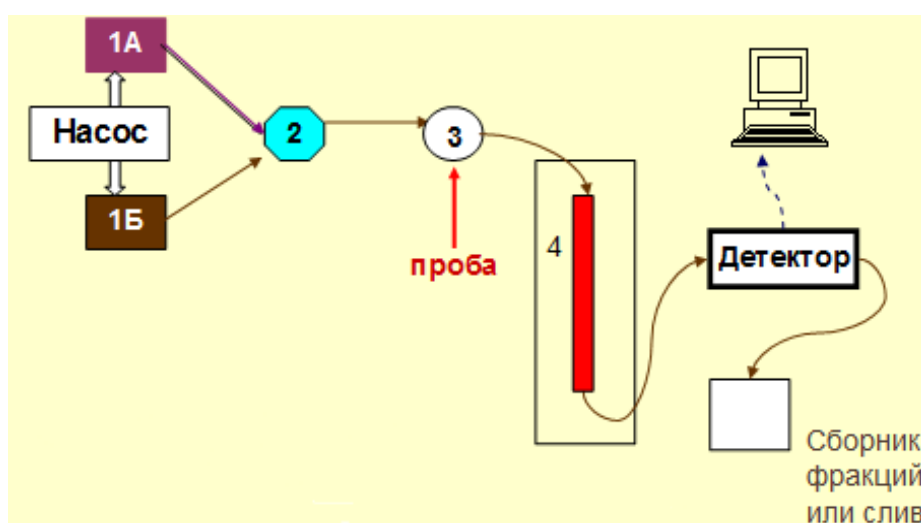


Рис. 3.2. Схема хроматографа для ВЭЖХ:

1А и 1Б – резервуары для разных элюентов; 2 – смеситель для градиентного элюирования; 3 – кран-дозатор; 4 – микроколонка с сорбентом

### 3.1. Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии

По механизму удерживания разделяемых веществ неподвижной фазой ЖХ различают:

1) осадочную хроматографию, основанную на различной растворимости осадков, которые образуются при взаимодействии компонентов анализируемой смеси с осадителем;

2) адсорбционную хроматографию, в которой разделение осуществляется в результате взаимодействия разделяемого вещества с адсорбентом, таким как, оксид алюминия или силикагель, имеющим на поверхности активные полярные центры (рис. 3.3). Растворитель (элюент) – неполярная жидкость.

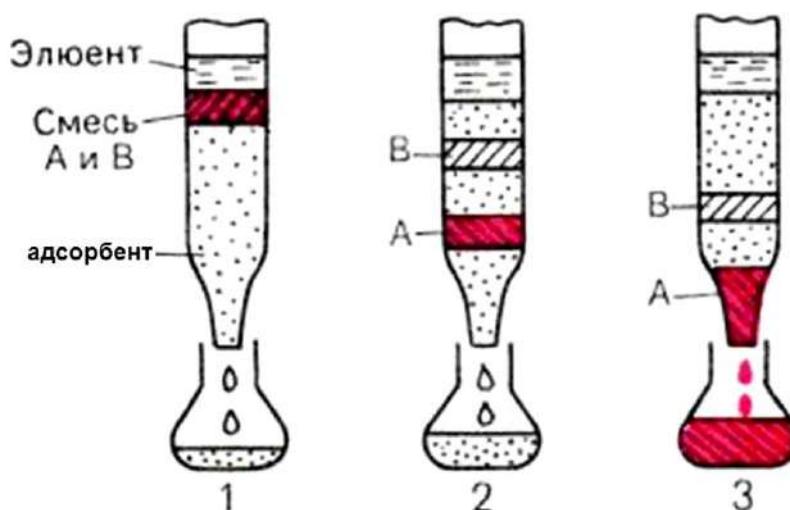


Рис. 3.3. Адсорбционная хроматография

### 3.2. Высокоскоростная хроматография

Метод жидкостной колоночной хроматографии, несмотря на свою простоту и универсальность, не выдержал конкуренции с газовой хроматографией [17]. Быстрота анализа, оснащение современной автоматической аппаратурой (детекторами, самописцами, интегрирующими устройствами) выдвинули газовую хроматографию на первое место (рис. 3.4). Но в последнее время дали себя знать и недостатки метода. Все исследуемые смеси должны быть летучи: для проведения процесса разделения температуру в установке приходится доводить до 300 °С и выше. Такого нагрева без разложения не выдерживают многие органические вещества, не говоря уже о биологических.



Тип детектора	Предел обнаружения, г/мл	Диапазон линейности сигнала	Селективность
Флуориметр	$10^{-9}$ - $10^{-11}$	$10^5$	Да
Кондуктометр	$10^{-8}$ - $10^{-9}$	$10^5$	Да
Спектрофотометр	$10^{-7}$ - $10^{-8}$	$10^4$	Да/Нет
Масс-спектрометр	$10^{-6}$ - $10^{-7}$	$10^5$	Нет
Рефрактометр	$10^{-5}$ - $10^{-6}$	$10^3$	Нет

Рис. 3.4. Детекторы для ВЭЖХ

При невысоких температурах уменьшение скорости сорбции в колонке благоприятствует разделению смеси растворенных веществ. Скорость сорбции возрастает при увеличении поверхности сорбента. Значит, *нужно применять сорбент наиболее мелкозернистый, вплоть до пылевидного*. При этом растет гидравлическое сопротивление колонки. Жидкость просто не сможет проходить через нее только под действием силы тяжести. Колонки, наполняемые пылевидным сорбентом, уменьшают в размерах иногда до миллиметра в диаметре (и меньше) и нескольких миллиметров в высоту (рис. 3.5).

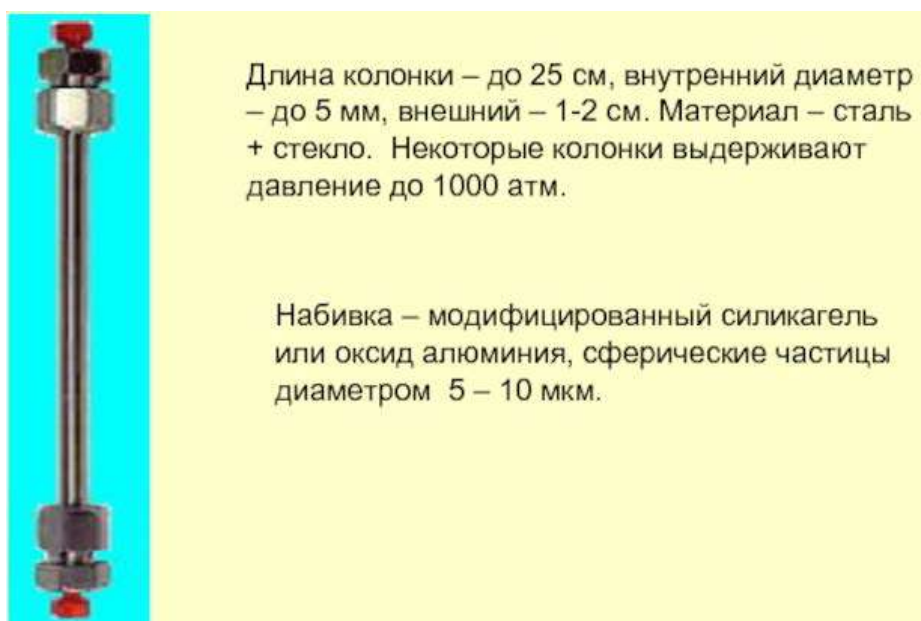


Рис. 3.5. Колонка для ВЭЖХ

В настоящее время скоростная колоночная жидкостная хроматография широко применяется особенно в химических исследованиях, так как имеет явные преимущества перед газовой хроматографией.

### 3.3. Распределительная хроматография

Метод *распределительной*, или *жидкостно-жидкостной*, хроматографии основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент и заполняют им распределительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается.

Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, то время удерживания компонентов значительно возрастает. Если растворимость пробы выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз. Так, к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляют спирт.

В нормально-фазовой распределительной хроматографии используют полярный растворитель (воду, спирт), который фиксирован на твердом носителе (силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия). Полярная фаза – неполярные растворители изооктан, бензол, др.

В обращенно-фазовой распределительной хроматографии неполярный растворитель фиксируют на носителе, а в качестве подвижной фазы используют полярные растворители (воду, спирт, буферные растворы, сильные кислоты).

Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток – быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности, особенно при использовании таких систем в ВЭЖХ, т. е. при повышенном давлении в колонке. Так, жидкие фазы прививают к носителю. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для НФРХ используют силикагели с привитыми нитрильными, аминными, другими группами. В обращенно-фазовом варианте используют силикагели с привитыми

алкилсилильными группами. Механизм удерживания на таких сорбентах сложен. Метод распределительной хроматографии применяют для разделения сильнополярных соединений, аминокислот, фенолов, фенилкарбоновых кислот и др.

### 3.4. Эксклюзионная хроматография

*Эксклюзионная хроматография* – это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами [14]. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой и удерживаются там. Большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой.

Вначале элюируются самые большие, затем средние, потом небольшие молекулы, поэтому эксклюзионную хроматографию называют также *молекулярно-ситовой*.

Эксклюзионная хроматография подразделяется на *гель-проникающую* и *гель-фильтрационную*. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то говорят о гель-фильтрационном варианте.

Каждый сорбент характеризуется объемом пор, следовательно, областью разделяемых молекулярных масс и градуировочным графиком, который имеет сложный вид, характеризует зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы или размера молекул.

*Неподвижные* фазы в эксклюзионной хроматографии выбирают для конкретной аналитической задачи. В зависимости от типа растворителей, используемых для анализа (водных или водно-органических), определяется тип сорбента.

*Подвижные* фазы в эксклюзионной хроматографии должны удовлетворять определенным требованиям: полному растворению образца; хорошему смачиванию сорбента; предотвращению адсорбции; низкой вязкости и токсичности.

Метод эксклюзионной хроматографии широко используют при исследовании полимеров, определении их молекулярных масс, в биологии и медицине для анализа белков, крови, др. (рис. 3.6).

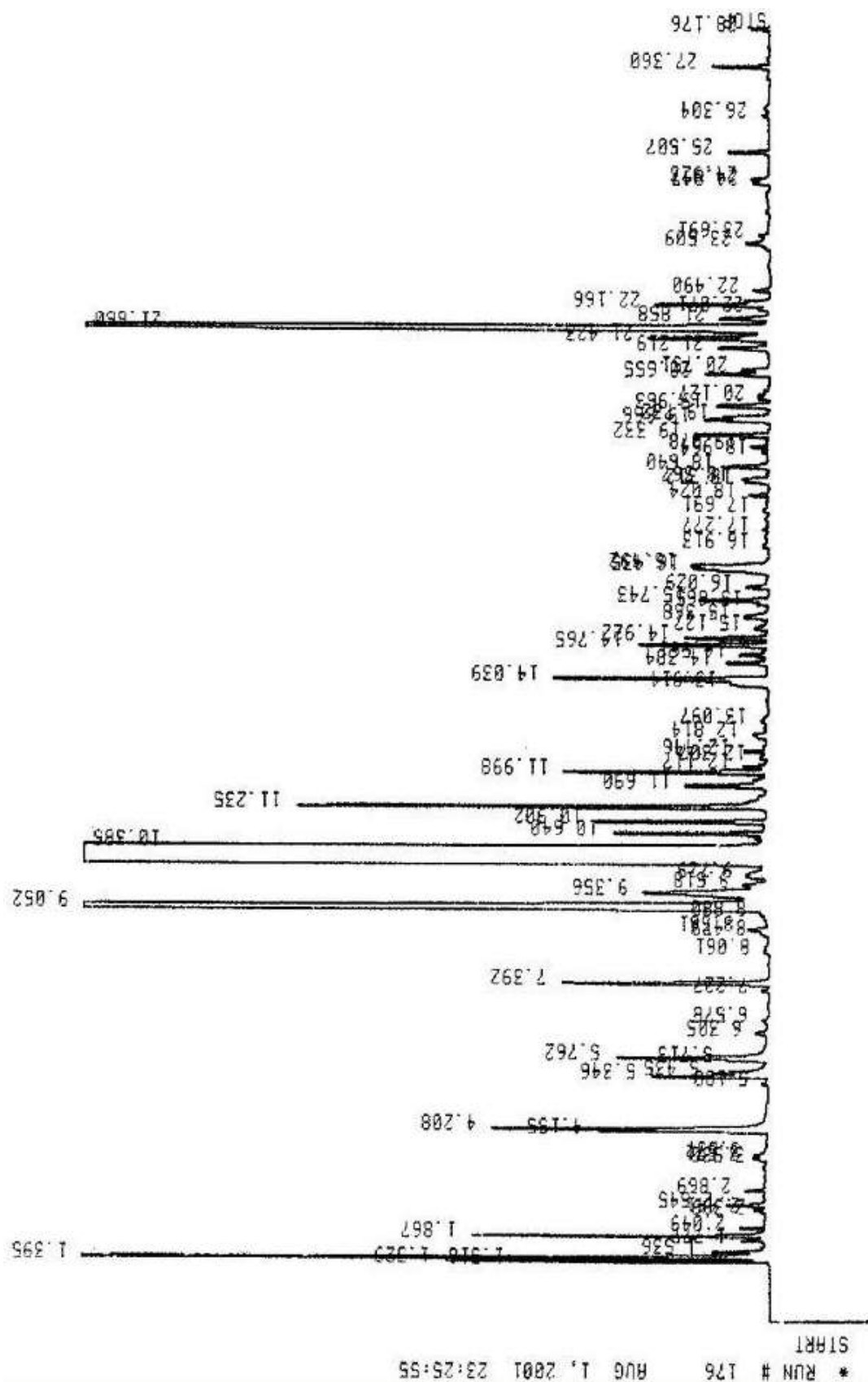


Рис. 3.6. Хроматограмма апельсинового сока (> 50 веществ; < 30 минут; 100 атм)

## 4. БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### 4.1. Классификация

Хроматография дословно в переводе греческих слов (chromatos – «цвет, окраска», «грамма» – считывание и «графия» – запись) – «пишу цветом».

