



Литература

- Франкевич Е.Л. Физические методы исследования. Учебное пособие /М.: МФТИ ч.1 (1986), ч.2 (1978), ч.3 (1980).
- Д.В. Сивухин. Общий курс физики, т.2
- Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии. Под. Ред. А. Хеншен, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайх, В. Вельтер, М.: Мир, 1988
- Максимычев А.В. Адсорбционная газовая хроматография. Учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009г.
- В.А. Винарский. Хроматография. Курс лекций. Минск, 2003г.

Родился М. С. Цвет 14 мая 1872 года в небольшом итальянском городе Асти.

Мать – итальянка Мария Де Дорочца – приемная дочь в семье известных русских писателей Жемчужниковых (участников группы русских писателей, публиковавшихся под псевдонимом Козьма Прутков).

Отец – Семен Николаевич Цвет, уроженец г. Чернигова – видный государственный служащий.

Окончил Женевский университет (физико-математический факультет, диссертация «Исследование физиологии клетки. Материалы к познанию движения протоплазмы, плазматических мембран и хлоропластов»), в нем начал свои научные исследования и в 24-летнем возрасте, в 1896 году, получил степень доктора ботаники.

С 1900 года М. С. Цвет в России:

в Петербурге в Ботанической лаборатории Академии Наук

в Казанском университете (1901 – магистерская диссертация)

в Варшавском университете

1903 г. доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу»

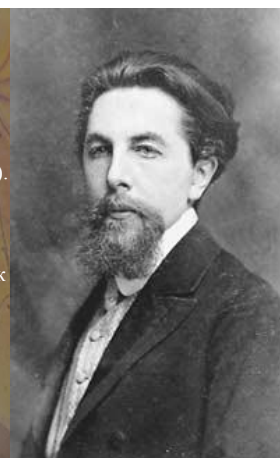
в Варшавском политехническом институте.

в Московском университете

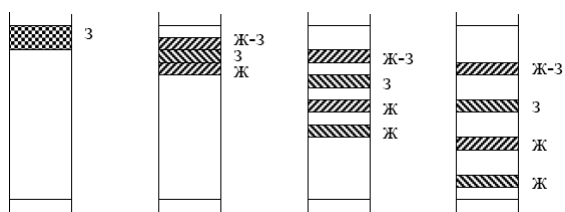
в Нижнем Новгороде

в Тартусском университете.

Умер М. С. Цвет в Воронеже 26 июня 1919 года



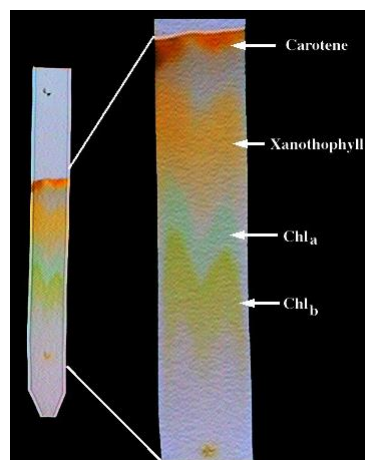
Михаил Семенович Цвет
Mihail Tsvet
(14.05.1872 - 26.06.1919)



С.Э. Шноль про эксперимент М.С. Цвета: «Он взял стеклянную трубку, наполнил ее порошком мела и на верхний слой налил немного спиртового экстракта листьев»

