



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 1: Θεωρία Χρωματογραφίας  
3<sup>η</sup> Διάλεξη

Θωμαΐδης Νικόλαος  
Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Πως επηρεάζει η ταχύτητα ροής της κινητής φάσης την αποδοτικότητα της στήλης (H, N);

Διαδικασίες που επιδρούν στη διεύρυνση ζώνης:

1. Ανομοιόμορφη ροή των σωματιδίων της ουσίας
2. Εγκάρσια και επιμήκη διάχυση της ουσίας στην κινητή φάση
3. Πεπερασμένη ταχύτητα εξισορροπήσεως της ουσίας μεταξύ στατικής και κινητής φάσης

Μεταβλητές που επιδρούν στη διεύρυνση ζώνης:

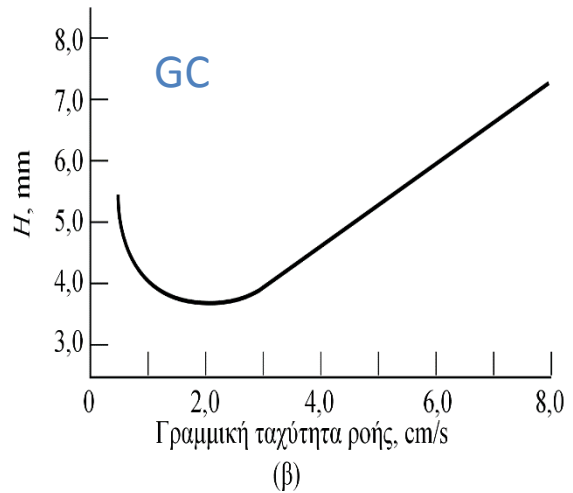
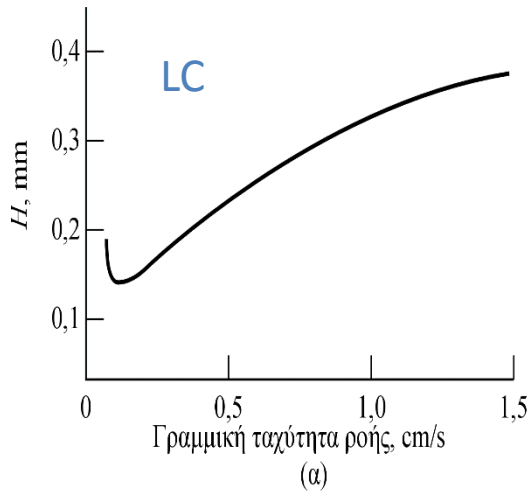
1. Γραμμική ταχύτητα κινητής φάσης,  **$u$  (cm s<sup>-1</sup>)**
2. Συντελεστής διάχυσης στην κινητή φάση,  
 **$D_M$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)**
3. Συντελεστής διάχυσης στη στατική φάση,  
 **$D_S$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)**
4. Διάμετρος του υλικού πλήρωσης,  **$d_p$  (cm)**
5. Πάχος της υγρής επικάλυψης της στατικής φάσης,  **$d_f$  (cm)**



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Επίδραση της ταχύτητας ροής της κινητής φάσης,  $u$ , στο ύψος πλάκας,  $H$

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ Van Deemter



### ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

1. Η  $u_{LC} < u_{GC}$ , άρα στην GC έχουμε πιο γρήγορους διαχωρισμούς
2. Το  $H_{LC}$  μικρότερο μια τάξη μεγέθους από το  $H_{GC}$
3.  $L_{LC} \ll L_{GC}$  ( $L_{LC} = 15-50 \text{ cm}$ , ενώ  $L_{GC} = 30-60 \text{ m}$ ), άρα  $N_{LC} < N_{GC}$

**GC:** ταχύτεροι διαχωρισμοί ή διαχωρισμοί με καλύτερη αποδοτικότητα



# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

$$H = A + \frac{B}{u} + (C_S + C_M)u$$

$$u = \frac{L}{t_M} \quad u \text{ (cm s}^{-1}\text{), } H \text{ (cm)}$$

A: συντελεστής στροβιλώδους διάχυσης

B: συντελεστής διαμήκουσ διάχυσης

C: συντελεστής μεταφοράς μάζας

$C_S$ : συντελεστής μεταφοράς μάζας στη στατική φάση

$C_M$ : συντελεστής μεταφοράς μάζας στη κινητή φάση



# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

Όρος πολλαπλότητας διαδρομών ροής ή διάχυση Eddy (A)