*Бумажная хроматография* – вид хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке растворителя (элюента). С ее помощью можно разделить и анализировать практически все классы химических соединений, в том числе аминокислоты, сахара, стероиды [5]. Данный метод был открыт в 1944 году Констоном, Гордоном, Мартином и Сингом (Синджем), которые использовали его для анализа смесей аминокислот.

В следующее десятилетие бумажная хроматография успешно применялась на практике, но со временем ее стала вытеснять *тонкослойная хроматография*, поскольку были установлены ее более высокая эффективность и широта сфер использования. По этим причинам на сегодняшний день бумажная хроматография редко употребляется для анализа смесей, а ее способы не совершенствуются.

*Хроматография на бумаге*, как и газожидкостная, является *распределительной хроматографией*, так как в том и другом случаях происходит распределение компонентов смеси между подвижной фазой и неподвижной, нанесенной на носитель. Если в газожидкостной хроматографии такой носитель – пористый материал (шихта), то в хроматографии на бумаге *носителем служит бумага*, то есть это *плоскостная хроматография*. В подавляющем большинстве случаев используется фильтровальная бумага – целлюлоза.

К хроматографической бумаге предъявляются крайне высокие требования. *Главные требования*, которым должна удовлетворять хроматографическая бумага, – *это структура, равномерность распределения волокон, их однородность, одинаковая толщина листа по всей площади*. Поместите каплю воды или чернил на кусок промокательной бумаги и увидите, что расплывающееся пятно обладает зубчатыми, неровными краями, да и само пятно получается не круглой формы, а овальной. Зубчатые края говорят о неравномерности структуры, а овальная форма – о продольной ориентировке волокон при обработке листа в бумагоделательной машине.



Хроматографическая бумага не должна иметь подобных дефектов. *В бумаге не должно содержаться посторонних примесей, в особенности солей тяжелых металлов* – железа и меди, которыми так богата технологическая аппаратура. Вода, которую используют при изготовлении бумаги, должна быть по возможности *деионизирована*, по крайней мере на последних стадиях производства.

И даже так полученную бумагу перед применением еще обрабатывают разбавленными кислотами и промывают водой для удаления следов примесей.

Не отходя от письменного стола, можно увидеть хроматографию на бумаге. Смешайте две капли чернил – синих и красных – и поместите ничтожное количество смеси на листок промокательной или фильтровальной бумаги. Затем в середину пятна внесите каплю воды. По бумаге начнет расползаться «хроматограмма»: в центре будет синее пятно, а по периферии – красное кольцо, оттесняемое водой все дальше и дальше. Так, без приборов и реактивов мы осуществляем тонкое разделение двух красящих веществ. Методика хроматографического анализа на бумаге в настоящее время довольно разнообразна.

На конец полоски хроматографической бумаги микропипеткой наносят каплю исследуемой смеси. Полоску подсушивают и помещают в камеру – герметический (обычно стеклянный) ящик, в верхней части которого укреплен стеклянный корытообразный лоток. В него наливают смесь растворителя, фиксирующегося на бумажных волокнах (*неподвижная фаза*), и вытеснителя (*подвижная фаза*).

Например, при разделении аминокислот часто таким веществом служит водный раствор фенола. Верхний конец полоски бумаги опускают в лоток, а вся полоска свободно свисает. В камере поддерживают постоянную температуру и при необходимости создают атмосферу инертного газа. Атмосфера камеры находится в равновесии с раствором, заполняющим лоток, поэтому бумага не высыхает. Раствор из лотка впитывается бумажной полоской и опускается по ней вниз, смывая нанесенное пятно вниз. При этом пятно «дробится» на отдельные фракции, которые продвигаются по бумаге с разной скоростью в соответствии с коэффициентами распределения компонентов между растворителем и вытеснителем; в нашем примере – между водой и фенолом. Компоненты, лучше растворимые в воде, чем в феноле, будут удерживаться в верхней части полоски, а более растворимые в феноле будут смещаться вниз. Через стеклянную стенку камеры можно наблюдать за движением жидкости.

Через некоторое (довольно длительное) время полоску вынимают, высушивают и опрыскивают раствором вещества, дающего цветные реакции с веществами, образовавшими пятна на бумаге, при этом невидимые *пятна проявляются* (рис. 4.1, 4.2).

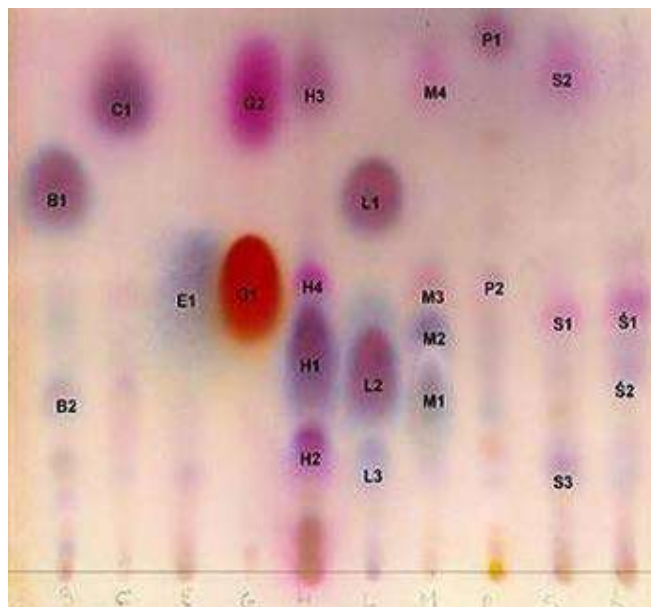


Рис. 4.1. Плоскостная хроматограмма

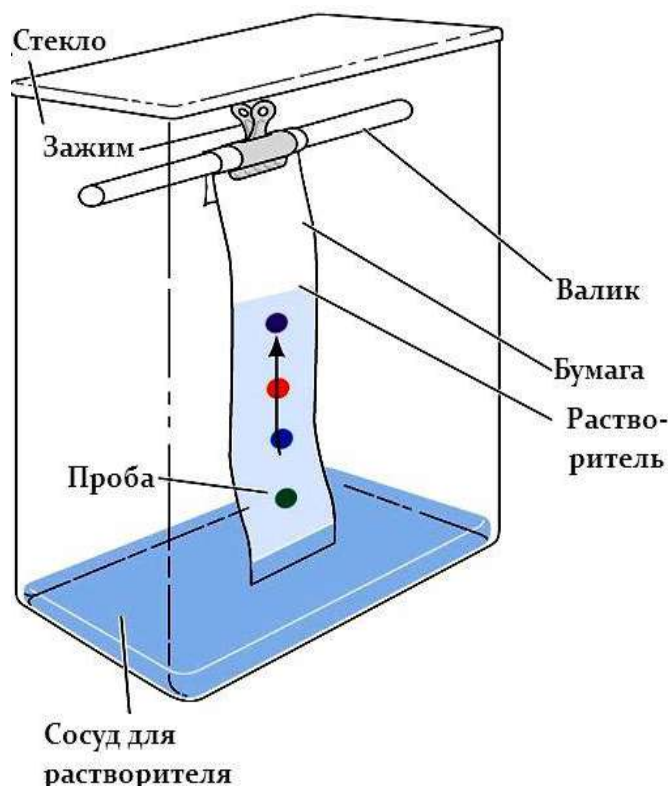


Рис. 4.2. Камера для бумажной хроматографии

Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна). Хроматографирование прекращают, когда растворитель дойдет до края пластинки – линии фронта. Затем пластинку вынимают из хроматографической камеры, подсушивают на воздухе, определяют положение пятен.

В роли твердого носителя можно использовать специальную хроматографическую бумагу в виде листов или полосок. Она должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижной фазе и быть однородной по плотности. Имеют значение структура молекул целлюлозы в бумаге, ориентация волокон и другие свойства, влияющие на скорость движения подвижной фазы.

Основные операции в бумажной хроматографии проводятся примерно так же, как и в тонкослойной.

При строгом соблюдении условий опыта (температуре, времени и т. д.) и хорошем качестве бумаги результаты исследования можно расшифровать следующим образом.

Если требуется обнаружить в сложной смеси присутствие кого-либо одного определенного компонента, опыт проводят именно с этим веществом. Его наносят в виде исходного пятна на бумажную полоску и проводят опыт так же, как и со смесью.

Измеряя расстояние, пройденное пятном за определенный промежуток времени, и сравнивая его положение с положением пятен на хроматограмме сложной смеси, можно с достаточной уверенностью утверждать, имеется ли в смеси предполагаемое вещество.

Бумажную хроматографию по механизму проведения метода подразделяют на следующие виды:

- *адсорбционная* – в ее основе лежит различие в адсорбции элементов исследуемого вещества;
- *распределительная* – основана на разной способности компонентов смеси растворяться в различных растворителях;
- *ионообменная* – основывается на различных свойствах компонентов к обмену ионами;
- *осадочная* – в основе – разная степень растворимости осадков, которые образуются компонентами исследуемого вещества.

Известны и другие приемы хроматографии на бумаге. По методу получения хроматограммы на бумаге различают *восходящие* (рис. 4.3) и *нисходящие*, *круговые* или *радиальные*.

Если растворитель (подвижный) наносится на середину пятна, оттуда начинается его движение по кругу. Кроме того, хроматограммы бывают одно- и двухмерные.

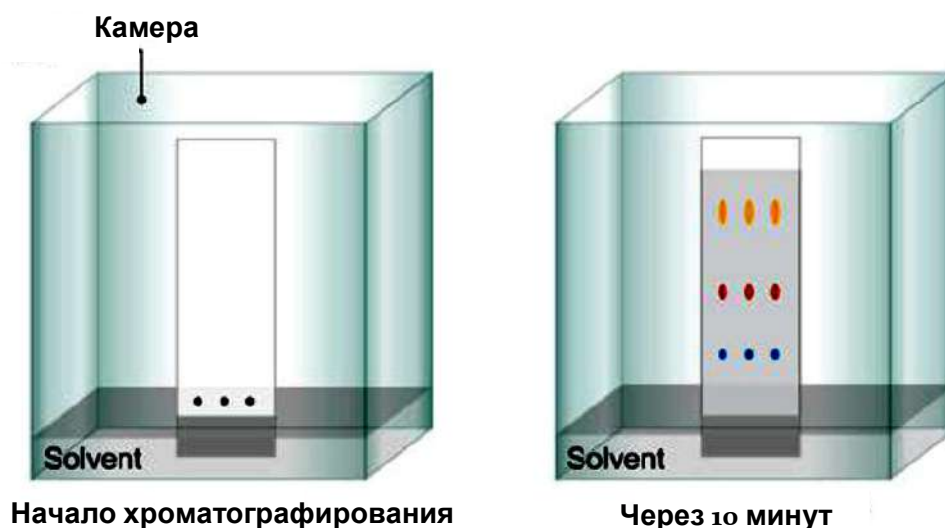


Рис. 4.3. Восходящая тонкослойная хроматография

### *Радиальная хроматография*

Исходное пятно наносят вблизи центра бумажного диска, зажатого по краям. Здесь же, на некотором расстоянии, по малой окружности наносят капли растворов индивидуальных веществ, подлежащих идентификации. Разделяющий раствор подводят к центру диска по фитилю, один конец которого опущен в раствор (рис. 4.4).

