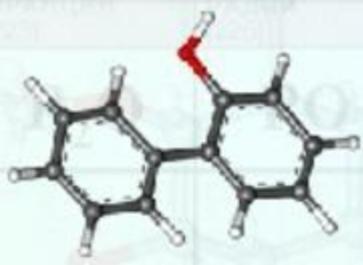
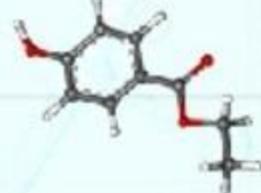


Качественный хроматографический анализ



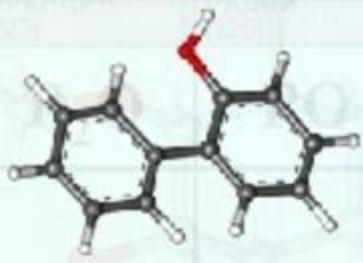


t_R, I_R, V_R

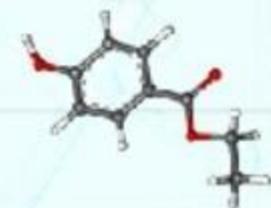
Качественные характеристики

Факторы, влияющие на численные значения параметров удерживания

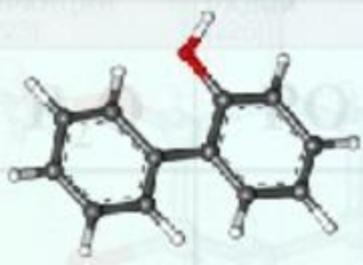
1. Состав, свойства, количество НФ и природа твёрдого носителя.
2. Перепад давления ПФ на входе и выходе из колонки.
3. Условия проведения опыта: $T_{\text{колонки}}$ и скорость ПФ.
4. Конструктивные особенности используемой аппаратуры: свободные объёмы колонки, испарителя, детектора и соединяющих их коммуникаций.
5. Метод дозирования и величина дозы.



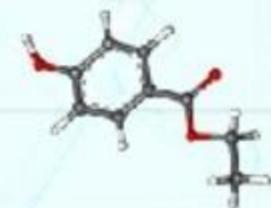
Задачи качественного анализа



1. Анализ смеси, состав которой полностью известен.
2. Подтверждение наличия в образце какого-либо соединения.
3. Анализ смеси неизвестного происхождения.
4. Определение сортности продуктов методом сравнения хроматограмм («техника отпечатков пальцев»).