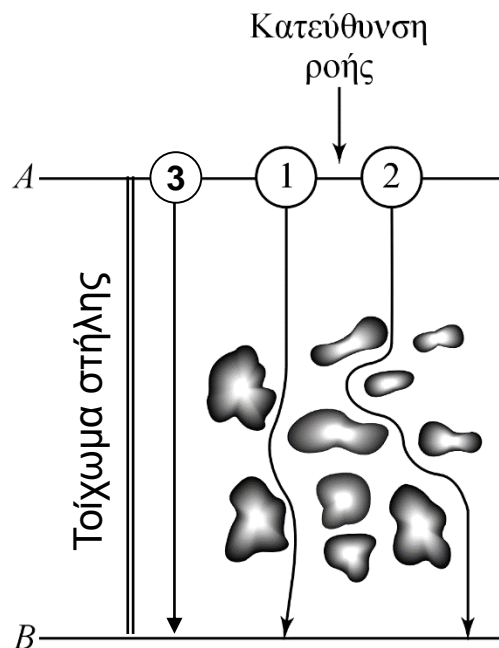
$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p$$

$d_p$  (cm):

Διάμετρος του υλικού πλήρωσης

$\lambda$ :

Συντελεστής ανομοιομορφίας  
πληρώσεως και γεωμετρίας της  
στήλης



**LC:**

Συνήθως επιδιώκουμε να ελαττώσουμε τη  $d_p$ , αλλά ταυτόχρονα μειώνεται και ο μήκος της στήλης,  $L$ , διότι αυξάνει σημαντικά η πίεση

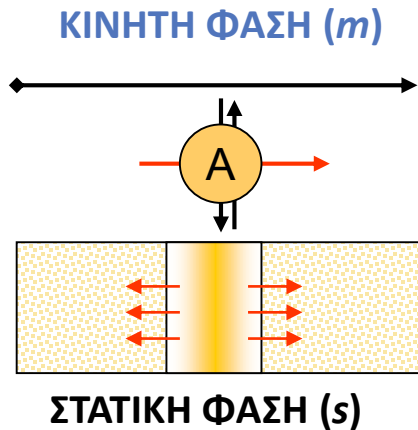
**GC:**

Στις τριχοειδείς στήλες το  $A \rightarrow 0$



# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

Όρος διαμήκους διάχυσης (B/u)



$$\frac{B}{u} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot D_M}{u}$$

Σημαντική σε χαμηλές  $u$

$D_M$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ):

Συντελεστής διάχυσης στην κινητή φάση

$\gamma$ : σταθερά, παράγοντας παρακώλυσης

Ο λόγος πραγματικής ταχύτητας μορίων προς την ταχύτητα κινητής φάσης

GC:

Ο  $D_M$  πολύ σημαντικός (διάχυση αερίων)

Στις τριχοειδείς στήλες  $\gamma \rightarrow 1$

LC:

Οι  $D_M$  πολύ μικρότεροι στα υγρά από ότι στα αέρια, ασήμαντη η διάχυση

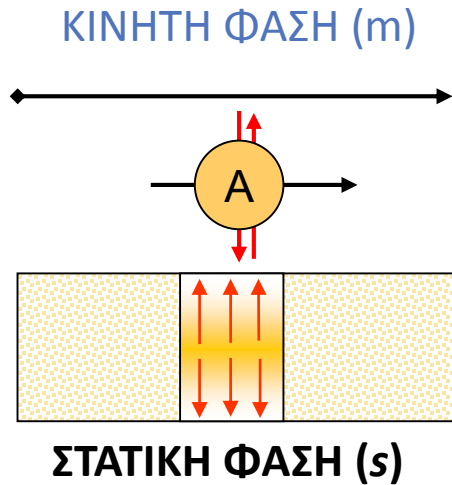
Για στήλες πληρώσεως  $\gamma \approx 0,6$

$\Rightarrow$  Στην LC ο B/u αμελητέος



# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

## Όρος μεταφοράς μάζας (Cu)



Δεν επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ της κινητής και στατικής φάσης

