

"Εισαγωγή στις τεχνικές διαχωρισμού"

- Συστός διαχωρισμού:

Υδαρξη μαζμάτων (αδρεμωδοφιερικές ουσίες)

Ποσοτική
συμμεροχή

Μέριμη

- Διαχωρισμός \neq ποσοτική αδομή υρνηση αδρεμωδο-
δερουσών ουσιών.

A) Συρρέρρηης ανάρρηης (ααδάρρηα A)

$$R_A (\text{Recovery}) = \frac{Q_A}{(Q_A)_0}$$

$$R_A \sim 1 \quad \text{αν} \quad A \gg 0,1\% \\ \sim 0,95 \quad \quad \quad A \leq 0,1 \text{ ppm.}$$

B) Συρρέρρηης διαχωρισμού η επωρρηερικού

$$S_{B/A} = \frac{Q_B/Q_{B0}}{Q_A/Q_{A0}} = \frac{R_B}{R_A} \frac{R_B}{R_A \sim 1}$$

$$(\text{μανρσανόμην}) 10^{-3} < R_B < 10^{-6} (\text{εχρρηερρηία})$$

" Σφάλμα που οφείλεται στον διαχωρισμό "

Αξίας ανάμειξης του A \rightarrow αρνητικό σφάλμα

Αξίας αυτοαύξησης του B \rightarrow θετικό ή αρνητικό σφάλμα

Π.χ: Μέτρηση παραμέτρου x

$$X_A = K_A Q_A$$

$$K_A > 0$$

$$X_B = K_B Q_B$$

$$K_B > \text{ ή } < 0$$

$$X_{\text{ο}} = X_A + X_B = K_A Q_A + K_B Q_B \quad \text{Παραφασμασία}$$

$$X_0 = K_A (Q_{A0})$$

Θεωρητική

$$\text{Σφάλμα: } \frac{X - X_0}{X_0} = \frac{K_A Q_A + K_B Q_B - K_A (Q_{A0})}{K_A (Q_{A0})} =$$

$$\frac{Q_A}{(Q_{A0})} + \frac{K_B Q_B}{K_A (Q_{A0})} - 1 = \boxed{(R_A - 1) + \frac{K_B (Q_{B0})}{K_A (Q_{A0})} R_B}$$

$$\text{όπου } Q_B = Q_{B0} \cdot R_B$$

$$R_A \rightarrow 1$$

$$R_B \rightarrow 0$$

"Μέθοδοι Διαχωρισμού"

Διαχωρισμός εντός μιας φάσεως

- i) Διαλυτική : Μεταφορά μορίων μέσω μεμβράνης (Ταχύτητα διαλυτικής)
- ii) Οσμωτική (osmosis, dialysis)
- iii) Υπερδιήθηση : Διαφορές στο μέγεθος ουσιών σχετικά με τους πόρους μεμβράνης
- iv) Ηλεκτροδιαλυτική : Μεμβράνη + ηλεκτρικό πεδίο
- v) Ηλεκτροφόρηση : Ηλεκτρικό πεδίο

Παραδείγματα:

- 1: Διαχωρισμός ενζύμων από ηλεκτρολύτες
- 2: Καθαρισμός υπολειμμάτων συσπλάζων
- 3: " " " " από την ηλεκτρολύτου
- 4: Διαχωρισμός πρωτεϊνών αίματος

- Διαχωρισμός δύο ουσιών μεταξύ δύο φάσεων

- A: Χρωματογραφικές
- B: Μη χρωματογραφικές μέθοδοι.

B: Μία χωρογραφική μέθοδος

- Καθίσταται: Διαγ + Διαγ → Έκρηξη + διάλυση.
(Διαγνώσιμος)
- Ευχέρεια: Διαγνώσιμος / ή ανυπόχρη. διαγνώσιμος
- Κρυσιόλυση: Διαγνώσιμος f (CT)
- Εξάγωση: Τάση αερίων
- Ανοξυβόρση: Τάση αερίων
- Ηλεκτροκινάση εως καθόδου
- Αποβίαση: Πυκνότητα
- Τηξη κατά γινέσι: Κρυσιόλυση σε $T \uparrow$
- Σελιόλυση: Πυκνότητα

A: Χρωματογραφικές μέθοδοι.

Χρωματογραφία προσρόφησης σε στερεό

(Διαφορές στην προσρόφηση ουσιών/εξαρτάται)

Χρωματογραφία κατανομής σε στερεό

(Κατανομή ουσιών μεταξύ δύο υγρών)

Χρωματογραφία γλυκός ερσιβάδας

(Κατανομή σε γλυκώδη ερσιβάδα)

Χρωματογραφία κατανομής σε χάρτη

(Κατανομή ουσιών μεταξύ 2 υγρών)

Χρωματογραφία μοριακού αδιευκρίνιστου

(Μέγεθος μορίων κριτήριο)

Υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης

(Χρωματογραφία στερεάς υδρορροής)

Ιοντική χρωματογραφία

(Ανταλλαγή ιόντων)

Αέρια χρωματογραφία

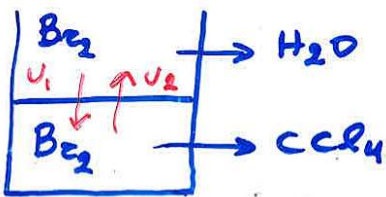
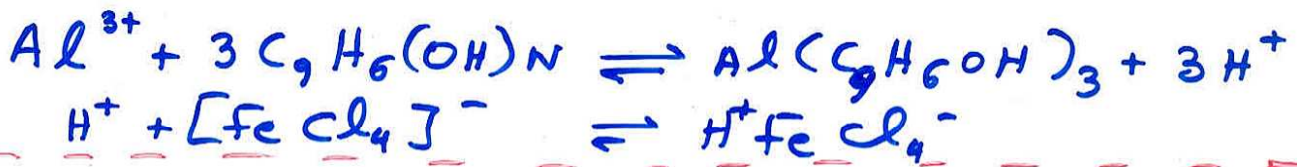
(Κατανομή αερίου / αερίου και στερεού)

" Διαχωρισμός με ευγένεια "

- Αωγή, ζαχία, ευγένεια, ανεξάρτητος ενς C ουσίας, εδρεύση αδοζιμού διαχωρισμού

Ανόργανες ουσίες / αδοζιμές \rightarrow υδάτινη φάση
 Αωζες \rightarrow οργανική φάση

Σημ: Ανόργανες ουσίες, ιόντα \rightarrow οργανική φάση
 κατόπι μετατροπής σε μη φορτισμένο συζυγισμένο



$$u_1 = k_1 [\text{Bz}_2]_{\text{H}_2\text{O}} \times$$

$$u_2 = k_2 [\text{Bz}_2]_{\text{org}} \times$$

$$u_1 = u_2 \Rightarrow k_1 [\text{Bz}_2]_{\text{H}_2\text{O}} = k_2 [\text{Bz}_2]_{\text{org}} \Rightarrow$$

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{[\text{Bz}_2]_{\text{org}}}{[\text{Bz}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{k_1}{k_2} = K_D$$

Συντελεστής κατανομής
 Distribution-repartition
 [Ενεργότητες]

$$K_D = f(T)$$

Αν διαλυμένη ουσία με διαφορετικές μορφές στις δύο φάσεις τότε:

$$D = \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{Αναλυτικές συγκεντρώσεις})$$

Έστω W_0 η αρχική απόδοση

Μετα 1 ευχύλια η απόδοση που διατηρείται στον υδατικό διαλύτη W_1 .

$$W_1 = W_0 \frac{V_1}{DV_2 + V_1}$$

όπου V_1 αρχικός όγκος
 V_2 όγκος ευχυλιζιμού

Μετα n ευχύλιες:

$$W_n = W_0 \left(\frac{V_1}{DV_2 + V_1} \right)^n$$

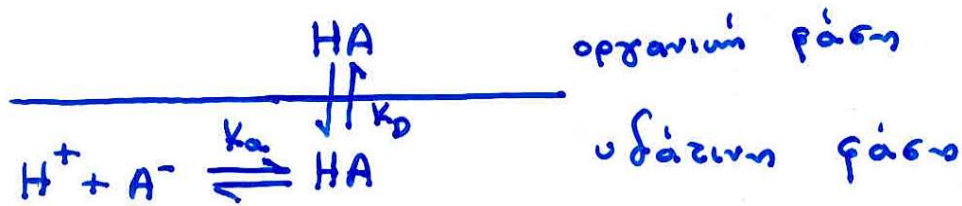
$$\% E = \frac{100 D}{D + \left(\frac{V_1}{V_2} \right)}$$

Ευχυλιζομένη απόδοση

D	1	1	10	100
V_1/V_2	1	0,5	1	1
n = 1	50%	66,7%	90,9%	99,0%
2	75%	88,9%	99,2%	99,99%
3	87,5%	96,3%	99,9%	
4	93,8%	98,8%		
5	96,9%	99,6%		
6	98,4%	99,9%		
7	99,2%			

"Φαινόμενιές αγωγιμότητες από τον νόμο κατανομής"

Έστω αδένες οξύ HA (ευχρηστικός μορφή στο αδιάστατο μορφή):



Έχουμε:

$$K_D = \frac{HA_o}{HA_w} \quad (1)$$

$$D = \frac{(C_{HA})_o}{(C_{HA})_w} = \frac{HA_o}{HA_w + A^-} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_w} \quad (3)$$

$$D = \frac{HA_o}{HA_w + A^-} = \frac{HA_o}{HA_w + \left(\frac{K_a HA_w}{H^+} \right)} = \frac{HA_o}{HA_w \left(1 + \frac{K_a}{H^+} \right)}$$

$$= \frac{K_D H^+}{H^+ + K_a}$$

Διερεύνηση: $D = \frac{K_D H^+}{H^+ + K_a}$

1) $H^+ \gg K_a$ (εξουχιστική οξύτητα) \Rightarrow

$D \approx K_D$ (εγγύτητα στην οργανική φάση)

2) $H^+ \ll K_a$ (εξουχιστική αλκαλικότητα) \Rightarrow

$D \approx K_D \frac{H^+}{K_a}$ (εγγύτητα στην υδατική φάση)

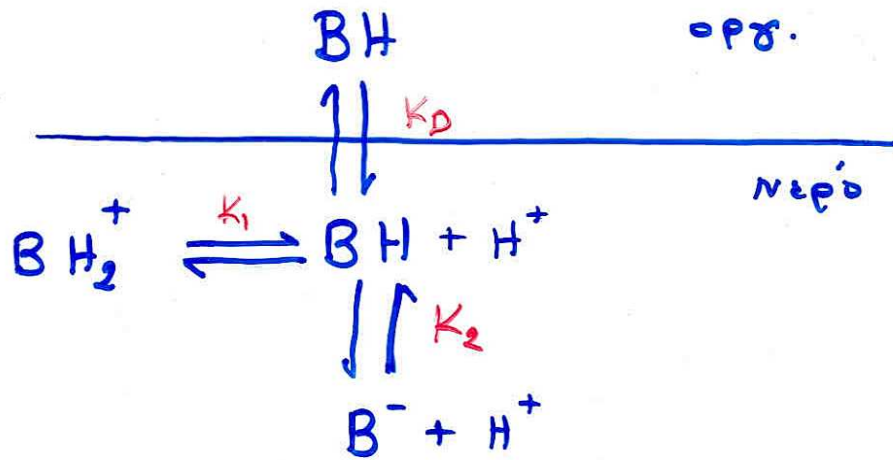
* Υδατοδιαλυτότητα:

$$D = \frac{HA_o}{HA_w + A^-}$$

$$K_D = \frac{HA_o}{HA_w}$$

Διαχωρισμοί: Μικρά οξέα - βάσεις, φάρμακα, βιοχημικά συζ.

1) 8-υδροξυαιρολιμ $C_9H_6(OH)_N$ (BH)
HOK



$$D = \frac{BH_o}{BH_w + BH_2^+ + B^-} = \frac{(C_{BH})_o}{(C_{BH})_w} \quad (1)$$

$$K_D = \frac{BH_o}{BH_w} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{[BH_w][H^+]}{BH_2^+} \quad (3)$$

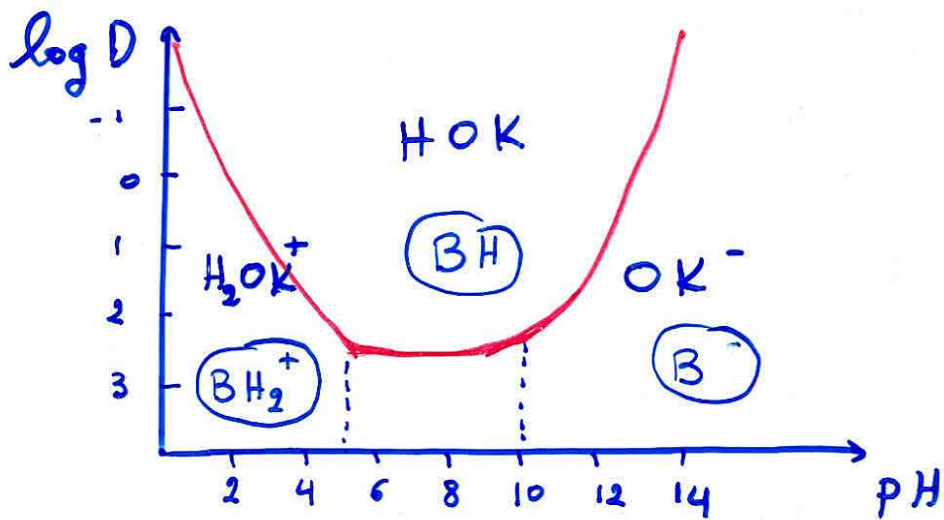
$$K_2 = \frac{[B^-][H^+]}{[BH]_w} \quad (4)$$

