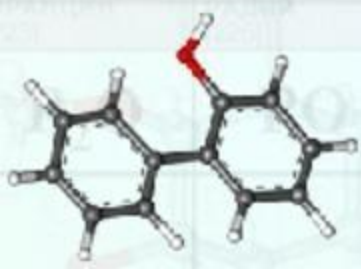


# Качественный хроматографический анализ



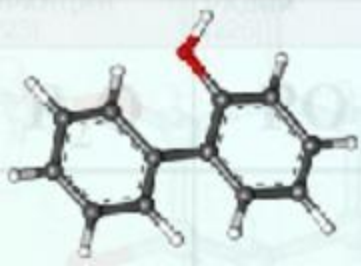


$t_R$ ,  $I_R$ ,  $V_R$

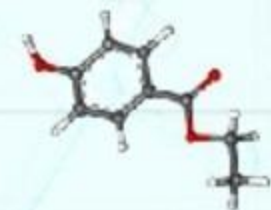
Качественные характеристики

### Факторы, влияющие на численные значения параметров удерживания

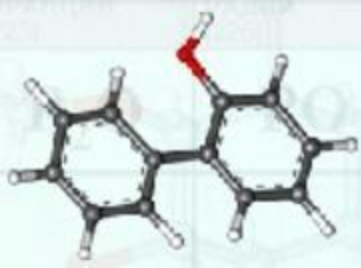
1. Состав, свойства, количество НФ и природа твёрдого носителя.
2. Перепад давления ПФ на входе и выходе из колонки.
3. Условия проведения опыта:  $T_{\text{колонки}}$  и скорость ПФ.
4. Конструктивные особенности используемой аппаратуры: свободные объёмы колонки, испарителя, детектора и соединяющих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



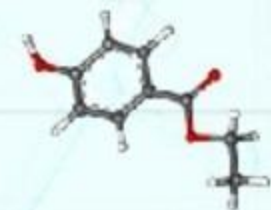
## Задачи качественного анализа



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»).

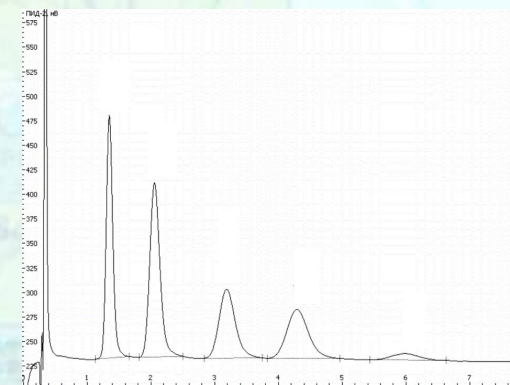


# Способы идентификации компонентов в сложной смеси

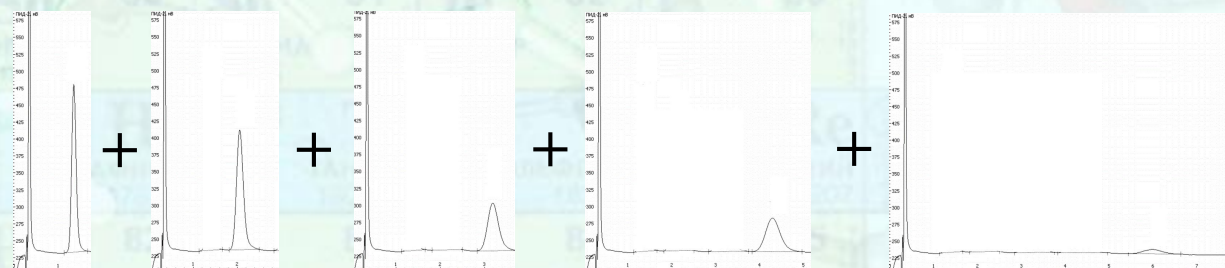


## 1. Метод сравнения

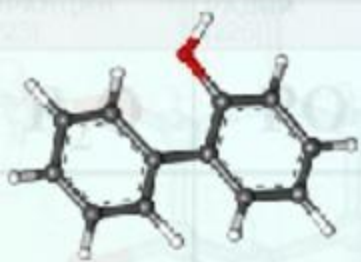
1. Записывают хроматограмму смеси.



