

**Московский физико-технический институт**

**(Государственный университет)**

**Департамент молекулярной и биологической физики**

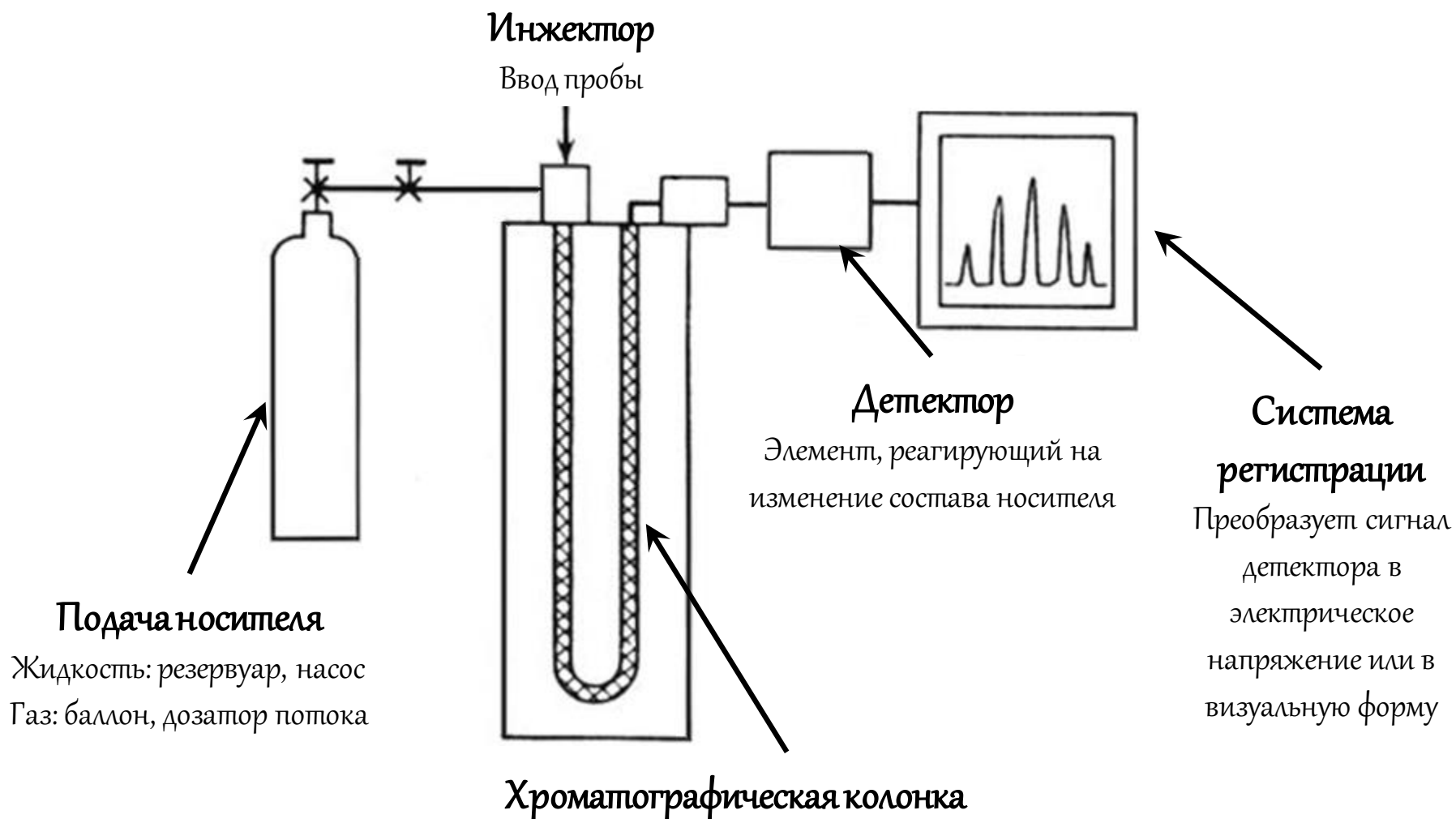
**Физические методы исследования**

**Лекция 7**

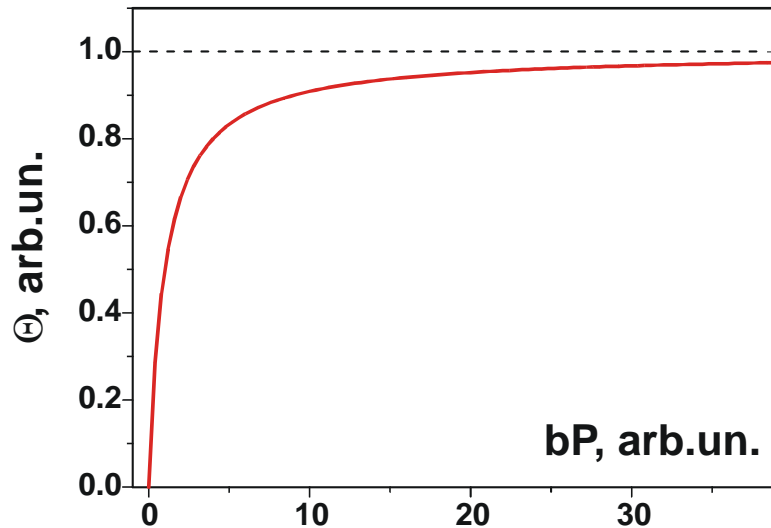
**Газовая и жидкостная  
хроматография. Практическая  
реализация**

г. Долгопрудный, 17 октября 2015г.