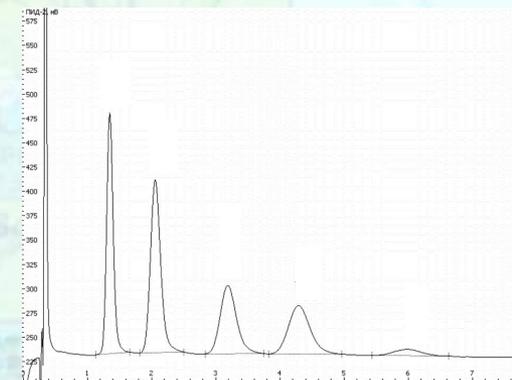


Способы идентификации компонентов в сложной смеси

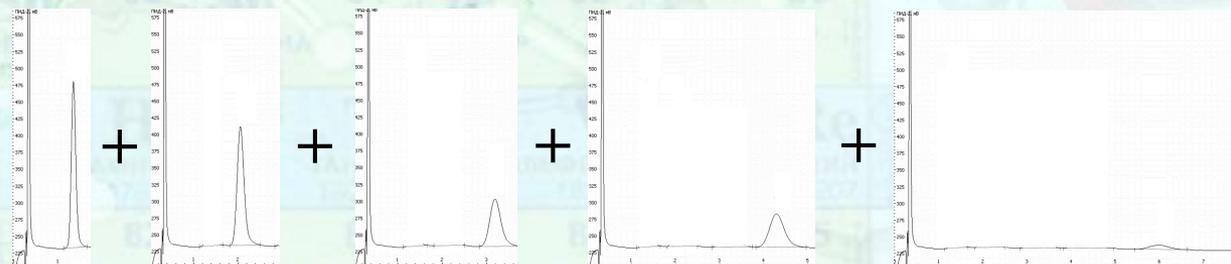


1. Метод сравнения

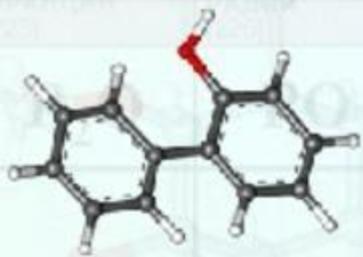
1. Записывают хроматограмму смеси.

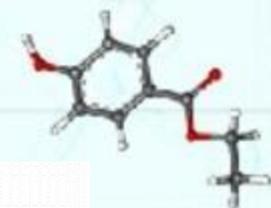


2. Отдельно записывают хроматограмму индивидуальных чистых веществ. Входящих в эту смесь.



3. Сопоставляют параметры удерживания.



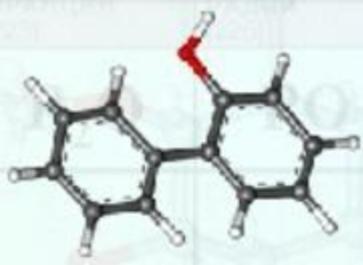
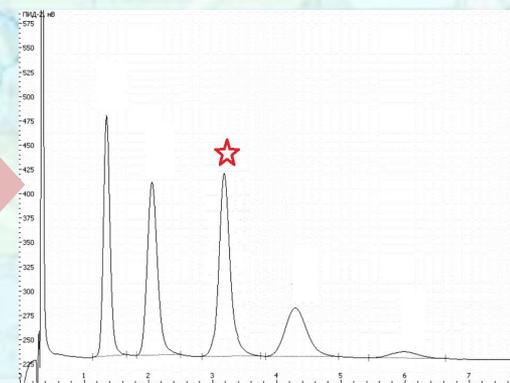
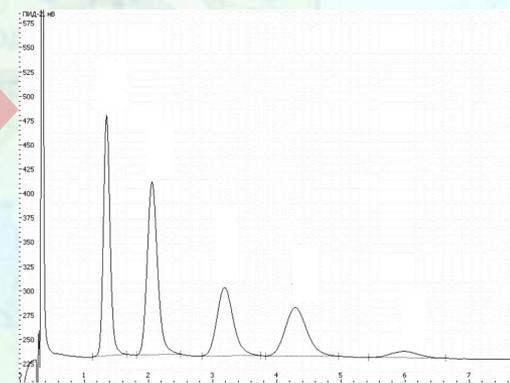


2. Метод добавки

1. Записывают хроматограмму смеси.

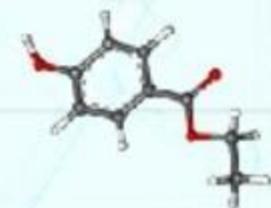
2. В анализируемую смесь добавляют чистый эталон.

3. Записывают новую хроматограмму и сравнивают её с первоначальной: если неизвестный пик принадлежит к предполагаемому известному компоненту, то высота пика исследуемого вещества должна возрасти, а форма остаться неизменной.



Используется, когда хроматограмма смеси густо «заселена», либо когда времена удерживания двух рядом стоящих пиков близки.

3. По относительному объёму удерживания



$$V_{\text{Rотн}} = \frac{V_{\text{Rx}}}{V_{\text{Rст}}}$$

Отношение объёма удерживания анализируемого вещества (V_{Rx}) к объёму удерживания стандартного вещества ($V_{\text{Rст}}$) в одних и тех же условиях.

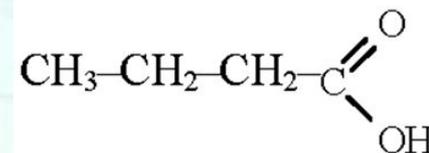
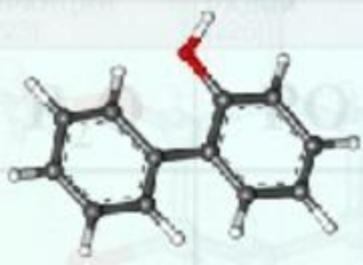
Какое вещество необходимо использовать в качестве стандарта?

