



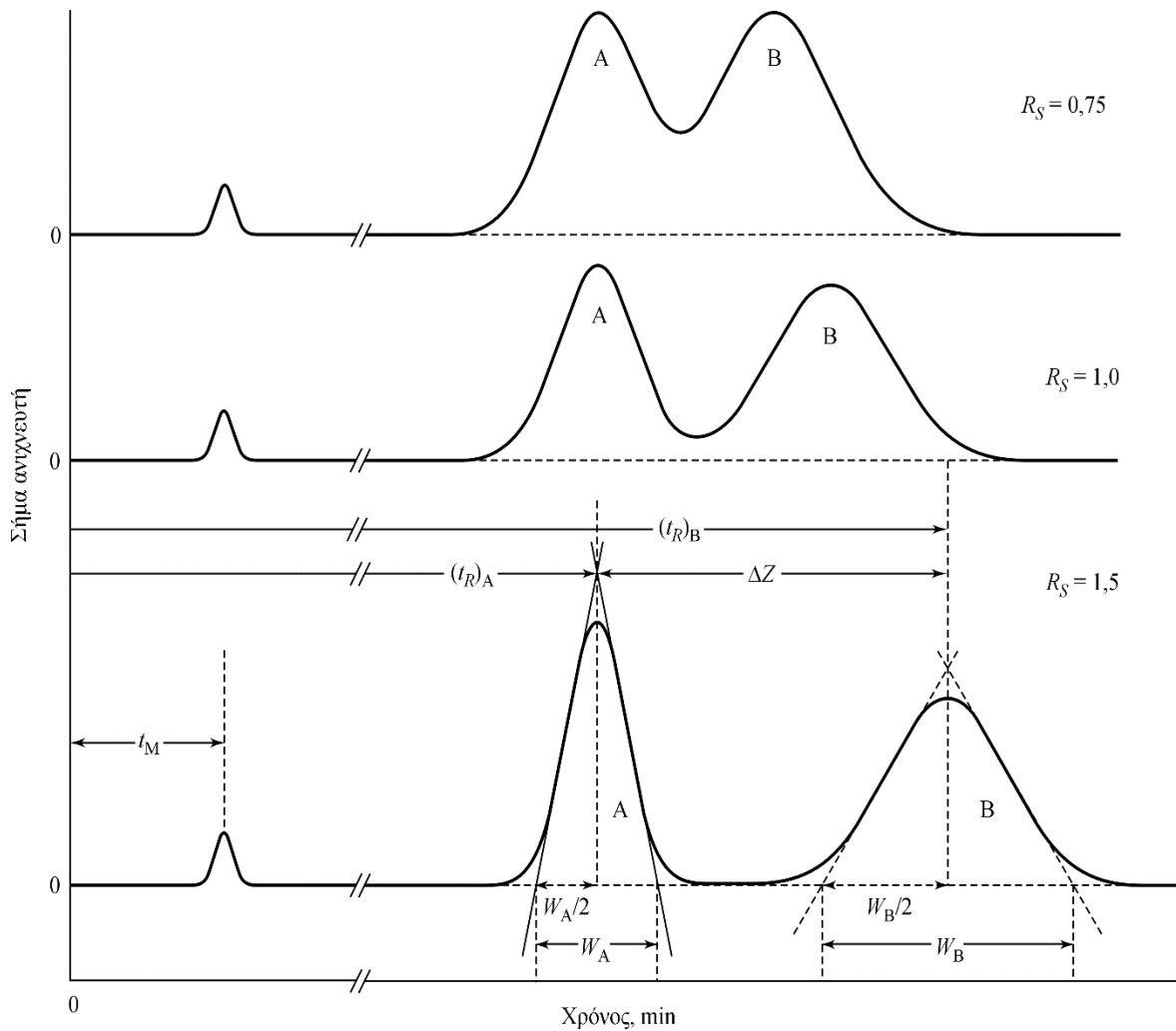
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 1: Θεωρία Χρωματογραφίας
2^η Διάλεξη

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ



$$R_s = \frac{\Delta Z}{(W_A / 2) + (W_B / 2)} = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} \Rightarrow$$

$$R_s = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{(W_A + W_B)}$$

ΠΛΗΡΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ: $R_s \geq 1,5$



ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Αύξηση της **διαχωριστικότητας (R_s)** δύο διαδοχικών κορυφών μπορεί να επιτευχθεί με:

1. Αύξηση της **εκλεκτικότητας** της στήλης (t_R) →
ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ →
 $\theta, V_S, V_M, K, k', \alpha$
2. Ελάττωση του **εύρους** της κάθε κορυφής, βελτίωση της **αποδοτικότητας** της στήλης →
ΒΕΛΤΙΩΣΗ της ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ →
 N, H, u και ότι επηρεάζει αυτά
 - μήκος στήλης (L)
 - Υλικό και μέγεθος σωματιδίων
 - Ταχύτητα ροής (F)
 - Θερμοκρασία (θ)
 - Φύση ουσιών, και
 - Τρόπος εισαγωγής δείγματος



ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Για δύο διαδοχικές κορυφές που εκκλούνται σε **παραπλήσιους** t_R :