Η διεύρυνση μεταφοράς μάζας οφείλεται στην κάθετη διάχυση των μορίων ως προς τη ροή, **αυξάνεται όσο αυξάνεται η ταχύτητα της κινητής φάσης**

- Πεπερασμένη ταχύτητα μεταφοράς της ουσίας από την επίστρωση της στατικής φάσης στη μεσεπιφάνεια της στατικής ( $C_s u$ )
- Πεπερασμένη ταχύτητα μεταφοράς της ουσίας από τη μεσεπιφάνεια της στατικής στην κινητή φάση



# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

Όρος μεταφοράς μάζας στη στατική φάση ( $C_S u$ )

$$C_S = \frac{f_S(k') d_f^2}{D_S}$$

$C_S$ : αντίσταση στη μεταφορά της ουσίας στη μεσεπιφάνεια της στατικής φάσης

$f_S(k')$ : σύνθετη συνάρτηση του παράγοντα κατακράτησης

$d_f$ : το πάχος της επίστρωσης (cm)

$D_S$ : ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στην επίστρωση

Όρος μεταφοράς μάζας στην κινητή φάση ( $C_M u$ )

$$C_M = \frac{f_M(k') d_p^2}{D_M}$$

$C_M$ : αντίσταση στη μεταφορά της ουσίας από τη μεσεπιφάνεια της στατικής φάσης στην κινητή φάση – **εγκάρσια διάχυση** μέσω διαύλων της κινητής φάσης

$f_M(k')$ : σύνθετη συνάρτηση του παράγοντα κατακράτησης

$d_p$ : η διάμετρος των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού της στήλης (cm)

$D_M$ : ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στην κινητή φάση

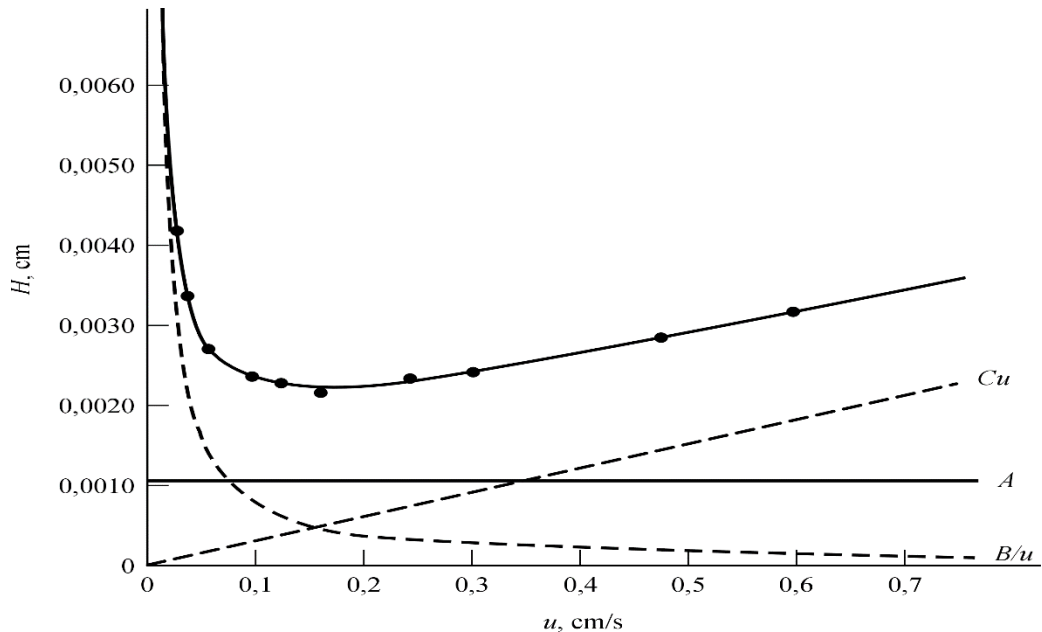
**Όσο ταχύτερα κινείται η κινητή φάση τόσο βραδύτερα μεταφέρεται η ουσία από τη στατική στην κινητή φάση**