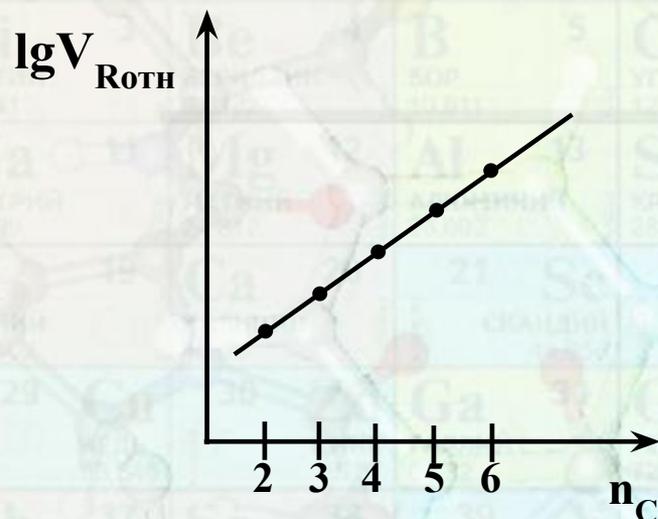
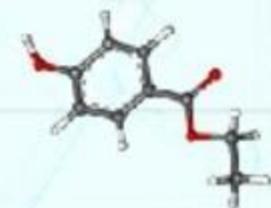


Для каждого класса соединений существует своё стандартное вещество.

Пентан (для углеводородов) C_5H_{12}

Масляная кислота (для жирных кислот)





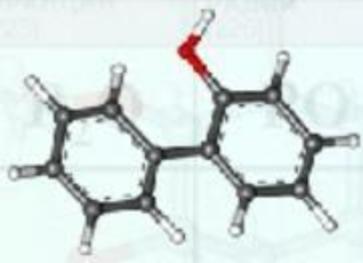
Внутри одного класса соединений график зависимости $\lg V_{RoTH}$ от количества атомов углерода (n) обычно представляет собой прямую линию.

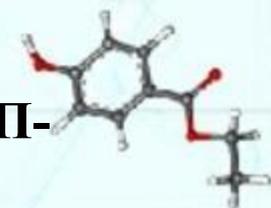


Если в анализируемой смеси содержатся компоненты различных классов, то для их идентификации необходимо построить несколько калибровочных графиков как на полярной НФ, так и на неполярной НФ.

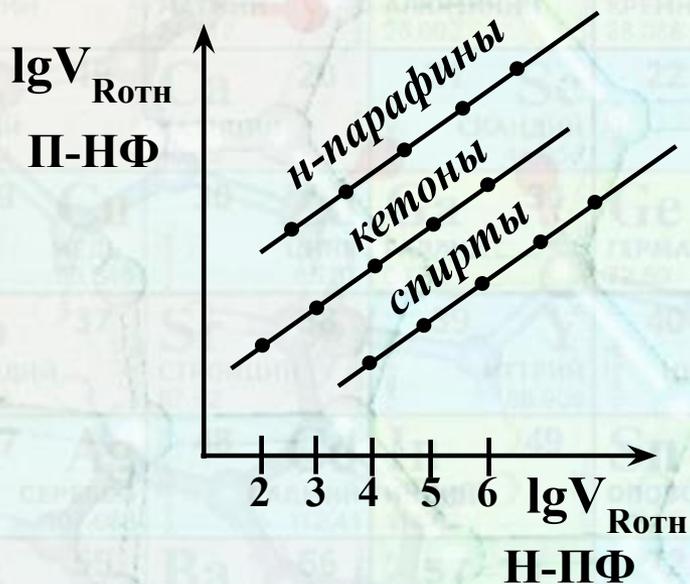


Затем стоит повторно выделить вещество и исследовать его различными физико-химическими методами.