Θεωρούμε ότι: $W_A \approx W_B \approx W$

$$R_S = \frac{(t_{R,B} - t_{R,A})}{W}$$

$$N = 16 \left(\frac{t_{R,B}}{W} \right)^2 \Rightarrow W = \frac{\sqrt{N}}{4t_{R,B}}$$

$$R_S = \frac{(t_{R,B} - t_{R,A})}{t_{R,B}} \times \frac{\sqrt{N}}{4} = \left(1 - \frac{t_{R,A}}{t_{R,B}} \right) \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

$$R_S = \frac{(k'_B - k'_A)}{1 + k'_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

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

$$N = 16R_s^2 \times \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \times \left(\frac{1 + k'_B}{k'_B} \right)^2$$

Ποιος είναι ο αριθμός θεωρητικών πλακών, N, για να επιτευχθεί διαχωριστικότητα R_s (πχ 1,5);



ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Πόσος χρόνος απαιτείται (t_R) για να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός δυο διαδοχικών ουσιών Α και Β (πχ R_s 1,5);

Έστω για την ουσία Β:

$$\bar{v}_B = \frac{L}{t_{R,B}} \quad L = NH \quad \bar{v}_B = u \times \frac{1}{1 + k'_B}$$

$$\Rightarrow t_{R,B} = \frac{NH(1 + k'_B)}{u}$$
$$N = 16R_s^2 \left(\frac{a}{a-1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'_B}{k'_B} \right)^2 \quad \Rightarrow$$

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

Κινητικοί
όροι

Θερμοδυναμικοί
όροι

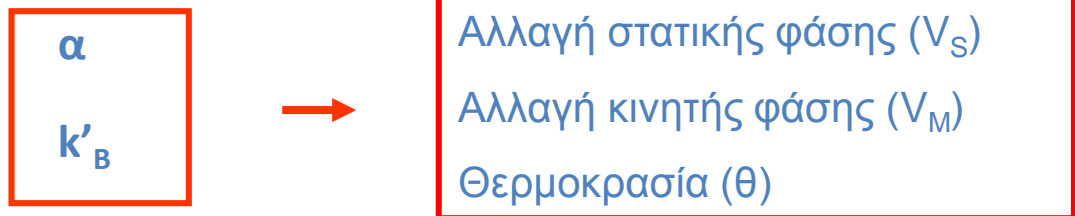
Μπορούν να καθοριστούν ανεξάρτητα



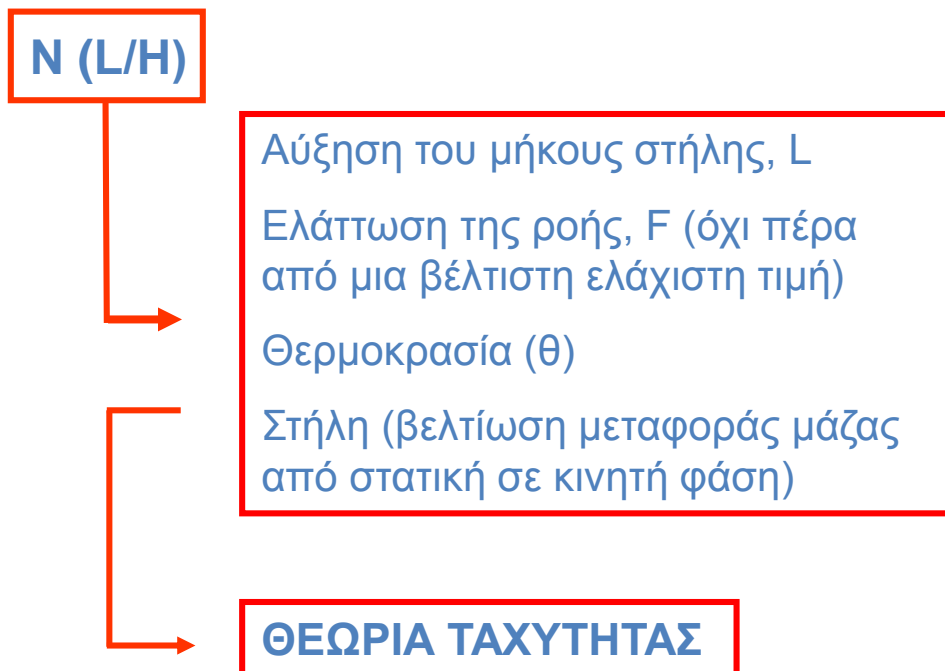
ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Η διαχωριστικότητα (R_S) εξαρτάται από:

1. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ: την **εκλεκτικότητα** της στήλης →



2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ: μεγαλύτερη **αποδοτικότητα** σε μικρότερο χρόνο →



Παράδειγμα 5.3 (ΣΙΣΚΟΣ σελ. 141)

Να υπολογιστεί η διαχωριστικότητα δύο ουσιών Α και Β σε μία στήλη με $N=20$ και $t_{R,A}=1,43\text{min}$, $t_{R,B}=1,27\text{min}$, $W_A=0,14\text{min}$, $W_B=0,20\text{min}$.

