



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

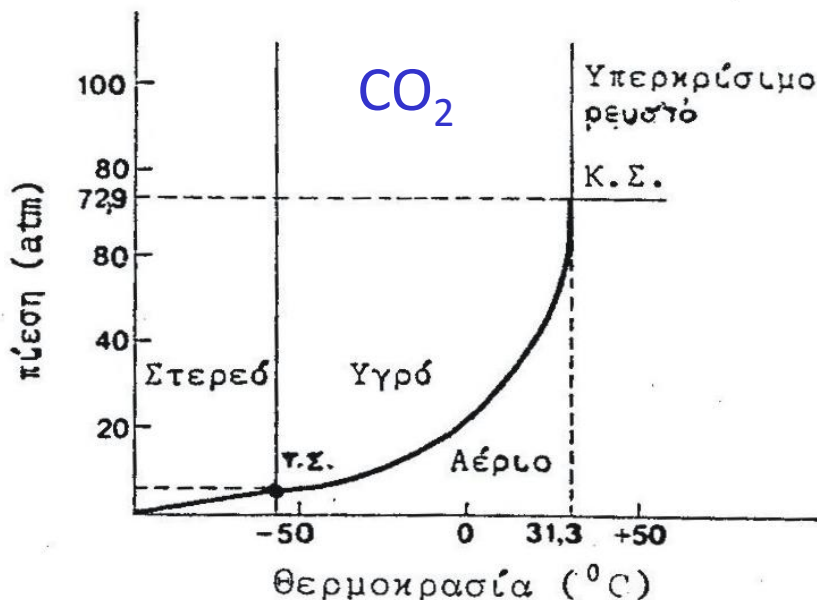
# Ενόργανη Ανάλυση II

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

Θωμαΐδης Νικόλαος  
Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ (SFC)

## ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ



Σύγκριση των ιδιοτήτων υπεγκρίσιμων ρευστών με υγρά και αέρια (όλα τα δεδομένα είναι στο όριο μίας τάξης μεγέθους)

	Αέριο (υπό ΚΣ)	Υπεγκρίσιμο ρευστό	Υγρό
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	(0,6-2)×10 <sup>-3</sup>	0,2-0,5	0,6-2
Συντελεστής διάχυσης (cm <sup>2</sup> /s)	(1-4)×10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup>	(0,2-2)×10 <sup>-5</sup>
Ιξώδες (gcm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(1-3)×10 <sup>-4</sup>	(1-3)×10 <sup>-4</sup>	(0,2-2)×10 <sup>-2</sup>