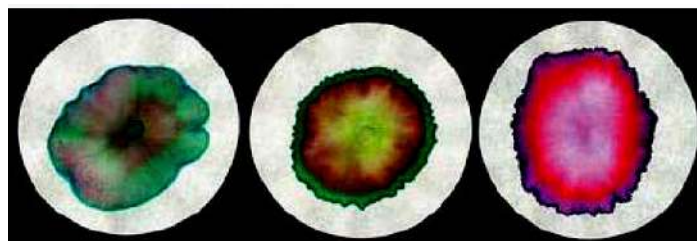


Рис. 4.4. Радиальная хроматограмма

### *Колоночная хроматография на бумаге*

Хроматографическое разделение проводят на высокой стопке бумажных кружков. Исходное вещество наносят на верхний кружок, куда вводят и разделяющий раствор. По окончании опыта стопку разбирают и каждый кружок исследуют отдельно. Для этого метода можно использовать не только чистую целлюлозу; например, можно применять бумагу с нанесенной на ее поверхность окисью алюминия и т. п.

### *Электрохроматография*

Этот прием основан на явлении переноса ионов. Особенно применим для исследования неорганических веществ, ионизирующихся

в водных растворах. Длинную полоску бумаги помещают на стеклянный столик. На середину полоски наносят каплю исследуемой смеси. Полоску смачивают водой или буферным раствором солей и накрывают стеклянной пластинкой, предохраняющей бумагу от высыхания.

Концы полоски бумаги опускают в стаканчики с водой (или раствором), куда помещены графитовые электроды, соединенные с источником постоянного тока напряжением 100–300 В. Через некоторое время начинается перемещение анионов к положительному полюсу, а катионов – к отрицательному. Благодаря различной подвижности ионов происходит их разделение вдоль бумажной полоски. Вещества, присутствующие в коллоидной форме, не передвигаются и остаются на середине полоски. Бумажную полоску можно проявить соответствующими реагентами, дающими окрашенные соединения. Если исследуется смесь радиоактивных изотопов, полоску разрезают на части и определяют интенсивность и характер излучения в каждом кусочке.

#### *Нисходящая хроматография*

На дно хроматографической камеры помещают неподвижную или подвижную фазу в количестве, достаточном для образования слоя глубиной 2,5 см. Камеру закрывают и оставляют для насыщения на 24 ч при постоянной температуре.

После нанесения растворов анализируемых веществ на линию старта микропипеткой или микрошприцем и высыхания образовавшейся при этом первичной хроматограммы полосу бумаги закрепляют в рабочем положении в камере и оставляют на 1,5 ч. В рабочем положении полоса хроматографической бумаги должна висеть вертикально так, чтобы между ее верхним концом, погруженным в лодочку, и линией старта был лишь один, лучше плавный, перегиб.

По окончании выдержки начинают хроматографирование, для чего в лодочку вливают подвижную фазу. Хроматографирование обычно заканчивают при приближении фронта подвижной фазы к нижнему концу полосы бумаги.

#### *Восходящая хроматография*

Для проведения восходящей хроматографии на бумаге используют камеры, в которых сосуд (лодочка) с подвижной фазой – в нижней части или на дне. Полоса хроматографической бумаги закрепляется в верхней части камеры так, чтобы обеспечить возможность погружения нижнего конца полосы в лодочку с подвижной фазой.



### *Одномерная и двумерная хроматография*

Бумажная хроматография может быть одномерной и двумерной. Одномерная предполагает точечное нанесение или в виде полосы пробы исследуемой смеси на линию старта и последующее хроматографирование в одном направлении (рис. 4.5).

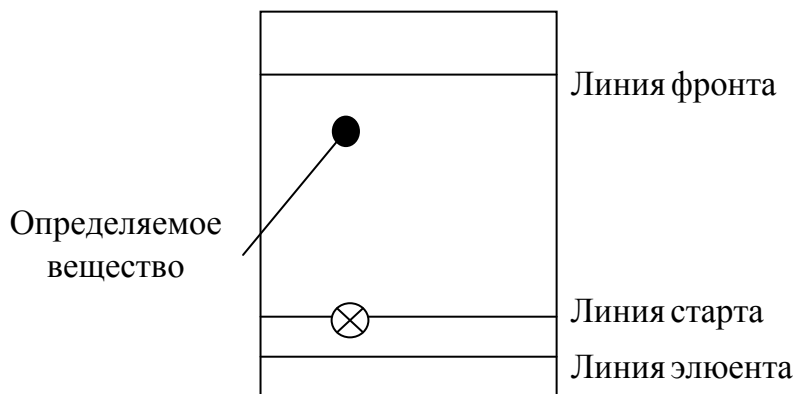


Рис. 4.5. Примерная схема одномерной бумажной хроматографии

Двумерная хроматография предполагает последовательное прохождение подвижной фазы в двух перпендикулярных направлениях, что позволяет обеспечить более четкое разделение смеси анализируемых веществ (рис. 4.6).

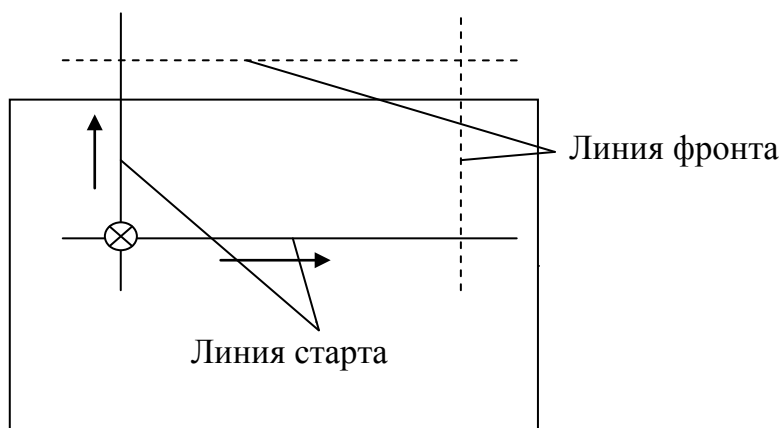


Рис. 4.6. Примерная схема двумерной бумажной хроматографии

### *Хроматографическая бумага*

В бумажной хроматографии используется специальная хроматографическая бумага. Это целлюлозная фильтровальная бумага, которая отличается особой чистотой и некоторыми особыми свойствами, а также другие типы бумаги, например, из модифицированной целлюлозы, стекловолокна и т. п. Материалом для изготовления нормальной хроматографической бумаги должна служить, возможно, более чистая целлюлоза.

Чем плотнее бумага (а значит, чем она глаже, менее проницаема и менее прозрачна), тем ниже характеристики капиллярного подъема. Чем волокна рыхлее, тем больше высота подъема.

### *Оборудование*

Для проведения хроматографии на бумаге используют герметизированные камеры, изготовленные из инертного материала и позволяющие наблюдать за ходом процесса разделения при закрытой крышке камеры (см. рис. 4.2).

Часто в качестве камер используют стеклянные стаканы, дополнительно герметизированные цилиндры.

## **4.2. Области применения**

Бумажную хроматографию применяют в основном для определения гидрофильных веществ. При получении неудовлетворительных результатов разделения методом фракционного распределения даже с большим числом ступеней разделения применяют сочетание метода бумажной хроматографии с методами, основанными на других принципах разделения (адсорбции, ионного обмена).

Область применения бумажной хроматографии можно расширить, применяя бумагу специальных сортов или обычную бумагу (рис. 4.7). Крайне важной областью применения бумажной хроматографии является изучение однородности антибиотиков.

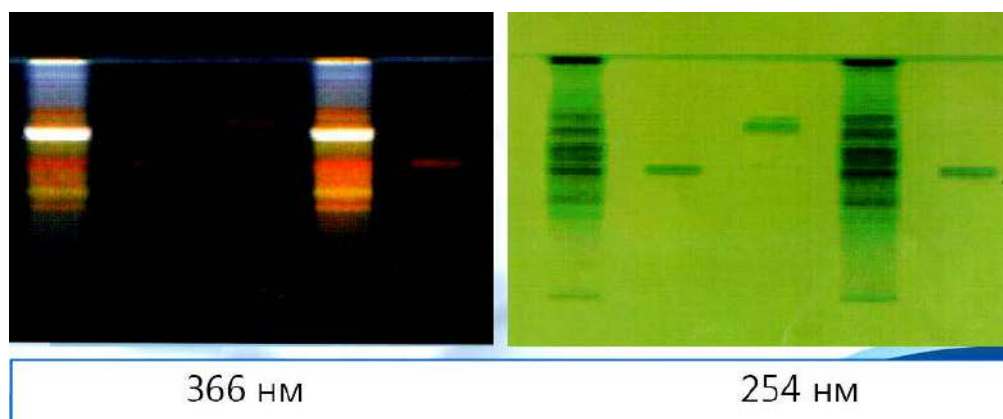


Рис. 4.7. Виды хроматограмм в УФ-свете

Бумажная хроматография может использоваться для установления подлинности, чистоты и количественного определения анализируемого вещества (рис. 4.8, 4.9).

Подлинность подтверждается при одновременном хроматографировании на одном листе бумаги анализируемого и стандартного вещества. Если образцы идентичны, то соответствующие им зоны адсорбции на хроматограммах имеют одинаковый вид и равные значения  $R_f$ .



Рис. 4.8. Анализ биологических жидкостей



Рис. 4.9. Экспресс-тест для выявления наркотиков (только для диагностики *in vitro*). Чувствительность: MOR – к морфину (300 нг/мл); THC – к марихуане (50 нг/мл); AMP – к амфетамину (1 000 нг/мл)

#### 4.3. Преимущества и недостатки метода

Несомненно, плюсом данного метода является высокая чувствительность. С помощью бумажной хроматографии можно обнаружить 10–20 мкг компонента смеси, при этом точность проведенного будет 6–7 %. К достоинствам относится возможность разделения малых количеств (0,001–1 мкг) веществ, простота аппаратуры.

Среди недостатков – невозможность применения метода для исследования больших объемов смесей, так как в результате чрезмерного количества вещества на хроматограмме его пятна будут расплывчатыми. Слой сорбента под воздействием агрессивных реактивов будет неустойчивым. Если сравнивать бумажную хроматографию с тонкослойной, то в первом случае смесь разделяется медленнее.

### 5. ХРОМАТОГРАФИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ

*Хроматография на бумаге* – интересный и эффективный метод. Однако получить нужную для этого бумагу равномерной структурой – технологически трудная задача, так как целлюлозные волокна на редкость разнообразны по длине и толщине. Оказывается, бумажные листы можно заменить слоем мелкозернистого сорбента, нанесенного на плоскую подложку. При этом этот слой будет обладать сорбционными свойствами, подобными для хроматографической бумаги. Например, кашицу из окиси алюминия равномерно распределяют по поверхности стеклянной пластины и после подсушивания используют, как и в хроматографии на бумаге [11].

Способы нанесения капель, выдерживания во влажной камере, проявление и сушка почти ничем не отличаются от приемов хроматографии на бумаге (рис. 5.1).

Преимущества такого метода несомненны: можно применять любые сорбенты, можно получать слои разной толщины, после опыта можно легко снять пятно вместе с порошком с подложки и проанализировать вещество, образовавшее это пятно. Наконец, промышленность выпускает уже готовые пластины, механически достаточно прочные.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) или, как часто называют, метод хроматографии в тонком слое адсорбента к настоящему времени получила всеобщее признание. Тонкослойная (планарная) хроматография занимает одно из ведущих мест в качественном и полуколичественном анализе сложных природных, фармацевтических, медикобиологических и химических объектов.