Графики зависимости $\lg V_{\text{Rотн}} - n$ на полярной неподвижной фазе (П-НФ) и неполярной неподвижной фазе (Н-НФ) можно совместить.



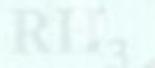
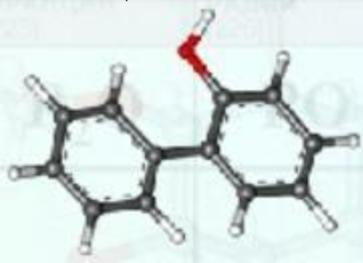
Последовательность идентификации

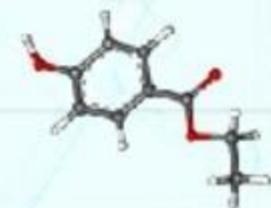
1. Устанавливают принадлежность компонента смеси к тому или иному гомологическому ряду:

- Определяют $\lg V_{\text{Rотн}}$ вещества на П-НФ и Н-НФ

- Сопоставляют полученные значения с точками на градуировочной прямой.

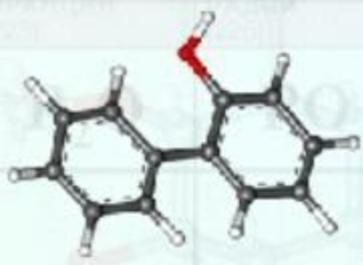
2. Устанавливают количество атомов углерода в соединении данного класса: положение точки на прямой даёт ответ на вопрос, что это за вещество.



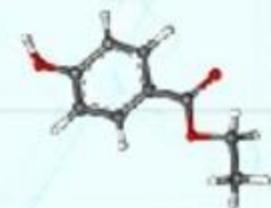


Недостатки метода

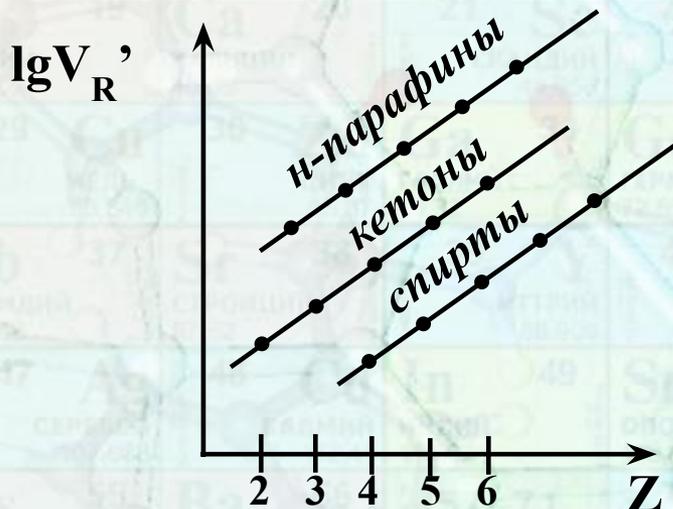
1. **Необходимость соблюдения точных условий опыта.**
2. **Наличие эталонных веществ различных гомологических рядов, что не всегда осуществимо.**



4. Использование прямолинейной зависимости между объёмом удерживания компонента и его температурой кипения



$$Z = \frac{T_{\text{кип}} (\text{в-ва})}{T (\text{колонки})}$$



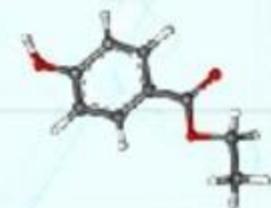
Последовательность идентификации

1. По индивидуальным веществам определённого класса соединений строят калибровочный график $\lg V_R' - Z$.
2. По хроматограммам анализируемой смеси определяют $\lg V_R'$ идентифицируемых компонентов.
3. По калибровочным графикам находят фактор Z .
4. Зная температуру колонки, находят температуру кипения вещества:

$$T_{\text{кип}} = Z \cdot T_{\text{кол}}$$

5. Сопоставляют найденную $T_{\text{кип}}$ с табличными данными и идентифицируют компоненты.