# Устройство хроматографа



# Изотерма адсорбции Ленгмюра

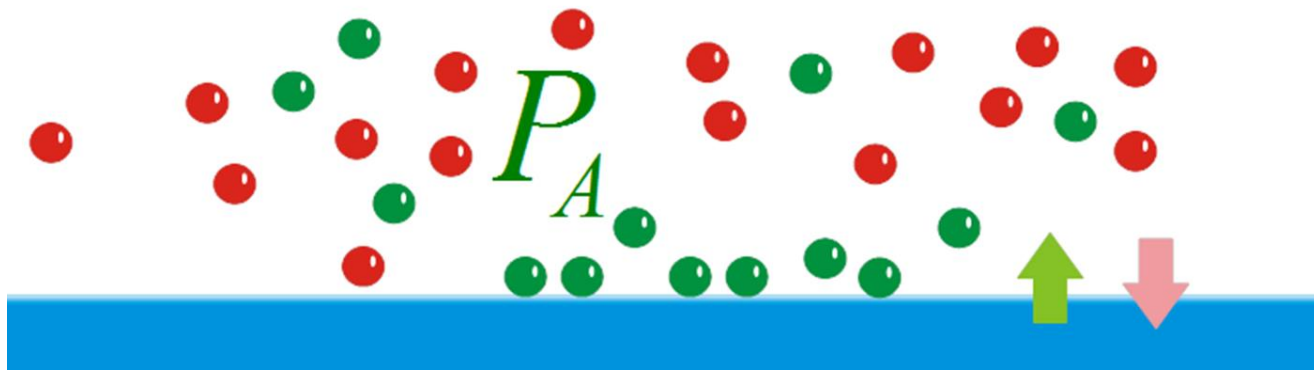


## Условия:

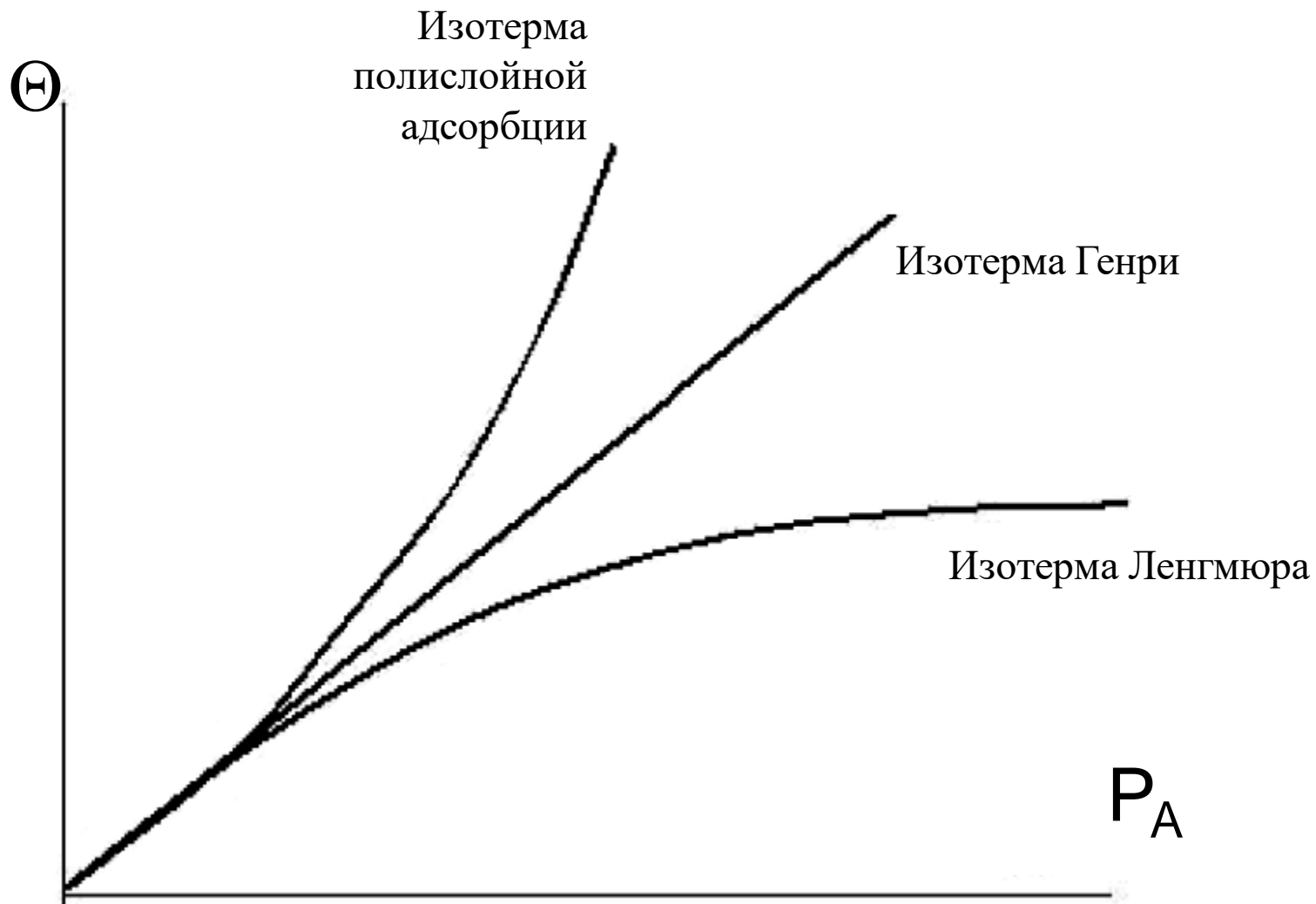
1. Мономолекулярный слой адсорбированных молекул
2. Равновесие между фазами
3. Низка степень заполнения поверхности  $Q \ll 1$

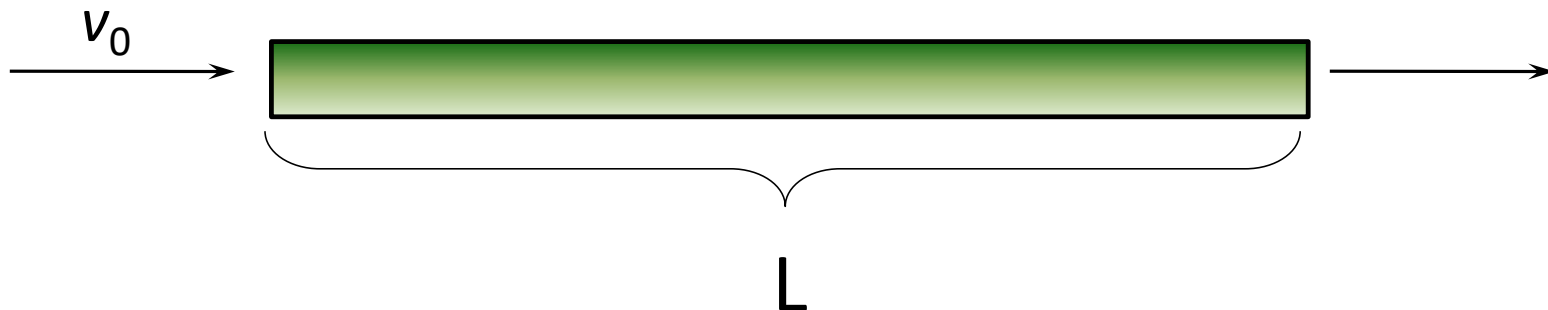
$$\Theta = \frac{KP_a}{1 + KP_a}$$

$$\tau \approx \tau_0 \exp \left\{ \frac{E_a}{RT_s} \right\}$$



# Реальный вид изотермы адсорбции





Время движения молекулы газа по колонке:

$$t_1 = t_0 + t_{адс}$$

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

$$\mu = \frac{t_{адс}}{t_0}$$

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

$\mu$  зависит от свойств молекул газа (аналита) и сорбента

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

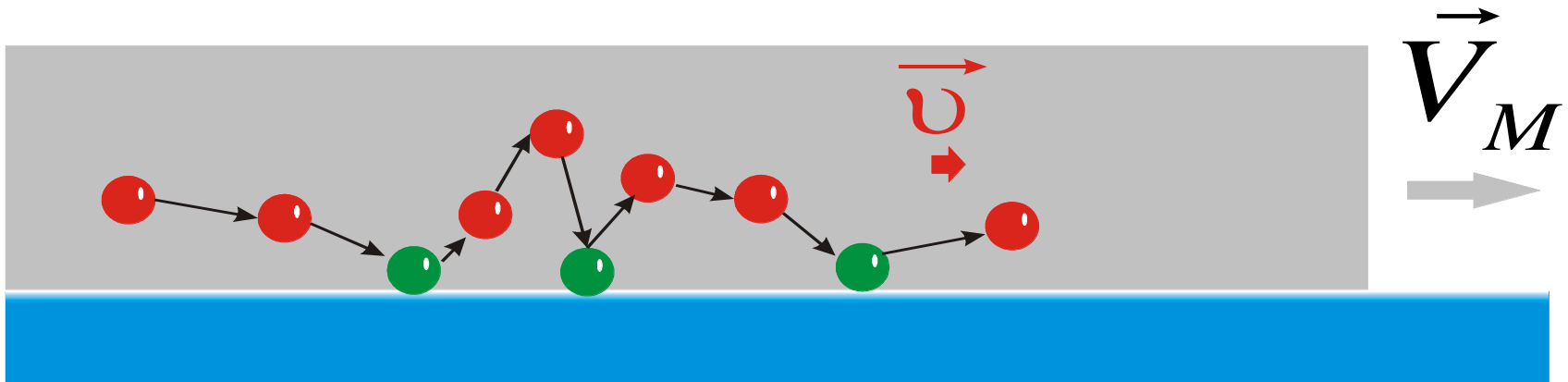
# Хроматографические параметры

- **S**tationary – неподвижный
- **M**obile – подвижный
- To **R**etain – 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