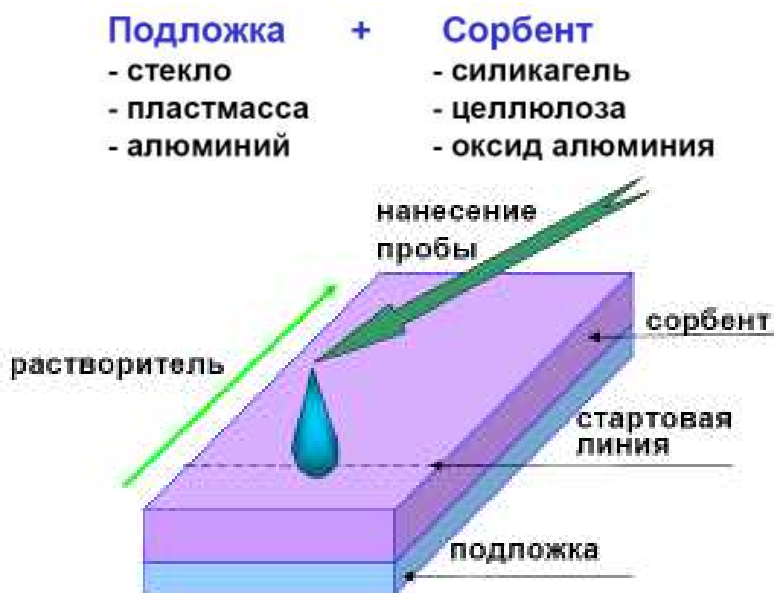


Рис. 5.1. Тонкослойная хроматография

Среди других хроматографических методов планарную хроматографию отличают следующие достоинства и особенности:

1) это единственный хроматографический метод, позволяющий проводить полный анализ неизвестной смеси, поскольку исследователь имеет возможность проверить, не остались ли на старте неэлюированные компоненты;

2) по производительности превосходит газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию, по крайней мере, на порядок; использует более простое и дешевое оборудование;

3) обладает высокой селективностью, которую легко варьировать, подбирая состав подвижной фазы; в отличие от ВЭЖХ нет ограничений в выборе растворителей;

4) дает возможность одновременного разделения нескольких образцов;

5) возможна оптимизация разрешающей способности хроматографической системы при разделении сложной смеси только для интересующих компонентов, что позволяет экономить время;

6) возможно детектирование соединений с высокой чувствительностью и селективностью, которые легко варьировать подбором проявляющего реагента; полученные результаты разделения легко оценить визуально.

У тонкослойной хроматографии есть и некоторые недостатки:

1) ограниченная разделяющая способность из-за сравнительно небольшой длины разделяющей зоны (3–10 см);



2) зависимость результатов анализа от окружающей среды: относительной влажности, температуры, а также наличия загрязняющих веществ в воздухе;

3) трудности в работе с образцами, имеющими высокую летучесть, а также с веществами, чувствительными к действию кислорода воздуха или света.

Классическая методика тонкослойной хроматографии включает проведение следующих основных операций:

- 1) нанесение анализируемой пробы на слой сорбента;
- 2) разделение компонентов пробы на отдельные зоны в потоке подвижной фазы;
- 3) обнаружение зон на слое сорбента (часто реагентом, образующим с разделенными веществами окрашенные соединения);
- 4) количественная оценка полученного разделения, включая определение величины удерживания и определение содержания вещества в зонах на хроматограмме.

Положение зоны вещества на хроматограмме характеризуется величиной  $R_f$ , которая равна отношению расстояния от стартовой линии до центра зоны вещества к расстоянию от стартовой линии до линии фронта. Значение  $R_f$  – величина постоянная для данного соединения в данной системе и зависит от ряда условий: способа элюирования, качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии, – и почти не зависит от температуры. По этой величине проводят идентификацию компонентов в смеси.

Для разделения смесей веществ в тонком слое сорбента применяют адсорбционную, распределительную и ионообменную хроматографию, отличающиеся, прежде всего, характером взаимодействий между растворенными веществами и твердой или жидкой фазами, с которыми они соприкасаются [14].

### 5.1. Сорбенты в тонкослойной хроматографии

В качестве сорбентов в ТСХ применяют материалы, которые отвечают следующим требованиям: образуют химически и физически стабильные слои; не образуют ковалентных связей с разделяемыми веществами; не растворяются в подвижной фазе или перемещаются вместе с ней по пластинке; не содержат компонентов, мешающих разделению или детектированию; не имеют собственной окраски; не набухают и не сжимаются под действием подвижной фазы.

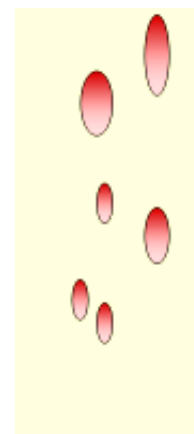
В качестве подложки для сорбента используется стекло, алюминиевая фольга, полимерные пленки (полиэтилентерефталат).

К адсорбенту часто добавляют флуоресцентный индикатор для детектирования веществ, поглощающих в УФ-области спектра. С этой целью используют смесь силикатов цинка и магния; смесь сульфидов цинка и кадмия; вольфраматы щелочноземельных элементов.

Большое значение для эффективности разделения имеют такие характеристики сорбентов, как диаметр частиц, распределение частиц по размерам и размер пор. В классической ТСХ для производства пластинок используются частицы с размером 5–20 мкм. Для высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) необходим сорбент, диаметр частиц которого составляет 5–7 мкм (рис. 5.2).

оксид алюминия, силикагель, мел,  
целлюлоза, а также композиции этих  
материалов со связующими (силуфол)  
Толщина слоя – не более 1 мм.

**Подвижные фазы:  
смеси органических растворителей**



Нередко сорбент заранее пропитывают растворителем 1, а используют в качестве элюента растворитель 2. Это меняет механизм разделения – молекулы X распределяются между двумя жидкими фазами (не адсорбционная, а распределительная ТСХ).

Рис. 5.2. Сорбенты для тонкослойной хроматографии

Важной характеристикой сорбента является его активность. Она зависит от содержания воды и понижается при увеличении содержания воды в сорбенте. Для успешного разделения смесей веществ большое значение имеет выбор сорбента.

## 5.2. Подвижные фазы в тонкослойной хроматографии

Существенную роль при разделении веществ с помощью ТСХ играет количество наносимой смеси. Пробы испытуемых веществ массой от 0,1 до 50 мкг наносят на пластинку в виде растворов в эфире, хлороформе или другом летучем растворителе. Природа растворителя может влиять на размер пятна наносимой пробы.

Одна из важных задач современной химии – надежный и точный анализ органических веществ, часто близких по строению и свойствам. Без этого невозможно проведение химических, биохимических и медицинских исследований. На этом в значительной степени базируются экологические методы анализа окружающей среды, криминалистическая экспертиза, а также химическая, нефтяная, газовая, пищевая, медицинская отрасли промышленности и многие другие отрасли народного хозяйства (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Области применения ТСХ

Здесь приведена только незначительная часть методов и приемов тонкослойной хроматографии. Тонкослойная хроматография обладает значительными и серьезными возможностями в сочетании с удобством и простотой. Несмотря на существовавшие до недавнего времени существенные недостатки, она широко используется для качественного анализа смесей, в основном за счет дешевизны и скорости получения результатов

*Количественный анализ в ТСХ* основан на зависимости площади пятна от количества компонента. Непосредственно на пластине измеряют площадь пятна, и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Методом спектрофотометрии измеряют оптическую плотность  $A = f(C)$  в центре пятна на пластинке. Анализируемое вещество удаляют с пластинки механическим путем или вымывают подходящим

растворителем после вырезания зоны, а затем анализируют спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомноабсорбционным методами (рис. 5.4).



Рис. 5.4. Программно-аппаратный комплекс для количественной оценки хроматограмм по размеру пятен

*Качественный анализ в ТСХ* проходит с помощью идентификации вещества по характерной окраске. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами (как правило, групповыми). При обработке пластинки, например, парами йода четко проявляются неопределенные соединения. При опрыскивании пластинки тиоцианатом кобальта амины образуют голубые пятна на розово-белом фоне. Некоторые вещества флуоресцируют под действием УФ-излучения (рис. 5.5).



Рис. 5.5. УФ-облучатель для обнаружения веществ на хроматограммах



## 6. КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Эффективность разделения отдельных компонентов смеси определяется разделительной способностью колонки. Существует два типа колонок: *насадочные*, заполненные либо инертным носителем, либо активным сорбентом, и *капиллярные*, в которых неподвижная фаза нанесена в виде тонкой пленки непосредственно на стенку колонки.

В расчете на единицу длины эффективность колонок этих двух типов примерно одинакова, но поскольку капиллярные колонки могут быть очень длинными, то на практике их разделительная способность может быть выше на 1–2 порядка.

Область применения капиллярных колонок расширяется в связи с необходимостью изучения состава сложных природных смесей, возможностью обработки выходных сигналов на все более совершенных вычислительных устройствах и в связи с завершением патентной охраны производства и продажи капиллярных колонок (рис. 6.1) [16].

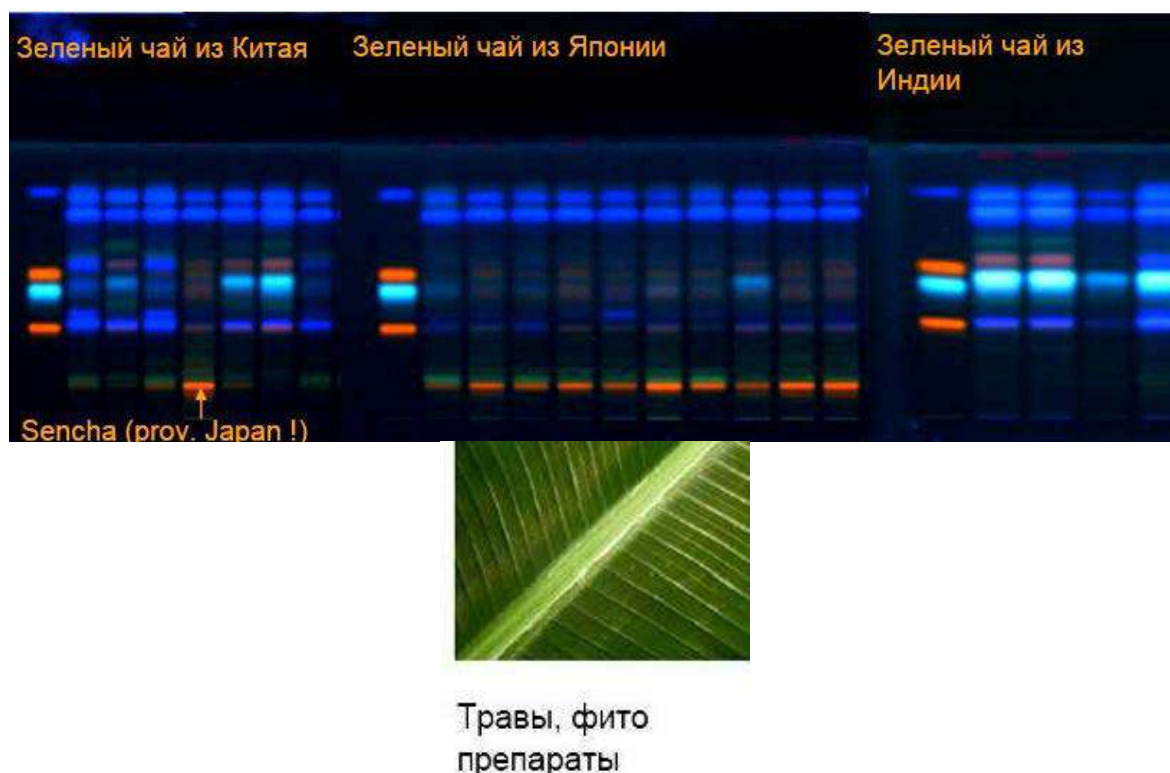


Рис. 6.1. Хроматограммы экстрактов зеленого чая – «отпечатки пальцев» (флавоноиды) образцов из разных географических зон

Изучаются различные способы ввода образца, эффективность последовательного и параллельного соединения двух и более капиллярных колонок.



## 7. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Мы познакомились с ионообменной хроматографией, когда рассматривали применение ионообменников для обессоливания воды. Это наиболее простой случай, когда ставилась единственная задача – очистка сырой воды от всех солей. Шихта отрабатывалась до проскока ионов любой соли, определяющей жесткость воды, а затем регенерировалась. При этом не преследовалась цель разделения солей, содержащихся в воде.

Задача получения индивидуальных веществ была бы решена, если бы удалось выделить обособленно все зоны сорбции. Эту задачу можно решить, и при этом очень изящно, методом ионообменной хроматографии.

*Ионообменная хроматография* представляет собой взаимодействие зарядов молекул разделяемых веществ и противоположных зарядов компонентов, связанных ковалентно с хроматографической матрицей.

Рассмотрим *вытеснительный метод*. Существуют два вида неподвижных фаз (сорбентов): положительно заряженный анионообменник и отрицательно заряженный катионообменник (рис. 7.1).