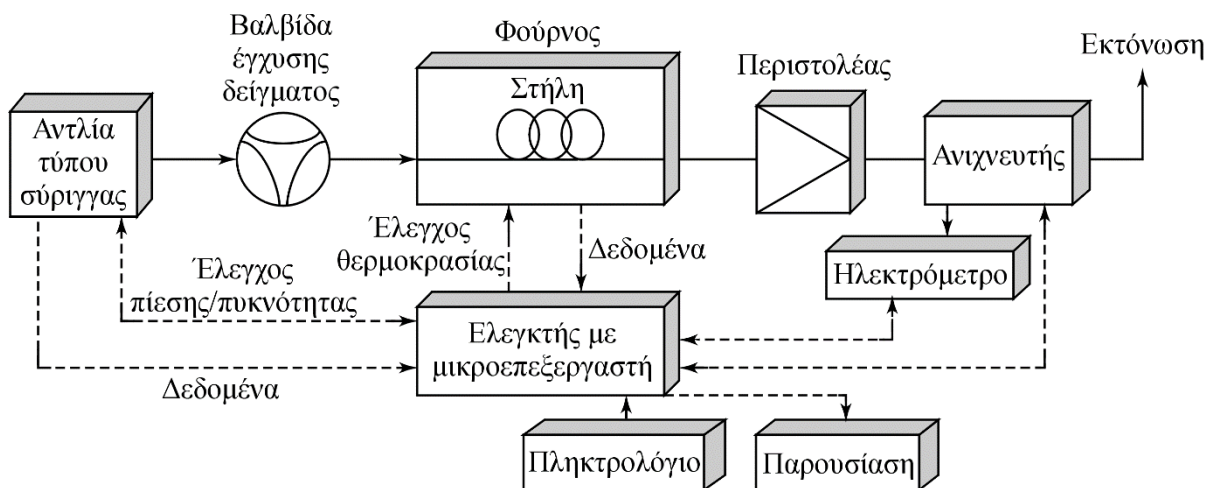
Ιδιότητες μερικών υπεγκρίσιμων ρευστών

Ρευστό	Κρίσιμη θερμοκρασία, °C	Κρίσιμη πίεση, atm	Πυκνότητα στο κρίσιμο σημείο, g/mL	Πυκνότητα στις 400 atm, g/mL
CO <sub>2</sub>	31,3	72,9	0,47	0,96
N <sub>2</sub> O	36,5	71,7	0,45	0,94
NH <sub>3</sub>	132,5	112,5	0,24	0,40
N-βουτάνιο	152,0	37,5	0,23	0,50



# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ (SFC)

## ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ SFC



## ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΑΠΌ HPLC:

1. Θερμοστατούμενος φούρνος
2. Περιστολέας πίεσης

**ΣΤΗΛΕΣ:** Τριχοειδείς (GC) ή πακεταρισμένες (LC)

**ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ:** FID, MS, πολλοί ανιχνευτές LC



# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ (SFC)

**ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ:** CO<sub>2</sub>

**ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:**

1. Χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία (31°C) και υψηλή κρίσιμη πίεση (72,9 Atm)
2. Φθινό και εύκολα διαθέσιμο
3. Είναι άοσμο, δεν είναι εύφλεκτο, ούτε τοξικό
4. Άριστος διαλύτης για πλήθος οργανικών (μη πολικών) ενώσεων

**ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΚΛΟΥΣΗ:**

Η ισχύς του ως διαλύτης αλλάζει με την πυκνότητα του

**Αύξηση της πυκνότητας ⇒ Μεγαλύτερη επιδιαλύτωση**

**⇒ Μείωση του χρόνου ανάλυσης**

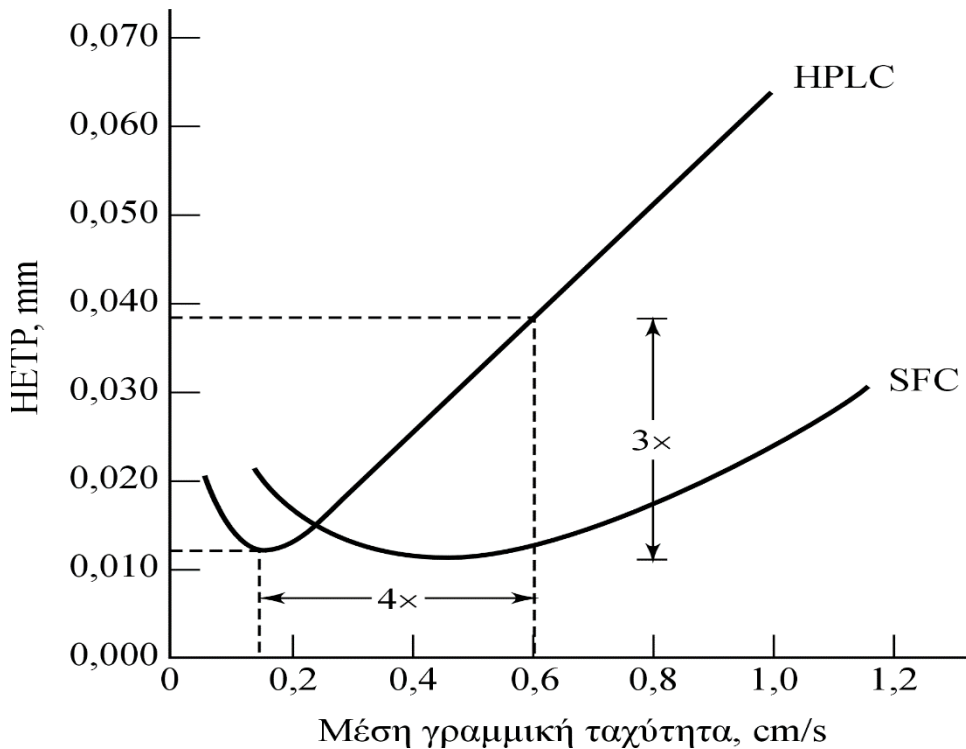
**Για δύσκολα διαχωριζόμενες ουσίες:**

1. Προγραμματισμός πυκνότητας με βαθμίδωση της πίεσης ή της θερμοκρασίας
2. Χρήση πολικών οργανικών ενώσεων (CH<sub>3</sub>OH) ως τροποποιητών. Βελτίωση της επιδιαλυτικής ισχύος, του σχήματος της κορυφής και του χρόνου ανάλυσης



# ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ (SFC)

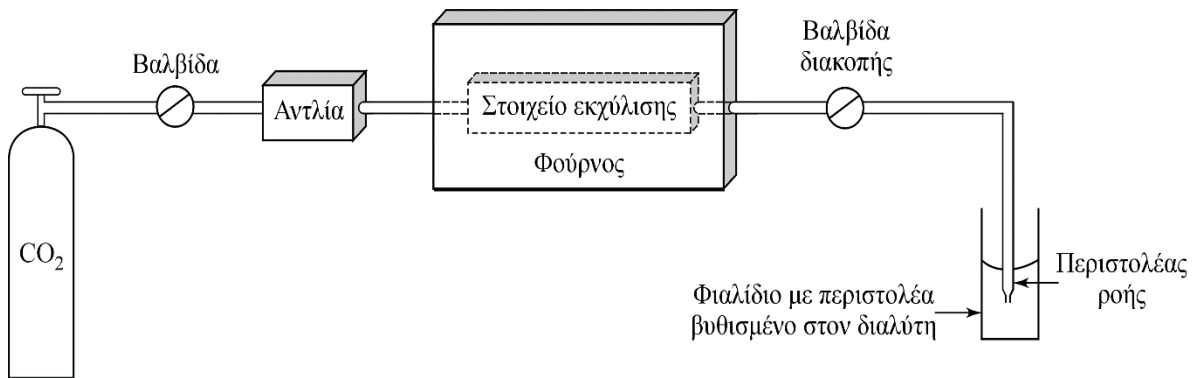
## ΣΥΓΚΡΙΣΗ SFC ΜΕ GC ΚΑΙ HPLC:



- Αποδοτικότητα διαχωρισμού καλύτερη από LC, χειρότερη από GC
- Μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης από την LC, μικρότερο από την GC  $\Rightarrow$  Ταχύτερη ανάλυση από την LC, βραδύτερη από GC
- Χαμηλότερη θερμοκρασία διαχωρισμού από την GC (50-150°C). Διαχωρισμός θερμικά ευαίσθητων ουσιών, μη πτητικών μεγάλου MB (πολυμερή, βιομόρια)
- Η SFC είναι πιο ευέλικτη από την GC (προγραμματισμός πίεσης και θερμοκρασίας)



# ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΑ ΡΕΥΣΤΑ (SFE)



## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

- 1. Ταχεία εκχύλιση** (10-60 min). Όσο ταχύτερη είναι η διάχυση και όσο μικρότερο είναι το ιξώδες τόσο ταχύτερη είναι η μεταφορά μάζας του αναλύτη από τη μήτρα του δείγματος στο διάλυμα
- 2. Ευέλικτη εκχύλιση.** Η διαλυτική ισχύς ενός υπεγκρίσιμου ρευστού βελτιστοποιείται ανάλογα με την  $P$  και τη  $\theta$
3. Τα υπεγκρίσιμα ρευστά **απομακρύνονται πιο εύκολα** από την εκχυλιζόμενη ουσία στο τέλος της εκχύλισης, αφού τα περισσότερα είναι αέρια σε ΚΣ
4. Οι χρησιμοποιούμενοι «διαλύτες» είναι **μη τοξικοί, αδρανείς και φθηνοί**. Είναι «περιβαλλοντικά» φιλικό



# ΑΣΚΗΣΕΙΣ

## στις ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

### ΑΣΚΗΣΗ 27-20 (ΣΚΟΟΓ σελ. 842)

Να χρησιμοποιηθούν τα παρακάτω δεδομένα κατακράτησης για τον υπολογισμό του δείκτη κατακράτησης του 1-εξενίου:

ουσία	Χρόνος κατακράτησης, min
Αέρας	0,571
κ-πεντάνιο	2,16
κ-εξάνιο	4,23
1-εξένιο	3,15