2. Отдельно записывают хроматограмму чистых веществ, входящих в эту смесь.



3. Сопоставляют параметры удерживания.

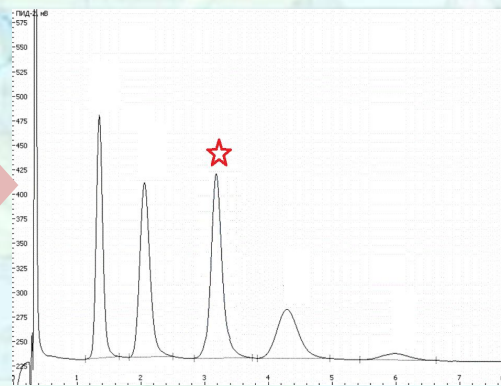
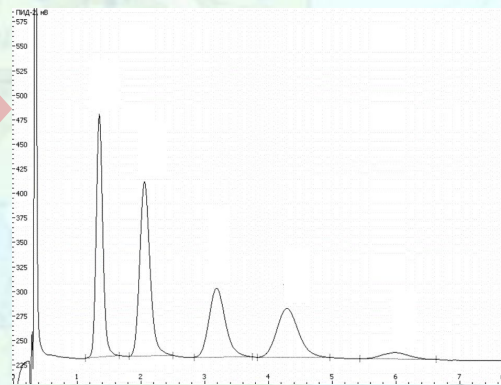


## 2. Метод добавки

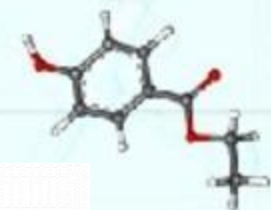
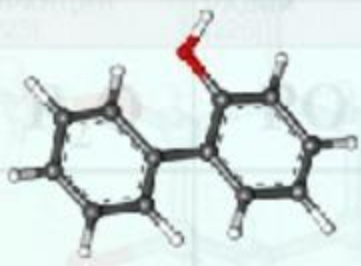
1. Записывают хроматограмму смеси.

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



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

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

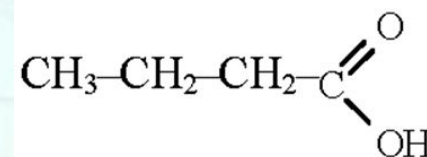
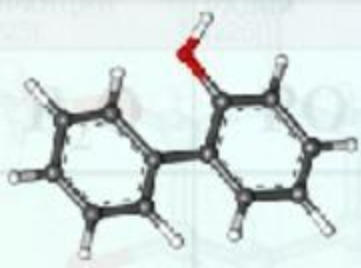
Какое вещество необходимо использовать в качестве стандарта?

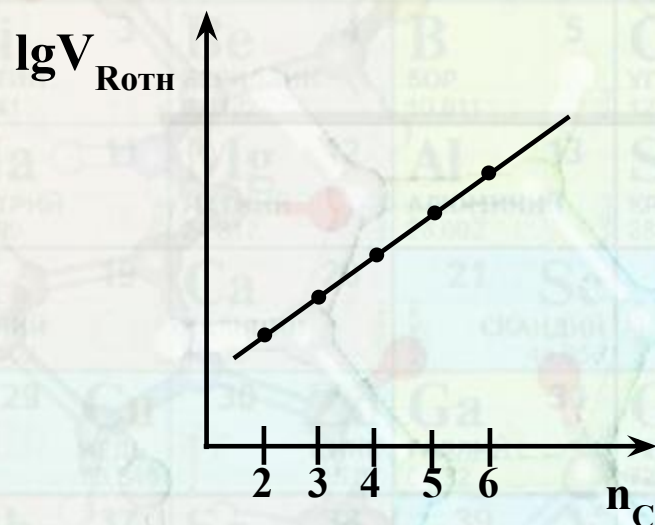


Для каждого класса соединений существует своё стандартное вещество.