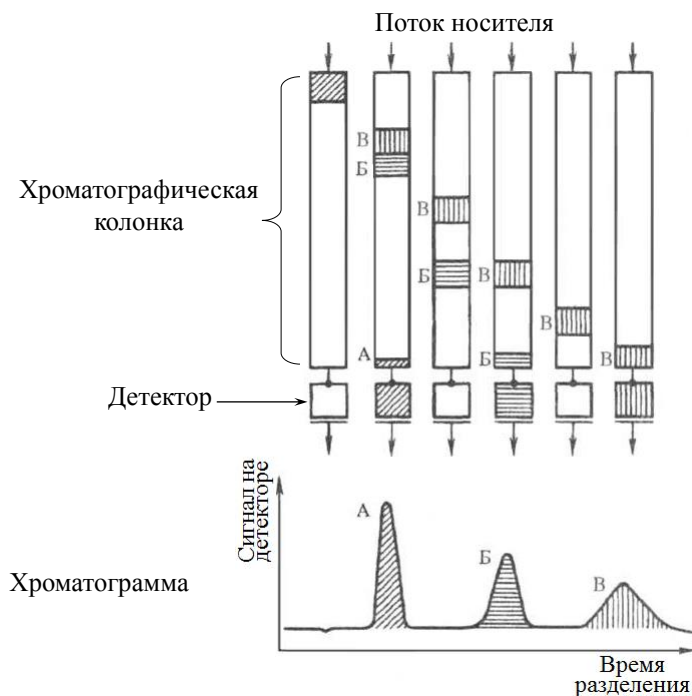
Экстракт был буро-зеленого цвета, и такого же цвета стал верхний слой меловой колонки. А затем М.С. начал по каплям лить сверху в трубку с мелом чистый спирт.

Капля за каплей очередная порция растворителя элюировала пигменты с крупинок мела, которые перемещались вниз по трубке. Там свежие крупинки мела адсорбировали пигменты и в свою очередь отдавали их новым порциям растворителя. В силу несколько разной прочности адсорбции (легкости элюции) увлекаемые подвижным растворителем разные пигменты двигались по меловой колонке с разной скоростью и образовывали однородные окрашенные полосы чистых веществ в столбике мела. Это было прекрасно. Ярко-зеленая полоса, полоса чуть желтее зеленого — это два вида хлорофиллов — и яркая желто-оранжевая полоса каротиноидов. М.С. назвал эту картину хроматограммой».

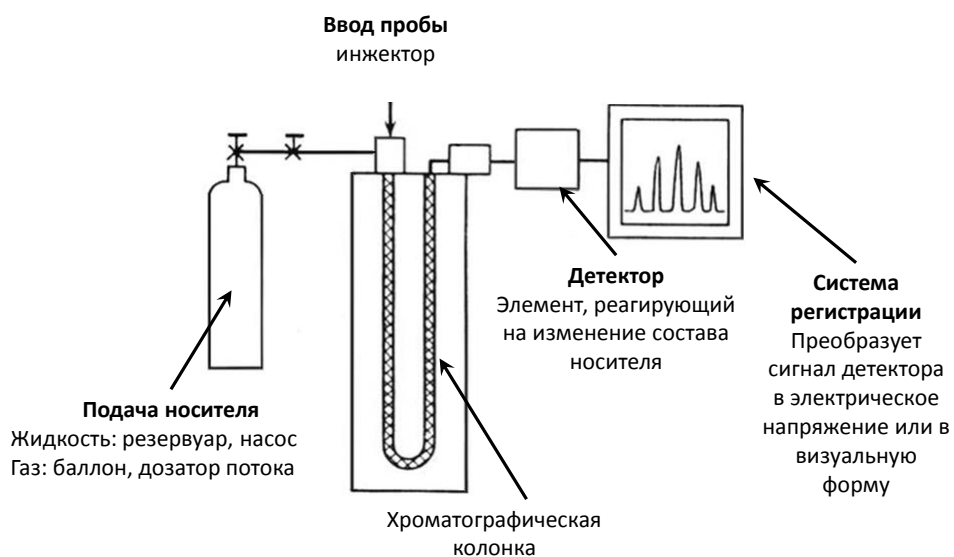


Хроматография – физический метод анализа и исследования веществ и смесей, основанный на разделении компонентов за счет распределения их при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы

Основа хроматографии – дифференциальная миграция, т.е. разделение за счет различных скоростей перемещения различных молекул