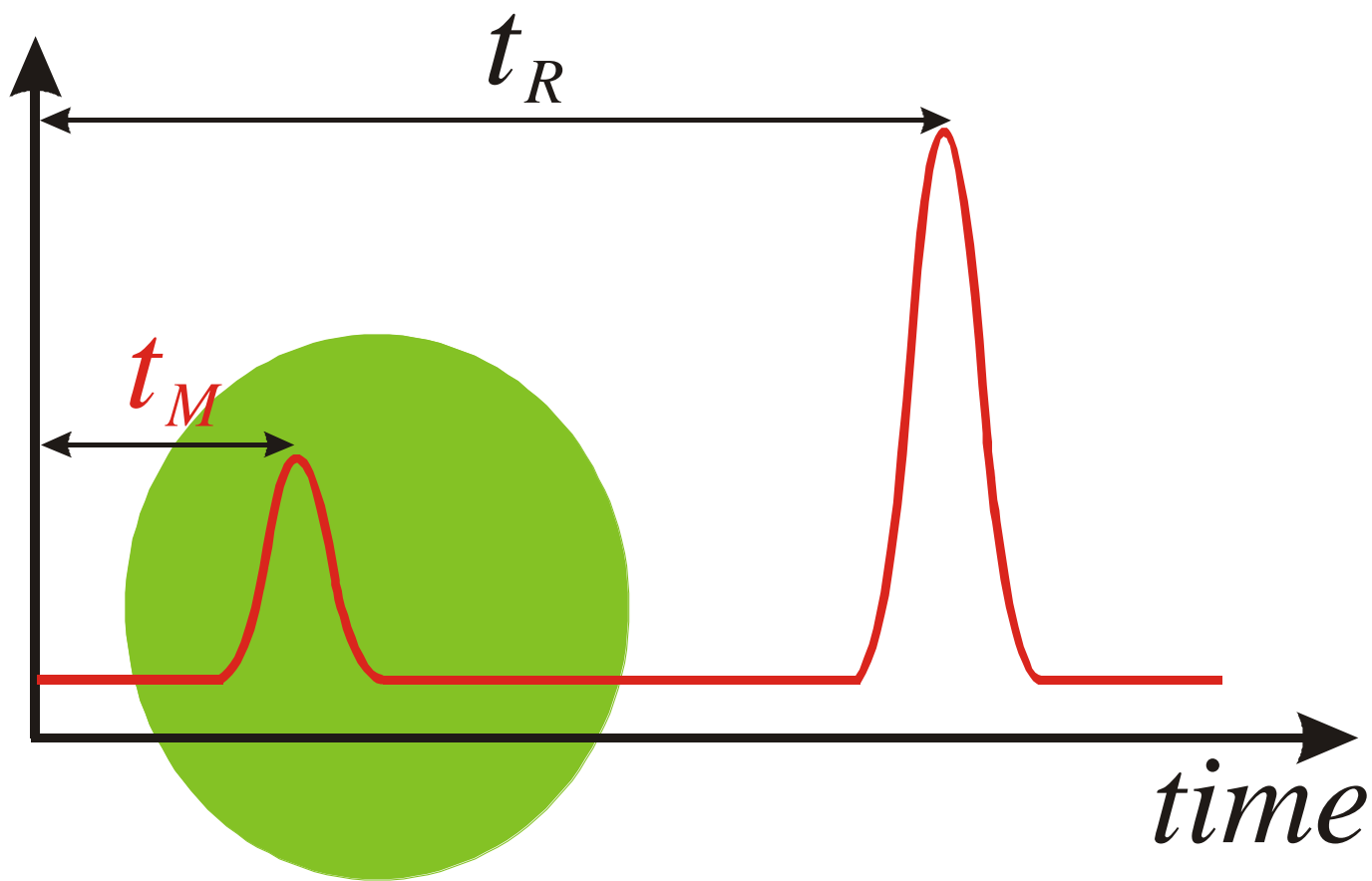
# Определение

- **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

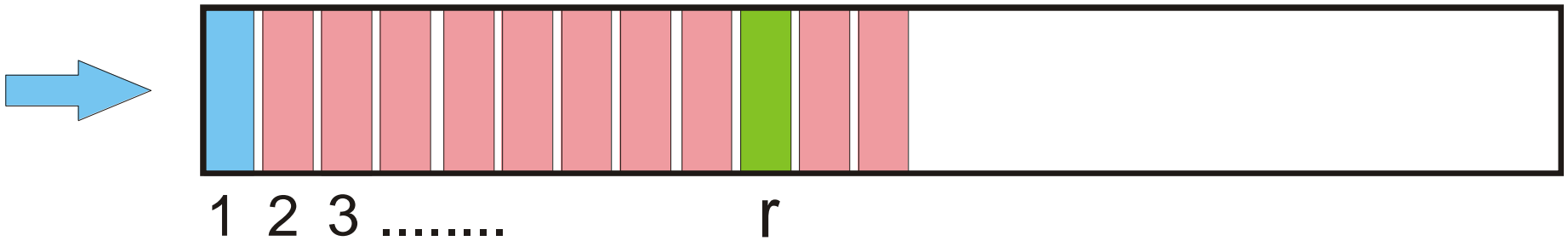
# Изменение обозначений:

- Было (адсорбция):
- $P$  – давление,  $r$  – радиус,  $n$  - плотность
  
- Стало (теория теоретических тарелок):
- $P$  – вероятность,  $r$  – номер тарелки,
- $n$  – номер (число) порций газа-носителя