# ΕΞΙΣΩΣΗ Van Deemter

## Επίδραση της $u$ στους όρους της εξίσωσης Van Deemter



## Εύρεση της βέλτιστης $u_{opt}$ και του ελάχιστου $H_{min}$

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

Στο ελάχιστο ύψος,  $H_{min}$ , η παράγωγος  $dH/du = 0$ :

$$\frac{dH}{du} = -\frac{B}{u^2} + C = 0 \Rightarrow u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$H_{min} = A + \frac{B}{\sqrt{B/C}} + C\sqrt{\frac{B}{C}} \Rightarrow$$

$$H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$$



## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5.5– ΣΙΣΚΟΥ σελ. 148

Για μία αεροχρωματογραφική στήλη οι συντελεστές της εξίσωσης Van Deemter έχουν τις παρακάτω τιμές:

$$A=0,001\text{cm}, B=5\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}\text{ και }C=5\times 10^{-4}\text{ s}$$

Να υπολογιστεί η βέλτιστη γραμμική ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου και το αντίστοιχο ελάχιστο ύψος πλάκας της στήλης για την εξεταζόμενη ουσία.

**Λύση:**

Αποδεικνύεται ότι:

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$$

Με αντικατάσταση τιμών:

$$u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}} = \sqrt{\frac{5}{5 \times 10^{-4}}} = 10\text{ cm s}^{-1}$$

ενώ

$$H_{min} = A + 2 = 0,001 + 2\sqrt{5 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}$$

$$H_{min} = 0,101\text{ cm}$$



# ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΥΙΘΠ (H)

## Βελτίωση του H:

Μείωση του H για επίτευξη ικανοποιητικής  $R_s$  σε δεδομένο  $t_R$ .

► **στήλη:** Μείωση του  $d_p$  (η διάμετρος των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού της στήλης) και του  $d_f$  (το πάχος της επίστρωσης)

## Βελτίωση μεταφοράς μάζας (C·u) αλλά και του A

**Συντελεστές διάχυσης** (κυρίως το συντελεστή διάχυσης στην κινητή φάση  $D_M$ ): Αύξηση του  $D_M$  ώστε να μειώνεται ο  $C_M$  και κατ' επέκταση ο παράγοντας  $Cu$   
Όμως ταυτόχρονα αυξάνει και το **B**

## LC:

Οι  $D_M$  πολύ μικροί στα υγρά, ασήμαντη η διάχυση ⇒ **στην LC ο B/u αμελητέος.**

Στην LC επιθυμούμε αύξηση του  $D_M$ , άρα μεταβάλλουμε την κινητή φάση, μειώνοντας το ιξώδες του διαλύτη

## GC:

**Στην GC ο B/u σημαντικός** διότι  $D_M$  πολύ μεγάλος (διάχυση αερίων), αλλά :

- α) υψηλές ταχύτητες (u μεγάλη)
- β) μήκος στήλης μεγάλο (άρα N μεγάλος)

**Άρα στην GC δεν έχω σημαντική διεύρυνση**



# ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

## Βελτίωση του $\alpha$ :

Παράγοντας εκλεκτικότητας περίπου 1 δεν δίνει ικανοποιητική  $R_s$  σε δεδομένο  $t_R$ , όσο και αν βελτιώσω το  $k'$  (1-10) και το  $N$  (μεγάλο)

## Επιλογές:

1. Αλλαγή σύνθεσης της κινητής φάσης (και μεταβολή του pH)
2. Αλλαγή της θερμοκρασίας της στήλης
3. Αλλαγή της σύνθεσης της στατικής φάσης της στήλης
4. Χημική επίδραση στη στατική φάση: τροποποίηση με ουσίες που συμπλέκουν σε διαφορετική έκταση τα συστατικά του δείγματος