Λύση:

$$R_s = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B} \Rightarrow R_s = \frac{2(1,43 - 1,27)}{0,14 + 0,20}$$

$$\Rightarrow R_s = 0,94$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5.4 (ΣΙΣΚΟΥ σελ. 141)

Μία χρωματογραφική στήλη έχει αριθμό θεωρητικών πλακών $N=900$. Να υπολογισθεί εάν επιτυγχάνεται διαχωρισμός των ακολούθων δύο δειγμάτων δύο συστατικών

α) $k'_B=1,3$ και $k'_A=1,0$

β) $k'_B=13,0$ και $k'_A=10,0$

Λύση:

Τα δύο δείγματα έχουν τον ίδιο παράγοντα εκλεκτικότητας :

$$\alpha_{A,B} = \frac{1,3}{1,0} \Rightarrow \alpha_{A,B} = 1,3$$

$$\alpha_{A,B} = \frac{13,0}{10,0} \Rightarrow \alpha_{A,B} = 1,3$$

Η διαχωριστικότητα είναι :

$$R = \frac{1}{4} \left[\frac{\alpha-1}{\alpha} \right] \left[\frac{k'_B}{1+k'_B} \right] \sqrt{N}$$

α) $R_{A,B} = \frac{1}{4} \left[\frac{1,3-1}{1,3} \right] \left[\frac{1,3}{1+1,3} \right] \sqrt{900} \Rightarrow R_{A,B} = 0,978$

β) $R_{A,B} = \frac{1}{4} \left[\frac{1,3-1}{1,3} \right] \left[\frac{13,0}{1+13,0} \right] \sqrt{900} \Rightarrow R_{A,B} = 1,61$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 26-1 (SKOOG σελ. 804)

Οι ουσίες A και B παρουσιάζουν χρόνους κατακράτησης 16,40 και 17,63 min, αντίστοιχα, σε μια στήλη με μήκος, $L = 30,0$ cm. Μια μη κατακρατούμενη ουσία περνάει μέσα από τη στήλη σε 1,30 min. Το εύρος των κορυφών (στη βάση) για τις ουσίες A και B ήταν 1,11 και 1,21 min, αντίστοιχα. Να υπολογιστούν:

- α) Η διαχωριστική ικανότητα της στήλης
- β) ο μέσος αριθμός πλακών της στήλης
- γ) το ύψος πλάκας
- δ) το απαιτούμενο μήκος της στήλης για να επιτευχθεί διαχωριστικότητα 1,5
- ε) ο απαιτούμενος χρόνος για την έκλουση της ουσίας B από τη μακρύτερη στήλη, και
- στ) το απαιτούμενο ύψος πλάκας για να επιτευχθεί διαχωριστικότητα 1,5 με την αρχική στήλη των 30 cm και στον αρχικό χρόνο

Λύση:

$$\begin{aligned} \alpha) \quad R_s &= \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B} \Rightarrow R_s = \frac{2(17,63 - 16,40)}{1,11 + 1,21} \\ &\Rightarrow R_s = 1,06 \end{aligned}$$



$$\beta) \quad N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \Rightarrow N_A = 3493$$

$$\text{Ομοίως:} \quad N_B = 3397$$

$$\bar{N} = \frac{N_A + N_B}{2} = 3445$$

$$\Rightarrow \bar{N} \approx 3,40 \times 10^3 \text{ cm}$$

$$\gamma) \quad H = \frac{L}{\bar{N}} \Rightarrow H = 8,7 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

δ) Τα k' και α δε μεταβάλλονται με αύξηση των N και H

Άρα με χρήση της

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

για κάθε στήλη διαίρεση κατά μέλη:

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} \Rightarrow N_2 = 6,9 \times 10^3$$

$$L = N \times H \Rightarrow L = 60 \text{ cm}$$



$$\varepsilon) \quad t_{R,B} = \frac{16R_s^2 H}{u} \times \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \times \frac{(1+k'_B)^3}{k'_B{}^2}$$

Εφαρμόζουμε αυτή την εξίσωση για τις δύο στήλες και διαιρούμε κατά μέλη:

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} \Rightarrow (t_R)_2 = \frac{(R_s)_2^2}{(R_s)_1^2} (t_R)_1$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

Επομένως για να πετύχουμε τη βελτιωμένη διαχωριστικότητα 1,5 απαιτείται σχεδόν διπλάσιος χρόνος διαχωρισμού

στ) Για ίδιο t_R και $R_s=1,5$, πόσο πρέπει να είναι το H ; Διαιρούμε κατά μέλη την παραπάνω σχέση για διαφορετικό R_s με διαφορετικό H :

$$\begin{aligned} \frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} &= \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} \times \frac{H_1}{H_2} \Rightarrow 1 = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} \times \frac{H_1}{H_2} \\ \Rightarrow H_2 &= H_1 \times \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ cm} \end{aligned}$$

Επομένως για να πετύχουμε $R_s=1,5$ σε 17,64 min και στήλη 30 cm το ύψος πλάκας πρέπει να υποδιπλασιαστεί



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.