*signal*

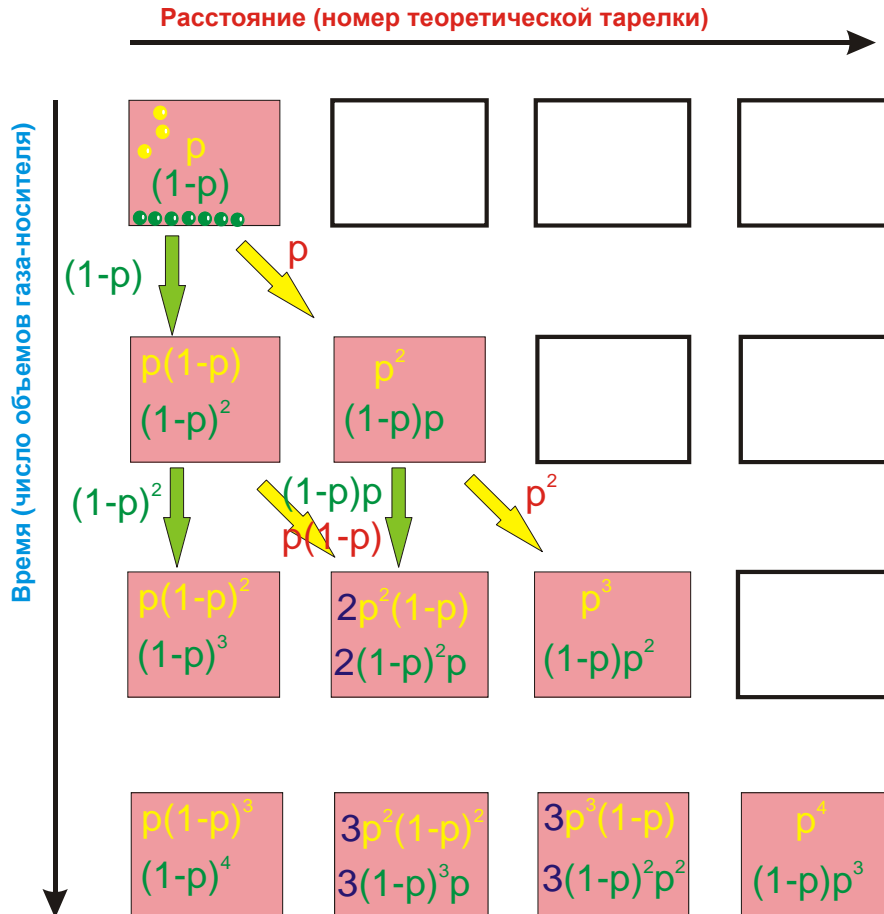


# Концепция теоретических тарелок



- - 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



$$P(r, n) = \frac{(n-1)!}{(r-1)! (n-r)!} p^r (1-p)^{n-r}$$

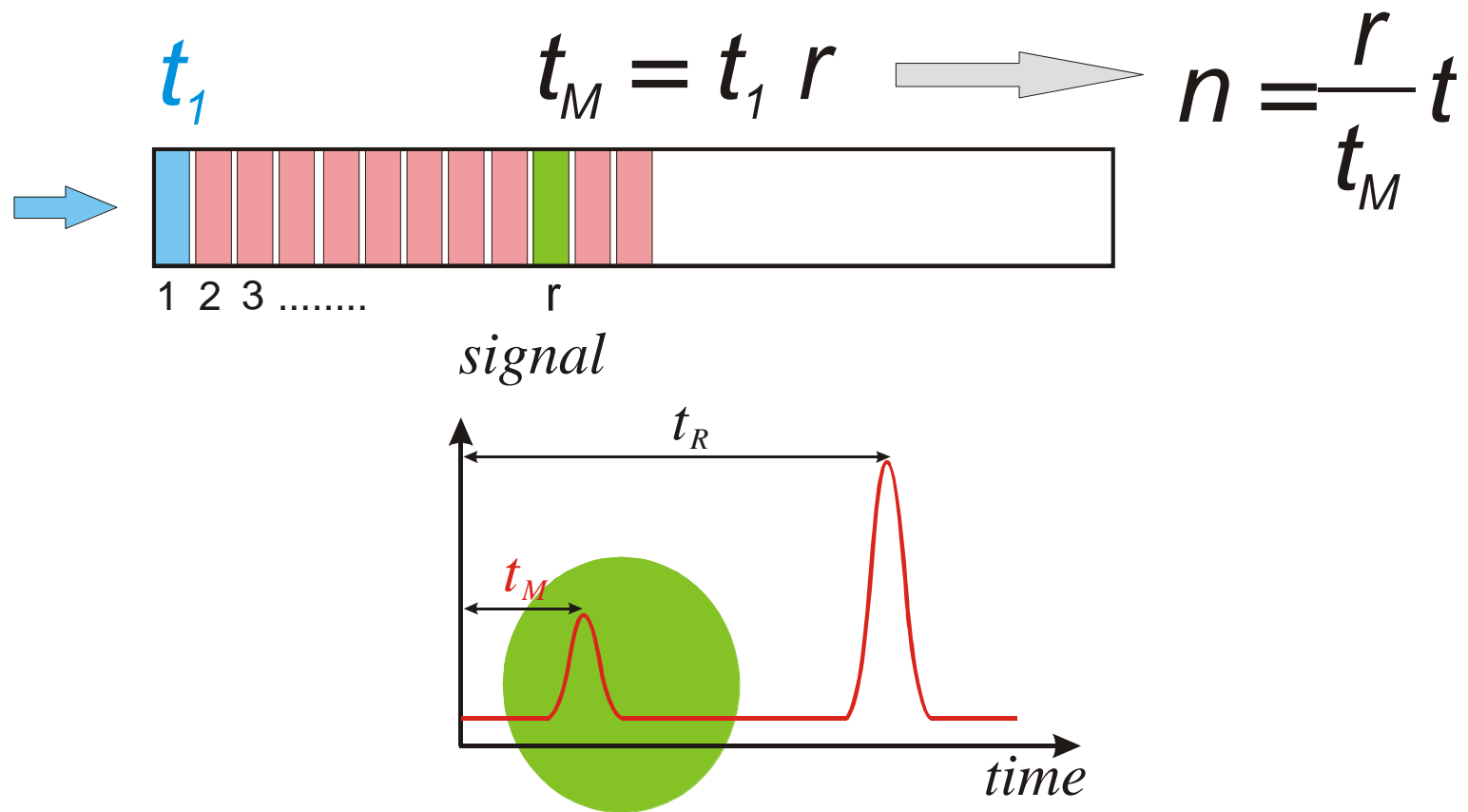
$$n \gg r \gg 1$$

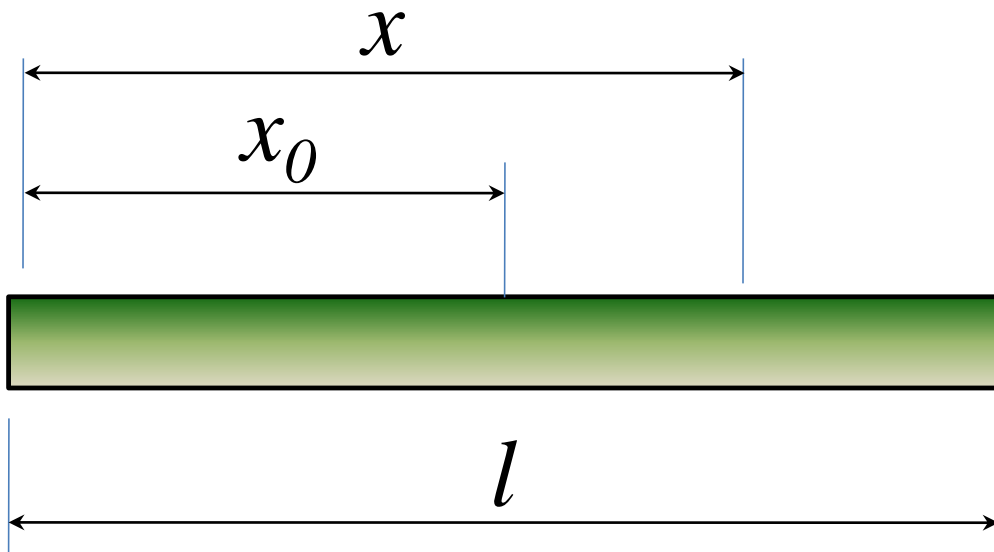
$$n! = (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$$

$$P(r, n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \exp\left(-\frac{(pn-r)^2}{2r}\right)$$

# Переход к временной зависимости

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





$$c = c_{\max} \exp\left\{-\frac{(x - x_0)^2}{2 \cdot l \cdot H}\right\}$$

$$c = c_{\max} \exp\left\{-\frac{(V - V_0)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