Пентан (для углеводородов)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$

Масляная кислота (для жирных кислот)





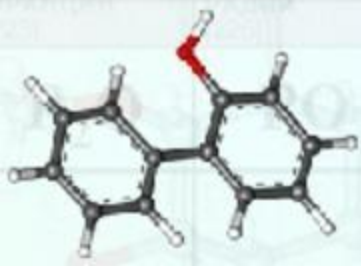
Внутри одного класса соединений график зависимости  $\lg V_{RoTH}$  от количества атомов углерода ( $n$ ) обычно представляет собой прямую линию.

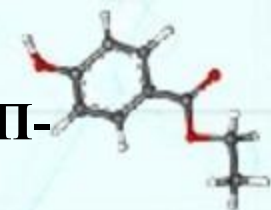


Если в анализируемой смеси содержатся компоненты различных классов, то для их идентификации необходимо построить несколько калибровочных графиков как на полярной НФ, так и на неполярной НФ.

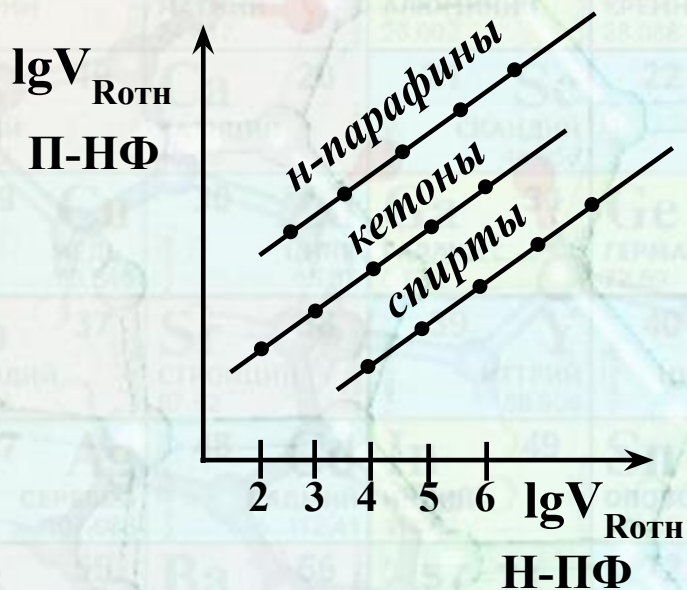


Затем стоит повторно выделить вещество и исследовать его различными физико-химическими методами.





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



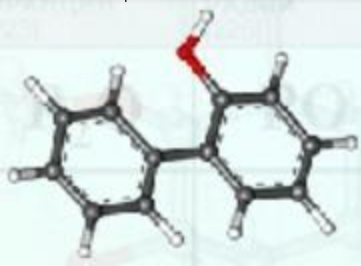
### Последовательность идентификации

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.

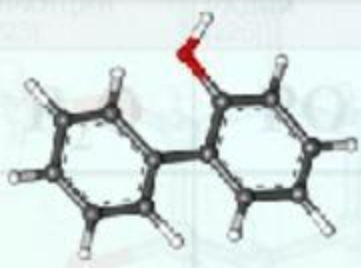






## Недостатки метода

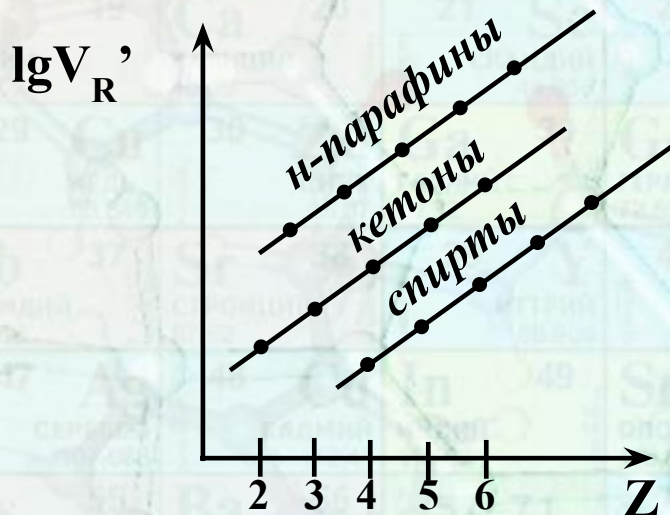
1. **Необходимость соблюдения точных условий опыта.**
2. **Наличие эталонных веществ различных гомологических рядов, что не всегда осуществимо.**



