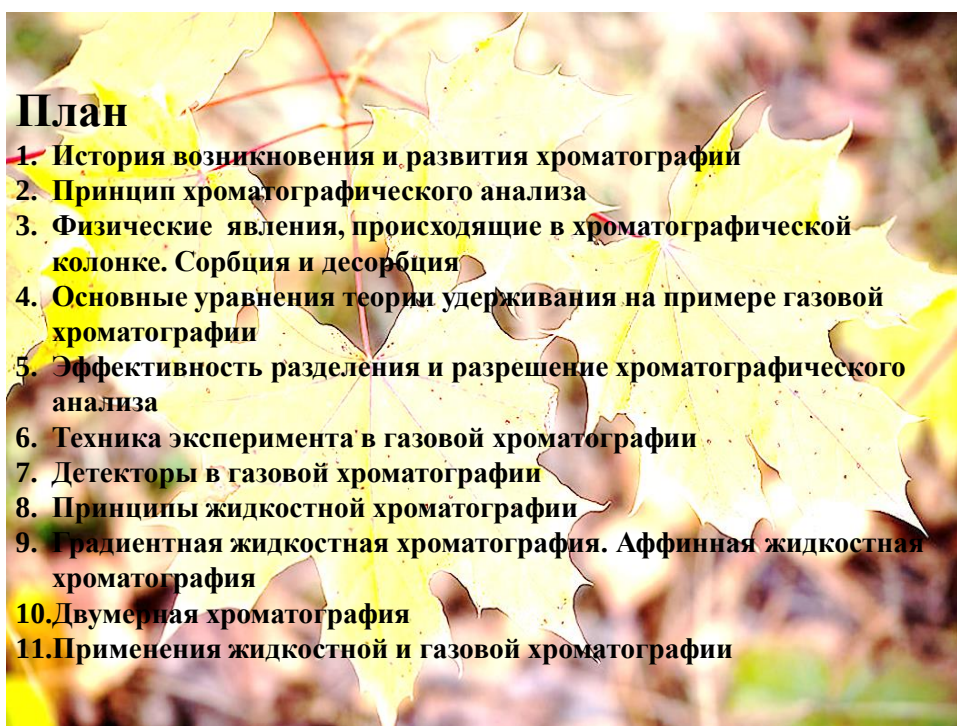
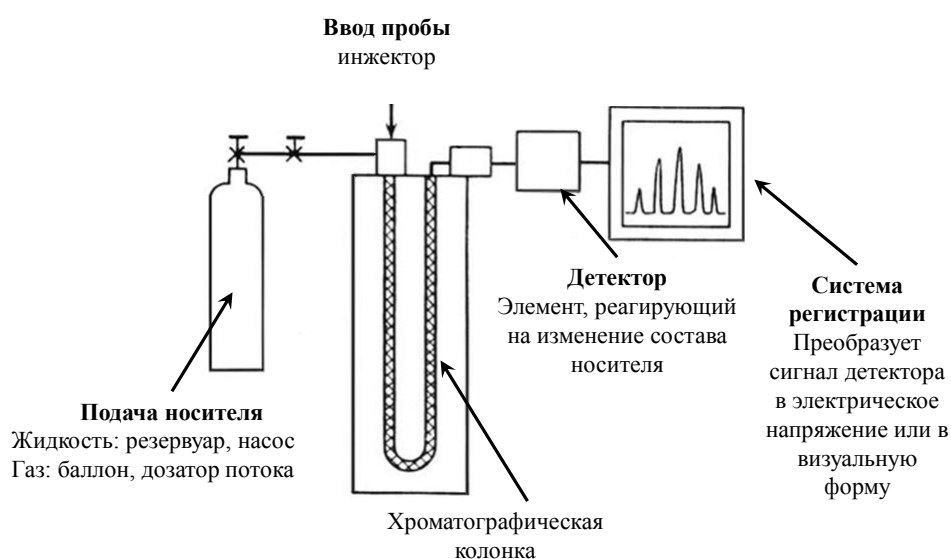