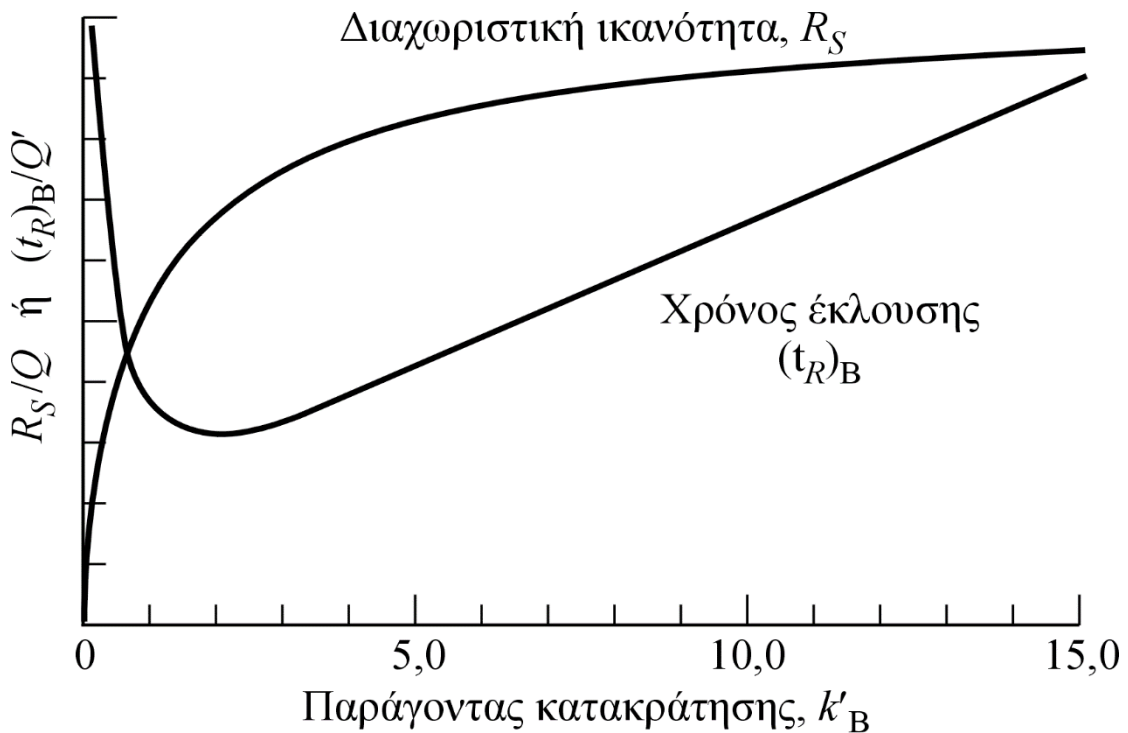
# ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

## Βελτίωση του $k'$ :

Γενικά αύξηση του  $k'$  αυξάνει την  $R_S$  (σε βάρος του χρόνου ανάλυσης)

$$R_S = \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \times \left( \frac{k'_B}{1 + k'_B} \right) \times \frac{\sqrt{N}}{4} \Rightarrow R_S = Q \times \left( \frac{k'_B}{1 + k'_B} \right)$$

$$t_{R,B} = \frac{16R_S^2 H}{u} \times \left( \frac{a}{a-1} \right)^2 \times \frac{(1+k'_B)^3}{k_B'^2} \Rightarrow t_{R,B} = Q' \times \frac{(1+k'_B)^3}{k_B'^2}$$