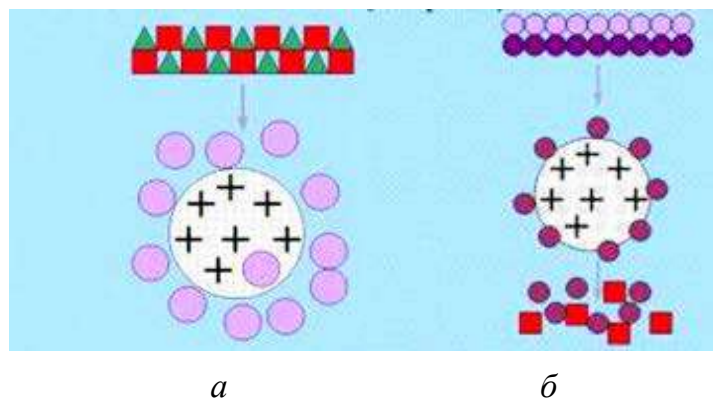


Рис. 7.1. Принцип обмена ионами в ионообменной хроматографии:  
*a* – уравнивание колонны (рН, ионная сила); *б* – градиентное элюирование и вытеснение (десорбция) остальных компонентов

Этот метод разделения (по существу *хемосорбционный*) позволяет применить весь арсенал химических реакций [6]. В колонку можно ввести вещества, образующие комплексные соединения с поглощенным ионом, или меняющие рН среды и, следовательно, степень диссоциации поглощенного соединения или образующие труднорастворимые осадки и т. п.

Ионный обмен на зерне смолы можно рассматривать как многоступенчатый процесс. Из внешней среды ион должен приблизиться к поверхности зерна (*внешняя диффузия*) и проникнуть в него (*внутренняя диффузия*); далее идет *стадия ионного обмена*. Затем следует *диффузия обменного иона через зерно и уход его во внешнюю среду*. Все эти процессы совершаются одновременно, и кинетика ионного обмена, как и любого другого сложного процесса, определяется наиболее медленной стадией. В большинстве случаев ею является внутренняя диффузия, зависящая от температуры, плотности структуры зерна, набухания, размера иона и т. д.

Рассмотрим разные варианты разделения смеси ионов металлов. Если колонка находится в «водородной форме», то есть во всех обменных группах есть подвижный ион водорода, то при пропускании сквозь колонку раствора солей ионы металлов вытеснят ионы водорода и займут верхнюю часть колонки (рис. 7.2). Таким образом, колонка будет подготовлена для процесса вымывания ионов металла.

Иногда идут другим путем: навеску катионита насыщают ионами металлов в статических условиях, отфильтровывают раствор и мокрый ионит переносят в верхнюю часть колонки, заполненной ионитом в водородной форме.

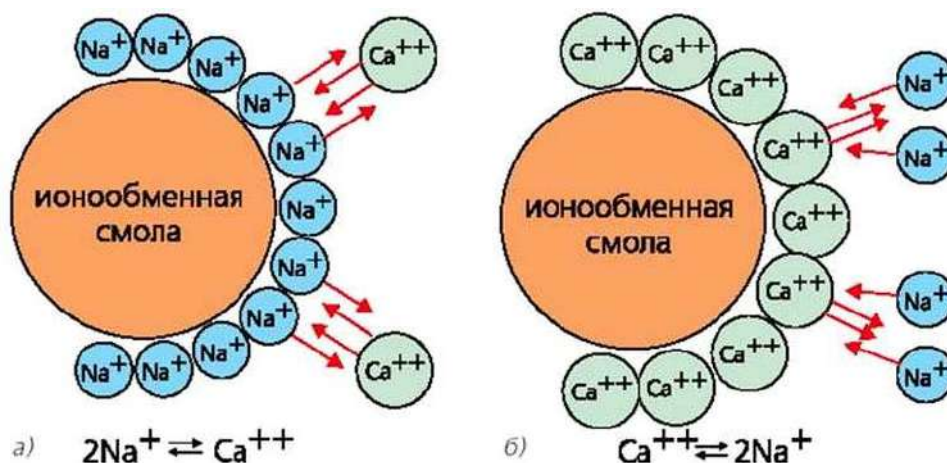


Рис. 7.2. Механизм ионного обмена

Далее проводят операцию *вытеснения, вымывания* или, как говорят в хроматографии, *элюирования*. Вот этот процесс и можно вести по-разному. Во-первых, можно воспользоваться обменной реакцией. Для вытеснения пригодны ионы любого металла. Так как в данной системе протекают обменные химические реакции, то согласно закону действия масс для успешного проведения процесса нужна высокая

концентрация иона-вытеснителя и достаточная продолжительность опыта. Однако в этом случае мы не решили бы главной задачи хроматографического разделения – получения компонентов смеси в чистом виде. Гораздо удобнее производить вытеснение теми же ионами водорода, но различной концентрации для вытеснения каждого конкретного иона металла.

*При каких же условиях нужно производить вытеснение с целью разделения компонентов?* Оказывается, что благоприятными являются прежде всего факторы, улучшающие кинетику процесса. Так, лучше всего промывку колонки вести при повышенной температуре, так как при этом ускоряется процесс внутренней диффузии. Улучшить разделение можно, замедлив процесс промывки. Но это не всегда удобно, а иногда и просто недопустимо, например, при работе с радиоактивными элементами, обладающими малыми периодами полураспада. Уменьшение размеров зерен сорбента также должно улучшить кинетику процесса; нельзя только забывать, что при этом может увеличиться сопротивление всей системы.

Благоприятно сказывается и увеличение длины колонки (правда, до некоторых пределов), так как в очень коротких колонках отдельные зоны попросту не успевают образоваться. Концентрация ионов в смеси должна быть минимальной, иначе они займут слишком большой объем, что затруднит разделение. Конечно, уменьшение концентрации не должно усложнять аналитическое определение ионов.

Наконец, значительно улучшает условия разделения применение смол с большой обменной емкостью, так как в этом случае значительно сокращается первоначальная зона.

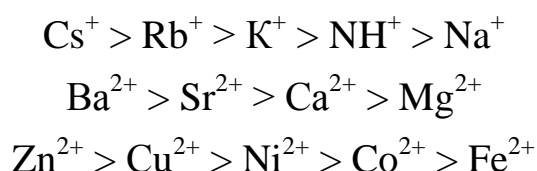
Можно проводить элюирование и раствором кислоты. Например, так можно разделить смесь солей щелочных металлов: натрия, калия, рубидия и цезия.

Раствор солей радиоактивных изотопов этих металлов вводят в колонку, заполненную катионитом в водородной форме. Далее колонку промывают раствором соляной кислоты – сначала 0,1 н, затем 0,25 н. На выходе из колонки поставлен детектор – счетчик Гейгера–Мюллера. Результаты элюирования записывают в виде хроматограммы.

По оси абсцисс откладывают количество промывного раствора, по оси ординат – число импульсов. Так, при элюировании первоначальная кривая распределения превращается в группу отдельных выходных кривых. Разделение при помощи элюирования кислотой облегчается, если исследуется смесь элементов разных групп

периодической системы; так как элементы разной валентности имеют различное сродство к катиониту.

*Адсорбируемость ионов возрастает при переходе от одно-валентных к двух- и трехвалентным.* Чем лучше адсорбируется ион, тем труднее его удалить при помощи другого, хуже адсорбирующегося. Приблизительную закономерность адсорбируемости ионов с одинаковой валентностью можно представить такими рядами:



Адсорбируемость ионов может меняться от внешних условий, например, от кислотности или щелочности среды, от характера самой кислоты и т. д. В качестве примера можно рассмотреть выходные кривые, полученные при элюировании раствором лимоннокислого аммония при 100 °С смеси солей редкоземельных элементов.

Здесь произошло разделение, хотя и неполное (основания пиков не доходят до оси абсцисс), но вполне достаточное, чтобы идентифицировать лютеций, иттербий, туллий, эрбий, гольмий и иттрий (натрий в данном опыте – примесь). Выход элементов (радиоактивных) определялся по величине энергии и видам излучения; поэтому по оси ординат отложены числа импульсов в минуту. Изменяя pH элюирующих растворов, применяя другие комплексообразователи, меняя условия опыта, можно разделять компоненты смеси более или менее удачно.

*Методом комплексообразовательного промывания можно разделить не только катионы, но и анионы.* Для этой цели применяются сильноосновные аниониты.

В качестве примера можно привести разделение галогенидов на анионите в нитратной форме. Для вымывания был использован одномолярный раствор нитрата натрия (pH = 10). Аниониты пригодны и для разделения металлов, если присутствуют в растворе в анионной форме. Так, на анионите в хлоридной форме можно разделить хлорокомплексы металлов Ni, Mn, Co, Si, Fe и Zn. После элюирования соляной кислотой постепенно понижающейся концентрации достигнуто хорошее разделение солей этих металлов.

*Комплексообразовательное элюирование* – универсальный метод. Он был применен при идентификации некоторых новых элементов периодической системы Менделеева.



Хроматография показала себя как сверхчувствительный и рекордный по скорости метод. Новые элементы получали путем бомбардировки золотой мишени с нанесенным на нее элементом № 99 – эйнштейнием (Es) ионами гелия.

Для обнаружения элементов нельзя было применить обычные аналитические методы – химические и физические, так как период полураспада новых элементов исчислялся минутами и секундами, и их количественный выход ожидался очень малым [7].

В ионообменной хроматографии разделение компонентов смеси достигается за счет обратимого взаимодействия ионизирующихся веществ с ионными группами сорбента (рис. 7.3).

Сохранение электронейтральности сорбента обеспечивается наличием способных к ионному обмену противоионов, расположенных в непосредственной близости к поверхности.

Ион введенного образца, взаимодействуя с зарядом сорбента, обменивается с противоионом.



Рис. 7.3. Структура молекулы ионообменной смолы

Вещества, имеющие разное сродство к зарядам, разделяются на анионитах или на катионитах.

Аниониты имеют на поверхности положительно заряженные группы и сорбируют из подвижной фазы анионы. Катиониты соответственно содержат группы с отрицательным зарядом, взаимодействующие с катионами.



В качестве подвижной фазы используют водные растворы солей кислот, оснований и растворители типа жидкого аммиака, т. е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости и большую тенденцию ионизировать соединения. Обычно работают с буферными растворами, позволяющими регулировать значение pH.

При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступать во взаимодействие с противоположно заряженными группами сорбента.

Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для разделения любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы (рис. 7.4, 7.5).

Можно провести анализ даже нейтральных молекул сахаров в виде их комплексов с борат-ионом.

Ионообменная хроматография незаменима при разделении высокополярных веществ, которые без перевода в производные не могут быть проанализированы методом ГЖХ. К таким соединениям относятся аминокислоты, пептиды, сахара.

Ионообменную хроматографию широко применяют в медицине, биологии, биохимии, для контроля окружающей среды, при анализе содержания лекарств и их метаболитов в крови и моче, ядохимикатов в пищевом сырье, а также для разделения неорганических соединений, в том числе радиоизотопов, лантаноидов, актиноидов и др.