Литература

- 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. Вёльтер, М.: Мир, 1988
- Максимычев А.В. Адсорбционная газовая хроматография. Учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009г.
- В.А. Винарский. Хроматография. Курс лекций. Минск, 2003г.
- В.Д. Ягодовский. Адсорбция. М.: Бином, 2015

Устройство хроматографа



Виды хроматографии

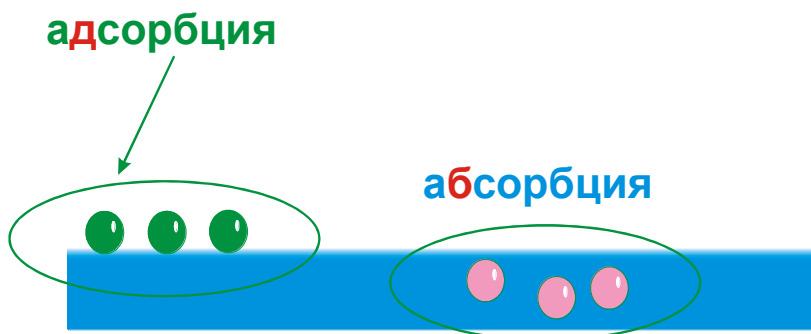
Адсорбционная (молекулярная) хроматография	На различии сорбируемости на сорбенте различных компонент разделяемой смеси
Хемосорбционная хроматография	За счет образования водородной связи, проявления химического сродства и др.
Распределительная хроматография	На разной растворимости компонентов смеси в 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

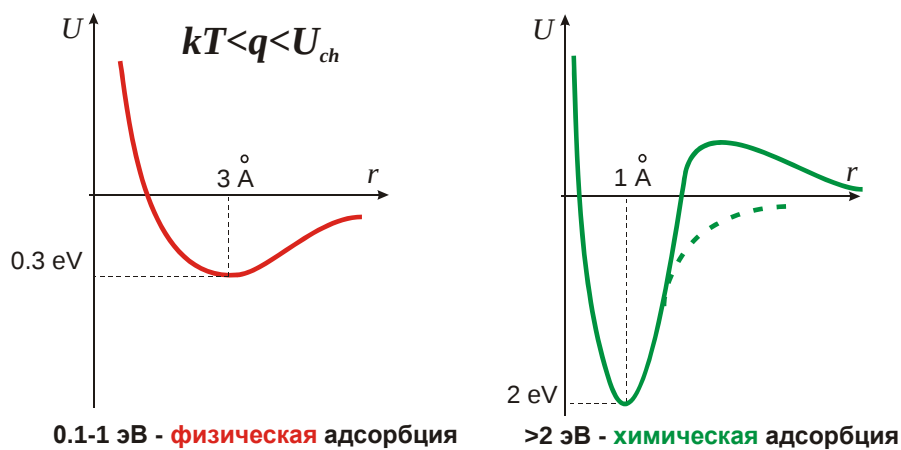
адсорбция - “прилипание”

абсорбция - “растворение”

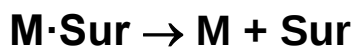


Физическая и химическая адсорбция

q - теплота адсорбции 1-й молекулы



Время пребывания молекулы на поверхности



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

$$E_a \approx 25 \text{ кДж/моль}$$

$$A \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

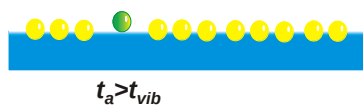
$$T = T_{\text{ком}}$$

$$\tau \sim 10^{-8} \text{ с}$$

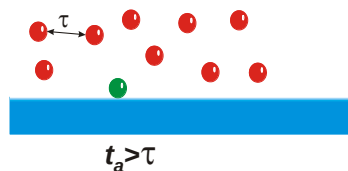
Критерии адсорбции

- 1. Молекула успела термализоваться на поверхности.