(1,4) →

$$D = \frac{BH_o}{BH_w + \frac{BH_w[H^+]}{K_1} + \frac{K_2[BH_w]}{H^+}} = \frac{BH_o}{BH_w} \times$$

$$\frac{1}{1 + \frac{H^+}{K_1} + \frac{K_2}{H^+}} = \frac{K_D}{1 + \frac{H^+}{K_1} + \frac{K_2}{H^+}}$$

a) Γραφικά



$$b) D = \frac{K_D}{1 + \frac{H^+}{K_1} + \frac{K_2}{H^+}}$$

$$f'(H^+) = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[H^+]^2}$$

$$f''(H) = \frac{2K_2}{[H^+]^3} > 0$$

Όταν $f'(H^+) = 0 \Rightarrow f(H^+)$ ελάχιστο, D_{\max}

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{K_1} &= \frac{K_2}{[H^+]^2} \Rightarrow \\ K_1 &= 10^{-5} \\ K_2 &= 2 \cdot 10^{-10} \end{aligned} \right\}$$

$$pH = 7,35$$

"Διαλύτης ως ευχρηστικό μέσο"

- Δεν πρέπει να αντιδρά με την ευχρησιμοποιούμενη ουσία
- Μέγιστη διαλυτότητα ευχρησιμοποιούμενης ουσίας, ελάχιστη αρεοδιυμνία
- $d \neq$ νερού (CCl_4 $d = 1,59$; CHCl_3 $d = 1,50$)
 C_6H_6 $d = 0,88$; EtOEt $d = 0,71$)
- * $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ $d = 0,98$ διαλύει εύκολα
Χρησιμοποιείται με C_6H_6 .
- Έννοια ανάμικτου ευχρηστικού μέσου
- Αμεγνεία διαλυτότητας των δύο υγρών
- Όχι ραφή σχηματισμού χαλαρωμάτων ανάμεσα στις δύο φάσεις
- Διαλύτης όχι τοξικός και ούτε ευφλέγος
- Διαλύτης οδориώς διαφανής

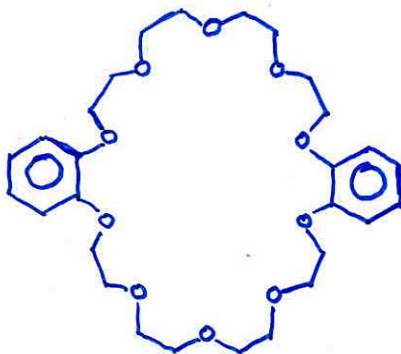
Παράγοντας διαχωριστικότητας:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \approx \frac{kD_1}{kD_2}$$

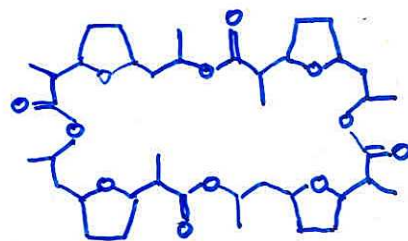
Λογος συσχετισμών α \approx λόγων κατανομής 2 ουσιών στο δεδομένο σύστημα

Πρέπει $\alpha \neq 1$. Αν όχι τότε:

- Έπιλογή διαλύτη
- Έλεγχος ιονικής ισχύος (εξαέρωση)
- Ρύθμιση pH
- Έλεγχος ιωδοφιλικότητας ιόντων
- Προσδιορισμός ιωδοφιλικού ανεξαρτητικού ιόντος μεγαλύτερου μεγέθους ή μακρομοριακών ενώσεων (αδέρια ζώου κορίνας)
- π.χ MnO_4^-
- συσκευή Soxhlet (ζώου) ή Craig.



Αδέρια ζώου κορίνας



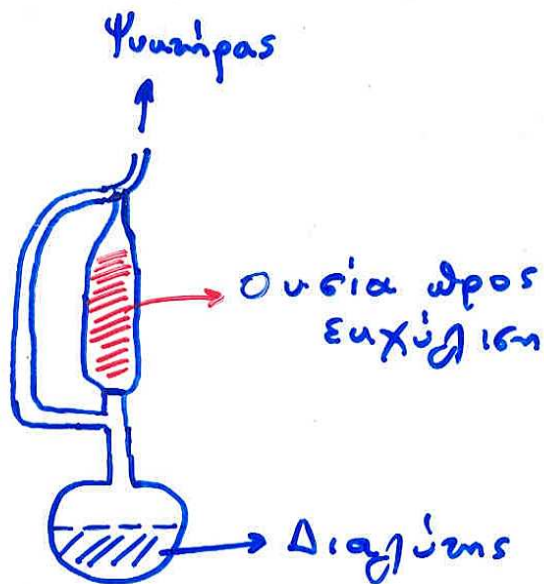
Ιονοφόρα

2 βενζο-30-κορίνα-10

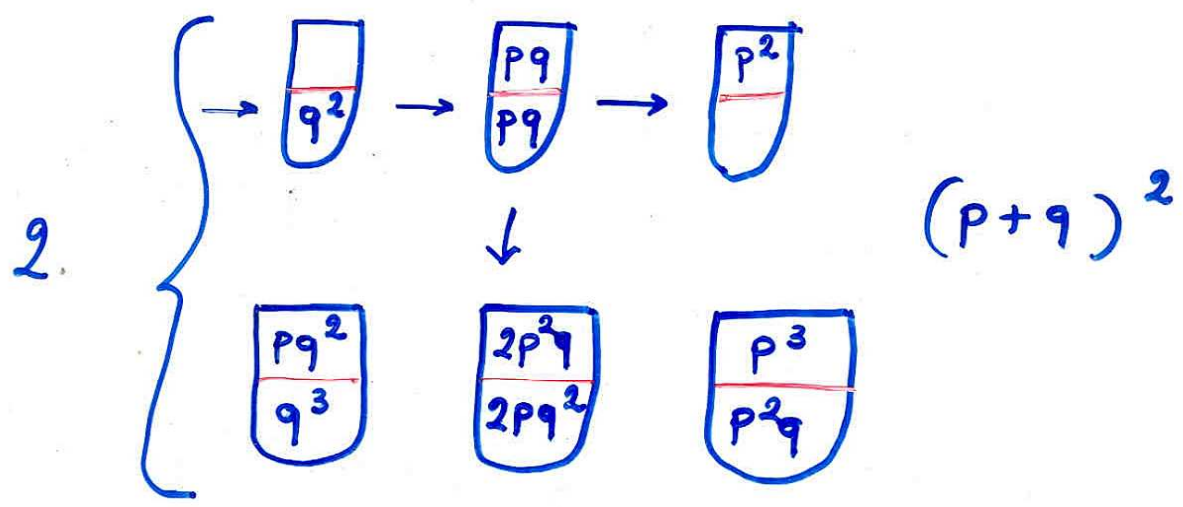
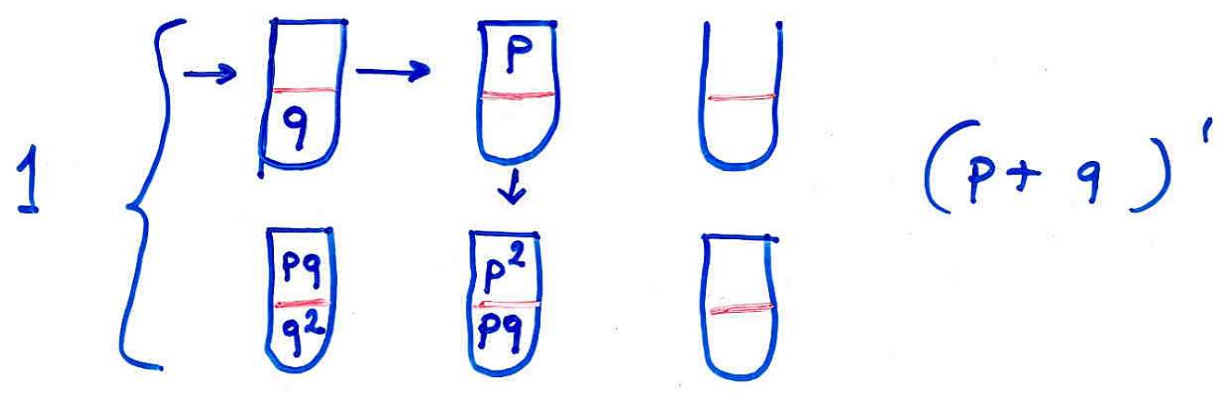
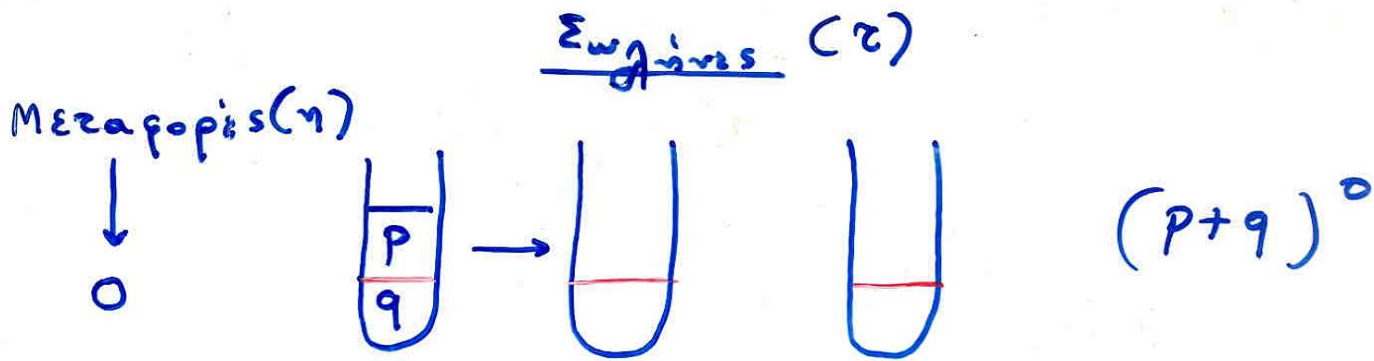
"Τεχνικές ευχύλισης"

- Τεχνική συνεχούς ευχύλισης
- Τεχνική ευχύλισης με αντρίπση.

- Τεχνική συνεχούς ευχύλισης ($D \ll L$)
 Συσκευή Soxhlet (στερεά/υγρά ευχύλιση)



- Ευχύλιση με αντρίπση (όταν γίνονται διαδοχικές υγρό-υγρό ευχύλιση)
Συσκευή Caisg: Σερά διαχωριστικών δοχείων με ζεστα σύνδεση ώστε η εξατμισμένη φάση που εξέρχεται από το ένα δοχείο εισέρχεται στο επόμενο



$$D = \frac{(C_A)_0}{(C_A)_w} = \frac{p w / v}{q w / v} = \frac{p}{q}$$

$$p + q = 1$$

$$p = \frac{D}{D+1}$$

$$q = \frac{1}{D+1}$$

* $\tau = n+1$

Μετα η μεταφοράς στο δοχείο z έχουμε:

p.f.n,z και q.f.n,z (ωσότητες)

$$f_{n,z} = \frac{n!}{z!(n-z)!} p^z q^{n-z} \quad \begin{array}{l} p = \frac{D}{D+1} \\ q = \frac{1}{D+1} \end{array}$$

$$f_{n,z} = \frac{n!}{z!(n-z)!} \frac{D^z}{(D+1)^n} \quad f_{n,z} = \text{υπόσφα ουσίας}$$

Αν $n > 25$ τότε $f_{n,z} \rightarrow$ υπόσφα Gauss

$$f_{n,z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n p q}} e^{-\frac{(z_{\max} - z)^2}{2 n p q}}$$

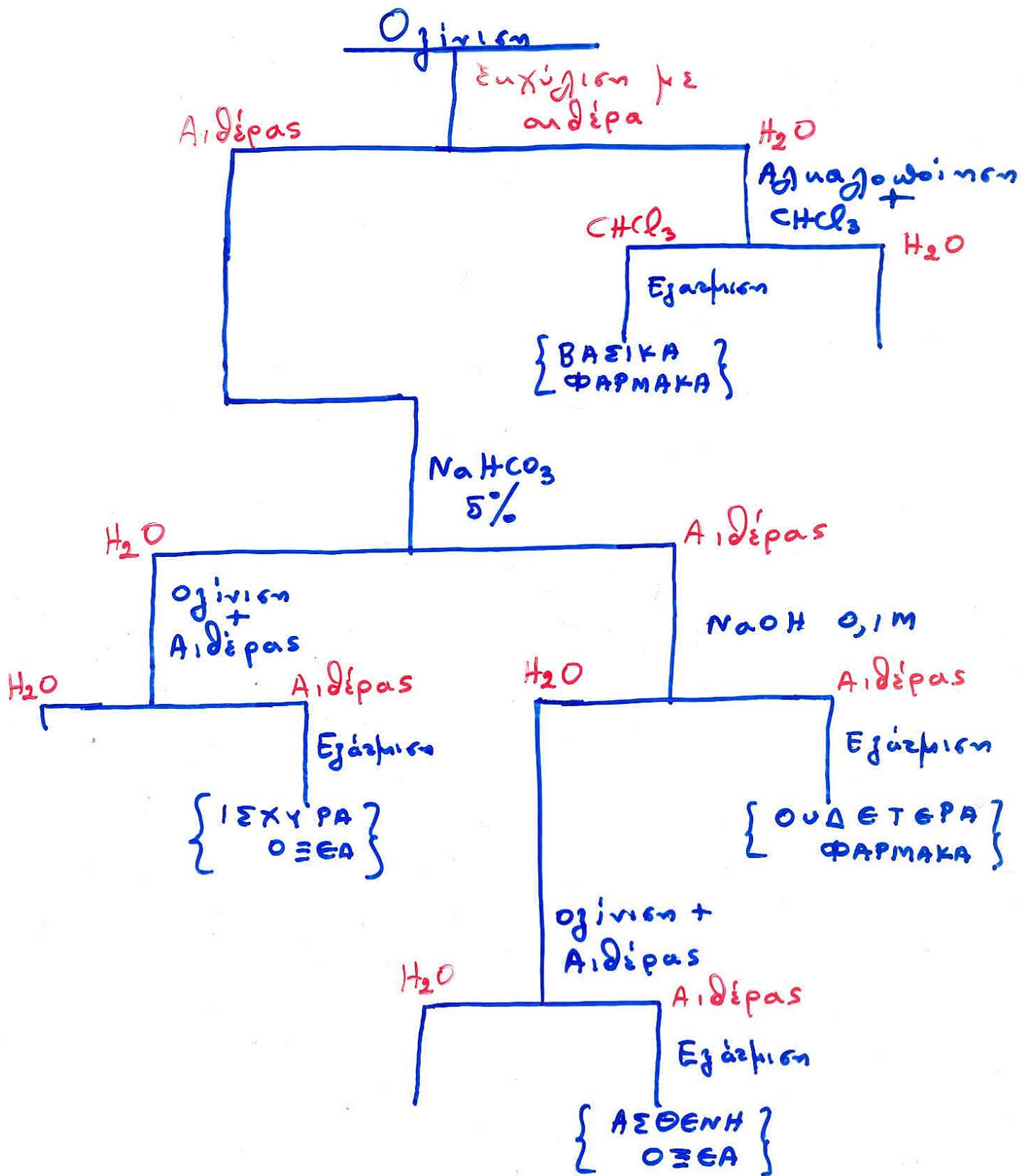
$$\left. \begin{array}{l} f_{n,z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n p q}} \\ c = z_{\max} \end{array} \right\}$$

$$z_{\max} = n p = \frac{n D}{D+1}$$

$$\sigma = \sqrt{n p q} = \sqrt{n D / (D+1)}$$

$$f_{n,z} = \frac{D+1}{\sqrt{2\pi n D}} e^{-\frac{(z_{\max} - z) D + 1 / 2 n D}{2 n D}}$$