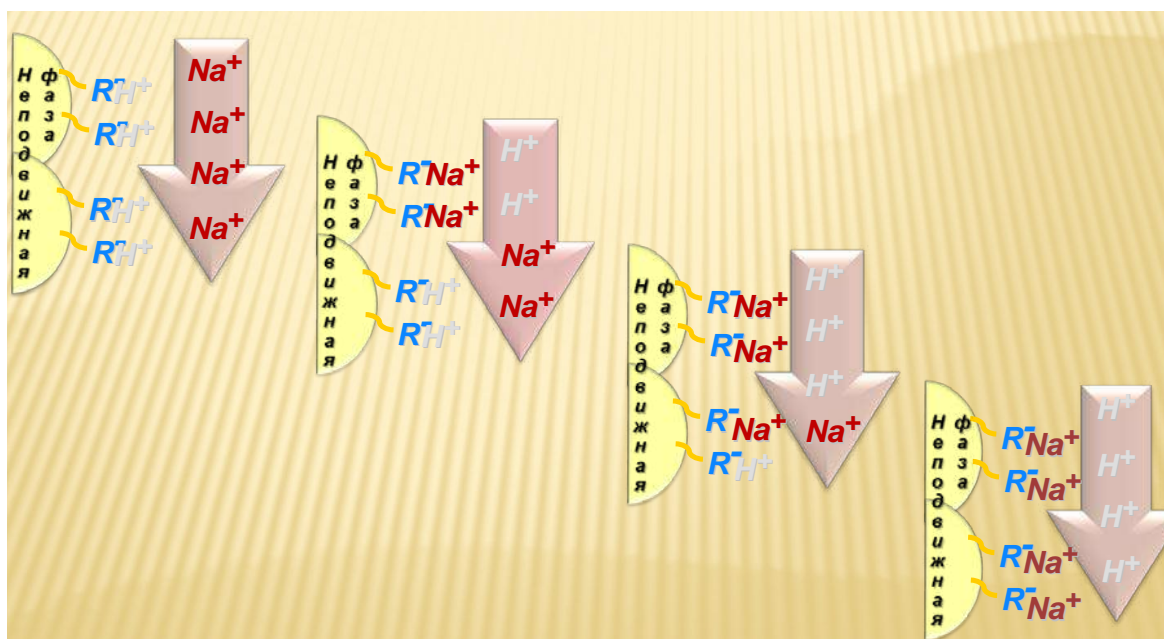


Рис. 7.4. Катионообменная хроматография

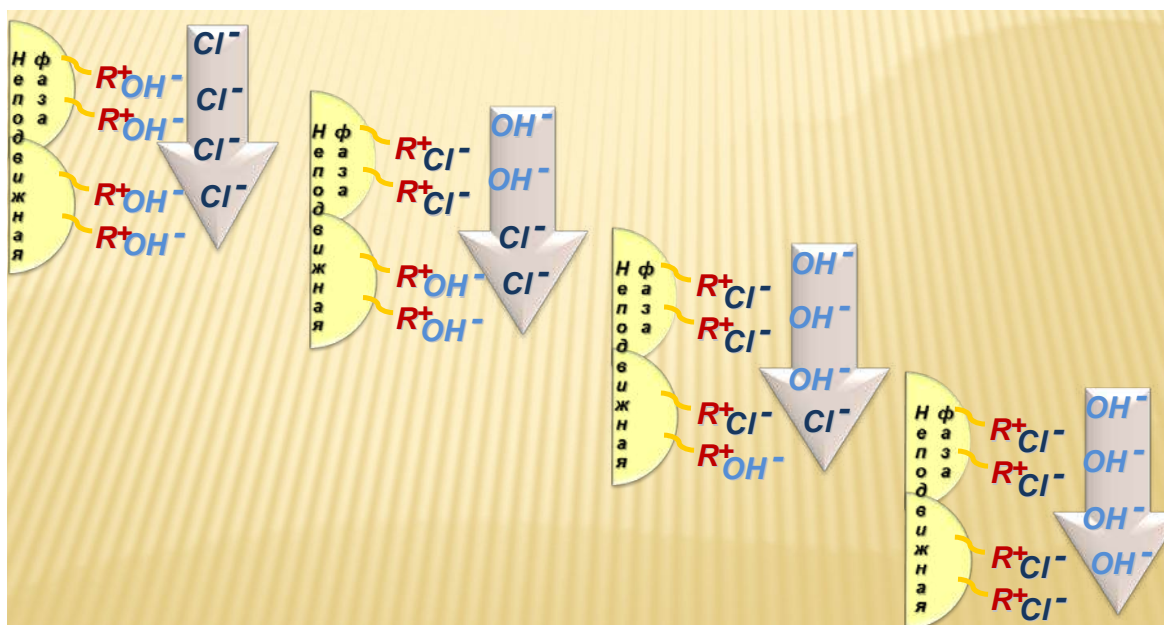


Рис. 7.5. Анионообменная хроматография

Анализ биополимеров (белков, нуклеиновых кислот и др.), на который обычно затрачивали часы или дни, с помощью ионообменной хроматографии проводят за 20–40 мин с лучшим разделением.

Применение ионообменной хроматографии в биологии позволило наблюдать за образцами в биосредах, уменьшая возможность перегруппировки или изомеризации, что может привести к неправильной интерпретации конечного результата. Интересно использование данного метода для контроля изменений, происходящих с биологическими жидкостями. Применение пористых слабых анионообменников на силикагелевой основе позволило разделить пептиды.

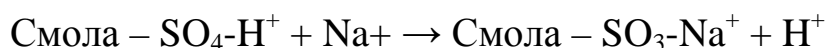
Естественно, что ионы образца, слабо взаимодействующие с ионообменником, при этой конкуренции будут слабо удерживаться на колонке и первыми вымываются с нее и, наоборот, более сильно удерживаемые ионы будут элюировать из колонки последними.

Разделение конкретных веществ зависит, в первую очередь, от выбора подходящего сорбента и подвижной фазы. В качестве неподвижных фаз в ионообменной хроматографии применяют ионообменные смолы и силикагели с привитыми ионогенными группами.

Полистирольные ионообменные смолы для ВЭЖХ зернением 10 мкм и менее обладают селективностью и стабильностью, но сетчатая структура их, характеризующаяся расстоянием между узлами сетки 1,5 нм (что значительно меньше размера пор применяемого для адсорбционной хроматографии силикагеля (10 нм)), замедляет массовый обмен и, следовательно, значительно снижает эффективность.

Применяемые в ВЭЖХ ионообменные смолы представляют собой в основном сополимеры стирола и дивинилбензола. Обычно добавляют 8–12 % последнего. Чем больше содержание дивинилбензола, тем больше жесткость и прочность полимера, выше емкость и, как правило, селективность и тем меньше набухаемость.

Катиониты получают сульфированием матрицы. Протон, ионно-связанный с сульфо-группой, может перемещаться и даже уходить за пределы смолы в раствор. Чтобы молекула была в целом электро-нейтральной, место протона занимает положительно заряженный ион, который из раствора переходит в смолу. Так, при действии  $\text{Na}^+\text{Cl}$  на катионообменную смолу в  $\text{H}^+$ -форме происходит реакция обмена:



Если реакция протекает до конца, то смола находится в натриевой (ионной) форме. Смесь  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$  можно разделить на колонке с ионообменной смолой. Переводим ионы в устойчивые разнозаря-

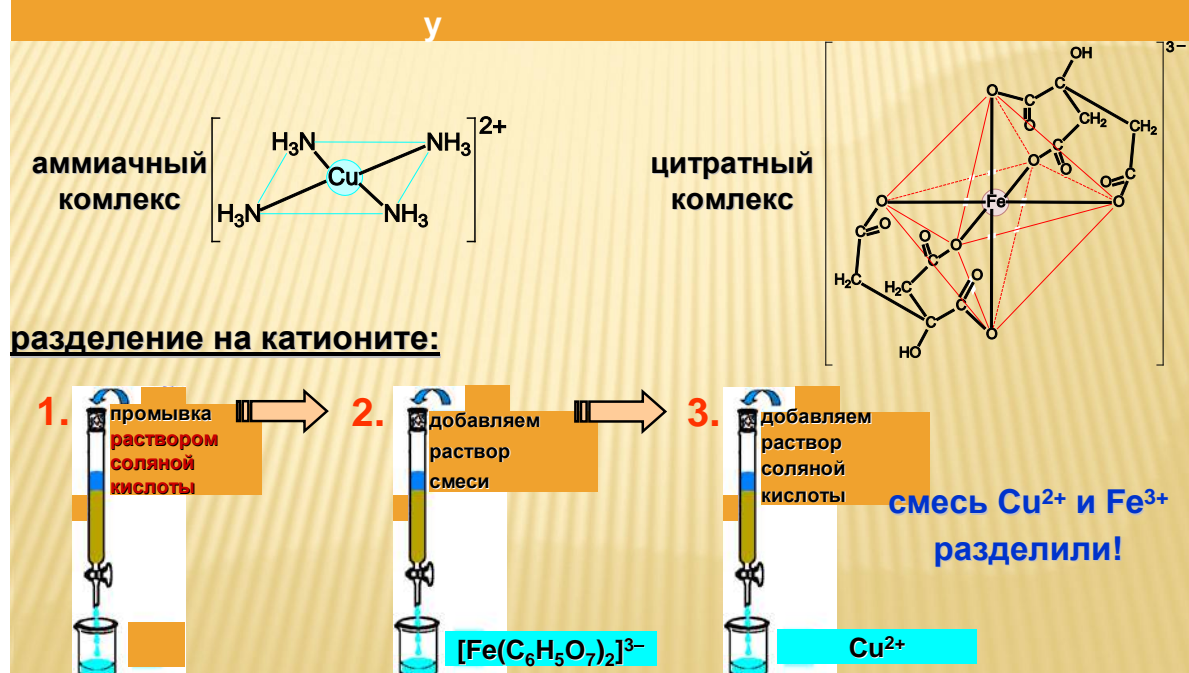


Рис. 7.6. Разделение ионов на катионите

Анионообменные смолы получают хлорированием матрицы и последующим алкилированием алифатическим амином. Наиболее распространены аниониты, имеющие четвертичные аммонийные группы, полученные при алкилировании триметиламином.

В этих смолах подвижен анион хлора, который может замещаться другим анионом, например, ОН. Катиониты обычно поставляются в  $H^+$ -форме или  $Na^+$ -форме, а аниониты – в ОН-форме или  $Cl^-$ -форме. Таким образом, указывается противоион ионообменника.

Полученные материалы, содержащие сульфатные или триалкиламмонийные группы, являются сильными катионообменниками и сильными анионообменниками и называются SCX и SAX соответственно. Слабые катионообменники и анионообменники получают на основе карбоксилата  $COO^-$  или амина  $NH^+$  соответственно.

Существуют также жидкие органические ионообменники – не смешивающиеся с водой жидкости, физически нанесенные на пористые или поверхностно-пористые материалы. Жидкие анионообменники – высокомолекулярные амины или их соли, а катионообменники – эфиры фосфорной или фосфиновых кислот.

Для улучшения условий разделения в ионообменной хроматографии иногда получают лигандные комплексы ионов, изменяя при этом их полярность  $Fe^{3+} + 4Cl^- \leftrightarrow FeCl_4^-$  и делят на анионообменном носителе анионы железа. Так как селективность смолы зависит от характера противоиона, часто необходимо изменить форму смолы. Противоионы связаны кулоновскими силами взаимного притяжения с ионообменными группами и экранируют их заряд.

Это притяжение зависит от физической природы противоиона, размеров, формы, плотности электронных оболочек. Одни противоионы при равенстве концентраций могут вытеснять другие из связи с ионными группами ионообменника. Ниже приведены ряды противоионов в порядке убывающей активности и уменьшения сродства к ионообменной смоле.

Знать эти ряды полезно для выбора системы элюирования. Наиболее быстрый метод превращения анионита в форму, которая в ряду селективности стоит выше исходной, состоит в промывании ее четырехкратным объемом 1 М раствора соответствующей соли [8].

Невысокая стабильность ионогенных материалов является одним из недостатков ионообменной хроматографии, причем анионообменники менее стабильны чем катионообменники.

Для увеличения срока службы колонок используют предколонок, а также регенерацию колонок сильным растворителем. Катиониты, например, регенерируют обрабатывая 1 М азотной кислотой и продолжительно промывая той подвижной фазой, которая будет использоваться.



### *Характеристики ионнообменников*

Ионообменники характеризуются степенью набухания и емкостью. *Степень набухания* – это объем упакованного в колонну обменника (в мл), приходящийся на 1 г его в сухом виде; имеет размерность мл/г.

Максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник, определяет его емкость, которая совпадает с концентрацией ионогенных групп. Ёмкость выражается числом ммоль эквивалентов обмениваемого иона на 1 г сухого обменника (ммоль экв/г) или на 1 мл упакованного в колонну набухшего ионообменника (ммоль экв/мл) при значениях рН, соответствующих его полной ионизации.

Для высокомолекулярных ионов или амфолитов, например, белков, вводят понятие «*эффективная*» емкость, которая зависит от размера молекулы амфолита, расстояния между ионогенными группами и степени доступности всего объема пористой матрицы обменника для этих молекул. Понятия емкости и эффективной емкости могут не совпадать. Иногда приходится снижать полезную емкость сорбента за счет изменения рН, увеличивая при этом его эффективную емкость. Катионообменные смолы имеют емкость около 4,4 ммоль экв/г, а анионообменные – 3,5–4 ммоль экв/г для гелеобразной структуры и 2,5 ммоль экв/г для пористой. Обменная емкость изменяется при изменении рН.

Наибольший интерес в качестве сорбентов для ионообменной хроматографии представляет химически модифицированный силикагель, получаемый прививкой к силикагелю ионогенных групп.

Удерживание в ионообменной хроматографии зависит от двух процессов: распределения образца между водной подвижной фазой и органической неподвижной и образования ионных пар (т. е. анионного или катионного обмена), причем последний процесс доминирует.

Распределение вещества между фазами зависит от силы электростатического взаимодействия заряженных ионизированных групп вещества с заряженными группами ионообменника.