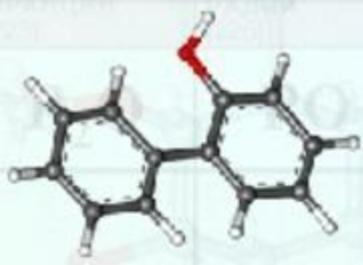
Достоинства метода

Объём удерживания можно измерять при различных температурах.



Недостатки метода

Для построения калибровочных графиков необходимы индивидуальные вещества (которые не всегда доступны).



5. Идентификация по индексам Ковача



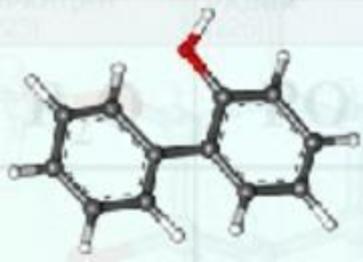
Индекс Ковача (I) характеризует удерживание вещества X в колонке с некоторой неподвижной фазой $НФ$ при температуре t °С относительно двух нормальных алканов с числом углеродных атомов N и $N+1$.

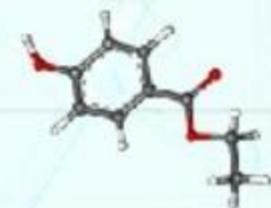
Рассчитывают путём линейной интерполяции логарифмов исправленных параметров удерживания:

$$J = \frac{100 (\lg t_{R'} - \lg t_{R_N'})}{\lg t_{R_{N+1}'} - \lg t_{R_N'}} + 100N$$

Условие

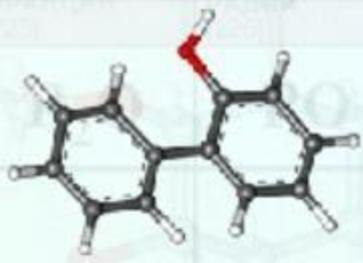
$$t_{R_N}' < t_R' < t_{R_{N+1}}'$$



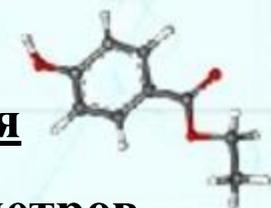


Достоинства метода

1. **Стандартные вещества – нормальные алканы (доступные), что увеличивает точность и воспроизводимость определения индексов Ковача.**
2. **Разница в индексах удерживания Ковача для одного и того же вещества на полярной и неполярной жидких фазах характеризует его природу и является дополнительной качественной характеристикой.**
3. **При наличии литературных данных по индексам Ковача можно проводить качественный анализ без применения индивидуальных веществ.**