$\sigma$  –  $\frac{1}{2}$  ширины при  
H – ВЭТТ

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

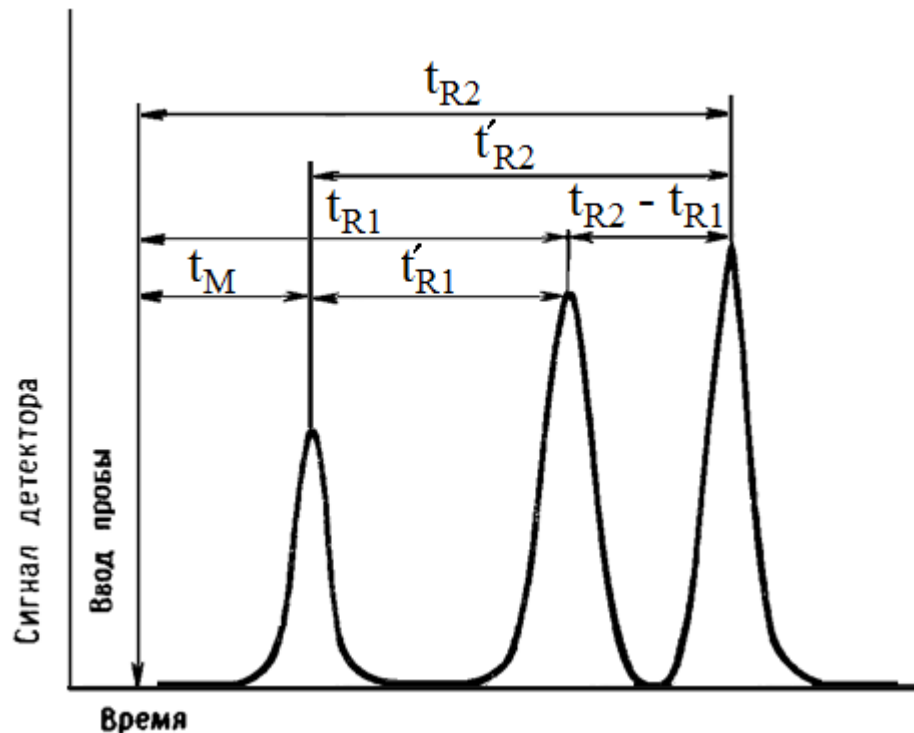
$$n = \frac{l}{H}$$

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

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



# Определение положения хроматографических пиков



$$t_R = t_M + t'_R$$

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

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

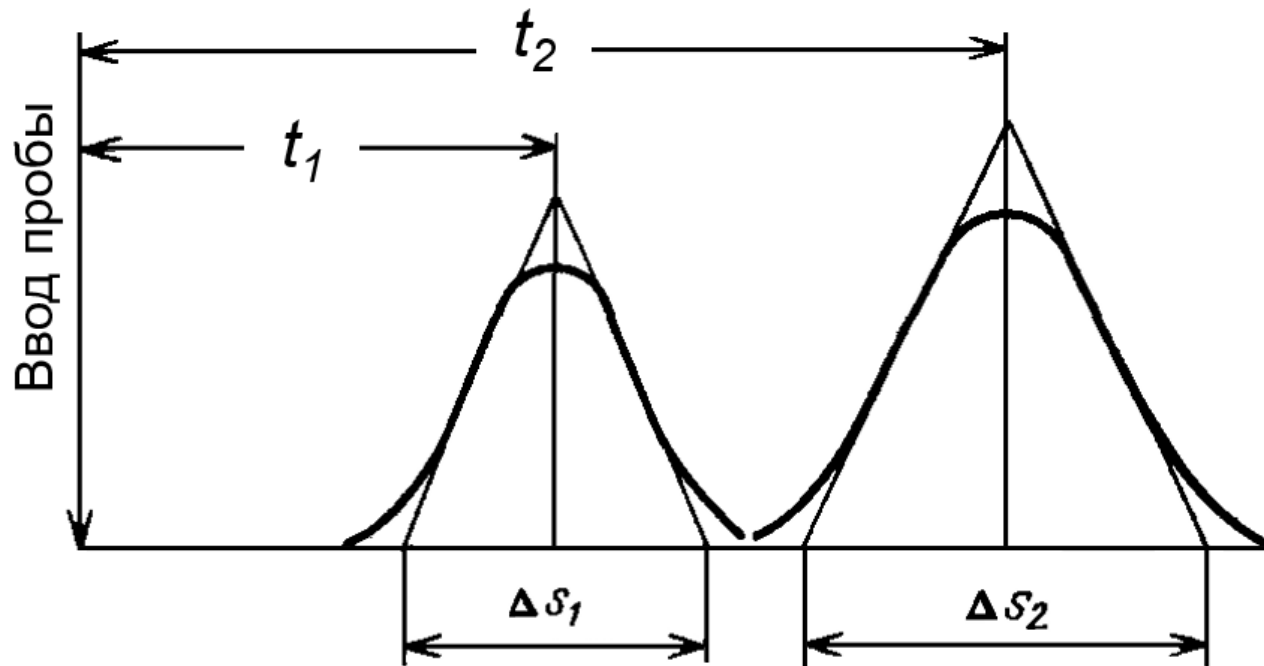
$$t_{R2} - t_{R1} = t_M (k_2 - k_1)$$

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

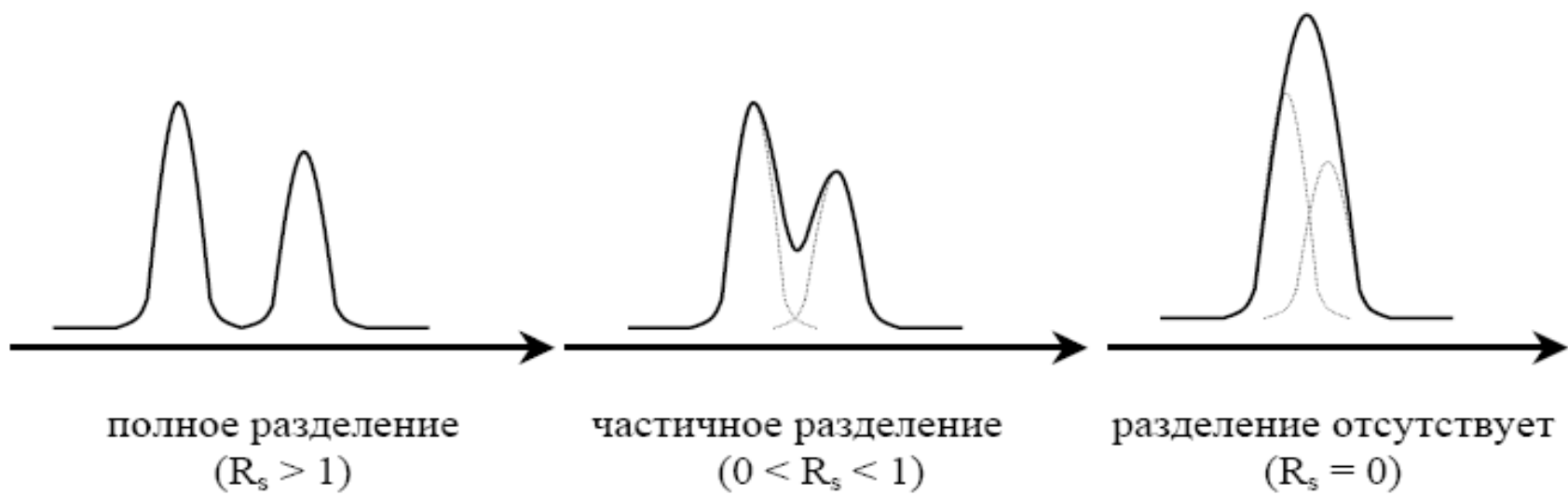
$$t_{R2} - t_{R1} = \frac{1}{V} (k_2 - k_1) l$$

# Разрешение пиков

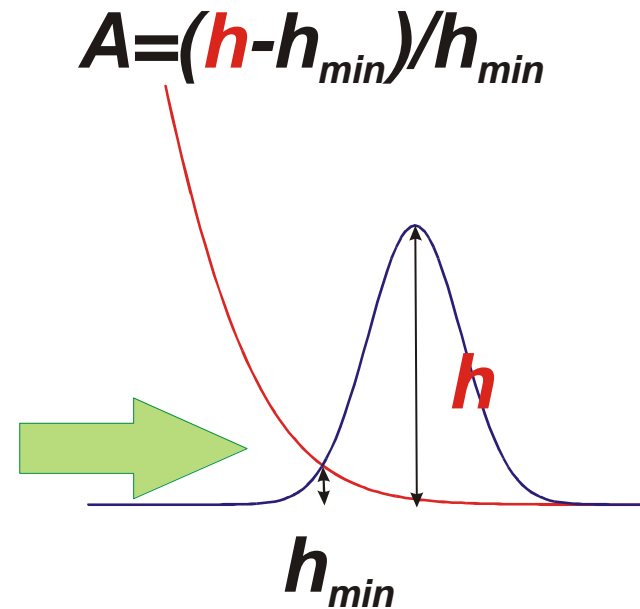
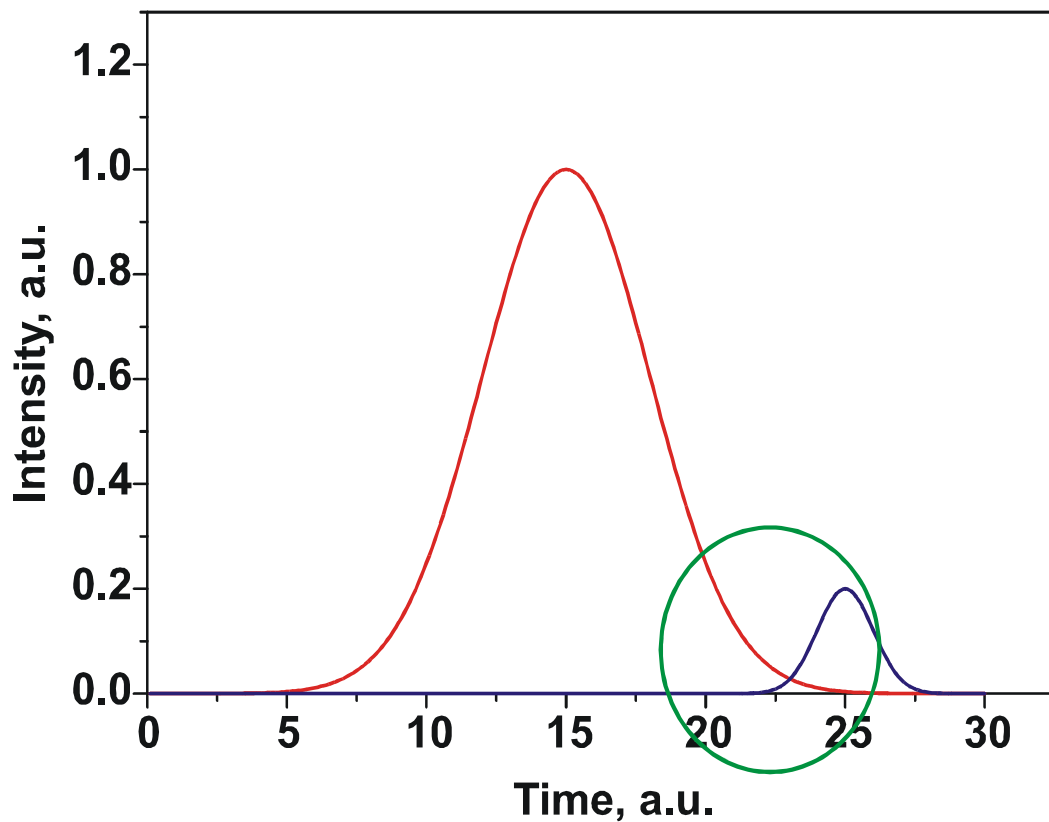
$$R = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{\Delta s_1 + \Delta s_2}$$