Термализация: около 1000 колебаний



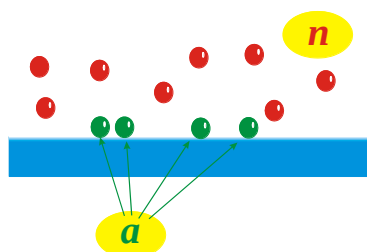
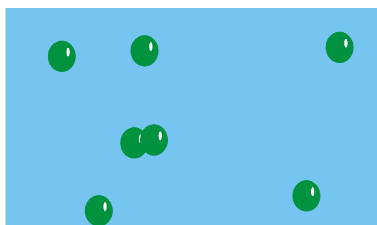
- 2. Термализованная молекула должна быть исключена из газового ансамбля молекул



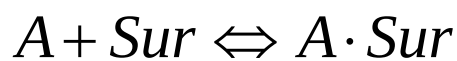
Изотерма адсорбции Ленгмюра: условия

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

$$\Theta \ll 1$$



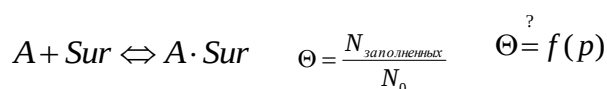
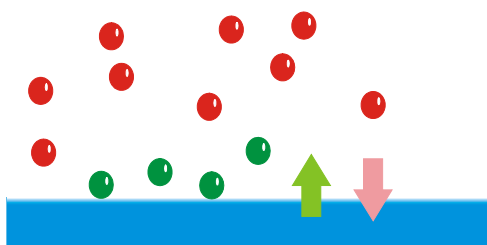
Изотерма адсорбции Ленгмюра



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

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

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



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

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

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

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

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

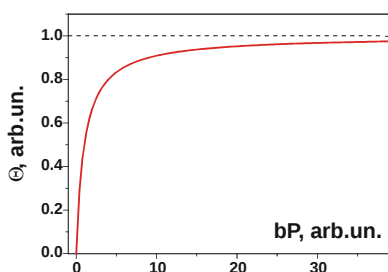
$$\Theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

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

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



Изотерма адсорбции Ленгмюра

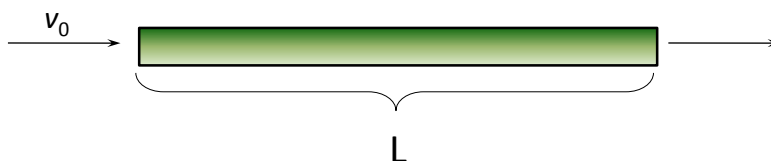


Условия:

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

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

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



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 разных молекул к концу хроматографической колонки будет разным

Хроматографические параметры

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

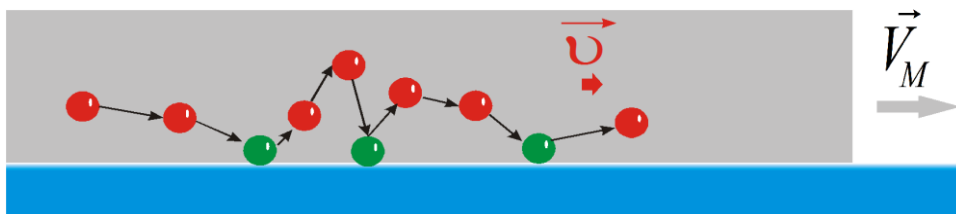
Stationary – неподвижный

Mobile – 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



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

Было (адсорбция):

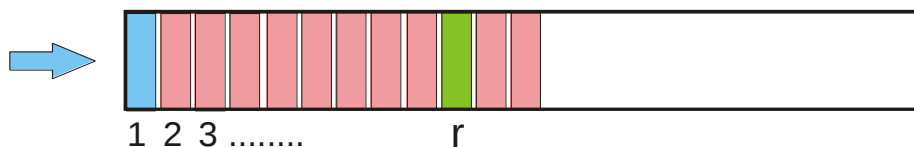
P – давление, r – радиус, n – плотность

Стало (теория теоретических тарелок):