Устройство хроматографа



Виды хроматографии

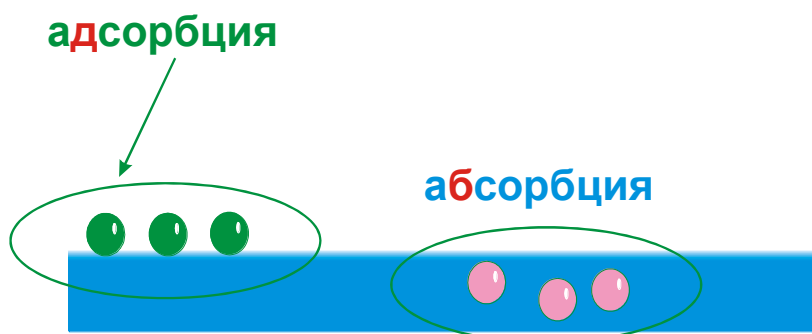
Адсорбционная (молекулярная) хроматография	На различии сорбируемости на сорбенте различных компонент разделяемой смеси
Хемосорбционная хроматография	За счет образования водородной связи, проявления химического сродства и др.
Распределительная хроматография	На разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе
Ионообменная хроматография	На различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси
Лигандообменная хроматография	За счет образования координационных связей разделяемых органических молекул с катионами металлов в привитых на поверхности адсорбента группах (лигандах)
Ситовая (эксклюзионная) хроматография	По размеру молекул
Аффинная хроматография	За счет образования прочного комплекса только одним из разделяемых компонентов с привитой специфической группой неподвижной фазы

Процесс адсорбции. Определения

Сорбция - поглощение вещества через границу раздела двух фаз

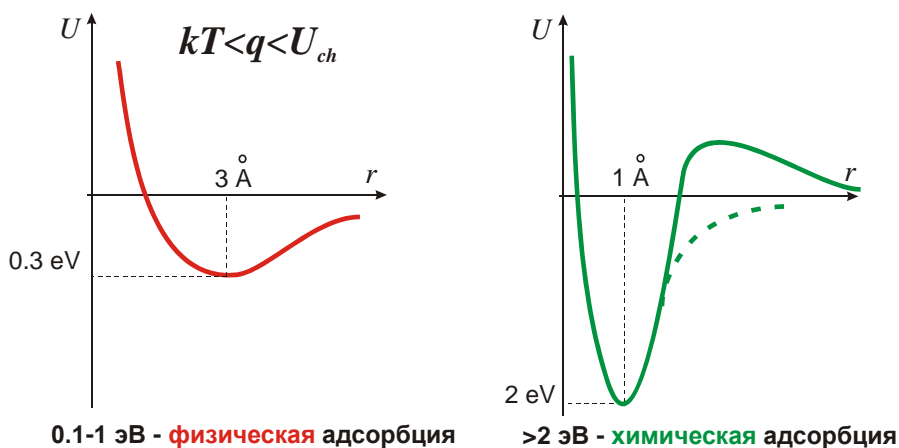
адсорбция - “прилипание”

абсорбция - “растворение”

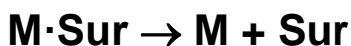


Физическая и химическая адсорбция

q - теплота адсорбции 1-й молекулы



Время пребывания молекулы на поверхности



$$k_{dec} \approx A \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT_s} \right\} \quad \tau \approx \tau_0 \exp \left\{ \frac{E_a}{RT_s} \right\}$$

$$E_a \approx 25 \text{ кДж/моль}$$

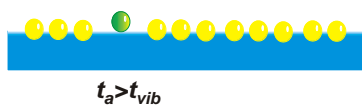
$$A \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

$$T = T_{комн}$$

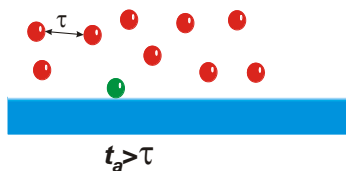
$$\tau \sim 10^{-8} \text{ с}$$

Критерии адсорбции

- 1. Молекула успела термализоваться на поверхности.
Термализация: около 1000 колебаний