При полном разрешении  $R_s = 1$



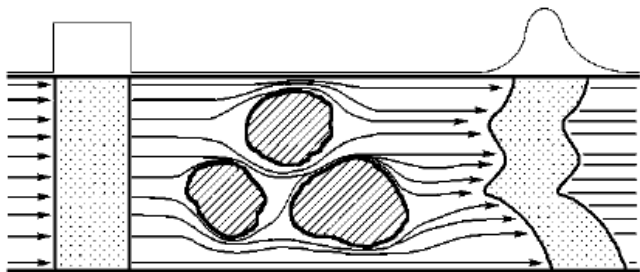
# Разрешение пиков разной ВЫСОТЫ



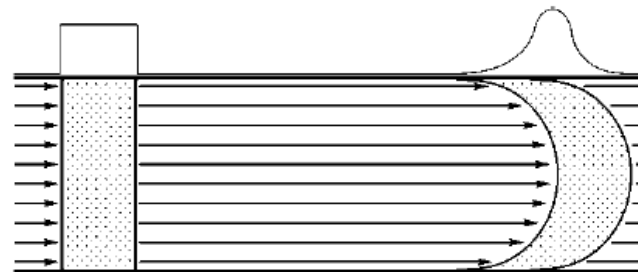
# Уравнение движения хроматографической зоны

## ЗОНЫ

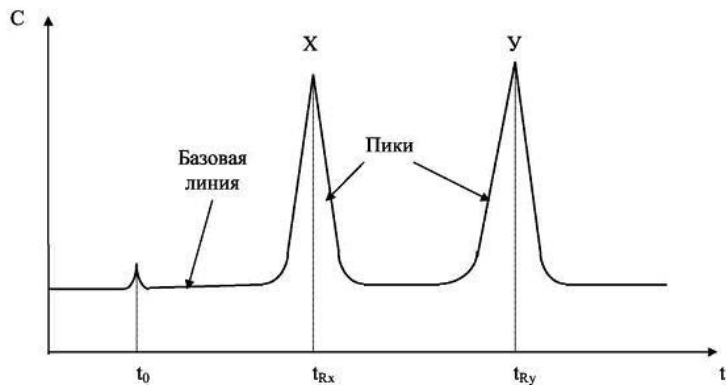
«Вихревая» диффузия



«Тейлоровская» диффузия



Последовательные этапы деформации хроматографической зоны конечной ширины в ходе ее миграции по колонке



$$C = C_{\text{макс}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

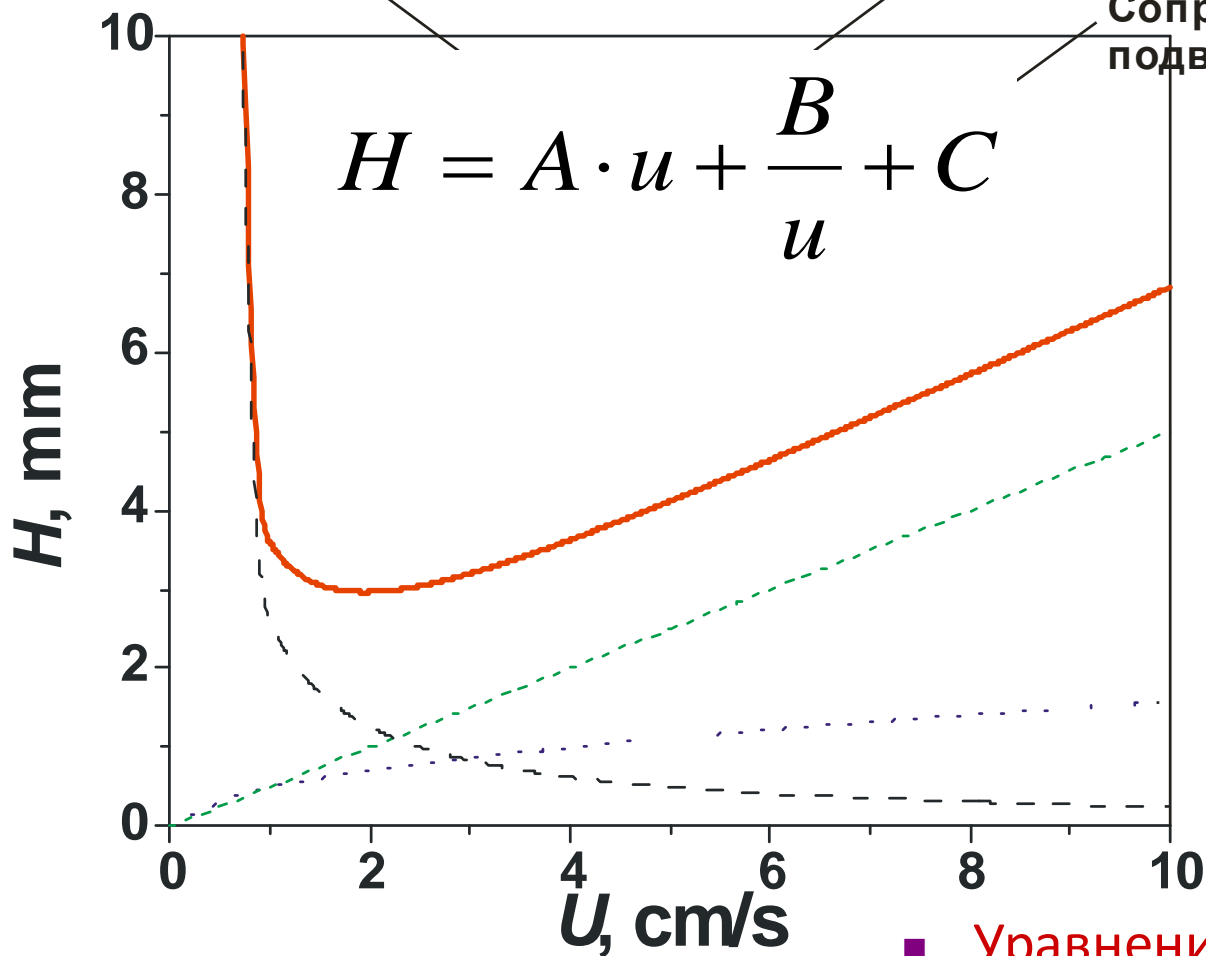
$$\sigma - \frac{1}{2} \text{ ширины при } \frac{C_{\text{max}}}{C} = \sqrt{e}$$

# Кинетическая теория хроматографии

Массоперенос в подвижной фазе  
(вихревая диффузия)