Βιοφάρμακα Σύνθετα



"Χρωματογραφικές τεχνικές ανάλυσης"

- Διαχωρισμός χάρη σε υατανότητα των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων: μίας υιντικής και μίας στερεής

- Η βάση του διαχωρισμού οι διαφορές στις υιότητες των συστατικών του μίγματος.
(Διαφορετική υετατότητα, υιχνηση)

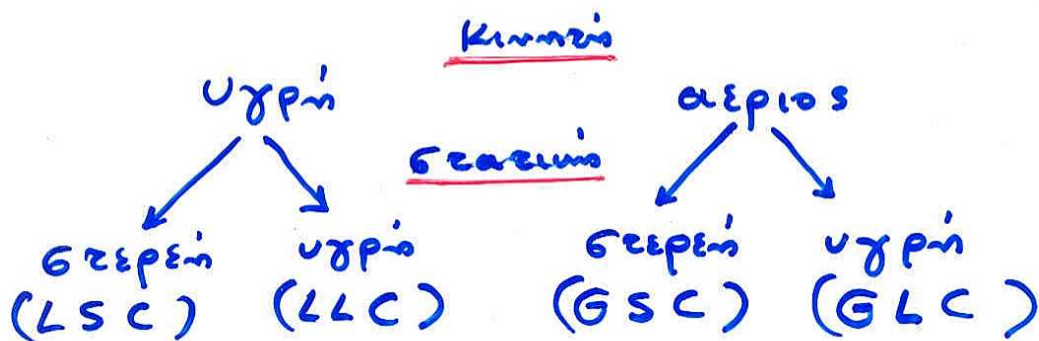
Στάδια (υετορία) της Χρωματογραφίας

- Ιοανταυαυική υιχνηση 1935
- Υγρή - υγρή Χρωματ. 1941
- Αερίος Χρωματ. 1952
- Υγρή Χρωματ. υψικής υιχνησης ΗPLC

~~Ταξινομηση χρωματογραφικών τεχνικών~~

- Φύση υιντικής και στερεής φάσης (Α)
- Μηχανισμός διαχωρισμού (Β)
- Μορφή στερεής φάσης (Γ)
- Τρόπος υεταγωγής - υιντικής υεταγωγής (Δ).

A) φύση κινήσεως και βασικής φάσεως.



B) Μηχανισμός διαχωρισμού (μηχανισμός ανακατάταξης από βασική φάση)

— Χρωματογραφία πρόβροφίσεως

Στατική: βρεπεί

Κίνηση: υγρό - αέριο

— Χρωματογραφία ανταλλαγής

Στατική: βρεπεί

Κίνηση: υγρό

— Χρωματογραφία ανανομής

Στατική: υγρό σε βρεπεί φορέα

Κίνηση: υγρό - αέριο

— Χρωματογραφία πορισμού αδιευκτισμού

Στατική: βρεπεί (απορρόφηση υγρού)

Κίνηση: υγρό - αέριο

— Χρωματογραφία συγγενείας

Στατική: βρεπεί

Κίνηση: υγρό.

Γ) Μορφή στατικής φάσης

Στήλη
(πίεση, θερμοκρασία)

Πηρωμένων
εξηλών

Τριχοειδών
εξηλών

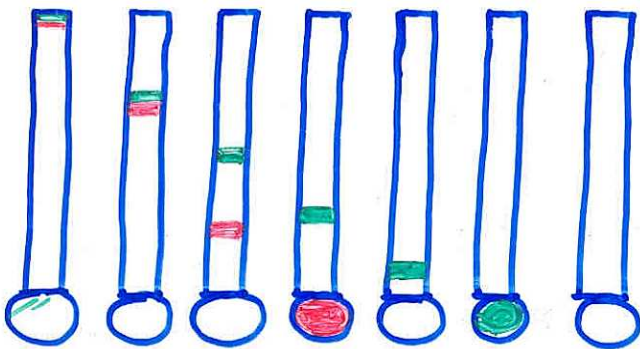
Ξωδιωδον χρωματογραφία

Χάρση

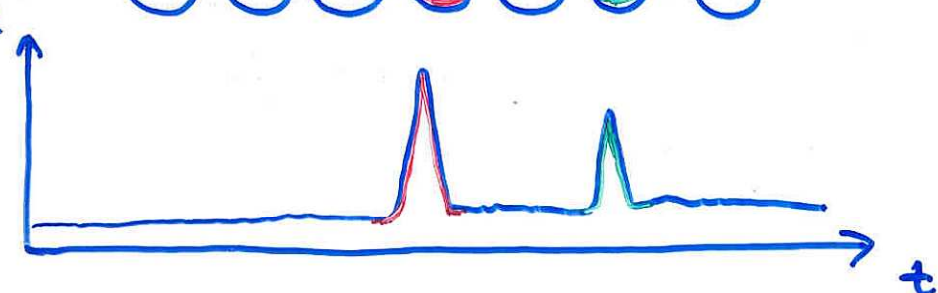
Πλάμα

Δ) Τρόπος εισαγωγής - υίντης δείγματος

- Μετωδική χρωματογραφία
(Διάγραμμα δείγματος συνεχώς; Κινητή φάση
ο διαλύτης)
- Χρωματογραφία ευρωδίσσεως
(Κινητή φάση συσπυραίνεται ελάχιστα αυτο
στατική φάση)
- Χρωματογραφία ευροδίσσεως



- Κατανομή μεταξύ υίντης - στατικής φάσης (συνεχής)
- Ανώθεση (χρονος) = $f(K_D \text{ ή } D)$



- Κινητή φάση: υγρό (αέριο) ελυόσεως (eluent)
- Διαλύμα που εξέρχεται: ελύουμα (eluate)
- Χρωματογράφημα: Διαγράφημα σήματος $f(v)$

Βασή χρωματογραφίας ελυόσεως (κατανομή)

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad \begin{array}{l} S = \text{στατική φάση} \\ M = \text{κινητή φάση} \end{array}$$

K = λόγος ή συντελεστής κατανομής

- V_R : Ο όγκος κινητής φάσεως που απαιτείται για ελυομένη ουσία (όγκος ανά σκέση)
- t_R : Χρόνος ανά σκέση

$$V_R = t_R F \quad F = \text{ποση κινητής φάσεως}$$

- R_F : Μέγεθος συγκράτησης ουσίας από την στήλη (συντελεστής συγκράτησης)

$$R_F = \frac{\overline{U}_{\text{ουσίας}}}{\overline{U}_{\text{υγρού ελυόσεως}}} = \frac{L/t_R}{L/t_M} = \frac{t_M}{t_R}$$

$$= \frac{V_M}{V_R}$$

t_M, V_M = Νευρός χρόνος, όγκος

$$R_F = \frac{\text{ουσία στην κινητή φάση}}{\text{στατική υπόθεση}} = \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} = \frac{V_M}{V_M + K V_S} =$$

$$\frac{V_M}{V_R}$$



$$V_R = V_M + K V_S$$

"Θεωρία Ταχυτήτων"

- Χρονο εξισορρόπησης μεταξύ των 2 φάσεων
- Σχέση κορυφών $= f(\text{ρυθμού εξόρυξης})$, διάχυσης κατά μήκος κοιλότητας, διασποράς κατά μήκος κοιλότητας

Διακρίνεται παραμέτρων n , h αλλά χωρίς φυσική σημασία.

$$YI\Theta\pi(h) = A + B/v + Cv \quad (h = \text{minimum})$$

A, B, C σταθερές, $v =$ ταχύτητα κίνησης φάσης

A: Στροβιλώδη διάχυση (διασπορά)

a) Ανεξάρτητος ταχύτητας

b) Εξαρτάται από τη μηχανική υγρού κοιλότητας

γ) Εξαρτάται από την υστέρηση κατά συνέπεια της βρύσης


$$A = \int \rho \, dP$$

Για στροβιλώδη κοιλότητες $A = 0$

B: Διακίνητη διάχυση (διάχυση απόρριψης με την ροή)

Συγκεκριμένα διακίνητη κίνηση βρύσης αμφοτέρωθεν "ζώνης εξόρυξης" υπέρ στο κέντρο.

Όσο πιο αργά κινείται η κοιλότητα \rightarrow μεγαλύτερη διάχυση Άρα:

{ Μεγάλη ταχύτητα \rightarrow μικρή ώρα παραμονής \rightarrow μικρή διάχυση. }

Μειονεκτήματα θεωρίας υδακινών:

- Δεν εγγυάει επιδράση ταχύτητας ποής πέ-
ρατος αερίων και χαρακτηριστικών συχνότητας
επι των παραμέτρων η , h ουτε και επιτρέ-
πει θεωρητικό τους υπολογισμό. (Θεωρία
ταχύτητας; Νέα θεωρία)

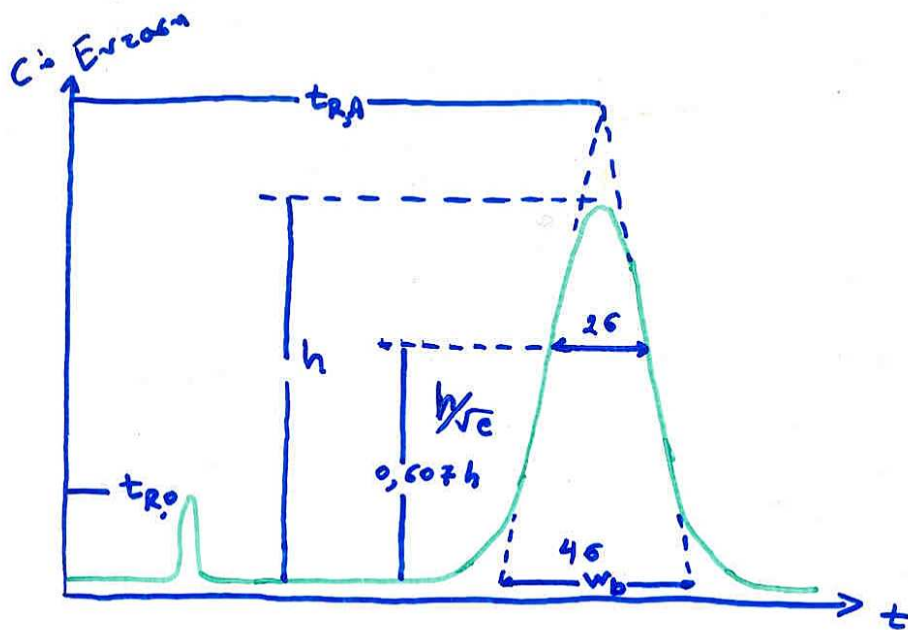
Βασικοί οροι (χρηματογραμμοί)

- Χρονος συγυράματος ή ανάχρεσης (t_R)
- Ογκος " " " " (V_R)
- Νευρος χρονος (t_M)
- Ανηγμένο χρονος συγυράματος
 $t'_R = t_R - t_M$
- Ανηγμένο ογκος συγυράματος
 $V'_R = V_R - V_M$
- Υψος κορυφής $(h \text{ ή } \gamma)$
- Ίσος κορυφής $W_b = 4\sigma$
(Κατωύτη Gauss κατανομή 95%)
 $\sigma = \text{πλάτος σε υψος } h/\sqrt{e} = 0,607 h$
- Σχέση συγυράματος (ανά σχέσις)

$$\tau_{A/B} = \frac{V_{R/A}}{V'_{R/B}} = \frac{V_{R,A} - V_M}{V_{R,B} - V_M} \neq \frac{V_{R,A}}{V_{R,B}}$$

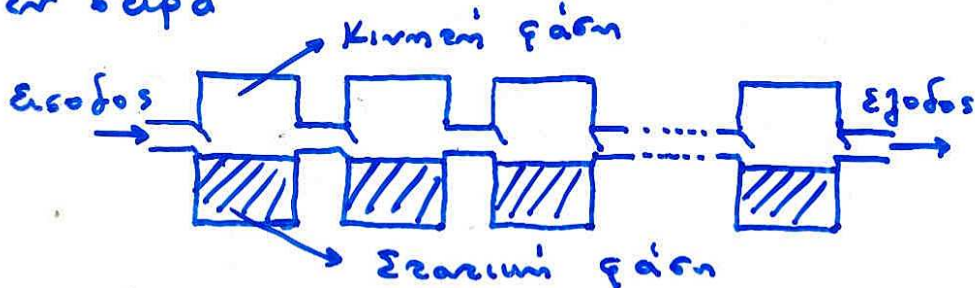
$$\tau_{A/B} = \frac{t'_{R/A}}{t'_{R/B}} = \frac{t_{R/A} - t_M}{t_{R/B} - t_M} \quad (\text{μερο διαμο.}$$

υπος διαχωρισμού A, B).