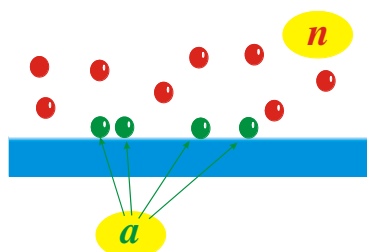
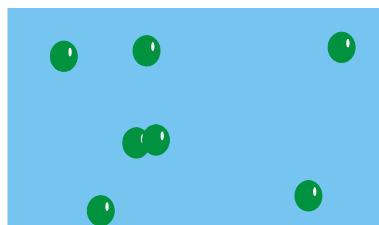
- 2. Термализованная молекула должна быть исключена из газового ансамбля молекул



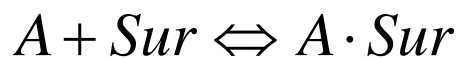
Изотерма адсорбции Ленгмюра: условия

- 1. Мономолекулярный адсорбированный слой
- 2. Равновесие между фазами
- 3. Степень заполнения поверхности

$$\Theta \ll 1$$



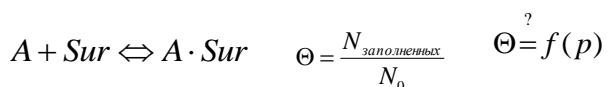
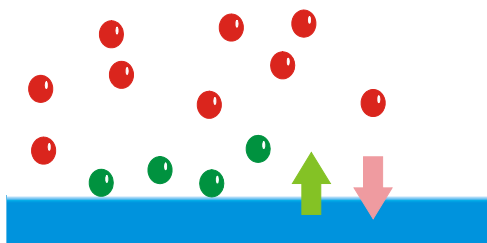
Изотерма адсорбции Ленгмюра



$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

$$\Theta = \frac{N_{\text{заполненных}}}{N_0}$$

$$\Theta \stackrel{?}{=} f(p)$$



$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

$$f_{\text{adc}} = k_a P_A N_0 (1 - \Theta)$$

$$f_{\text{adc}} = f_{\text{dec}}$$

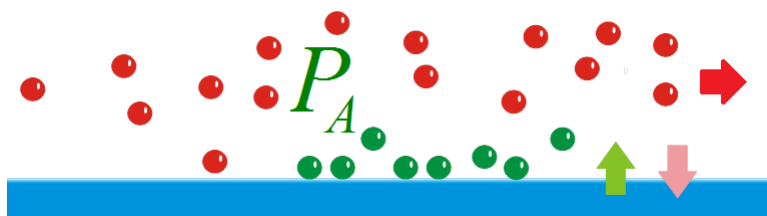
$$k_a P_A N_0 (1 - \Theta) = k_d N_0 \Theta$$

$$f_{\text{dec}} = k_d N_0 \Theta$$

$$\Theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

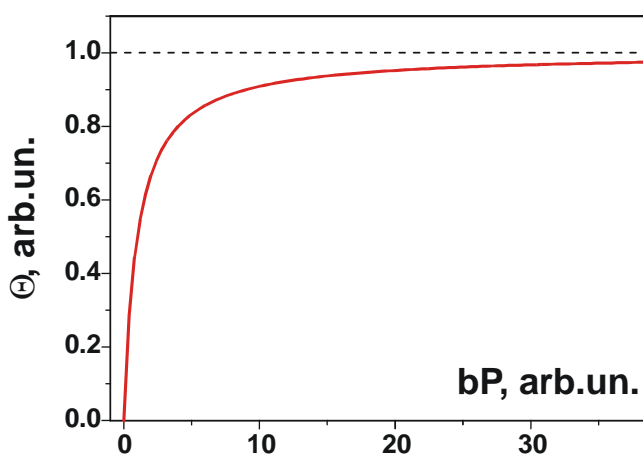
$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}$$