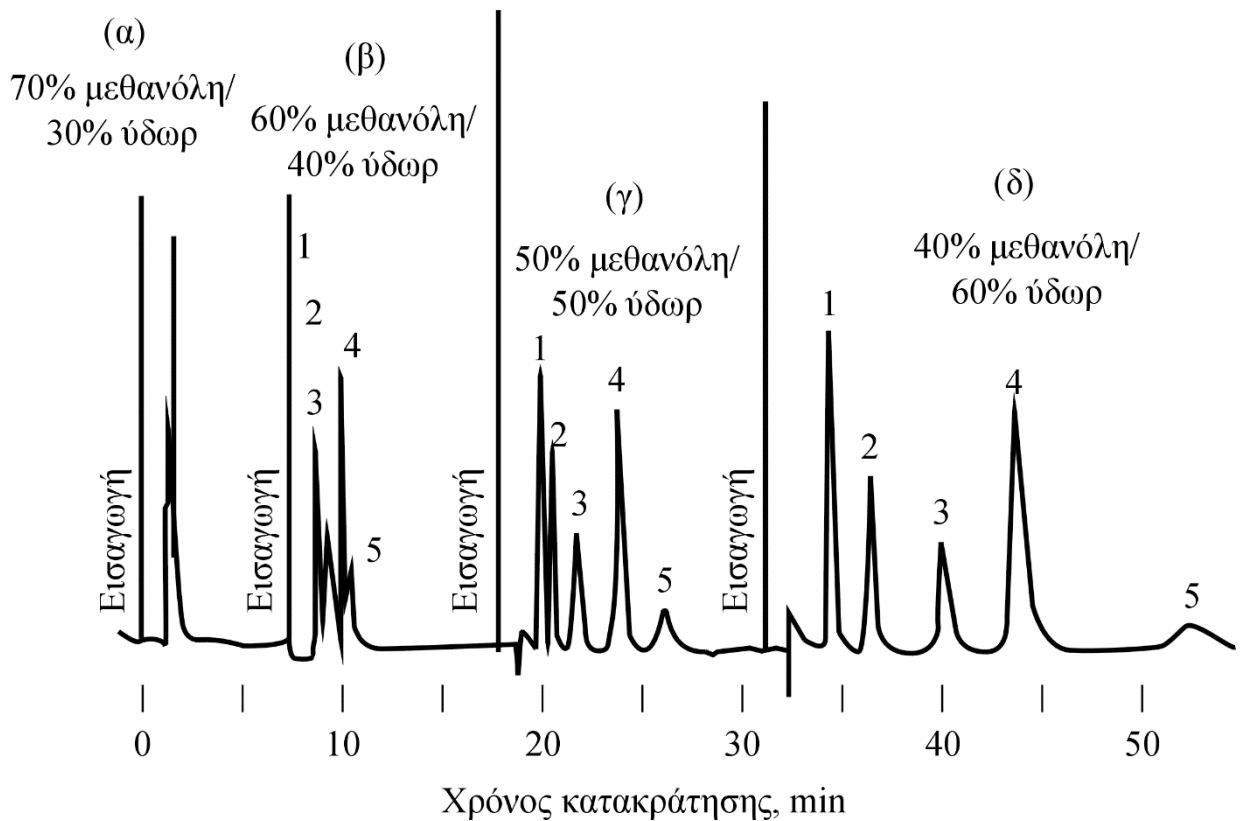


# ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

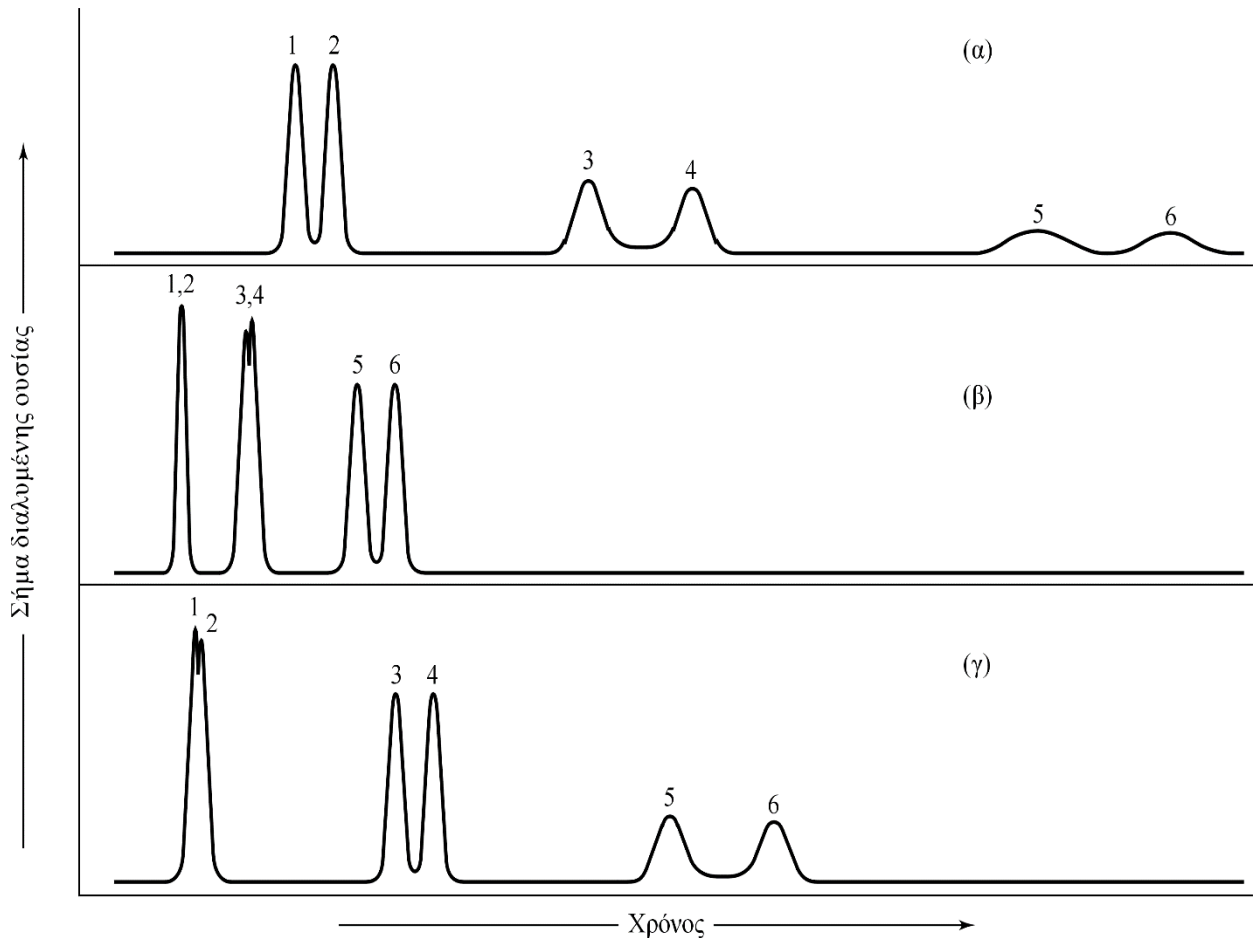
## Βελτίστοποίηση του k':