Χρωματογράφημα

Θεωρία αλλαγών: Κινησις ουσίας μέσω σειράς δειγμάτων ως σύνορον διαδοχικών κινήσεων μέσω ζωνών (αλλαγών) εξισορρόπησης συνδεδεμένων εν σειρά



(Θεωρητική αλλαγή) / Τεχνική ανακρίσεως κατ' αντιστροφήν (Ενεργή ανακρίσεως)

$$\text{Μήκος ζώνης} = \gamma \cdot I \cdot \theta \cdot \pi = L / n = h$$

$$n \sim 10^4 \Rightarrow L > 1 \text{ m} \quad h = 10^{-4} \text{ m.}$$

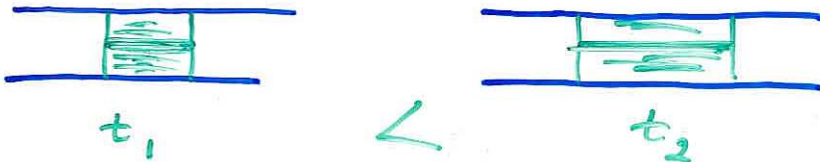
Υποθέσεις:

- Κ (συντηρητική ανακρίσεως) ανεξάρτητος C
- Ταχύτητα κορροαία
- Αμελητέα διάχυση εντός μιας φάσεως

$$B = 2\gamma D_G$$

$$\gamma = \frac{U_x}{U_{\text{φέρον αέριο}}} \quad (\text{κίνηση φάση})$$

$D_G =$ συντελεστής διάχυσης \times

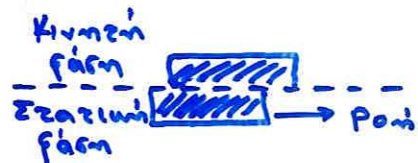


C: Συντελεστής μεταφοράς μάζας

Χρόνος για να εξισορροπώμεν μέρη μ κίνησης - στατικής φάσης

Εάν $U_{\text{κίνησης φάσης}} > U_{\text{διάχυσης από στατική φάση}} \rightarrow$ υπάρχουν κορυφές.

$$C = \frac{8kdf^2}{\pi^2(1+k^2)D_L}$$



$k =$ λόγος κατανομής

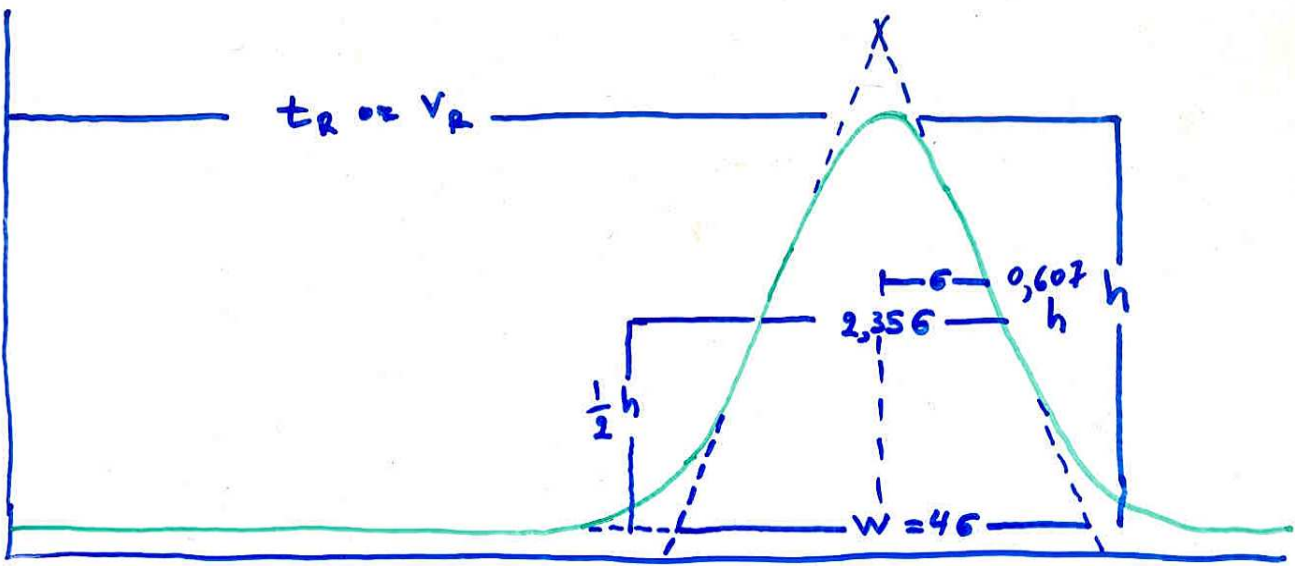
$df =$ πάχος στρώματος υγρής φάσης

$D_L =$ συντελεστής διάχυσης \times σε υγρή φάση

$$= A + B/u + cu = \text{εξίσωση Van Deemter}$$

$$u_{op} = \sqrt{\frac{B}{C}} \rightarrow h_{ελ} = A + 2\sqrt{BC}$$

$$\text{αρα } (n = L/h) \rightarrow n \rightarrow \text{maximum}$$

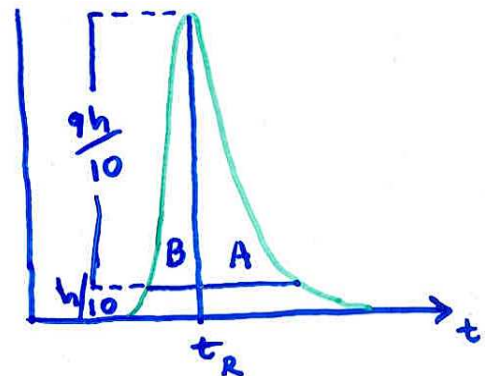


$$n = \frac{t_R^2}{6^2} = \frac{16 t_R^2}{W^2}$$

$$(n = L/\gamma_{10\pi})$$

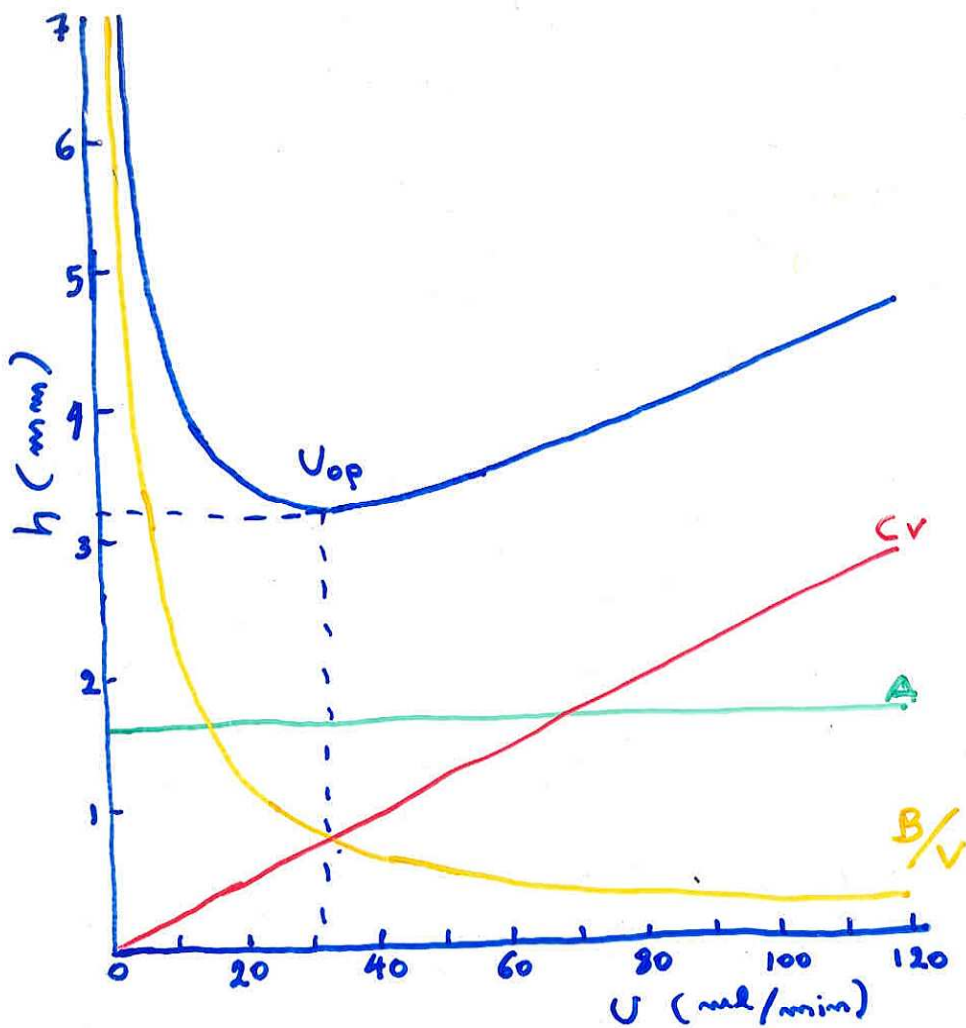
$$n = \frac{5,55 t_R^2}{W^2 \cdot 1/2}$$

Αν οι κορυφές ασύμμετρες:



$$\text{Τότε: } N = \frac{41,7 (t_R / W_{0,1})^2}{(A/B + 1,25)}$$

$$\text{όπου } W_{0,1} = A + B$$



Παραματρικός υπολογισμός A, B, C.

- Τρεις ταχύτητες $U_1 \neq U_2 \neq U_3$
- Υπολογισμός $n_1(h_1)$; $n_2(h_2)$; $n_3(h_3)$
- Τρεις εξισώσεις, τρεις αγνώστοι.

"Διαχωρισμός - Διαχωριστική ικανότητα."

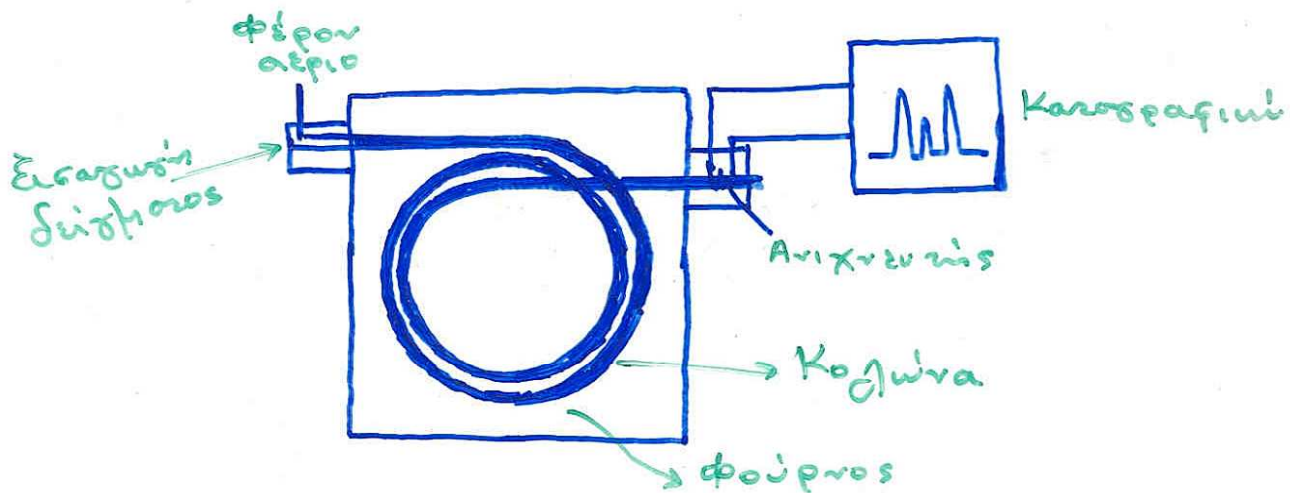
$$R_s = \frac{2 \Delta t_R}{W_A + W_B} = \frac{+ \Delta t_R}{46} = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{86} = \frac{\Delta t_R}{W_{av}}$$

Εάν επος ερο $1/2 h$ εορε

$$R_s = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{1,699(W_{1/2A} + W_{1/2B})} = \frac{1,177(t_{RB} - t_{RA})}{W_{1/2A} + W_{1/2B}}$$

"Αέριος χρωματογραφία"

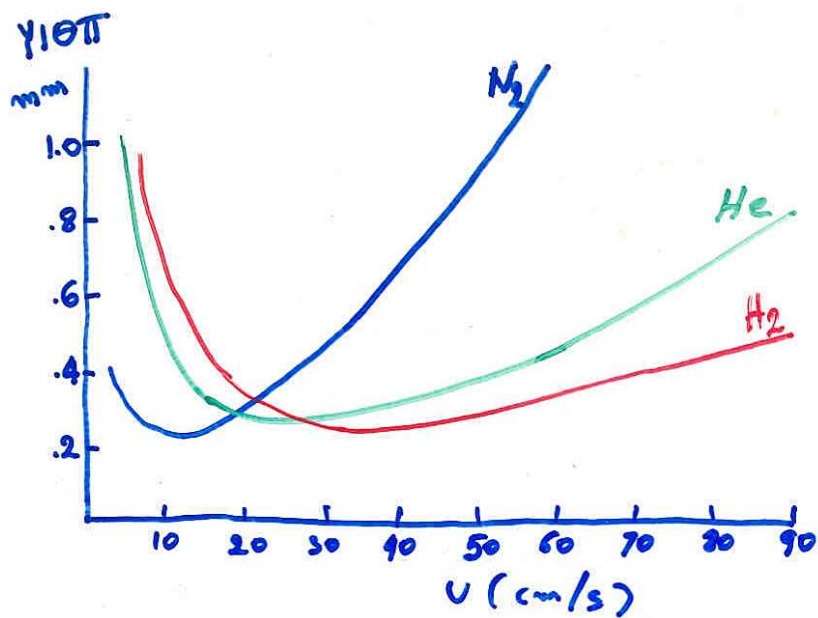
- Κινητική φάση: Αέριο
- Στατική φάση: Στιβίδια ή υδατικό υγρό σε στερεό υπόστρωμα (στερεός φορέας ή τοιχώματα ανοικτών σφιδωτών βελών)



Πλεονεκτήματα:

- Αέρια μικρό υγρές \rightarrow Στιβίδια μεγάλου μήκους (n) και μεγάλων V
- Υδατική μέγιστη βάρια ανιχνευτών
- Τα αέρια της κινητικής φάσης είναι άβλαστα αδρανή σχετικά με τα προς διαχωρισμό συστατικά (κ ανεξάρτητος αέριου)

- "Φέρον αέριο": Χημικά αδρανές είναι: υγρού παραθετικού αεριοχρωματογράφου, υδατικού υγρού στιβίδια, προς διαχωρισμό ουσιών.
Κυρία He , N_2 , Ar , H_2 και CO_2 .