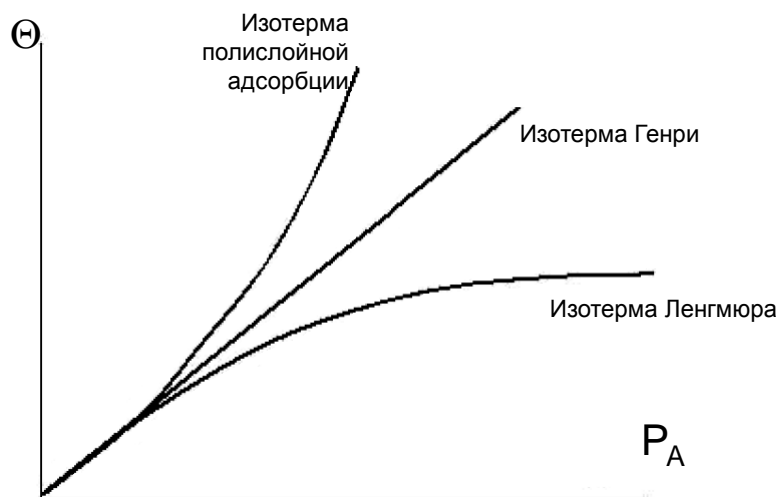


Изотерма адсорбции Ленгмюра

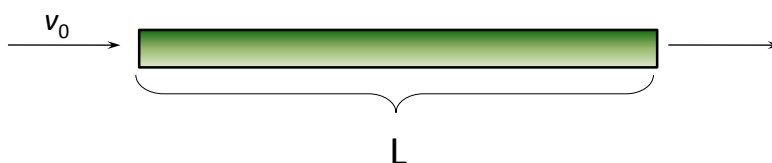
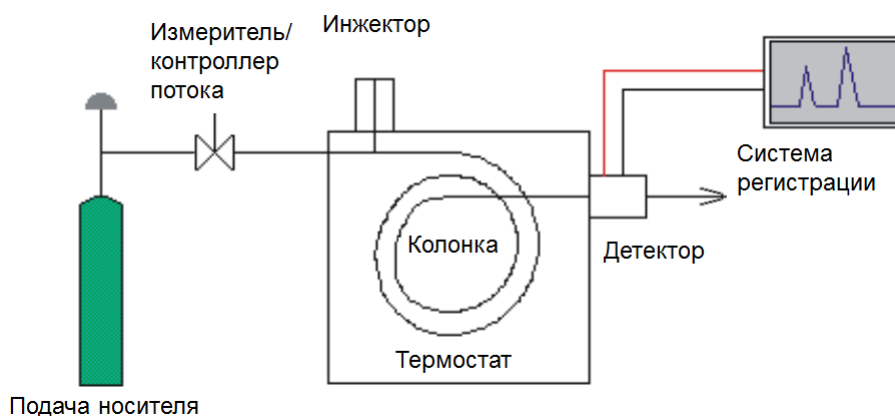
$$\Theta = \frac{KP_a}{1 + KP_a}$$



Реальный вид изотермы адсорбции



Устройство газового хроматографа



Время движения молекулы газа по колонке:

$$t_1 = t_0 + t_{adc}$$

$$t_0 = \frac{L}{v_0}$$

$$\mu = \frac{t_{adc}}{t_0}$$

$$t_1 = t_0(1 + \mu)$$

μ зависит от свойств молекул газа (аналита) и сорбента

Таким образом, время прибытия молекул разных газов к концу колонки будет разным

Хроматографические параметры

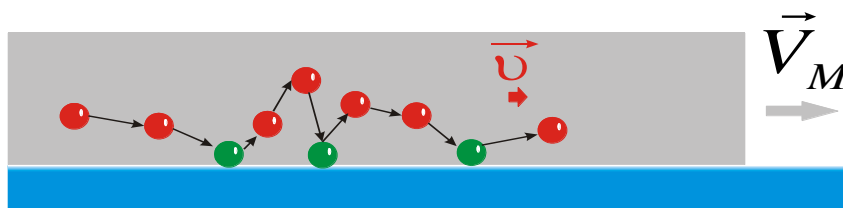
- **Stationary** – неподвижный
- **Mobile** – подвижный
- To **retain** – удерживать
- **Закон распределения Нернста:**
- Вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть величина постоянная при постоянной температуре
- **Коэффициент распределения** (константа межфазного равновесия):

$$K = C_S / C_M$$

Хроматографические параметры

$$V_M = \frac{L}{t_0}$$

$$v = \frac{L}{(t_R + t_0)}$$



Переход от времени к плотности

- **Эргодическая гипотеза:**
- Каждая молекула с течением времени повторяет все состояния, которые в данный момент времени имеют все молекулы ансамбля

$$\frac{t_R}{t_0} = \frac{m_s}{m_M} = \frac{c_s V_s}{c_M V_M} = K \frac{V_s}{V_M}$$