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



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

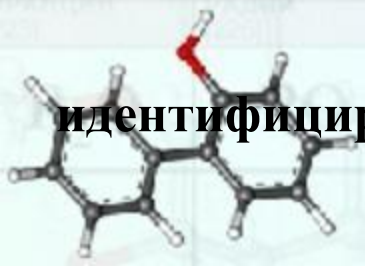


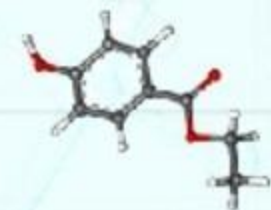
#### Последовательность идентификации

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.





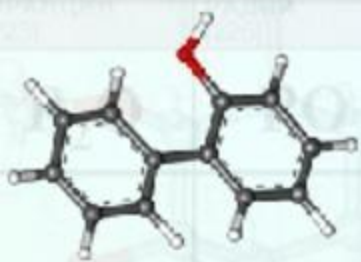
## Достоинства метода

**Объём удерживания можно измерять при различных температурах.**

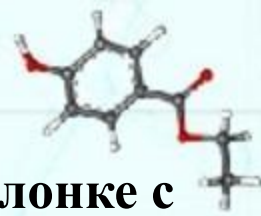


## Недостатки метода

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



## 5. Идентификация по индексам Ковача



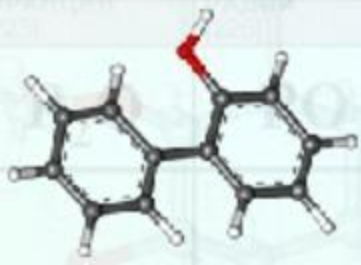
Индекс Ковача ( $I$ ) характеризует удерживание вещества  $X$  в колонке с некоторой неподвижной фазой  $НФ$  при температуре  $t$  °С относительно двух нормальных алканов с числом углеродных атомов  $N$  и  $N+1$ .