В ионообменной хроматографии применяют следующие буферные растворы: ацетатный, фосфатный, цитратный, формиатный, аммиачный, боратный.

Селективность разделения в ионообменной хроматографии зависит от концентрации и вида буферных ионов и органических растворителей, а также от рН среды. Ионообменное разделение проходит



в пределах температур от комнатной до 60 °С. Чем выше температура, тем меньше вязкость подвижной фазы и тем эффективнее разделение.

В подвижную фазу добавляют иногда органические растворители (метанол, этанол, ацетонитрил, диоксан).

Добавлением органических растворителей можно добиться изменения селективности системы.

Таким образом, чтобы снизить время удерживания в ионно-обменной хроматографии необходимы следующие факторы:

- 1) повышение температуры;
- 2) повышение концентрации буферного раствора;
- 3) снижение степени ионизации вещества за счет изменения рН.

Некоторые области применения принципов ионного обмена проиллюстрированы на рисунках 7.7 и 7.8.

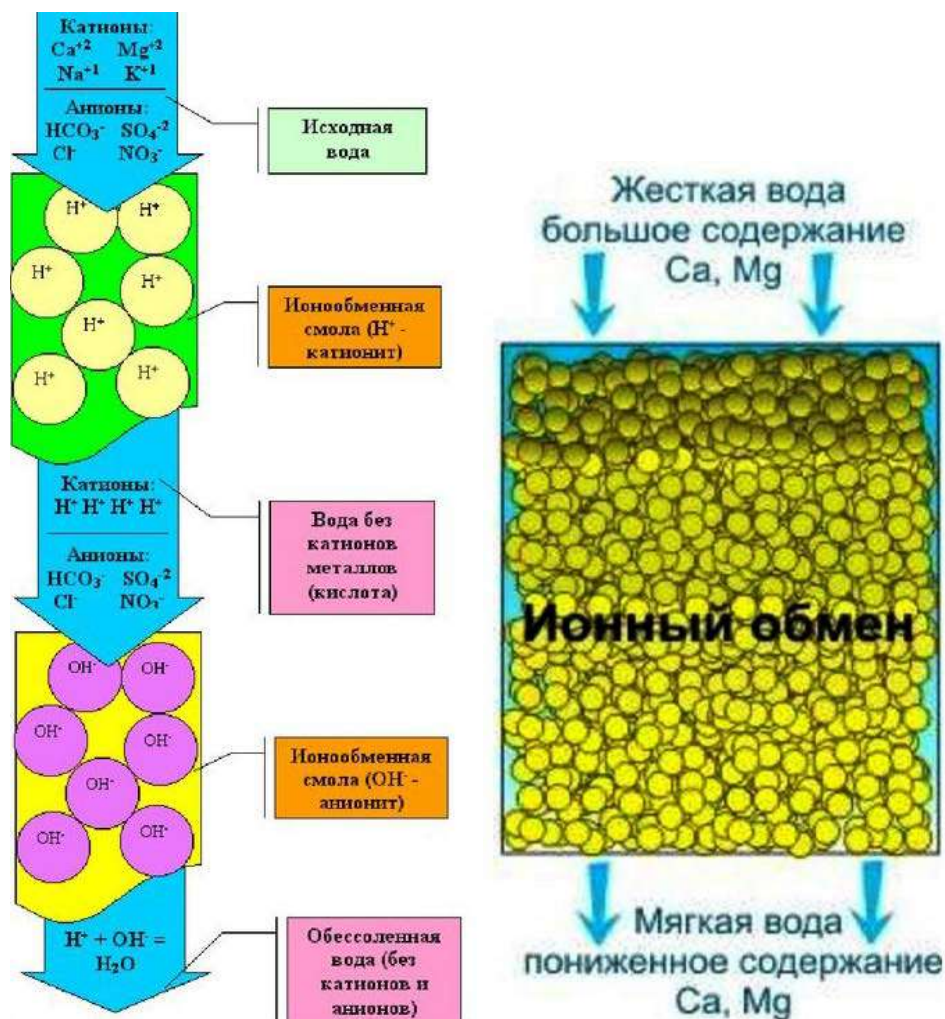


Рис. 7.7. Ионный обмен для умягчения жесткой воды



Рис. 7.8. Некоторые области применения ионообменной хроматографии

## 8. ДРУГИЕ ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

### *Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография*

Для выделения малых примесей тяжелых металлов – железа, никеля и других – из растворов солей цинка, кадмия, щелочных и щелочноземельных элементов оказалось целесообразным не вымывать сорбированное вещество реагентом, образующим с этим веществом растворимый комплекс, а предварительно помещать комплексобразующий реагент в хроматографическую колонку [6].

Медицинские рентгеновские экраны состоят в основном из суспензии сульфида цинка, нанесенной на твердую подложку. К чистоте используемого сульфида цинка, называемого *люминофором*, предъявляют чрезвычайно высокие требования. Дело в том, что малейшие примеси солей тяжелых металлов «тушат» люминесценцию экрана, уменьшают его светоотдачу.

### *Осадочная хроматография*

Невидимая хроматограмма, полученная на бесцветном сорбенте, может быть проявлена путем нанесения соответствующего реактива на столбик сорбента, вытолкнутый из колонки. Однако можно и заранее вводить в колонку с сорбентом реактивы, дающие цветные реакции с разделяемыми компонентами.

Введем в колонку, наполненную окисью алюминия, некоторое количество раствора щелочи. Теперь при пропускании через колонку раствора смеси солей ртути, меди и серебра в ее верхней части образуется желтовато-серая зона осадка гидроокиси ртути, ниже – голубая зона гидроокиси меди и еще ниже – коричневая зона окиси серебра.

Осадочная хроматография нашла применение в качественном анализе смесей катионов и анионов и с успехом заменяет классический групповой метод анализа, превосходя его по скорости и чувствительности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как научный метод познания окружающего нас мира хроматография постоянно развивается и совершенствуется. Сегодня она применяется столь часто и столь широко в научных исследованиях, медицине, молекулярной биологии, биохимии, технике и народном хозяйстве, что очень трудно найти область знаний, в которой бы хроматография не использовалась.

Хроматография как метод исследования с ее исключительными возможностями является мощным фактором познания и преобразования усложняющегося мира в интересах создания приемлемых условий обитания человека на нашей планете.

Перечисленные направления развития хроматографического метода определялись и стабилизировались в продолжение более чем пятидесятилетия. Основными задачами сейчас являются практическое использование всех результатов и достижений теоретических и лабораторных исследований, преодоление усилиями ученых и инженеров всех трудностей внедрения разработанных методов в производство и создание в самые короткие сроки большой хроматографической промышленности в нашей стране, являющейся родиной этого прогрессивного метода.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

Флуориметрическое, кондуктометрическое, рефрактометрическое  
и спектрофотометрическое детектирование

#### ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Наименование продукта и анализируемые компоненты	Диапазон измерения	Нормативный документ
<b>Зерно, кондитерские изделия, крупы, орехи</b> Афлатоксины: B1 B2 G1 G2	0,0025 - 0,010 мг/кг 0,0025 - 0,010 мг/кг 0,005 - 0,020 мг/кг 0,0005 - 0,0010 мг/кг	МВИ. Свидетельство об аттестации №77-05
<b>Молочные продукты и масло коровье</b> Афлатоксины: M1	0,25 - 2,5 мг/кг	МВИ. Свидетельство об аттестации №59-04
<b>Пищевые продукты, вкусовые добавки</b> Бенз(а)пирен	0,0001 - 0,003 мкг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации №19-03 ГОСТ Р 51650-2000
<b>Вода минеральная питьевая</b> Бенз(а)пирен	0,0005 - 0,002 мкг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации №20-03 ГОСТ Р 51310-99
<b>Овощи, фрукты, ягоды</b> Аверсектин С	от 0,005 мг/кг	МУК 4.1.1011-01 (Госсанэпиднадзор МЗ России)

#### КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Анализируемый компонент	Диапазон измерения	Нормативный документ
<b>Питьевая, минеральная вода, водки и водки особые</b>  <b>Катионы:</b> Калий Натрий Аммоний Кальций Магний Стронций  <b>Анионы:</b> Фторид Хлорид Нитрат Нитрит Фосфат Сульфат	0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 1 - 20 мг/дм <sup>3</sup>  0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup> 0,1 - 20 мг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации №1-101 (ВНИИМС) ФР. 1.31.2005.01738 ГОСТ Р 51821-2001  МВИ. Свидетельство об аттестации №1-100 (ВНИИМС) ФР. 1.31.2005.01724 ГОСТ Р 51821-2001

#### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Анализируемый компонент	Диапазон измерения	Нормативный документ
<b>Кофе</b> Ксилоза Глюкоза Фруктоза <b>Напитки, соки, вина</b> Сахароза Фруктоза Глюкоза	0,3 - 3,5% масс. 0,3 - 3,5% масс. 0,3 - 3,5% масс.  0,5 - 80 г/дм <sup>3</sup> 0,5 - 80 г/дм <sup>3</sup> 0,5 - 80 г/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации №22-03 (ВНИИМС)  МВИ. Свидетельство об аттестации №21-03 (ВНИИМС)



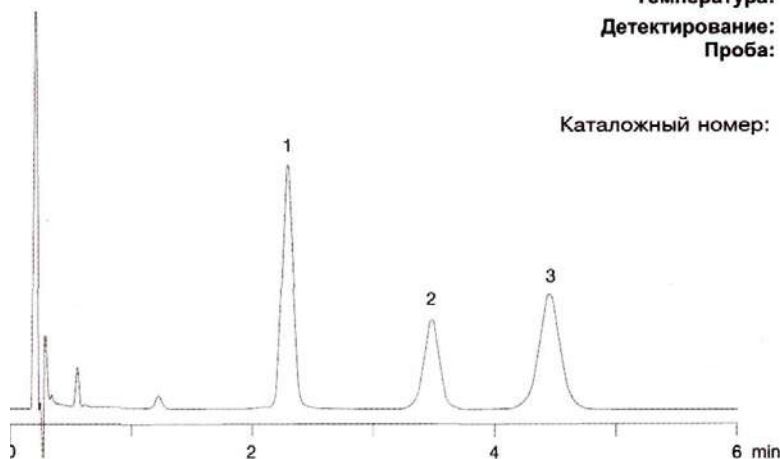
## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Наименование продукта и анализируемые компоненты	Диапазон измерения	Нормативный документ
<b>Консерванты в напитках:</b> Е 200 Сорбиновая кислота Е 210 Бензойная кислота	10 - 500 мг/дм <sup>3</sup> 20 - 500 мг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации № 12-05 (ВНИИМС) ФР 1.31.2005.01736
<b>Органические кислоты в напитках:</b> Щавелевая Е 330 Лимонная Е 353 Винная Янтарная+молочная Е 296 Яблочная Уксусная	50 - 500 мг/дм <sup>3</sup> 100 - 400 мг/дм <sup>3</sup> 500 - 3000 мг/дм <sup>3</sup> 500 - 5000 мг/дм <sup>3</sup> 100 - 5000 мг/дм <sup>3</sup> 100 - 3000 мг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации № 13-05 (ВНИИМС) ФР 1.31.2005.01732
<b>Зерно и продукты его переработки, крупы, орехи, кондитерские изделия</b> Микотоксины: Зеараленон Дезоксинилваленон (ДОН, vomitоксин)	0,1 - 0,8 мг/кг 0,35 - 2,0 мг/кг	МВИ (на экспертизе)
<b>Яблочный сок, сокодержателе напитки</b> Патулин	от 0,01 мг/дм <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51435-99
<b>Цитрусовые соки</b> Гесперидин Нарингин	300 - 2000 мг/дм <sup>3</sup> 300 - 2000 мг/дм <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51427-99
<b>Продукты животного происхождения (молоко, мясо, яйца)</b> Хлорамфеникол (левомицетин)	0,1 - 10 мг/кг	МУК 4.1.1912-04
<b>Алкогольные и безалкогольные напитки</b> <b>Подсластители и консерванты:</b> Кофеин Е 951 Аспартам Е 954 Сахарин Е 211 Бензоат натрия		ГОСТ Р 30059-93
<b>Пищевые красители:</b> Е122 Азорубин (намуазин) Е124 Понсо 4R	0,5 - 160 мг/дм <sup>3</sup> 0,5 - 160 мг/дм <sup>3</sup>	МВИ. Свидетельство об аттестации № 56-05
Е 129 Красный очаровательный Е 127 Эритрозин Е 128 Красный 2G, блестящий FCF Е 123 Индигокармин Е 102 Тартразин		
<b>Комбикорма, премиксы и комбикормовое сырье</b> Аминокислоты: Лизин Триптофан Метионин Сумма Цистин+Цистеин	1000 - 20000 мг/кг 1000 - 20000 мг/кг 1000 - 20000 мг/кг 1000 - 20000 мг/кг	МВИ. Свидетельство об аттестации № 76-05
<b>Диабетические продукты</b> Е 421 Маннит Е 420 Сорбит Е 967 Ксилит		