Концепция теоретических тарелок



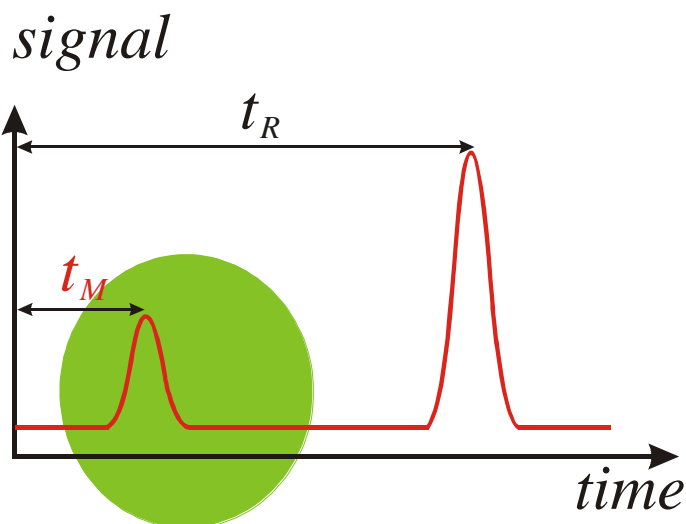
Определение

- **Теоретическая тарелка** – условный участок хроматографической колонки, в пределах которого устанавливается **равновесие** частиц между подвижной и неподвижной фазами.
- 1952 г. – Мартин, Сидж. Теория теоретических тарелок. Нобелевская премия по химии

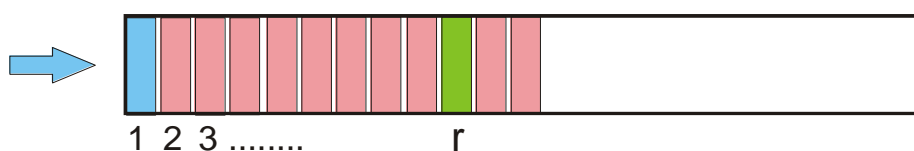
Изменение обозначений:

- Было (адсорбция):
- P – давление, r – радиус, n - плотность

- Стало (теория теоретических тарелок):
- P – вероятность, r – номер тарелки,
- n – номер (число) порций газа-носителя