P – вероятность, r – номер тарелки,

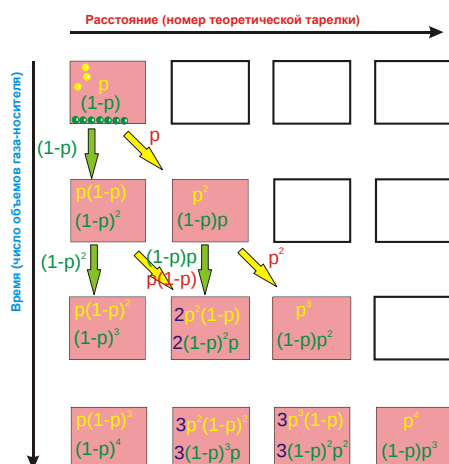
n – номер (число) порций газа-носителя

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



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

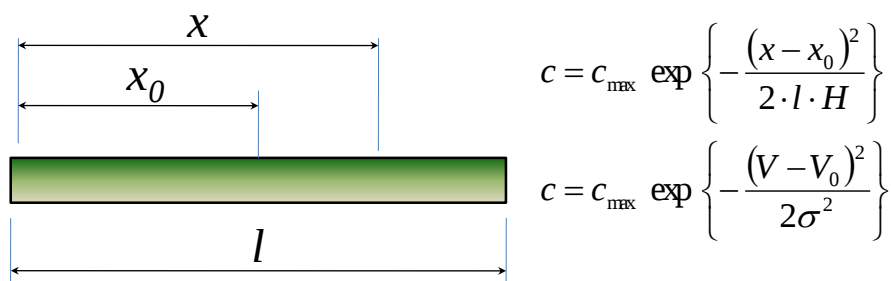
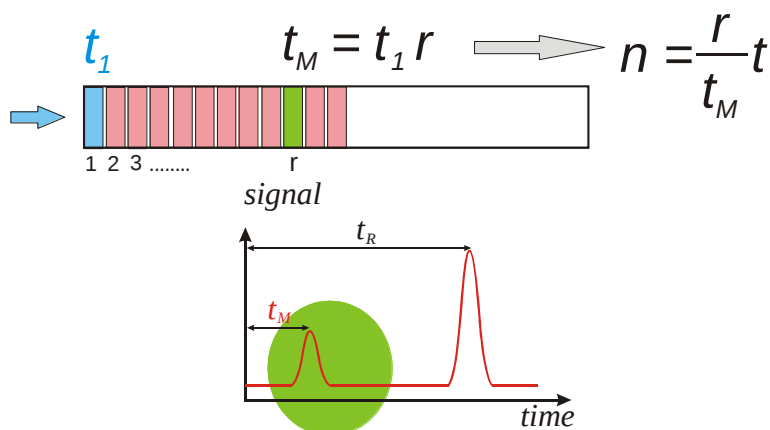
$$n \gg r \gg 1$$

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

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

Переход к временной зависимости

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



σ – ½ ширины при
H – ВЭТТ

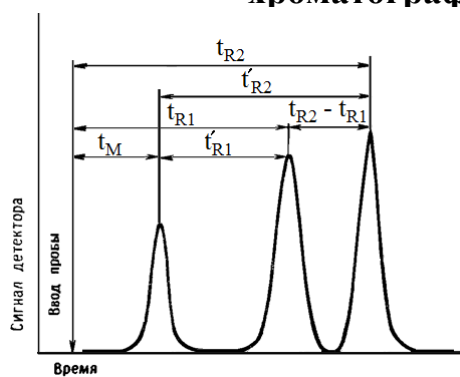
$$\frac{C_{\max}}{C} = \sqrt{e}$$

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

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

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

Определение положения хроматографических пиков



$$t_R = t_M + t'_R$$

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

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

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

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

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