## Приложение 2

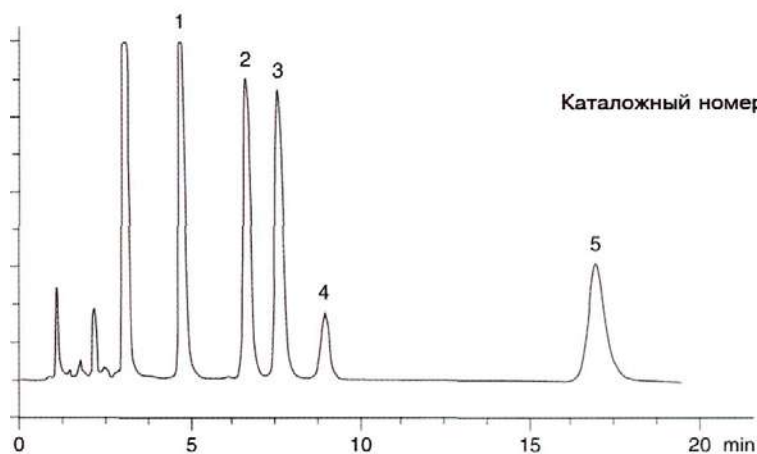
### Примеры хроматограмм

#### ДИЕТИЧЕСКИЙ ГАЗИРОВАННЫЙ НАПИТОК



App ID 4099  
Колонка: Луна 3 мкм C18(2)  
Размеры: 30 x 4,6 мм  
Подвижная фаза: ацетатный буфер / ТЭА + ок. 15% ацетонитрила с рН 4,6 (10%-ной серной кислотой)  
Расход: 2,0 мл/мин  
Температура: 22°C  
Детектирование: УФ 214 нм  
Проба: 1. кофеин  
2. бензоат натрия  
3. аспартам  
Каталожный номер: 00A-4251-E0

#### КОФЕИН И МЕТАБОЛИТЫ



App ID 12921  
Колонка: Луна 5 мкм C18  
Размеры: 150 x 4,6 мм  
Подвижная фаза: 50мМ ацетат натрия / ацетонитрил / метанол (92:4:4)  
Расход: 1,0 мл/мин  
Температура: 22°C  
Детектирование: УФ 273 нм  
Проба: 1. теобромин  
2. параксантин  
3. теофиллин  
4. наполнитель  
5. кофеин  
Каталожный номер: 00F-4041-E0

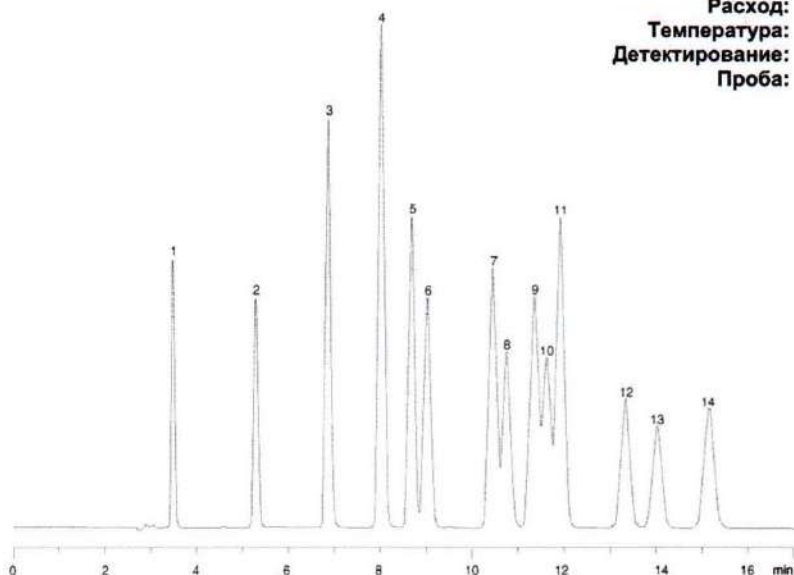
## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

App ID 14263

Колонка: Луна 5 мкм C18(2)  
 Размеры: 250 x 4,6 мм  
 Подвижная фаза: метанол / вода (55 : 45)  
 Расход: 1,0 мл/мин  
 Температура: 35°C  
 Детектирование: УФ 254 нм

- Проба:
1. октаген
  2. гексоген
  3. 1,3,5-тринитробензол
  4. 1,3-динитробензол
  5. тетрил
  6. нитробензол
  7. 2,4,6-тринитротолуол
  8. 4-амино-2,6-динитротолуол
  9. 2-амино-4,6-динитротолуол
  10. 2,6-динитротолуол
  11. 2,4-динитротолуол
  12. 2-нитротолуол
  13. 4-нитротолуол
  14. 3-нитротолуол

Каталожный номер: 00G-4252-E0



## АРОМАТИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ ИМБИРЯ

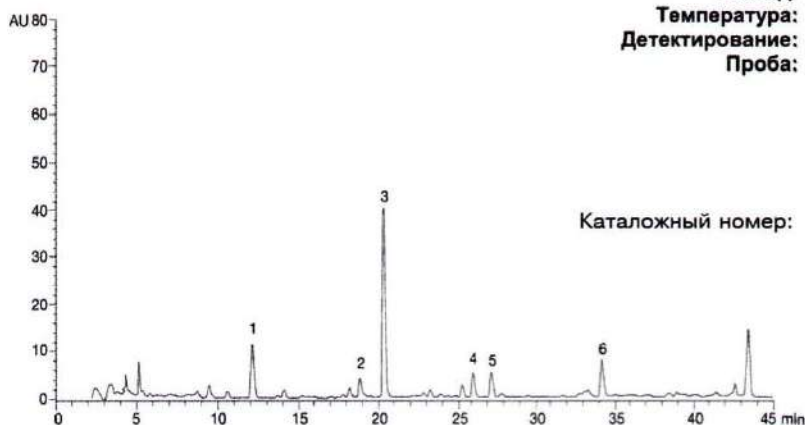
App ID 12960

Колонка: Луна 5 мкм C18(2)  
 Размеры: 250 x 4,6 мм  
 Подвижная фаза: А: вода Б: ацетонитрил  
 Градиент: А/Б (55:45) до А/Б (50:50) за 8 мин,  
 А/Б (35:65) за 15 мин, А/Б (10:90) за 40 мин

Расход: 1,0 мл/мин  
 Температура: 50°C  
 Детектирование: УФ 282 нм

- Проба:
1. 6-гингерол
  2. 8-гингерол + изомер
  3. 6-шогаол
  4. 10-гингерол
  5. 8-шогаол
  6. 10-шогаол

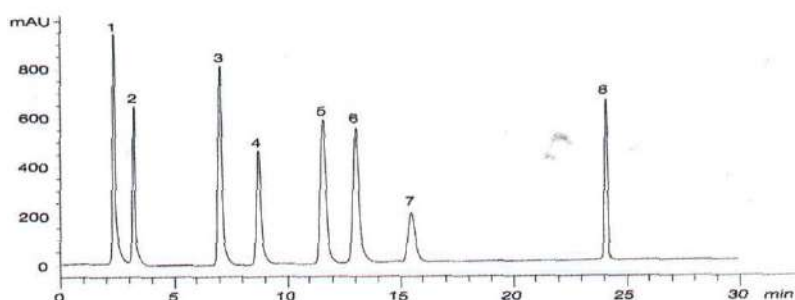
Каталожный номер: 00G-4252-E0



## ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ

App ID 1199

**Колонка:** Луна 5 мкм Фенил-Гексил  
**Размеры:** 150 x 4,6 мм  
**Подвижная фаза:** А: 50мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,1% и 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
 Б: ацетонитрил  
**Градиент:** А/Б (75 : 25) до А/Б (25 : 75) за 18 мин ,  
 затем А/Б (25 : 75) в течение 12 мин  
**Расход:** 1,0 мл/мин  
**Температура:** 22°C  
**Объем петли:** 20 мкл  
**Детектирование:** УФ 230 нм  
**Проба:** 1. сахарин

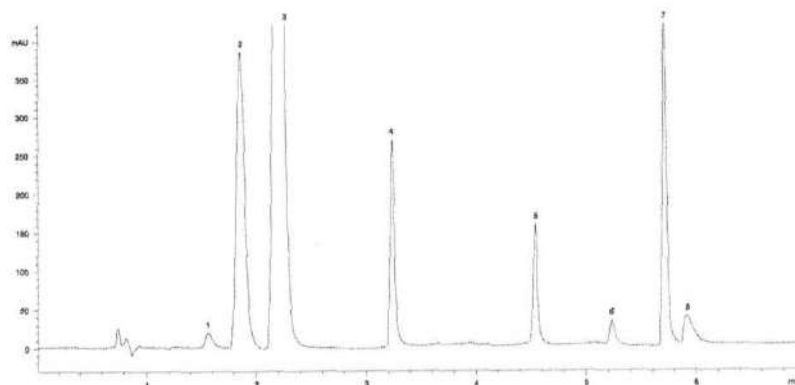


2. оксибензойная кислота  
 3. сорбиновая кислота  
 4. оксибензойная кислота метиловый эфир  
 5. дигидроуксусная кислота  
 6. п-толуиловая кислота  
 7. п-гидроксибензойная кислота этиловый эфир  
 8. н-пропил п-гидроксибензоат  
 Каталожный номер: 00F-4257-E0

## ПРОТИВОКАШЛЕВЫЕ И ПРОТИВОПРОСТУДНЫЕ СРЕДСТВА

App ID 2572

**Колонка:** Луна 3 мкм Фенил-Гексил  
**Размеры:** 75 x 4,6 мм  
**Подвижная фаза:** А: ацетонитрил  
 Б: метанол / 20мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (80 : 20) pH 9  
 А/Б (0 : 100) до А/Б (80 : 20) за 5 мин  
**Расход:** 1,0 мл/мин  
**Температура:** 22°C  
**Объем петли:** 20 мкл  
**Детектирование:** УФ 214 нм  
**Проба:** 1. п-аминофенол



2. бензойная кислота  
 3. ацетаминофен (парацетамол)  
 4. эфедрин  
 5. бутилпарабен  
 6. хлорфенирамин  
 7. дифенгидрамин  
 8. декстрометорфан  
 Каталожный номер: 00C-4256-E0



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / М. А. Иванова, М. В. Белоглазкина, И. В. Богомоллова, Е. В. Федоренко. М.: РИОР, 2006. 289 с.
2. Гольдберг К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974. 375 с.
3. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М., 1970. Т. 3.
4. Физико-химические методы анализа / А. К. Бабко, К. Б. Пятницкий [и др.]. М., 1968.
5. Чмутов К. В. Хроматография. М.: Химия, 1978. 128 с.
6. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. М.: 1977.
7. Алесковский В. Б., Яцимирский К. Б. Физико-химические методы анализа. Л.: Наука 1988.
8. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: 1978.
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1.
10. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004. Кн. 2.
11. Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2005. 384 с. Кн. 2.
12. Гурова Т. А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. М.: Высшая школа, 1991. 280 с.
13. Михалев А. С. Технический анализ органических соединений, Екатеринбург: УГЛТУ, 2005. 248 с.
14. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989.
15. Руководство по аналитической химии / под ред. Ю. А. Клячко. М.: Мир, 1975. 463 с.
16. Марьянов Б. М., Чашина О. В., Захарова Э. А. Математические методы обработки информации в аналитической химии. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1988.
17. Физико-химические методы анализа / под ред. И. П. Алимарина. М.: Химия, 1986.



*Учебное издание*

*Серова Елена Юрьевна  
Дриккер Борис Нурович*

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**



Редактор К. В. Смирнова  
Оператор компьютерной верстки Т. В. Упорова

Подписано в печать 25.12.2019  
Уч.-изд. л. 5,2.                      Усл. печ. л. 5,58  
Тираж 300 экз. (1-й завод 35 экз.)  
Заказ №

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37  
Тел.: 8 (343) 262-96-10. Редакционно-издательский отдел

Типография ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР УПИ»  
620062, РФ, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2  
Тел.: 8 (343) 362-91-16