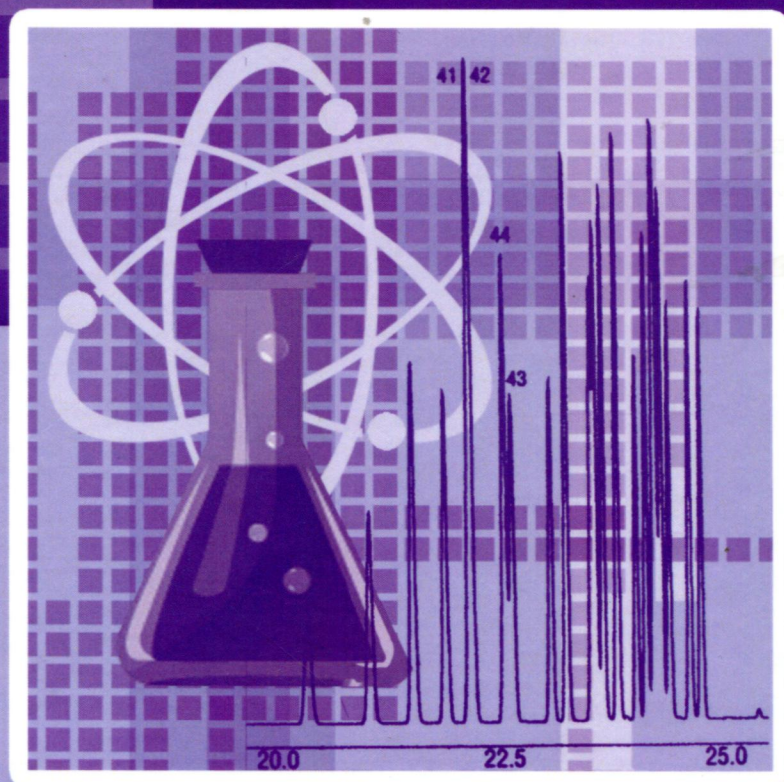


А. М. ДОЛГОНОСОВ, О. Б. РУДАКОВ, А. Г. ПРУДКОВСКИЙ

КОЛОНОЧНАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

практика, теория
моделирование



А. М. ДОЛГОНОСОВ,
О. Б. РУДАКОВ,
А. Г. ПРУДКОВСКИЙ

**КОЛОНОЧНАЯ
АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ:
практика, теория,
моделирование**

Монография

Издание второе, исправленное



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
2018

ББК 24.58

Д 64

Долгоносов А. М., Рудаков О. Б., Прудковский А. Г.

Д 64 Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование: Монография. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 468 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1870-1

В монографии приводятся базовые сведения о современных методах хроматографического анализа, таких как жидкостная, ионная и газовая хроматографии, рассмотрены возможности применения математического моделирования, информационно-аналитических систем для повышения достоверности результатов анализа, развиваются теоретические представления о высокоэффективных хроматографических процессах.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов, занимающихся хроматографией, аналитической химией, химией, физикой и механикой материалов, содержит богатый справочный и библиографический материал, может быть использована в качестве учебного пособия при подготовке кадров высшей квалификации в университетах Министерства образования и науки РФ и институтах РАН.

ББК 24.58

Издается в авторской редакции

Рецензент

В. В. КОТОВ — доктор химических наук, профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им. Петра I, заслуженный деятель науки РФ.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018