### Λύση:

Υπολογίζονται οι ανηγμένοι χρόνοι ανάσχεσης,  $t'$ :

$$\text{κ-πεντάνιο (z=5)} \quad t'_z = 2,16 - 0,571 = 1,589 \text{ min}$$

$$\text{κ-εξάνιο (z+1=6)} \quad t'_{z+1} = 4,23 - 0,571 = 3,659 \text{ min}$$

$$\text{1-εξένιο} \quad t' = 3,15 - 0,571 = 2,579 \text{ min}$$

$$I = 100 \cdot \frac{\log t'_x - \log t'_z}{\log t'_{z+1} - \log t'_z} + 100z \Rightarrow$$

$$I = 100 \cdot \frac{0,411 - 0,201}{0,563 - 0,201} + 100 \cdot 5 = 558$$

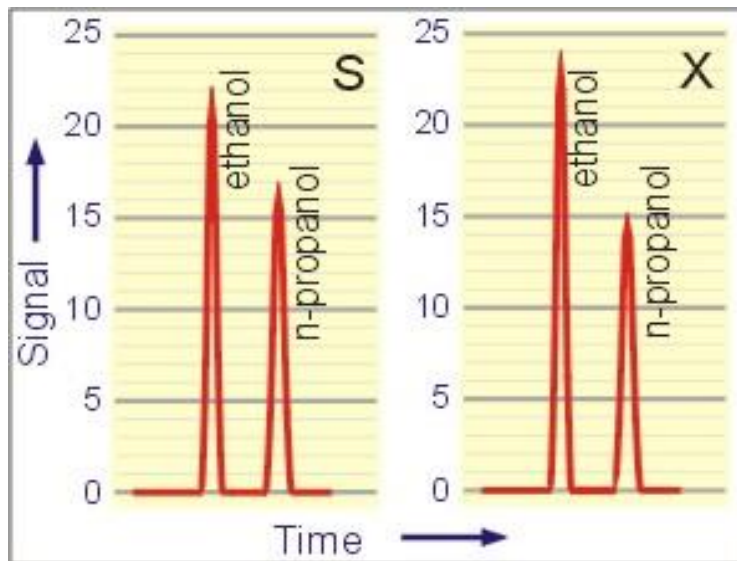


# ΑΣΚΗΣΕΙΣ

## στις ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

### Άσκηση :

Η αιθανόλη στο αίμα προσδιορίζεται αεριοχρωματογραφικά χρησιμοποιώντας n-προπανόλη ως εσωτερικό πρότυπο. Ένα δείγμα που δεν περιέχει αιθανόλη και n-προπανόλη ενίεται με κάθε μια από τις ουσίες σε συγκέντρωση 1.00 mg/mL (δείγμα S). Ένα δείγμα αίματος που περιέχει άγνωστη συγκέντρωση αιθανόλης ενίεται με n-προπανόλη σε συγκέντρωση 1.00 mg/mL (δείγμα X). Τα αεριοχρωματογραφήματα των δειγμάτων S και X δίνονται δίπλα. Υπολογίστε τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο άγνωστο δείγμα X.



### Λύση:

Πρότυπο S: 
$$RF_S = \frac{Y_{Et}}{Y_{IS}} = \frac{22}{17} = 1,29 \quad (C_S = 1,00 \text{ mg/mL})$$

Άγν. Δείγμα X: 
$$RF_X = \frac{Y_{Et}}{Y_{IS}} = \frac{24}{15} = 1,60 \quad (C_X = X \text{ mg/mL})$$

Άρα: 
$$C_X = \frac{RF_X}{RF_S} \times C_S = \frac{1,60}{1,29} \times 1,00 = 1,24$$