H_2 καλύτερο διαχωρισμό με μεγάλη U .
 (Τα προς διαχωρισμό αέρια μίγμα διαχέεται
 γρηγορότερα μέσω He και H_2)

Επιπλέον όταν $T \uparrow$ και $P = ct \rightarrow U \downarrow$ (λόγω αύξησης του η υγρού)

- Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται σε συνάρτηση του τύπου του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή.

"Εισαγωγή δείγματος"

- Μέσω septum με n βολίδα σύριγγας.
- Split injection (Παραναφωμένα διάταξη ευλ. ρέμα εισαγωγή μικρού ποσοστού δείγματος $\sim 1\%$ στην στήλη)
- Split less injection (Ανάπτυξη χρωματογράφων με υψηλή ροή αερίων σε διατάξεις με χαμηλή ροή αερίων)
- Ξεχωριστή στήλη (On column) Ευλαβή δερμ. ως ουσίες σε διατάξεις με υψηλή ροή αερίων.

Ρυθμιστής πίεσης - μανόμετρο.

- Αν C διαλυμένης ουσίας \uparrow τότε : υπερφόρτωση.

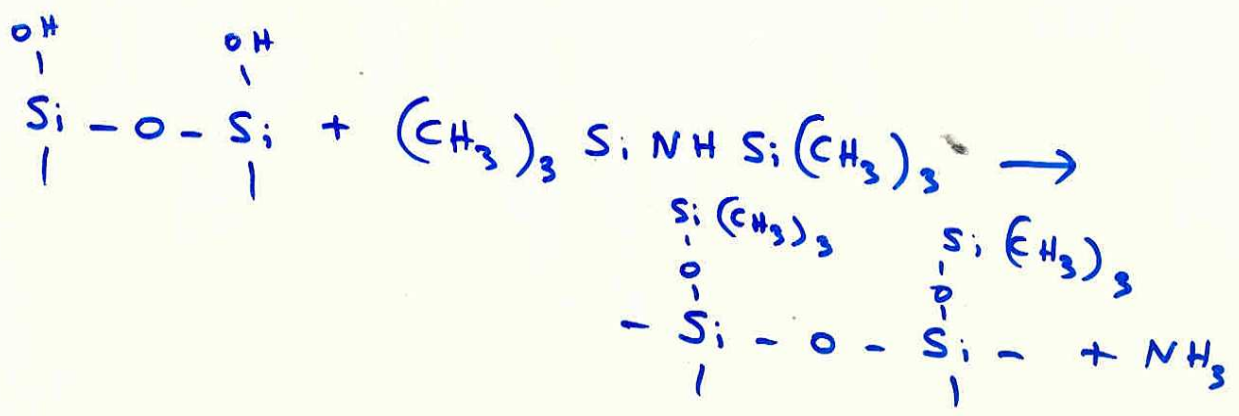
Η διαλυμένη ουσία εκπράγει τις φυσικοχημικές ιδιότητες της στατικής φάσης. Η υπερφόρτημένη στατική φάση υπερπεριφέρειται σαν υγρή φάση διαλυμένη από την διαλυμένη ουσία: Άρα $C_s/C_m \uparrow$

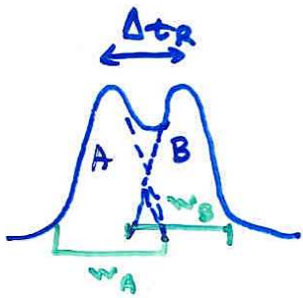
Αυτοτέλεστα: Σταδιακή αύξηση και αυτόροπη άρση της κορυφής.

- Αν C διαλυμένης ουσίας \downarrow (από μικρό) τότε ισχυρή συστολή από στατική φάση. Όταν κορεσθεί η στατική φάση, η εξωτερική δύναμη έχει σαν αυτοτέλεστα $C_s/C_m \downarrow$ (επιμαζωτός ουσίας).

Π.χ. ύπαρξη $-OH$ ομάδων στον ενεργό της στατικής φάσης.

Λύσεις: Προσθήκη υδατικών ουσιών CH_3COOH Σιγαρίωση (πρόσθεση ζυμώδους ελαίου ομάδων).



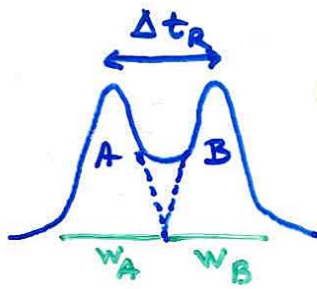


$$R_s = 0,75$$

Επιπίεση:

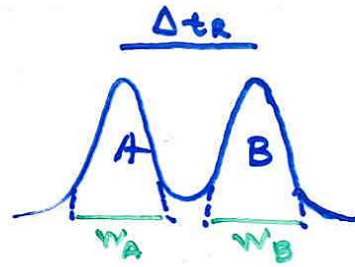
$$13,4\%$$

Άρα $R_s \geq 1,5$



$$R_s = 1$$

$$4,5\%$$



$$R_s = 1,5$$

$$0,3\%$$

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

Υπολογισμός R_s

$$K'_M = K'_{\text{μεσο}} = \frac{K'_A + K'_B}{2}$$

- $\alpha = K_B / K_A$ οπου K συντελεστής παρανομιής

$$\alpha = \frac{t'_{z_2}}{t'_{z_1}}$$

- N = αυτοτελεσματούχος αριθμός υγραμίων

$$N = n \left(\frac{K'}{1 + K'} \right)^2 = \frac{N_1 + N_2}{2}$$

- K' = ωράχορας χωρηζυόμενος

$$K' = \frac{t_z - t_m}{t_m} \left(\frac{\text{χρονος εντν στερωμν φάση}}{\text{χρονος εντν υλμωμν φάση}} \right)$$

$$\frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} \quad (K = \text{συντελεστής παρανομιής})$$

Υπολογισμός του t_R για καθωρισμένω διαχωρισμ-
ώζμεω (χρωματογραφία: max R_s ; min t_R)

$$t_R = \frac{16 R_s^2 H}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + K'_B}{K'_B} \right)^3$$

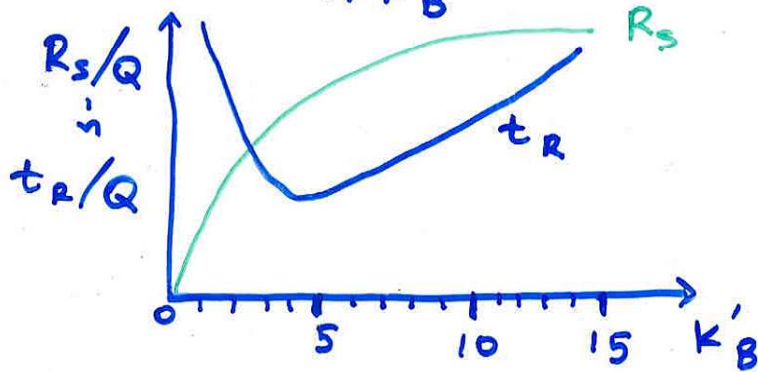
"Τεχνική Βελτίωσης"

Σκοπός $\max R_s$; $\min t_R$

a) $R_s = f \sqrt{N}$ Καλύτερα μέτρα του h υπέρ αυτών $n \rightarrow$ εξίσωση Van Deemter.

b) Παράγοντας χωρητικότητας (k')
 Επίδραση σε R_s και σε t_R

$$R_s = Q \frac{k'_B}{1+k'_B} \quad t_R = Q' \frac{(1+k'_B)^3}{(k'_B)^2}$$



$1 < k'_B < 5$
 ιδανικό: ~ 2

Συνεπώς: Μεταβολή T (αέριος φάση)
 Αλλαγή διαστάσεων (υγρή φάση).

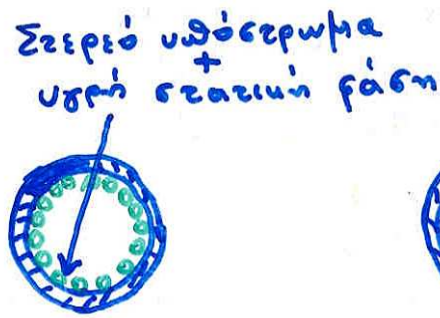
γ) Αλλαγή α ($1 \leq k' \leq 10$)

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{k'_B}{k'_A}$$

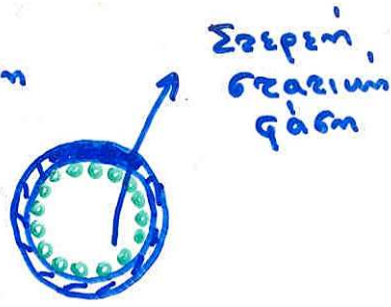
- i) Αλλαγή υψους ευστομής
- ii) " " T
- iii) Αλλαγή στατικής φάσης
- iv) Χρήση χημικών μεθόδων



WCOT



SCOT



PLOT

Πλεονεκτήματα σχετικά με υγνρωμένες:

- Μεγαλύτερη διαχωρητικότητα
- Μικρότερο χρόνο
- Μεγαλύτερη ευαισθησία
- Μικρότερο όγκο δείγματος
- S/N λόγος \uparrow 10

SCOT + PLOT : μεγαλύτερο όγκο στατικής φάσης : Μεγαλύτερο όγκο δείγματος, καλύτερο διαχωριστικό αποτέλεσμα διαχωριζόμενων ουσιών βελτίωση της ανάλυσης. Περισσότερο δόρυφο.

Πλεονεκτήματα $<$ SCOT, PLOT $<$ WCOT.

Οι περιεκτικές από fused silica (SiO_2)
Ποιότητα μικρές αναδασίες από μέταλλα
 $<$ 1 ppm

Ποιότητα μικρότερη συγκέντρωση (Si-O-H) ομάδων \downarrow tailing

Σημειώσεις:

Τριγωνοειδής - ωθνηρωμ έντες

Τριγωνοειδής: Μεγαλύτερη διαχυρ. ενταύμερα, μικρότερο χρόνο ανάγνωσης, μεγαλύτερη ευαισθησία.

- Χρονος ↓ γιατί λιγότερη θραυκή φάση, αρα και λιγότερο δείγμα
- Ευαισθησία: S/N λόγος ↑
 - Λιγότερη θραυκή φάση.
 - Μεγαλο μήκος αρα μικρότερες διακυμάνσεις ποίς φέροντος αερίου.
 - Συνεχής ααδαρισμός συστήματος εξαγωγής
 - Προσδιών αερίου στον ανιχνευτή (είσοδο δείγματος).

Τυπικό μέγεθος σωληνιδίων ($150 < d < 250 \mu\text{m}$)

Τριγωνικές βελόνες:

- Δεν έχουν βελτέρο υπό βερωφία (υψηλή φάση αυτών. δείας σεα ζοιγώματα)
- Μήκος $\rightarrow 2100 \text{ (m)}$ [Record 1987]
- Αριθμός δερμικών υδατικών $4000 / \text{m}$
- Διάμετρος (εσωτερική) $\sim 0,3 \text{ mm}$
- Υλικό: Μεταλλο, γυαλί, υδατικό και ζελενεία fused-silica.

Τρεις είδη: Wall coated open tubular (WCOT)
Support coated open tubular (SCOT)
Fused-silica open tubular (FSOT)
i (PLOT)

Όυσιες που χρησιμοποιούνται για υψηλή-βελόνες

- Σταθερή με αμελητέα ρασή αερίων στην δερμική. για που θα χρησιμοποιηθεί
- Αδρανής χημικά (φέρουν αέριο αδιάλυτο)
- Καλό διαλύμα για τα συστατικά του δείγματος (με διαφορετικούς συντελεστές υακανοφής)
- Αρκετά ρευστή στην υπερίσχη δερμικών του υδατικού
- Διαθέση στο εμπόριο (φθηνή - ευδοκίμη)

4 κατηγορίες: Μη πολωτές, μέσης πολωτικότητας, πολωτές, υψηλά πολωτές.

Κολώνες (columns) ή Στήλες

Χαρακτηριστικά στήλης:

1) Αριθμός θεωρητικών πλάκων

2) ΥΙΘΠ

3) Διαχωριστικότητα (R)

4) Χωρητικότητα $(K' = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{\text{moles A υιντέν}}{\text{moles A σεαίνι}})$

5) Χρονος ανάγυσης

Πληρωμένες (packed) - ζριγοειδείς (capillary)

Πληρωμένες: Γιαγι, μέταλλο, teflon

Μήκος: ~ 2-3m

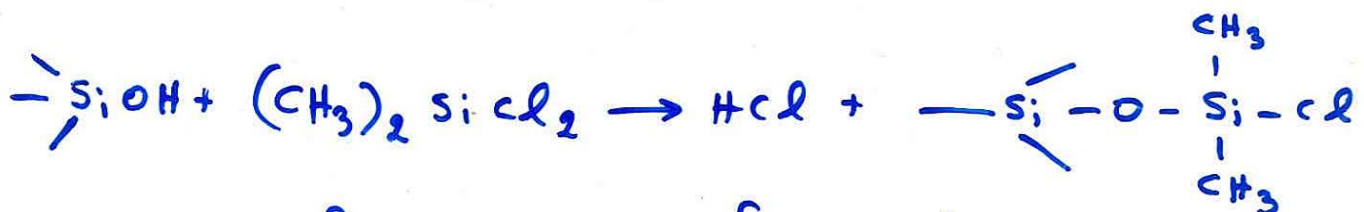
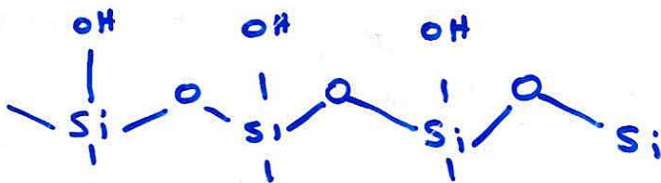
d ~ 2-4 mm

Αυτοξεβώνεται από 2 σεαίνις γάσεις:

α) Ξερεό υδρόσερωμα (γρή διαροήων)

β) Υγρό που διαυορίζει το υδρόσερωμα.