© Коллектив авторов, 2018

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение. Понятия и определения	10
1. Хроматографический метод: характеристика, цели и задачи	11
1.1. Краткая история аналитической хроматографии	11
1.2. Понятие метода химического анализа	17
1.3. Задача химического анализа и определение аналитической хроматографии	20
1.4. Информационно-экспертные системы в аналитической химии	24
1.4.1. Классификация информационно-экспертных систем	24
1.4.2. Экспертные системы	27
1.4.3. Применение информационно-экспертных систем в химическом анализе	33
2. Методы разделения смесей веществ	35
2.1. Классификация хроматографических методов анализа	36
2.2. Представление о сорбционном процессе	40
2.3. Сорбционная емкость, распределение и диффузия	42
2.4. Представление о хроматографическом процессе	44
<i>Список литературы к Введению</i>	51
Часть I	
Хроматография в аналитической химии	53
3. Принципы аналитической хроматографии	54
3.1. Принципиальная схема аналитического хроматографа	54
3.2. Разделяющая колонка	55
3.3. Неподвижная фаза в высокоэффективной хроматографии	57
3.4. Узлы и системы хроматографа	59
3.5. Обработка результатов хроматографического эксперимента	64
4. Газовая хроматография	70
4.1. Назначение и область применения метода	70
4.2. Элементы газового хроматографа	71
4.3. Фазы и процессы	75
4.4. Селективность разделения в газовой хроматографии	78
4.5. Детекторы	82
4.6. Применение метода в анализе	89
5. Высокоэффективная жидкостная хроматография	93
5.1. Назначение и область применения метода	94
5.2. Элементы жидкостного хроматографа	95
5.3. Фазы и процессы	102
5.3.1. Хроматографические свойства растворителей	104
5.3.2. Нормально-фазовая ВЭЖХ с полярными адсорбентами (адсорбционная жидкостная хроматография)	111
5.3.3. Нормально-фазовая ВЭЖХ с привитыми неподвижными фазами	117
5.3.4. Обратенно-фазовая ВЭЖХ с привитыми неподвижными фазами	121
5.3.5. ВЭЖХ с полярными фазами, ион-парная хроматография	130

5.4. Закономерности удерживания в ВЭЖХ	137
5.4.1. Гидрофобно-гидрофильный баланс хроматографических систем	137
5.4.2. Элюирующая способность подвижной фазы	151
5.5. Детекторы	157
5.6. Применение метода в анализе	171
6. Ионная хроматография	177
6.1. Ионообменная хроматография — мост от ВЭЖХ к ионной хроматографии	178
6.1.1. Одноколоночный вариант ионной хроматографии	178
6.1.2. Ионоэкслюзионная хроматография	184
6.2. Назначение и область применения ионной хроматографии	188
6.3. Принципы метода	189
6.3.1. Элементы ионного хроматографа	189
6.3.2. Принцип безреагентного ионохроматографического анализа ...	194
6.4. Разделяющие сорбенты	195
6.5. Селективность разделения в ионной хроматографии	200
6.6. Применение метода в анализе	202
6.6.1. Традиционные применения	202
6.6.2. Расширенные возможности метода	204
<i>Литература к Части I</i>	214
Часть II	
Физико-химическое описание и математическое моделирование	
аналитической хроматографии	217
7. Законы, управляющие процессами разделения	218
7.1. Материальный баланс в сорбции	218
7.1.1. Применение закона сохранения масс к простым примерам главы 2	218
7.1.2. Вывод дифференциального уравнения динамики сорбции	220
7.1.3. Свойства динамического режима высокоэффективной хроматографии	223
7.2. Сорбционное равновесие	226
7.2.1. Условия сорбционного равновесия	226
7.2.2. Случай свободной сорбции	227
7.2.3. Случай конкурентной сорбции	229
7.3. Кинетика сорбции	231
7.3.1. Вывод кинетических уравнений	231
7.3.2. Описание кинетики с помощью теоретических тарелок	239
7.4. Задача высокоэффективной элютивной хроматографии	240
7.4.1. Общие закономерности динамического режима в высокоэффективной хроматографии	240
7.4.2. Изократический режим	245
7.5. Вывод хроматографических характеристик	247
7.5.1. Параметры удерживания	247
7.5.2. Построение карты хроматографического удерживания	249
7.5.3. Параметры эффективности разделения	251
7.5.4. Степень и критерий разделения	252
7.5.5. Динамическая карта хроматографической системы	254
8. Зачем аналитической хроматографии математические методы?	258
8.1. Способы минимизации систематической ошибки и получения информации о хроматографической системе	259
8.1.1. Определение и контроль параметров	259
8.1.2. Контроль поведения аналитов	263