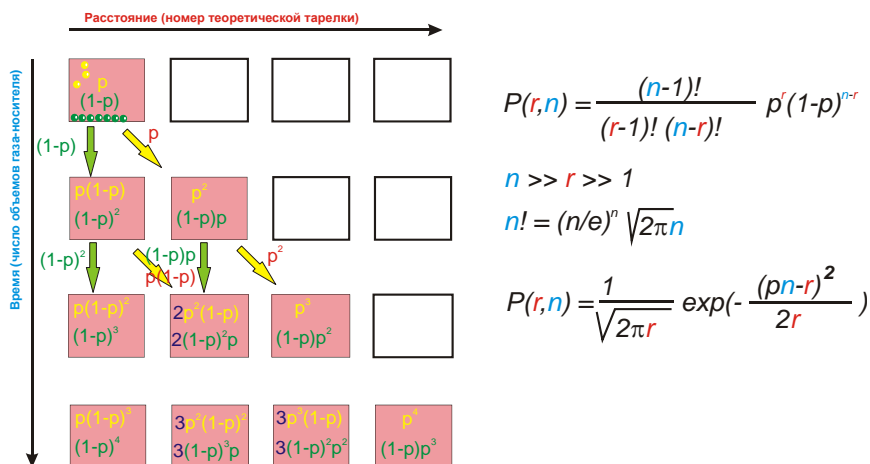


Концепция теоретических тарелок



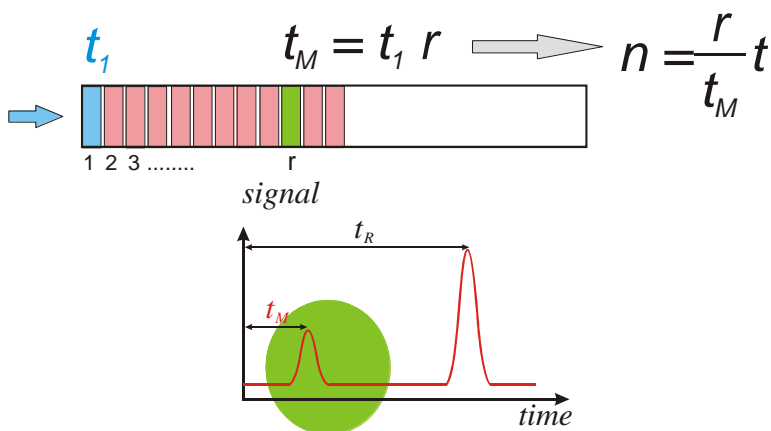
- - В момент времени $t=0$ в первую тарелку ($r=1$) вводится единичная проба **газа-носителя** и **исследуемого вещества**
- - Далее (при $n>1$) вводится только **газ-носитель**
- - В следующую тарелку ($r+1$) переходят только молекулы, которые были в **газовой фазе** в предыдущей тарелке (r)
- - *Молекулы, бывшие на поверхности в тарелке r , при переходе к тарелке ($r+1$) – при впрыске еще одной порции газа-носителя ($n+1$) – рассматриваются как десорбированные*

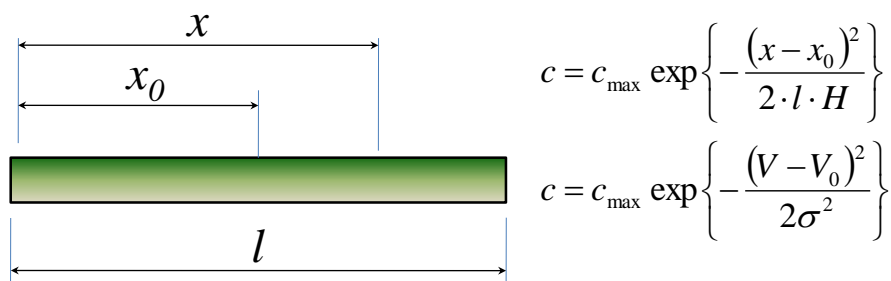
Физическая трактовка биномиального распределения



Переход к временной зависимости

- t_M – “мертвое” время (выход газа-носителя)





σ – $\frac{1}{2}$ ширины при
H – ВЭТТ

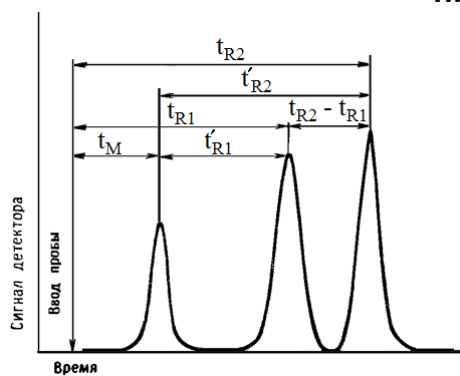
$$\frac{C_{\max}}{C} = \sqrt{e}$$

$$n = \frac{l}{H}$$

$$H = \frac{\sigma^2}{l}$$

$$n = \left(\frac{l}{\sigma}\right)^2$$

Определение положения хроматографических пиков



$$t_R = t_M + t'_R$$

$$k = \frac{t'_R}{t_M} \text{ - Коэффициент извлечения компонента}$$

$$\frac{V_X}{V_M} = \frac{1}{k+1}$$

$$t_{R2} - t_{R1} = t_M (k_2 - k_1)$$

$$V_M = \frac{l}{t_M}$$

$$t_{R2} - t_{R1} = \frac{1}{V} (k_2 - k_1) l$$