Για την αυτοφυγή φαινόμενων υροβρόφησης λόγω ανζιφρα-
σης με την -OH του υυριουού σεαίνιου → σγανωοί-
νηση



Διάφερος υαδορίζεται από δύο υαράγοντες

α) Διαχωριστικότητα ↑ οσαν ↓ ↓

β) Πίεση υοσε σεαίνι ποή ↑ οσαν ↓ ↓ (οριο 50psi)

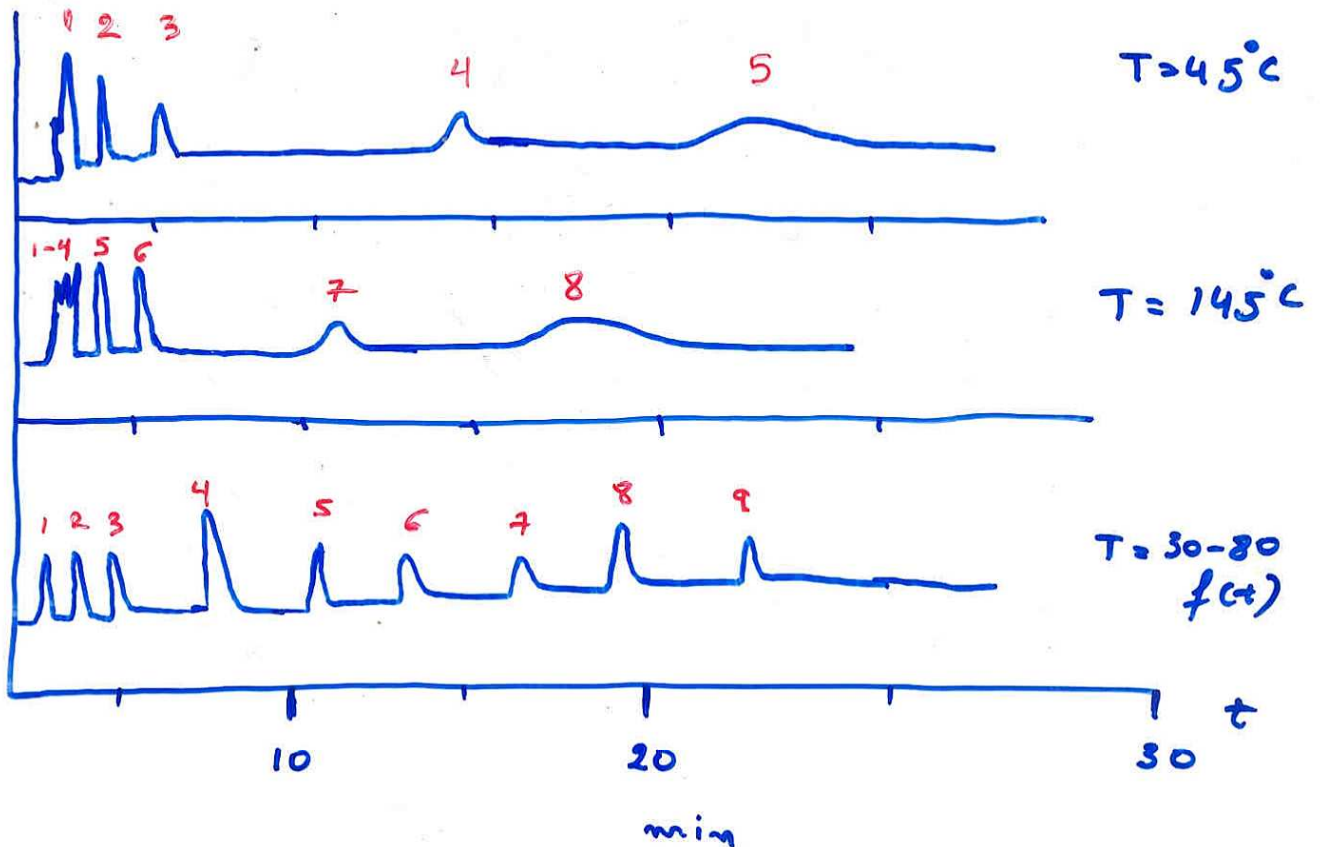
Σερα ευθούσεως εξαργάσει αυτο το σημελο γέσεως
 των προς διαχωρισμό ουσιών αλλα και αυτο
 των υποβιόμενα της υγρης βρασειης φάσης.

"Επιδραση της θερμοκρασίας στην ανάλυση
 (διαχωρισμός, χρόνος παρακράτησης)"

- Η θερμοκρασία στήλης πρέπει να ρυθμίζεται με
 ακρίβεια και να παραμένει σταθερά (θερμο-
 στατόμετρο υγίου βανος)

$\uparrow T \rightarrow \downarrow t_R \downarrow R$ (διαχωρισμός)

Η υδατική θερμοκρασία εξαρτάται από τα σημεία
 βρασμού και το βαθμό διαχωρισμού που απαιτείται.



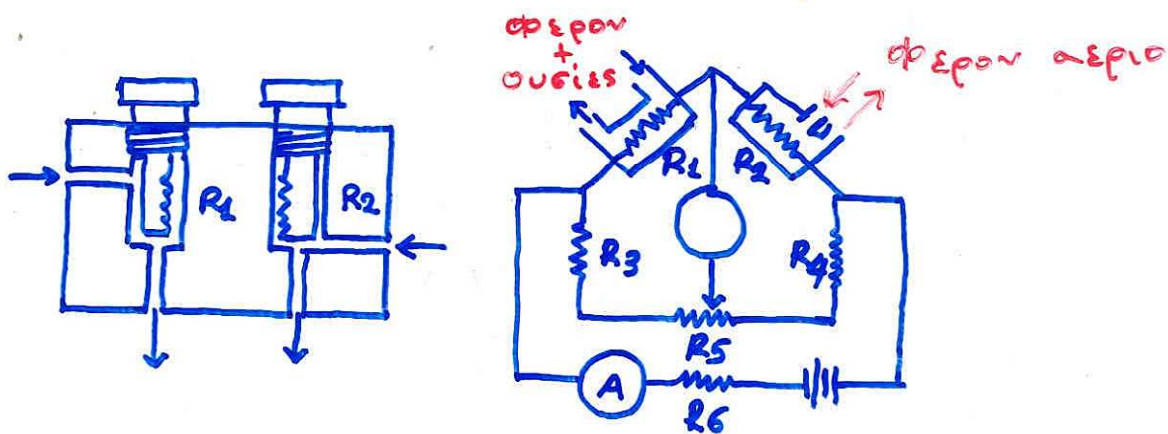
- Ισόθερμος
- Θερμωρογραφηματογόμενος

$$\log \tau_R = \frac{a}{T} + b$$

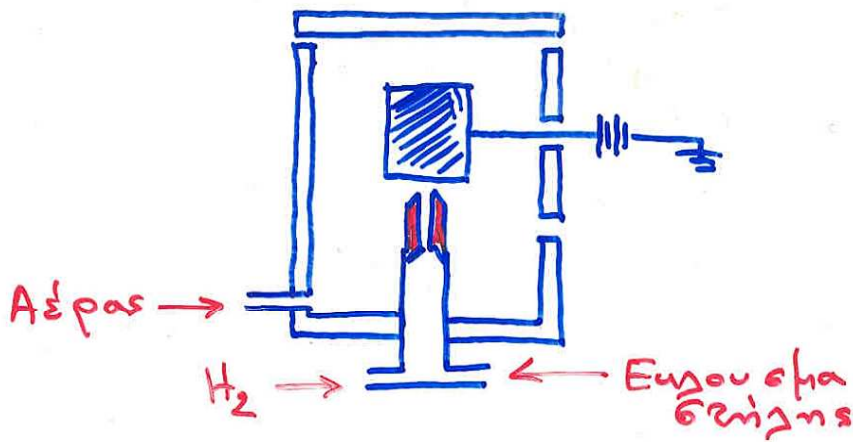
" ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ "

- Ύψαισθησία ($S = \text{Sensitivity} = \Delta R / \Delta Q$)
- Σταθερότητα
- Περίοδος γραμμικότητας
- Χρονος απόκρισης
- Χημική δραστηριότητα
- Ξηγρευτικότητα
- Παρόμοια απόκριση σε ομόλογες σειρές ενώσεων

- TCD (Thermal Conductivity Detector)



- φέρον αέριο (He, H_2) υψηλής θερμικής αγωγιμότητος.
- Ξηγουμεν ουσιών $\uparrow R_1$ ($R_1 > R_2$)
- $I = 10 - 300 \text{ mA}$
- Γραμμική απόκριση ($\sim 10^5$)

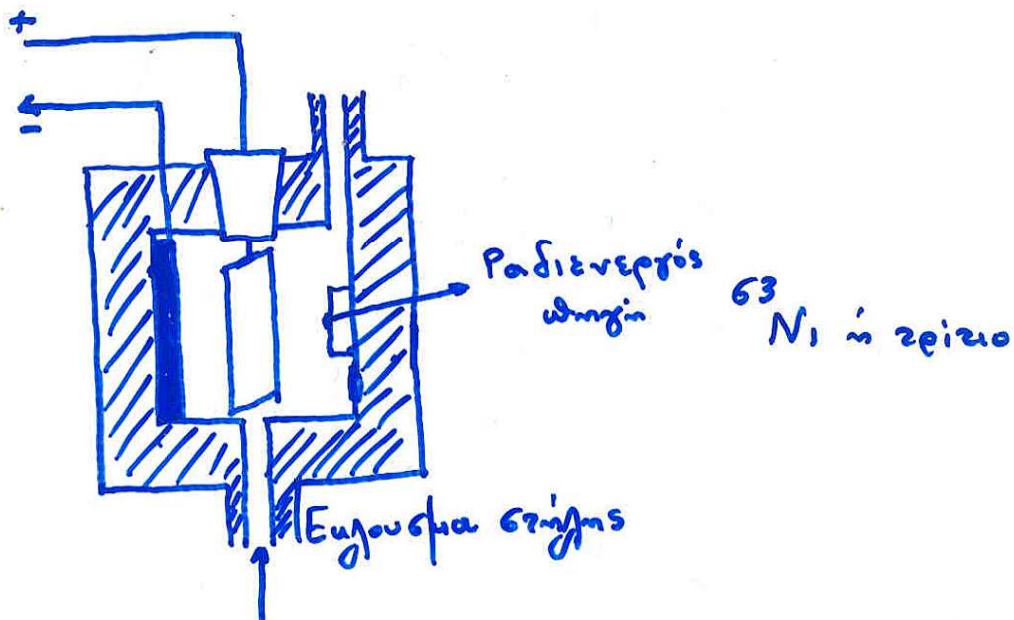


FID (Flame Ionisation Detector)

Ηλεκτρική αγωγιμότητα (γινώ ιονιστού) = $f(c)$

Γραμμική απόκριση ($\sim 10^8$), καταστρέφει 20 δείγματα

ECD (Electron Capture Detector)



- Ραδιενεργός ωρυγή (Αυριές β, ηλετρόνια)
- Παρουσία ηλετραρνητικών ουσιών μείωση έντασης ρεύματος ($\sim 10^{-9} A$)

"Συγκρίση ανιχνευτών"

	Όριο ανίχν.	Γραμμιός.	Όριο T.
TCD	10^{-6} (g)	10^5	450°C
FID	10^{-11} (g)	10^8	400
ECD	10^{-13} (g)	10^2	350

- TCD: Ανόργανες, οργανικές ουσίες
FID: Μόνο για οργανικές ενώσεις
ECD: Ενώσεις που περιέχουν αλογόνα, -NO₂, O, P, S
FPD: Κυρίως P, S.

"Εφαρμογές αέριας χρωματογραφίας."

Ποιοτική - ποσοτική ανάλυση

Προώδηση: Περαιτέρω ουσίας. Ξαν οχι
(A) μεταρρωή τους.

Π.χ αμινοςία, αλκοόλες, αμίνες: Τριφθοροακετυ-
λίωση με $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

Σάυχαα : Σιγανωοίμεν με $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

ογία : Μεθυλεστερωοίμεν με CH_2N_2
διόγω μεθάνιο

μεταλλα: Χλωροενώσεις (ωμεινές) με Cl_2 , CCl_4

β) Ύπαρξη καθαρής αναφορικής ουσίας

- α) Μέτρηση σε t_R ή V_R (αμνημένος)
- β) " " σε t_M (είσαγωγή αέρα)
- γ) Διόρθωση λόγω διαφοράς P (είσοδο/εξοδο στήλης)

$$V_R^0 = j V_R \quad (\text{διορθωμένος})$$

$$j = 1,5 \frac{(P^2 - 1)}{(P^3 - 1)} \quad P = \frac{\text{Περίοδος}}{\text{Περίοδος}}$$

Για αμοιβαία υψίου αμνημένου χρόνου/όγκου συζυγισμένης ή μέτρηση να γίνεται σε 2 διαφορετικές στήλες.

γ) Προσδιορισμός σταθεράς αποδόσεως

Δ) Χρήση "δείκτη κονάτς" (ανεύρεση αυτο-αναφορικής συνθήκης)

- Ουσίες αναφοράς οι κανονικοί κευορεθμένοι υδρογονάνθρακες ($I = 100 Z$)

$$I = 100 \frac{\log t_{R,x} - \log t_{R,z}}{\log t_{R,z+1} - \log t_{R,z}} + 100 Z$$

$$t'_{R,z} < t'_{R,x} < t'_{R,z+1}$$

$$\xi_{\omega\lambda\gamma\epsilon\omicron\nu} \log t'_R = Az + B \text{ ω\omega\omega}$$

Z: αριθμός C μιας ομογενούς σειράς.

Ποσοτική Ανάλυση.

- Η επιφάνεια της κορυφής γραμμικών συνάρτησης της αβόρεσης (ή συγκέντρωσης) της ουσίας
- Σταθερές αναλογικές συνθήκες, ιδίως ταχύτητα ροής φέροντος αερίου
- Υποψη παρατήρησης παραγραφικού.