8.2. Решение задач аналитической хроматографии с помощью математического моделирования процессов	267
9. Моделирование газовой хроматографии	274
9.1. Введение	274
9.1.1. Цели и проблемы моделирования аналитической газовой хроматографии	275
9.1.2. Молекулярно-статистический метод описания адсорбции и проблема атомных потенциалов	279
9.1.3. Атом-атомные потенциалы или обобщенные заряды?	283
9.2. Некоторые сведения из теории обобщенных зарядов	285
9.2.1. Обобщенные заряды	285
9.2.2. Метод расчета обобщенного заряда молекулы	288
9.2.3. Вандерваальсово взаимодействие	290
9.3. Энергетические характеристики адсорбции	291
9.3.1. Взаимодействие жесткого фрагмента и плоскости	292
9.3.2. Взаимодействие жесткого фрагмента с квазиоднородной плоской поверхностью макроскопического тела	293
9.3.3. Сорбционный потенциал макромолекулы углеводорода	296
9.3.4. Энергия адсорбции	298
9.4. Поведение молекулы вблизи поверхности адсорбента	300
9.4.1. Константа Генри – статистический интеграл адсорбции	300
9.4.2. Обобщенный заряд и нарушение жесткости адсорбата	302
9.4.3. Константа Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы	304
9.5. Геометрические характеристики адсорбции	308
9.5.1. Площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте ...	309
9.5.2. Принцип формы	310
9.5.3. Стерический фактор жесткой неполярной молекулы	313
9.5.4. Модель короткой молекулы	314
9.5.5. Модель жесткой ломаной	316
9.6. Метод расчета стерического фактора с применением молекулярного дескриптора – вектора маршрутов	317
9.6.1. Вектор маршрутов	318
9.6.2. Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией	322
9.6.3. Добавочный вектор для описания неоднородных молекул	324
9.7. Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях	328
9.7.1. Характеристика шероховатости поверхности с помощью вектора маршрутов	329
9.7.2. Эффект тонкой шероховатости: надевание циклической молекулы на выступ поверхности адсорбента	330
9.8. Прямая задача моделирования адсорбции	334
9.8.1. Техника расчета	335
9.8.2. Примеры, иллюстрации и сопоставление расчетов с экспериментальными данными	339
9.9. Динамические характеристики газохроматографической системы	354
9.9.1. Характеристика газа-носителя	354
9.9.2. Характеристики хроматографической колонки по удерживанию и размыванию пиков	358
9.9.3. Локальные характеристики хроматографической системы	359
9.9.4. Пример выбора условий разделения смеси изомеров	362
10. Моделирование жидкостной хроматографии	366
10.1. Введение	366

10.2. Параметр конкурентной сорбции для описания удерживания в жидкостной хроматографии	368
10.2.1. Модельные представления о системе	368
10.2.2. Вывод уравнений модели	371
10.2.3. Общие закономерности, следующие из модели	378
10.3. Феноменология удерживания в жидкостной хроматографии	383
10.3.1. Выбор и характеристика идеальной системы	384
10.3.2. Система: гомогенная жидкая фаза - неподвижная фаза (hlp – sp)	388
10.3.3. Система: гомогенная жидкая фаза — подвижная фаза (hlp – mp)	397
10.3.4. Примеры зависимости показателя удерживания от доли модификатора	402
10.4. Расчет параметров модели	404
10.4.1. Основные соотношения модели	405
10.4.2. Некоторые сведения из теории обобщенных зарядов	407
10.4.3. Определение констант Генри	410
10.4.4. Определение конкурентных отношений	412
10.4.5. Описание эмпирических коэффициентов	414
10.4.6. Сопоставление расчета с экспериментом	415
10.5. Описание элюирующей способности многокомпонентной подвижной фазы	418
10.5.1. Введение	418
10.5.2. Сила элюента в ВЭЖХ	419
11. Моделирование ионной хроматографии	425
11.1. Параметры и уравнения хроматографической системы	426
11.1.1. Элюент	427
11.1.2. Смеситель потоков подвижной фазы (миксер)	428
11.1.3. Насос	429
11.1.4. Анализируемая проба	430
11.1.5. Разделяющая колонка	431
11.1.6. Подаватель	437
11.1.7. Детектор	439
11.1.8. Таблица ионов	442
11.2. Прямая задача: изучение хроматографического поведения компонентов пробы и построение теоретической хроматограммы	443
11.2.1. Работа с теоретической хроматограммой и экспериментальными данными	443
11.2.2. Работа с динамической картой хроматографической системы	445
11.3. Решение задачи оптимизации	448
11.4. Решение обратной задачи	450
11.4.1. Аналитическая задача	452
11.4.2. Исследовательская задача	452
11.4.3. Пример моделирования ионной хроматографии на системах фирмы Dionex	454
<i>Литература к Части II</i>	460