Продольная  
диффузия

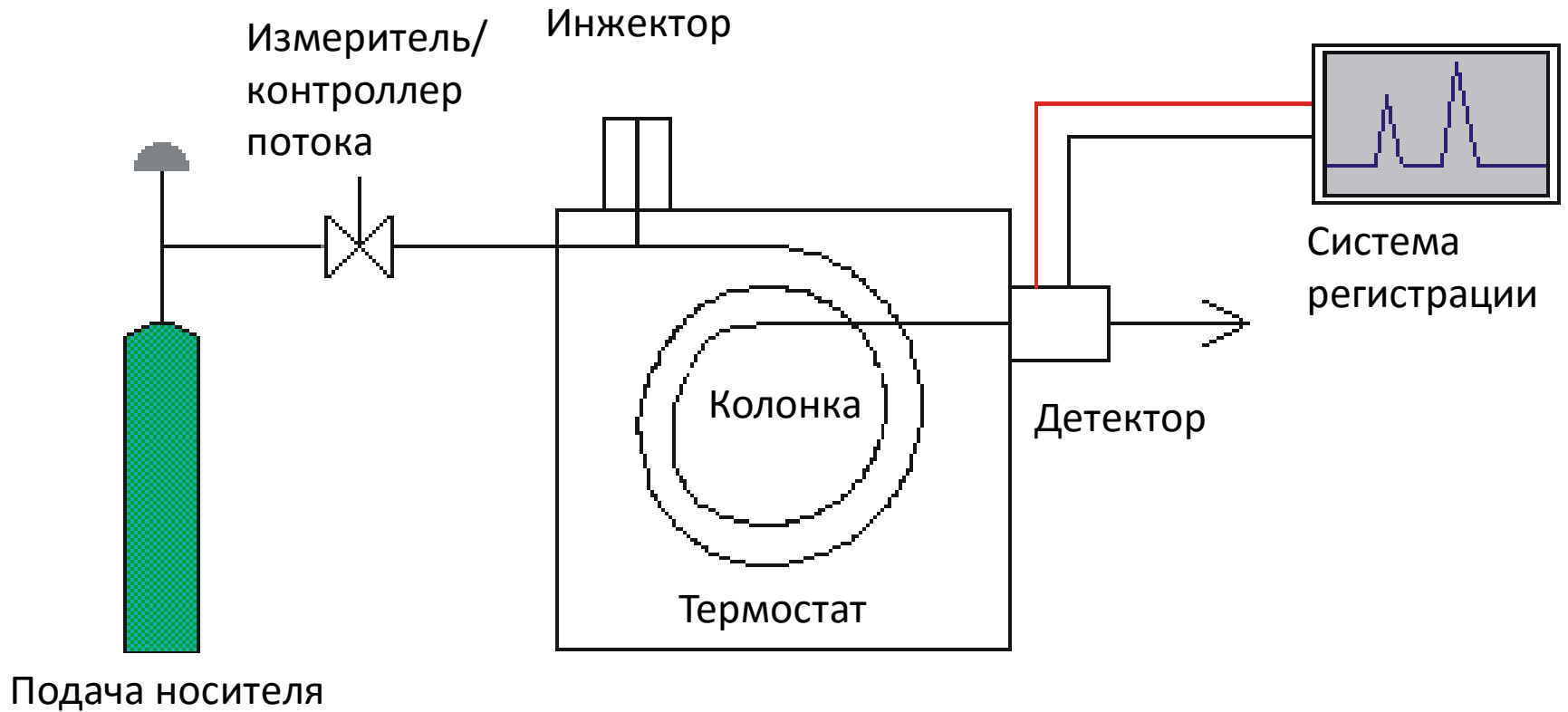
Сопротивление массопереносу  
подвижной фазы