Τρόποι μέτρησης κορυφής: Υπολογιστική (λογισμική), εμβαδόν κορυφής, υψος κορυφής, φύση γαργαλιού

Επειδή ανεξάρτητη ανεξάρτητη όχι ίση για όλες τις ουσίες πρέπει να ληφθεί ο παράγοντας αιώρησης:

$$F = \frac{C_x / C_s}{A_x / A_s}$$

x = ουσία
s = πρότυπο

Αν διαυφάνσεις στις αναλογικές συνθήκες τότε εσωτερικό πρότυπο

$$C_{x,\delta} = \left(\frac{A_{x,\delta}}{A_{x,\pi}} \right) \left(\frac{A_{\epsilon\pi,\pi}}{A_{\epsilon\pi,\delta}} \right) C_{x,\pi}$$

A = επιφάνεια
x = ουσία
δ = δείγμα
επ = εσωτ. πρότυπο
π = πρότυπο

" Διαχωρισμός με ιονταγλαφίν "

Ανταγλαφίν ιόντων μεταξύ μιας εξωεπιμής υφής φάσης και ιόντων δέσεων μιας ερεπής αδιάλυτης φάσης (ιονανταγλαφίν)

Ιονανταγλαφίνες πριές : Υψηλάνες υο-
δύμερες οργάνες ένωσης (ωχ συλλογίμερι
σμός ερυοίου - διβρυοβρυοίου), αδιάλυτες
στο νερό και ερεπής οργάνους διαλύτες
και υπέροχον ιονίσηες φασίνες ομάδες.

- Κατιονανταγλαφίνες (ογίνες ομάδες : αρνητικά φορτισμένες)

- Ανιονανταγλαφίνες (βασίνες ομάδες : θετικά φορτισμένες)

4 ομάδες:

a) Ισχυρά ογίνες : $-SO_3H^+$, $-PO_3H_2$
Σε ογίνων ενω υγίμανα pH (Ευρία εφαρμογή)



b) Αδενά ογίνες : $-COOH$, $-OH$ (φαινόμενες)
(ουδέτερο ή αηυαγίμο υπέροχον)

γ) Ισχυρά βασίνες ($-N(CH_3)_3^+ OH^-$)

Όπως και οι λεγόμενες οξίνες σε οξυγόνωση την υψίστατα του pH.



δ) Ασθενώς βασικές ρηζίνες.

($-NH_3^+$, $-NH_2CH_3^+$, $NH(CH_3)_2^+$ αμινομάδες)

Δραστικές σε οξινό υδροβόλο.

Διαχωρισμός λεγόμενων - ασθενών οξέων.

- Ιδιότητες ρηζίνης = f (τύπος δραστικών ομάδων, αριθμός δραστικών ομάδων, ισχύς δραστικών ομάδων, μέγεθος ιόντων, αριθμός διαλυθ. δυνάμεων)

- Άρτια Γαουσιανή χωρητικότητα: $\frac{\text{Αριθμός μεq ιόντων}}{\text{Βόρος ρηζίνης}}$

ή $\frac{\text{αριθμός μεq ιόντων}}{\text{όγκος διογκωμ. ρηζίνης}}$ (meq/g ή meq/ml)

3-6 meq/g ή 1-2 meq/ml

- Ξυγερτικότητα (συνεργισμός ξυγερτικότητας)



$$K = \frac{[X][MR]}{[M][XR]} = \frac{[X][M]_2}{[M][X]_2}$$

"Εφαρμογές Ιονανταλλαγής"

- Καεργασία ύδατος: Αντιμετάθεση ανιόντων, κατιόντων με OH^- και H^+ αντίστοιχα
- Απομάκρυνση ανεπιθύτων ιόντων και μη ηλεκτρολυτών.
- Συμπίεση αραιών ηλεκτρολυτών, ανάκτηση ισοσταθμίων.
- Στοιχειώδεις αντιμεταθέσεις (Προβλεπτός ορισμός συγκέντρωσης κατιόντων).
- Διαχωρισμοί (ελέγχος pH, T, μήκος κύματος)

Μεταβιόντα σαν ευδακμμένα κατιόντα ή σαν ανιόντα σύμπλοκα

- Μεταγωγή αλάτων



- Διασάσεις στρώμα
 $\frac{\text{Μηκος}}{\text{Διάμετρο}} = 10 - 20$

Δυσία (ωραβευαβιμοίς βιουβός) = 10-20%
ανταλλαμμοί ογμο

"Υδρή - υδρή χρωματογραφία ιατρονομίας"

Υδρικό περιζέως: Πηκτική SiO_2

Υδρή βρακτική φάση: Πηκτική (κατακλιτική φάση)
Μη υδρική (κατακλιτική φάση) ")

Κινητική φάση πέποιτα ώσε: Γραμ/νο υγρότητα των
ουσιών που διακρίνονται σε αυτήν μεταξύ 0,05
και 0,5

Προσέκταση σχετική με χρωματογραφία υδροφόρησης:
(Κατακλιτική ιατρονομία βρακτική), υδροφόρητες
ουσίες και συμμετρικότερες.

"Χρωματογραφία μοριακού αυτοκινήτου"

- Μοριακό υδρικό: Διευκρινιστικό σύστημα που συμ-
μαρτίζει αυτο οργανικά (μη υδρική διακρί-
σόμενη υδρική) ή ανόργανα συστατικά
(φυσικοί και συνθετικοί χημικοί).
- Υδρική κινητική φάση (Μετακλιτική υδρική υδρική)
- Μηχανισμός: Διακρίνεται στο υδροφόρητο σύστημα
- Χρήση: Διακρίνεται με τη βοήθεια χρωματογραφικών
ουσιών

"Υγρή - στερεή χρωματογραφία προσρόφησης βερίτης"

Προσροφητικά υλικά:

- Silica gel Si-O-H : Ελαφρύ σίλικα θερμαινόμενο στους 200°C για απομάκρυνση υγρασίας

- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 5 είδη ανάλογα την υγρασία του x : $0 \rightarrow 15\%$

Έχει βασικά κέντρα για νερά και οργανικά. (Προσρόφηση οργανικών, ανόργανων οξέων) Αντίδραση με εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες. Οργανικές δέσεις \uparrow όταν $T \uparrow$

- Κυτταρίνη, $\text{MgO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

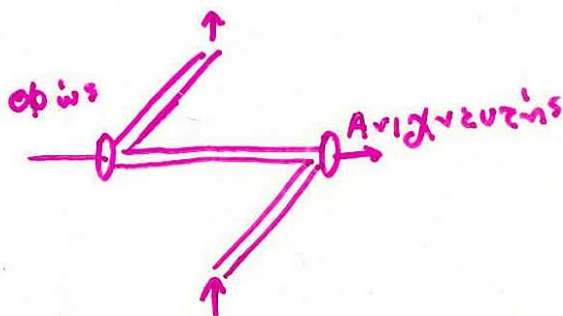
Διαλύτες

- Ανταγωνισμός μέσα στα κέντρα του μέγιστος για κατάλυση δέσεων προσρόφησης της βερίτης φάσης.

Ισχύς επιλογής: (ϵ°) Όταν $\epsilon^\circ \uparrow$ τόσο $t_R \downarrow$ ή $V_R \downarrow$
(Ενέργεια προσρόφησης / μονάδα επιφάνειας)

Επιλογή: Καύση TLC

Ανίχνευση: UV



"Χρωματογραφία Χάριμ - Γεωργίου Στοιβάδας"

- Μηχανισμός: Κατανομή μεταξύ 2 υγρών: Ερός υγρού του H_2O / οργανικοί διαλύτες (κινητή φάση)
- Σε μικρή γρήματα συμβαίνει και προσρόφηση ή ιονταλλαγή.
- Κινητή φάση: Μείγμα οργανικών διαλυτών / H_2O
- Στατική φάση: Κεραμικό υγρό υαδαφί.
- Θάλαμος Ανάπτυξης: Κλειστός (αεροστεγώς), υποπίεσης ή ατμού με αρμούς διαύλων, προσοχή των κινητών φάσης.

- Ανάπτυξη

Αριούσα χρωμ/φία: Τριφασικές διατάξεις

Καριούσα " : Βαρυμετα

Κυκλική :

Διδιασφαση χρωμ/φία: Δύο κινητές φάσεις.

- Εμφάνιση

Αντιδραστικότητα (Εχ χρωμίες ενώσεως)

UV ανίχνευση

$$R_f = \frac{\text{Απόσταση ουσίας}}{\text{» διαλύτη}}$$

Μικρομέθοδος: 5-20 μ l διαλύματος

Όριο ανίχνευσης: 1 μ g.

TLC (Λευκός βροχίτιδας)

Άρει για χάρην, υαίγυν υγάνα.

Silica gel	SiO ₂
Alumina	Al ₂ O ₃
Cellulose powder	Κυτταρίνη
Kieselguhr	Γη διαφόρων
Πάντες ίδιο υαχος	

Μηχανισμός: Προσρόφηση / υακαροφή

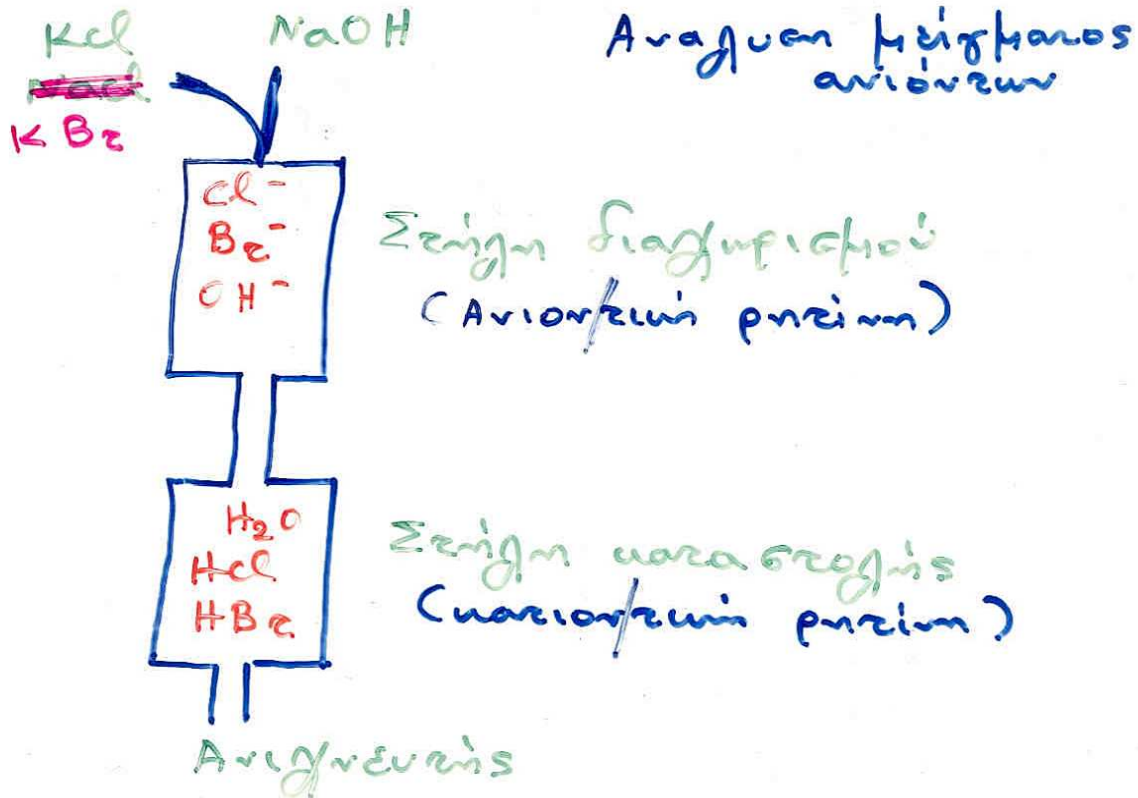
Κινητή φάση: Όχι υαυα αυο 2 ή 3 διαυόυα (μείγμα)

TLC / χάρην

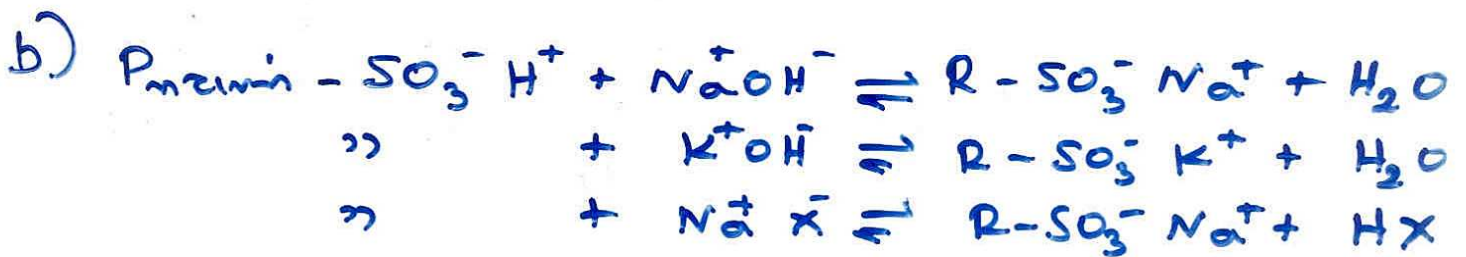
- 1) Διαυρυνή υαυόρνηα γόγυα μινού μέρισηό του υγινού υαυερώυαυ
- 2) Ξυέγυνυα: Ποιυγία βραυινών φάυαυ
- 3) Ταχύυαυ: 20-30 min / 2-3 h
- 4) Διαχυρικήό υαυρόόυαυ ουυιών
- 5) Ξυυογόόυαυ εμφάνιαν (υίο υόγγύ αυυαυραυήρυα γυα εμφάνιαν)
- 6) Πίο υαυάόυαυ, μινρόόυαυ υαυόόυαυ δείγμανό
- 7) Ξυυογυ υαυαυραυή ουυιών (αυόόυαυ)
- 8) Ποόόυαυ αυόόυαυ

Αλλό: Δυυογία υαυαυραυή υαυ διαυήρυαυ αυοόόγυεφιάυαυ.

"ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΟΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ"



Αρα αυτό ανιόν/ζών πριζών K^+OH^- , Na^+X^- , $NaOH^-$



Αρα διαχωρισμός ιεχρύν μεμροζών (Μείωση σήματος υλο. βόδρου)

H^+X^- αλο H_2O

"Υγρή χρωματογραφία υψηλής αδόθωσης" HPLC

- Στην υγρή χρωματογραφία η ταχύτητα περιστροφών συστατικών του μικτού μεσαίου στατικής και κινητής φάσης = f (διάχυση)
- Υγρή διάχυση $<$ αέρια.
- Για να γίνει $t \rightarrow t_{min}$ (χρονος περιστροφών)
 - α) Υγρή αγωγιμότητα στατικής με $d \downarrow$
 - β) Υγρή στατική φάση ομοιογενής υμένας χωρίς διηλεκτρικές γύρες

a \Rightarrow $A \rightarrow 0$ (A = εγίωση Van Deemter)

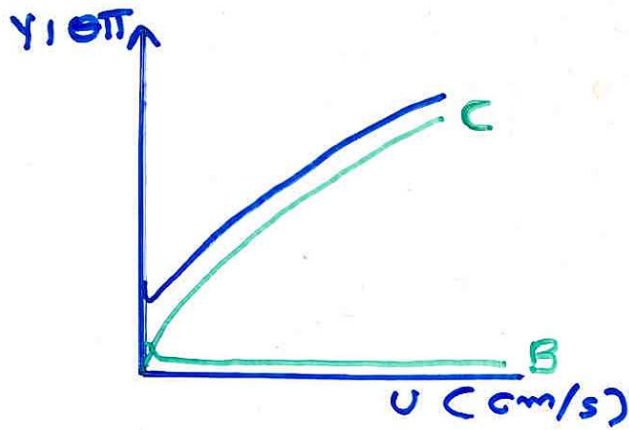
b \Rightarrow $C \rightarrow \min.$ (C : \Rightarrow)
B είναι \min λόγω υγρών.

Τελικό αυτοζέγλημα $h = A + \frac{B}{v} + Cv \rightarrow \min.$

$$h = Cv^n \quad (n = Ct \quad 0,3 < n < 0,6)$$

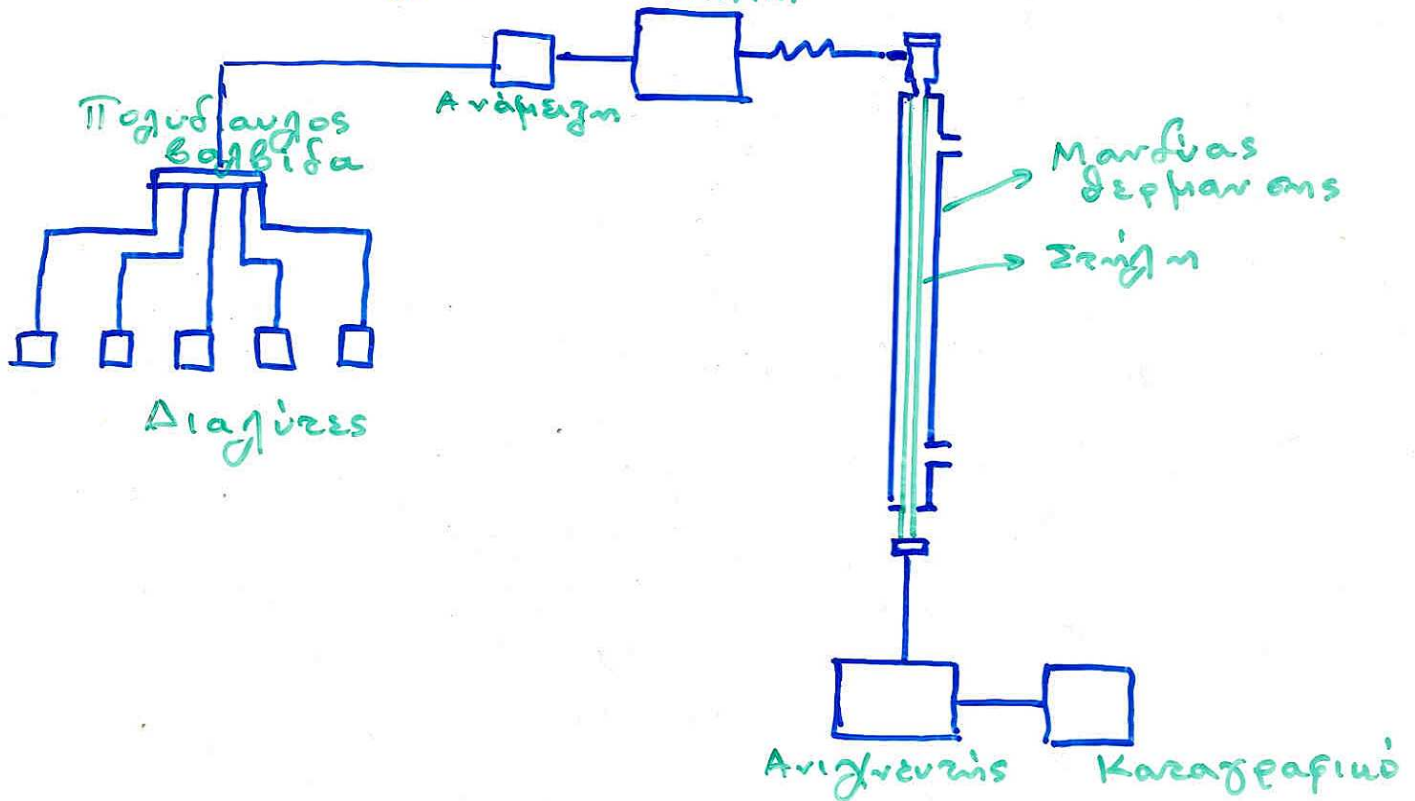
Λόγω υψηλής αδόθωσης αγωγιμότητας \Rightarrow αντί-στατική μεταφορά $\uparrow \Rightarrow$ ταχύτητα $\downarrow \Rightarrow$ εφαρμογή υψηλών πιέσεων (7 - 35 MPa)

$$1 \text{ Pa} = \frac{1}{101,325} \text{ atm} \Rightarrow 7 - 35 \text{ MPa} = 70 - 350 \text{ atm}$$



Αντιθέτως με την αέρια χρωματογραφία για λόγους "χρόνου αναγνώσεως" $υ > υ_{ap}$.

"Όργανογία HPLC"



- 1) Σύστημα απορροής υμενίου φάσεως:
 - Αντλία υψηλών πιέσεων
 - Συνθήκες αδιάθεσης
 - Δυνατότητα ανάμειξης διαλυτών

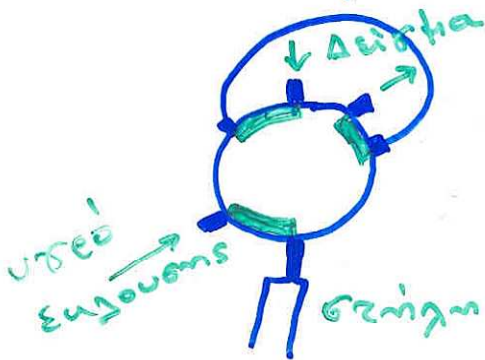
Δύο τύποι ευφουςίας:

Ισοραξική (Ένας μόνο διαγώνιος)

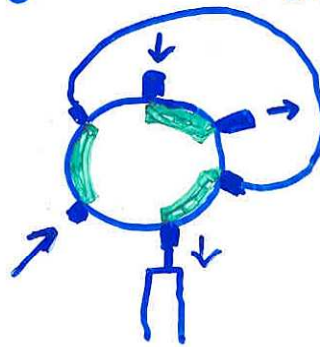
Βαθμιαία (Μεταβολή εύσεως μεντενής
ράβης).

- Αναλογία με λεόδερμη και δερμοπροσγραφη-
ταξιγόμενη αέρια χρωματογραφία

2) Σύστημα εισαγωγής δείγματος



Φόρτωση (load)



Εισαγωγή (injection)

3) Σελίδες:

Πληρωσιμό υγρό 3 τύπων:

- Μικροδορώση σωματίδια ($5 < d < 10 \mu\text{m}$)
- Μεσοδορώση \gg ($d > 60 \mu\text{m}$)
- Υμενοειδή \gg



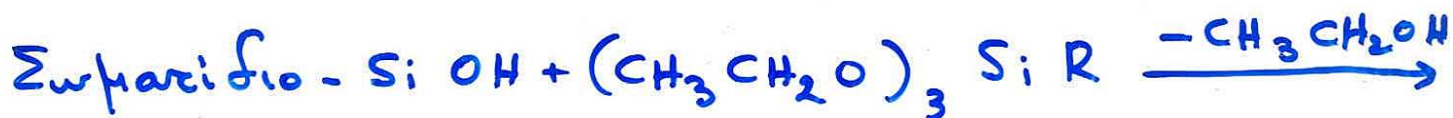
Υγρό παρασκευής (χάμυλας)

Αριθμός δερματικών υγρών $\sim 400/\text{cm}$.

Για αποβία της βίης ζωοδένον
"αποβίης" πριν την βίη.

Προβίη: - Προβία από αναρτίες
- " " από διάγρον της υγής
βίης φάης από την κίη.
- Καταβίη από το ίδιο υγ.
υό με την βίη.

Για αυτοβίη ηγανίς απόβίη
της υγής βίης φάης λόγω των υγών
P \Rightarrow ηγανίς βίη φάης



R: $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ή $(\text{CH}_2)_3\text{CN}$: Πογίης
φάης

R: $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ ή $(\text{CH}_2)_2 - \text{OH}$: Μη πογίης
φάης.

4) Ανίη:

- Γενίης ή εδίης
- Χαηγία όρια ανίης (ng - μg)
- Μη απόβίη βίη κίη φάης
- Γραηίης απόβίη

- 5) Ανεδμπρέστος από μεταβολίς T, U
- 6) Αμεγνήσιο νερό όχυσ

- Διαφορικώς ανιχνεύσις δειων διαγιάσεως
 Γενικώς ανιχνεύσις
 Μικρή ευαισθησία (1-10 µg/ml)
 Μόνο σε ισοπασιων έυγυσση
 Ευαισθητος σε μεταβολίς της T.

- Ανιχνεύσις UV-VIS
 - α) Σραδερού J.
 - β) Πολλαπλών σραδερών J.
 - γ) Μεταβαλλόμενου J.

Μεγάλη ευαισθησία (0,01 µg/ml)
 Αδιάφορος σε μεταβολίς της T.
 Ισοπασιων - βαρμίδων έυγυσση.

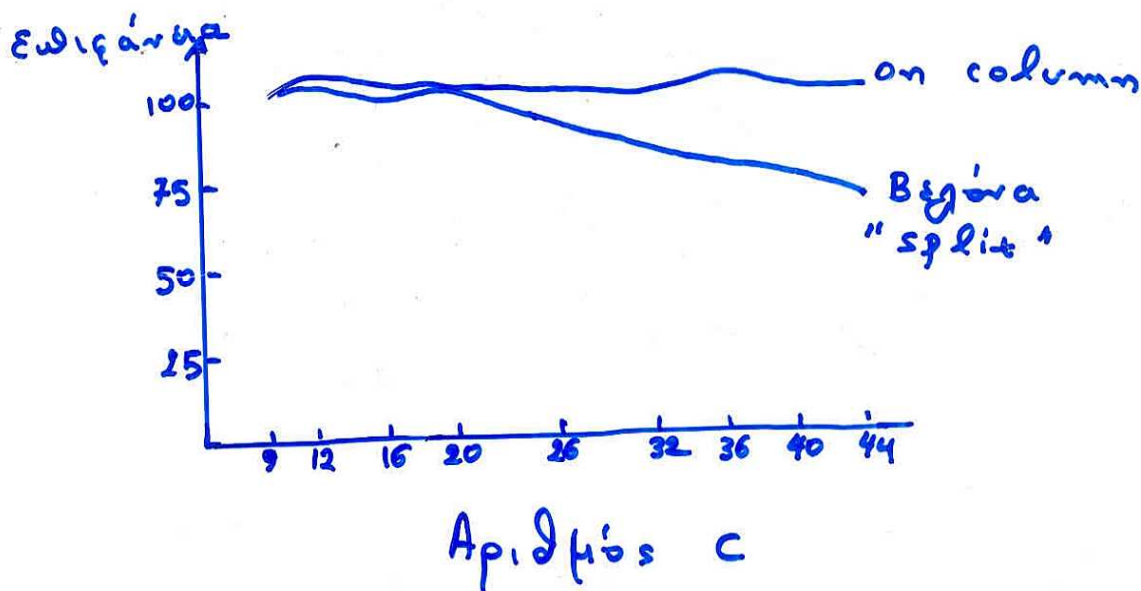
- Ανιχνεύσις φθορισμού.
- Ανιχνεύσις IR
- Ηλεκτροχημικώς ανιχνεύσις
- Φασματόμετρο μαζών (MS)

Καταγραφή

- Όχι επίδραση εύρηχτος (αυτή είναι λόγω περοχίνης)
- Όχι εξαγωγή δείκτη, μεγάλη απλ. βία
- Όχι μεγάλες υδρόσφιες διαλύσεις
- Όχι septum.

Προβλήματα: Τρίχομη ενάντια (αυτή είναι αιώ.)

- Όχι μη αντανάκτα ουσίες
- Βεγόνια: Διαμέτρος της εξαγωγής σε μεγάλο μήκος κοιλίας
- Όχι αυτοματουόληση.



Αριθμός Χρονών παραπόρσεως

$$t_{R'} = t_R - t_M$$

Παράγοντας υπερζυψότητας

$$K = \frac{t_{R'}}{t_M}$$

Αριθμός ζευγώνων ω για ω

$$N = 16 \left(\frac{t_{R'}}{W} \right)^2$$

$$\left\{ \begin{aligned} TZ &= \frac{t_B - t_A}{W_{0.5(A)} + W_{0.5(B)}} - 1 \left\{ \frac{0.01}{\alpha} \right. \end{aligned} \right.$$

- Βαθμός διαχωρισμού

$$R_s =$$

$$\frac{2(t_c - t_B)}{W_B + W_C} = \sqrt{\frac{N}{4}} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_{ov}} \right)$$