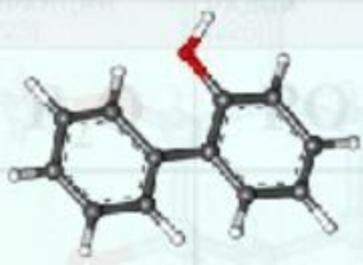


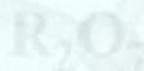
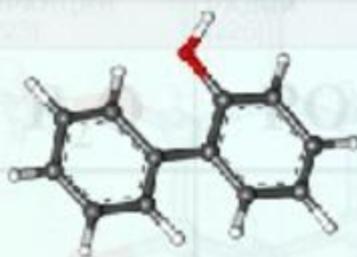
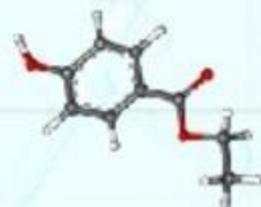
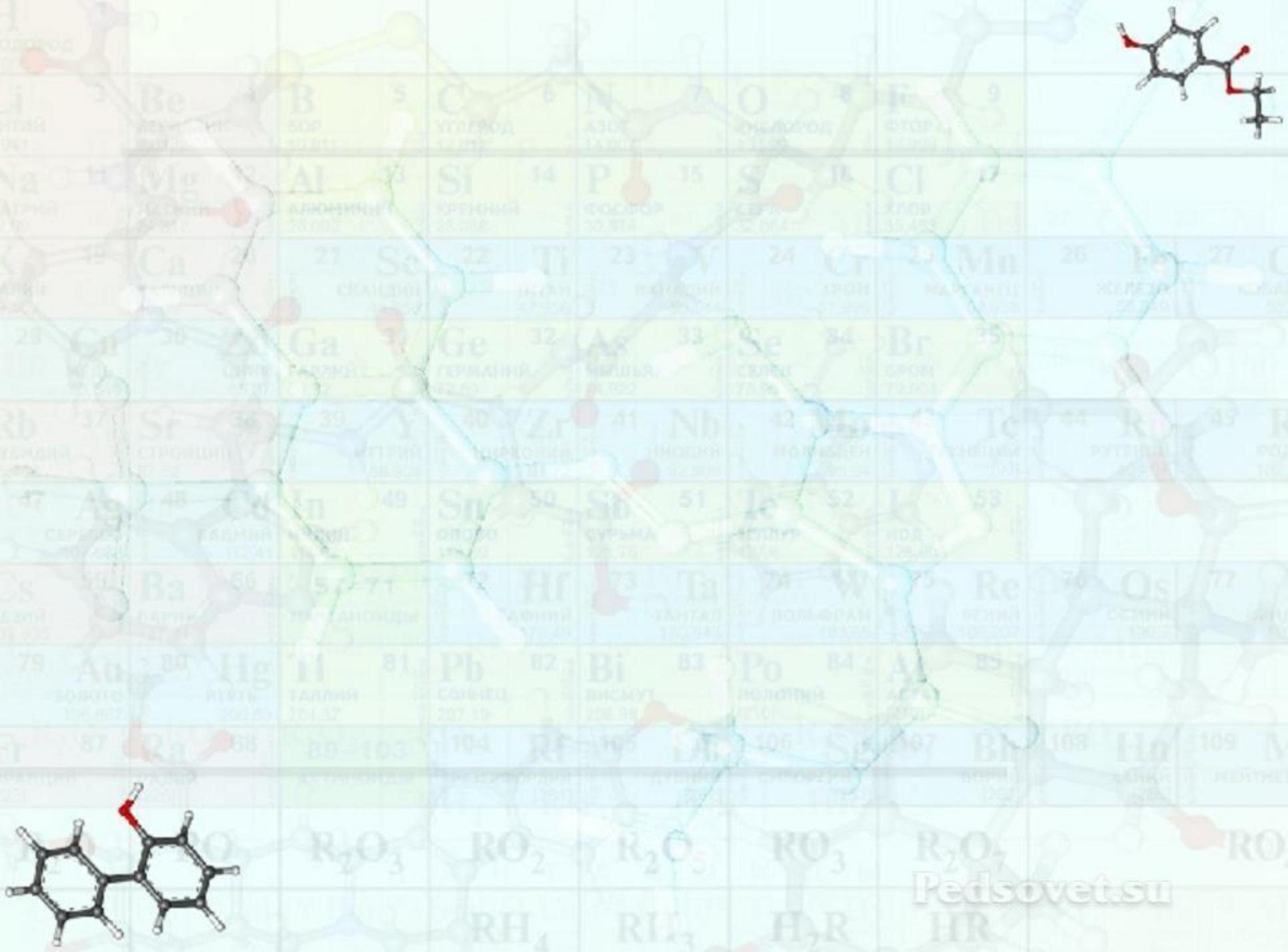
Источники погрешностей при измерении индексов удерживания



- **Несовершенство техники измерения первичных параметров удерживания определяемого вещества и n-алканов**
- **Недостаточная эффективность колонки / перегрузка колонки**
- **Промахи оператора**
- **Погрешность определения мертвого времени (объёма) удерживания**
- **Различия в свойствах применяемых твёрдых носителей**
- **Неточность задания и измерения температур и скоростей газаносителя**

Наибольшей тщательности требует измерение индексов удерживания полярных соединений на неполярных неподвижных фазах и наоборот: неполярных соединений на высокополярных неподвижных фазах.





Pedsovet.su