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

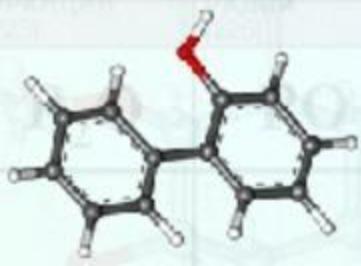
$$t_{R_N}' < t_R' < t_{R_{N+1}}'$$



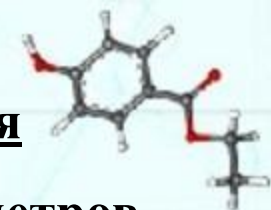


## Достоинства метода

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.**

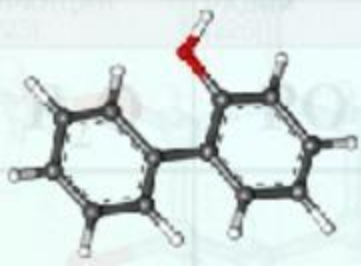


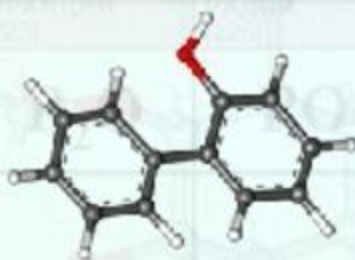
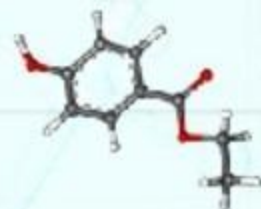
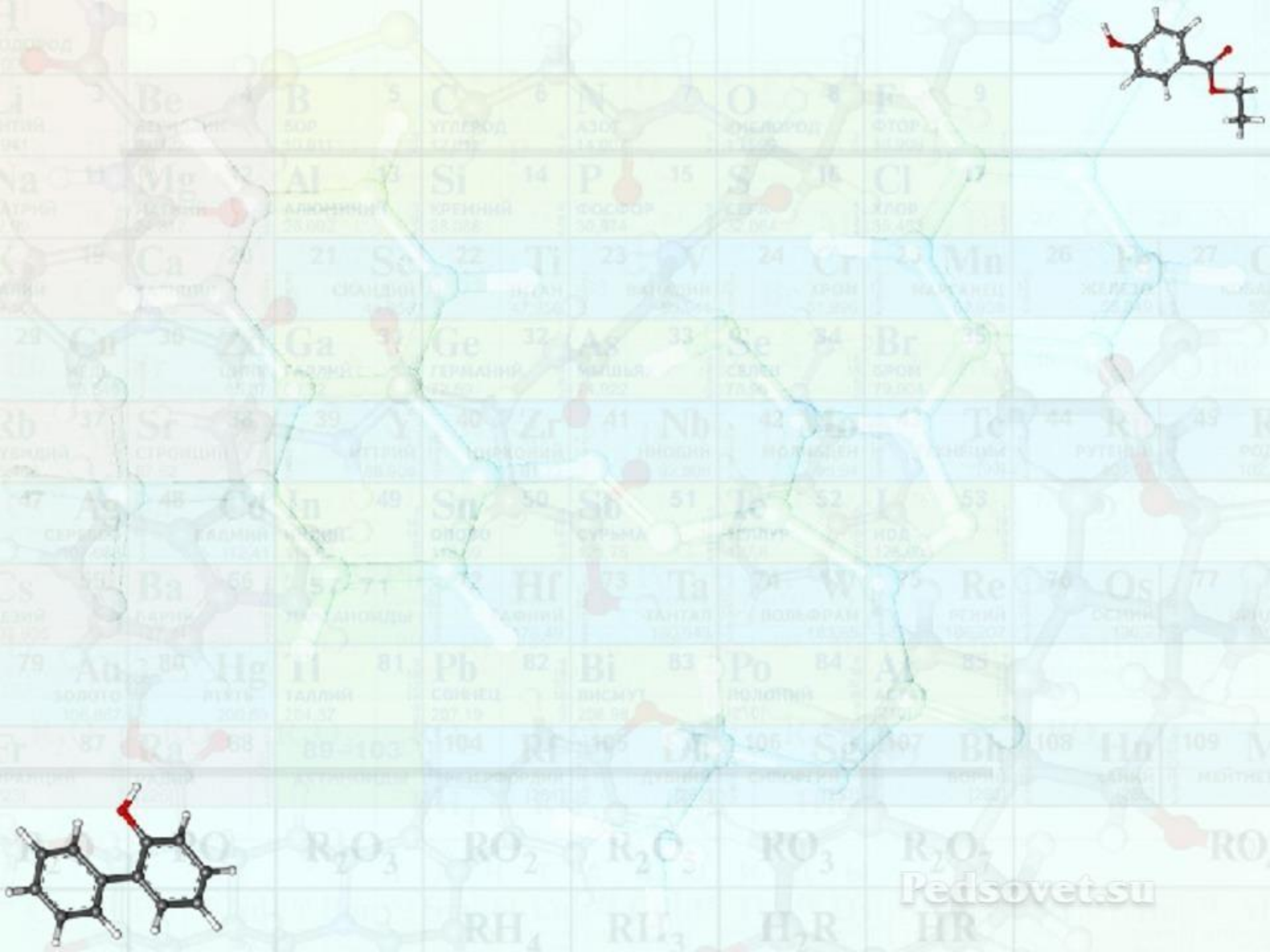
## Источники погрешностей при измерении индексов удерживания



- **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