**GC: Αύξηση της θερμοκρασίας**

**LC: Μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης**



# ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ



**ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ που επηρεάζουν τον  $k'$   
ΚΑΤΑ τη ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ**

**GC:**

Σταδιακή αύξηση θερμοκρασίας (**Προγραμματισμός θερμοκρασίας**)

**LC:**

Μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης κατά την έκλυση (**βαθμιδωτή έκλυση**)



# ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

## Ποιοτική Ανάλυση:

Χρόνος Ανάσχεσης ( $t_R$ )

Φασματοσκοπικές τεχνικές (MS, IR, UV/Vis,...)

## Ποσοτική Ανάλυση:

Γραμμική σχέση μεταξύ σήματος και συγκέντρωσης

**Ύψος κορυφής:** επηρεάζεται από μεταβολή εύρους, θερμοκρασία, ροή, ταχύτητα έγχυσης

**Εμβαδόν κορυφής:** δεν επηρεάζεται από τα παραπάνω.  
Αυτοματισμός: Ολοκληρωτές – λογισμικά

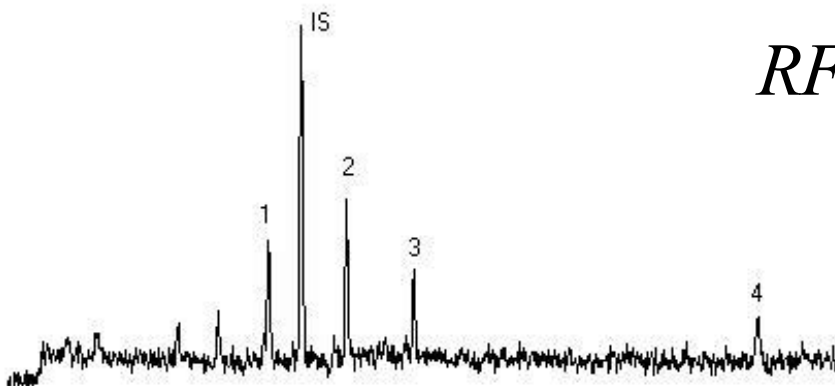
## Μέθοδοι βαθμονόμησης:

Εξωτερικά πρότυπα –  $C = f(A \text{ ή } h)$

**Μέθοδος εσωτερικού προτύπου** –  $C_i = f(RF_i)$

Συντελεστής απόκρισης (ΣΑ ή RF):

$$RF = \frac{A_i}{A_{IS}}$$





# Τέλος



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημειώματα



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη [εδώ](#).



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων  
Αθηνών, Νικόλαος Θωμαΐδης 2015. Νικόλαος Θωμαΐδης.  
«Ενόργανη Ανάλυση II». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM104>.



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



- [1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>
- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
  - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
  - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
  - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