■ Уравнение Ван-Деемтера

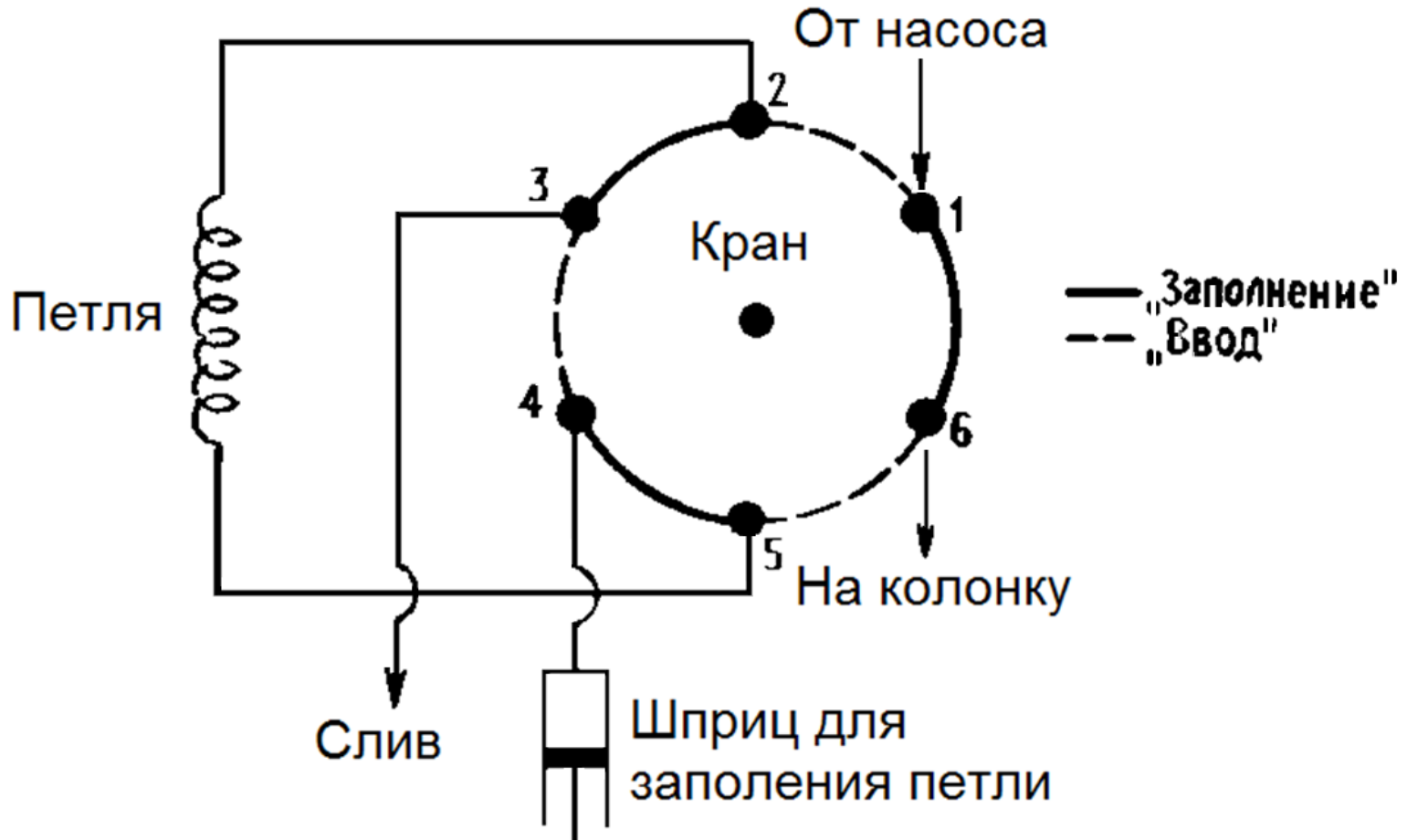
# Устройство хроматографа

# Устройство хроматографа

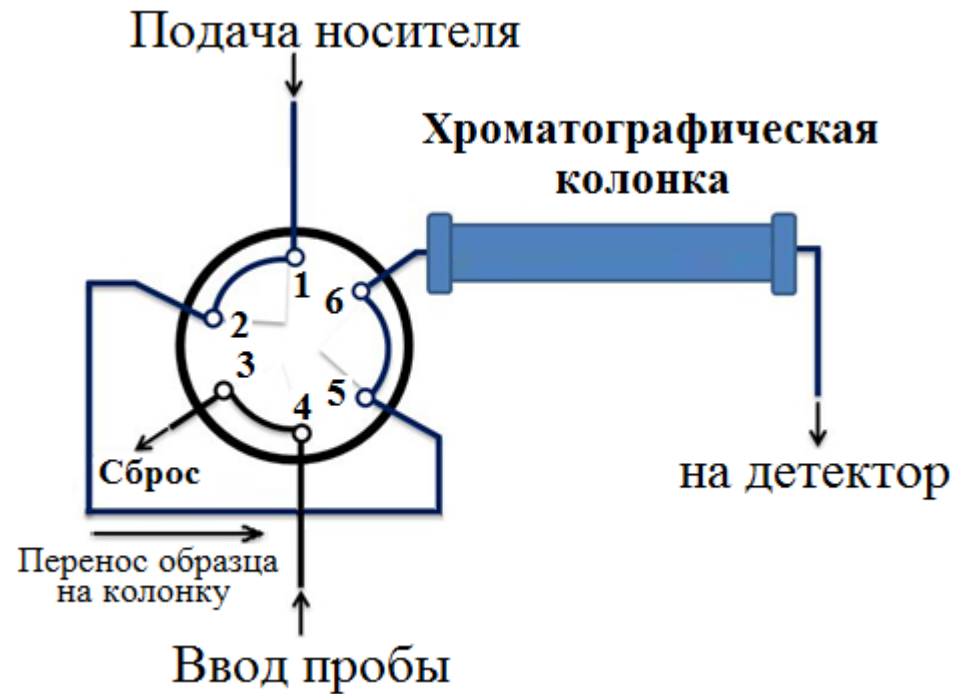
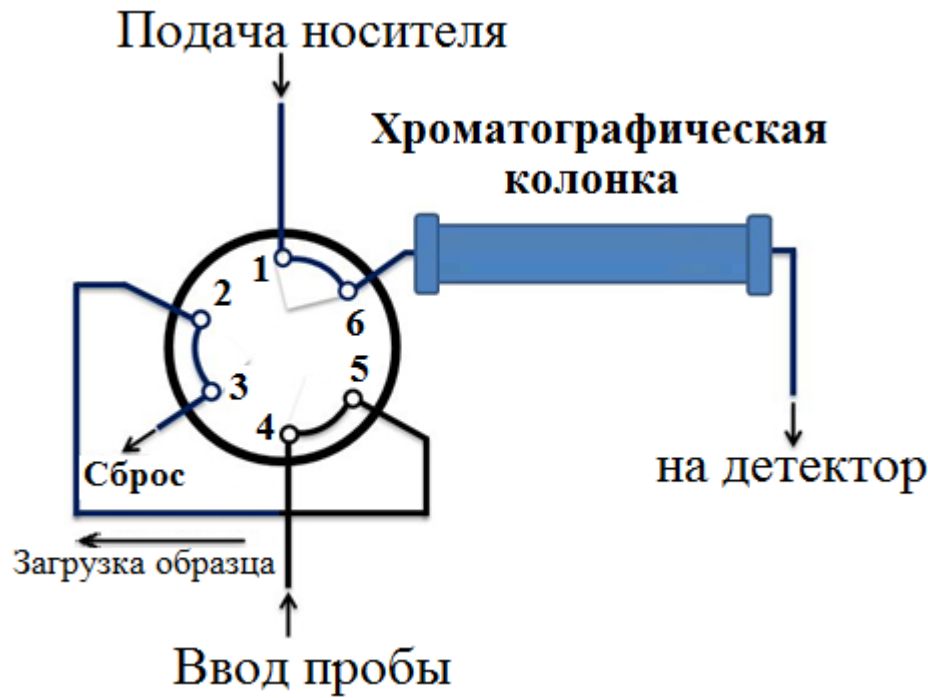




# Ввод пробы при помощи инъекционной петли

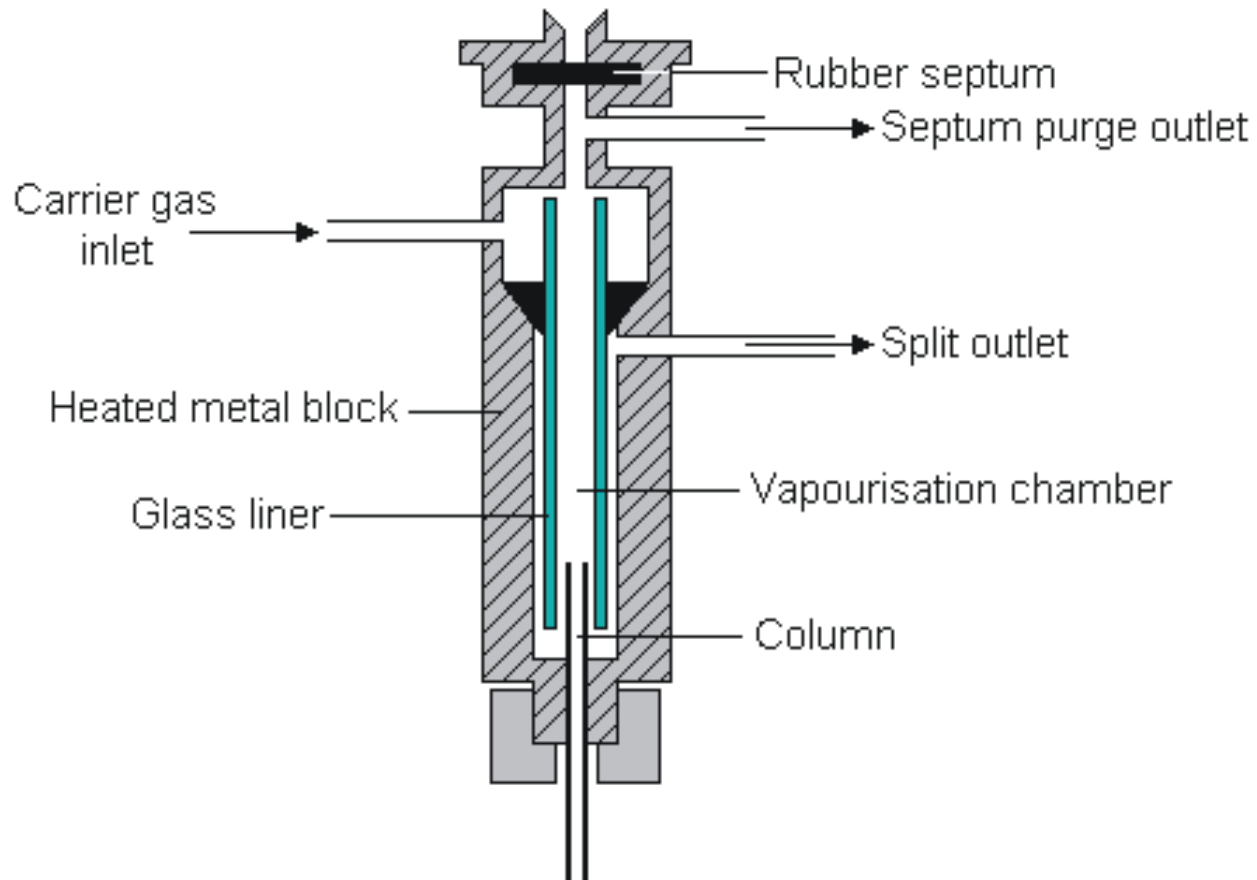


# Ввод пробы при помощи инжекционной петли



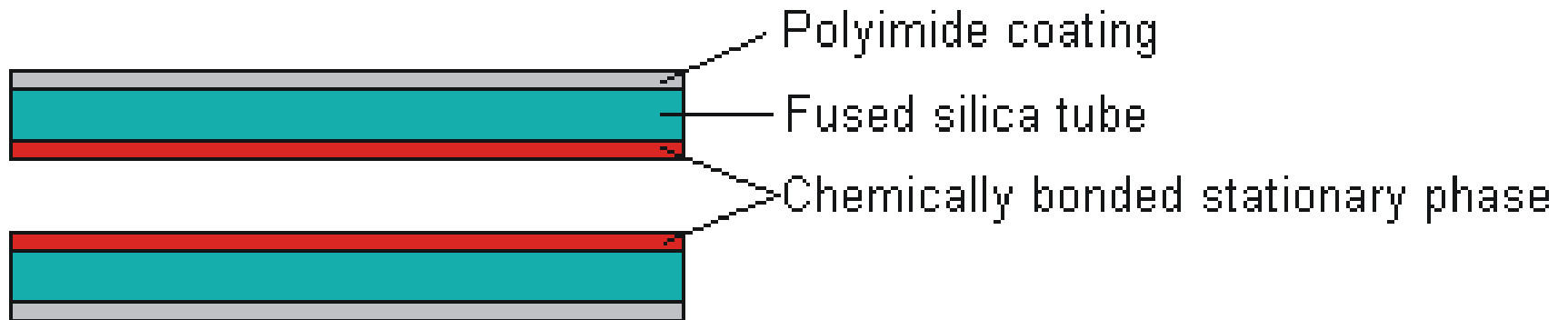
# Ввод при помощи инжектора

The split / splitless injector



# Капиллярная хроматографическая колонка

## Cross section of a Fused Silica Open Tubular Column



# Хроматографические колонки