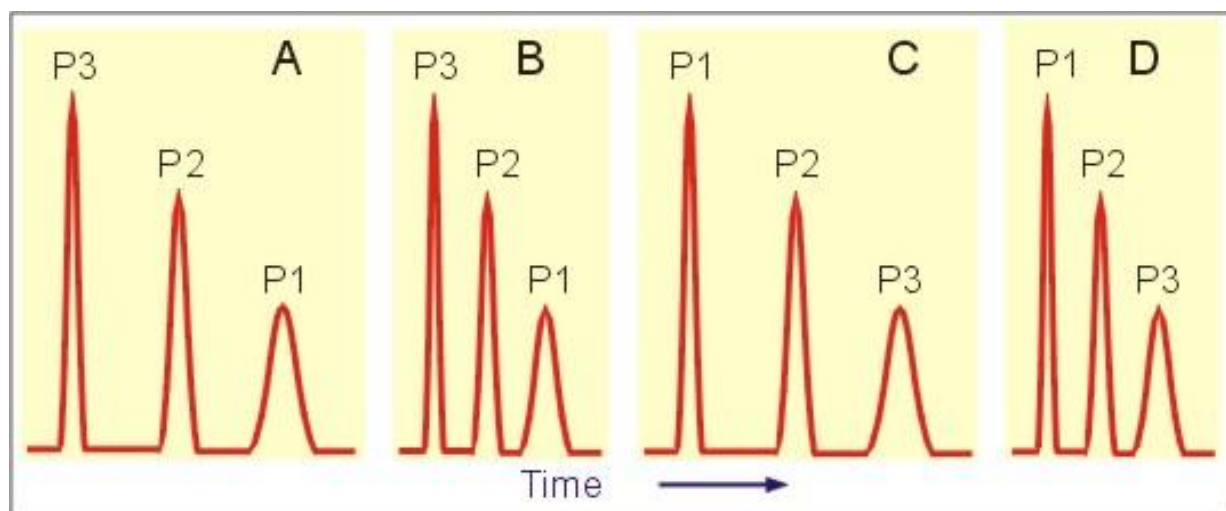


# ΑΣΚΗΣΕΙΣ

## στις ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

### Άσκηση:

Η πολικότητα των ενώσεων P3, P2 και P1 ελαττώνεται σύμφωνα με τη σειρά: P3 > P2 > P1. Συσχετίστε τα παρακάτω υδροχρωματογραφήματα A έως D με πιθανή πολικότητα στήλης και πιθανή πολικότητα διαλύτη έκλουσης. Όλες οι υπόλοιπες χρωματογραφικές συνθήκες παραμένουν σταθερές.



### Απάντηση:

A. Στατική φάση μη πολική – Κινητή φάση πολική

B. Στατική φάση μη πολική – Κινητή φάση μετρίως πολική

(A και B: Μηχανισμός αντίστροφης φάσης)

C. Στατική φάση πολική – Κινητή φάση μη πολική

D. Στατική φάση πολική – Κινητή φάση μετρίως πολική

(C και D: Μηχανισμός κανονικής φάσης)

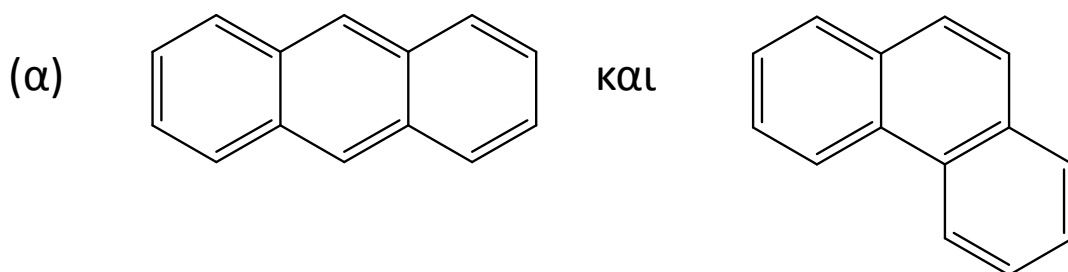


# ΑΣΚΗΣΕΙΣ

## στις ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

### ΑΣΚΗΣΗ 28-15 (SKOOG σελ. 892)

Να προταθεί ένας τύπος υγροχρωματογραφίας που θα ήταν κατάλληλος για το διαχωρισμό των παρακάτω ζευγών:



(β)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(γ)  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$

(δ)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  και  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$

(ε) γλυκοζίτες υψηλού μοριακού βάρους

### Απάντηση:

(α) LC προσρόφησης

(β) LC κατανομής αντίστροφης φάσης

(γ) ιοντική χρωματογραφία

(δ) LC αντίστροφης φάσης ζεύγους ιόντων

(ε) χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών



# 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.

