

Κεφάλαιο 23: Εισαγωγή στους αναλυτικούς διαχωρισμούς

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

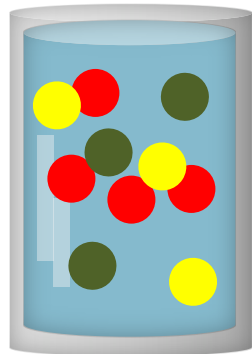
Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

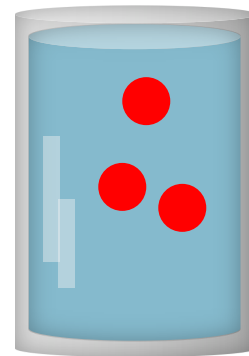
Εισαγωγή στους αναλυτικούς διαχωρισμούς

Κεφάλαιο 23

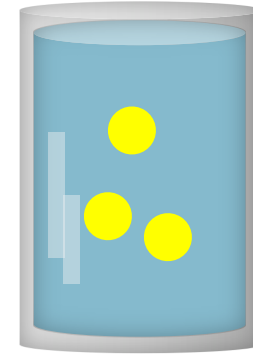


Μείγμα Α, Β και Γ

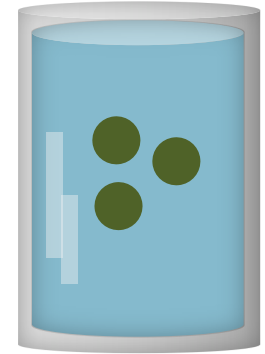
Αναλυτικοί Διαχωρισμοί



Συστατικό Α



Συστατικό Β



Συστατικό Γ

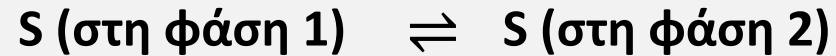
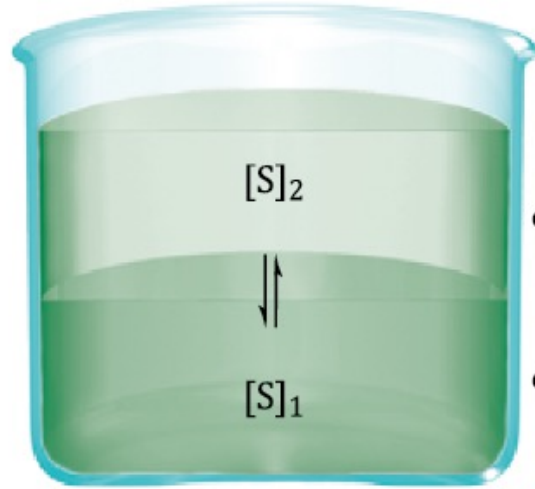
Περίγραμμα κεφαλαίου

- 23-1 Εκχύλιση με διαλύτη
- 23-2 Τι είναι η χρωματογραφία;
- 23-3 Η χρωματογραφία από τη σκοπιά ενός υδραυλικού
- 23-4 Αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού
- 23-5 Γιατί οι ζώνες διευρύνονται

23-1 Εκχύλιση με διαλύτη

Εκχύλιση με διαλύτη

Εκχύλιση είναι η φυσική μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη



Φάση 2 ← Μη υδατοδιαλυτός διαλυτής: επτάνιο, οκτανόλη, εξάνιο, τολουόλη

Φάση 1 ← Νερό

ΕΙΚΟΝΑ 23-1 Η κατανομή μιας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο υγρών φάσεων απαιτεί μετακίνηση της διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη. Λέμε ότι υπάρχει **μεταφορά μάζας** της διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη.

Η **σταθερά κατανομής**, K_D , είναι η σταθερά ισορροπίας για την κατανομή στις S στις δύο φάσεις

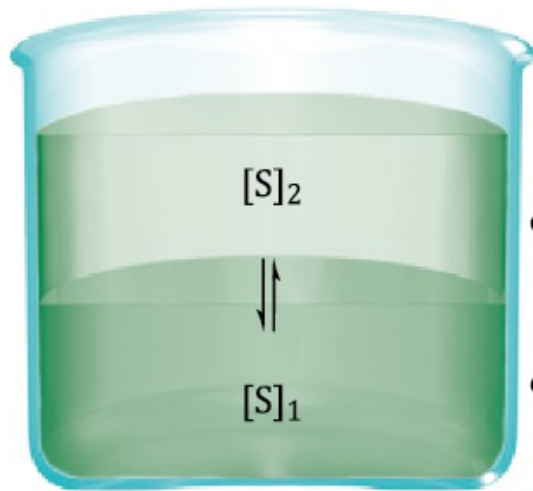
$$K_D = \frac{[S]_2}{[S]_1}$$

Η κατανομή βασίζεται, αδρά, στο ότι «όμοια διαλύουν όμοια»

Εκχύλιση με διαλύτη

m = mol της S στο σύστημα

q = κλάσμα της S που παραμένει στη φάση 1



Φάση 2 V_2 mL διαλύτη 2 (επτάνιο)

Μοριακότητα φάση 2 = $(1 - q)m/V_2$

Φάση 1 V_1 mL διαλύτη 1 (νερό)

Μοριακότητα φάση 1 = qm/V_1

ΕΙΚΟΝΑ 23-1 Η κατανομή μιας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο υγρών φάσεων απαιτεί μετακίνηση της διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη. Λέμε ότι υπάρχει **μεταφορά μάζας** της διαλυμένης ουσίας από τη μία φάση στην άλλη.

$$K_D = \frac{[S]_2}{[S]_1} = \frac{(1 - q)m/V_2}{qm/V_1} \Rightarrow q = \frac{V_1}{V_1 + K_D V_2}$$

Τι μας λέει αυτή η σχέση?

Μετά από 2 εκχυλίσσεις $\longrightarrow q \times q = \left(\frac{V_1}{V_1 + K_D V_2} \right)^2$

Μετά από n εκχυλίσσεις $\longrightarrow q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + K_D V_2} \right)^n$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Απόδοση εκχύλισης

Η σταθερά κατανομής της διαλυμένης ουσίας Α μεταξύ επτανίου και νερού είναι 3, με τριπλάσια συγκέντρωση στη φάση του επτανίου. Έστω 100 mL υδατικού διαλύματος 0,010 Μ της Α εκχυλίζονται με επτάνιο. Ποιο είναι το κλάσμα της Α που μένει στην υδατική φάση μετά από

(α) μια εκχύλιση με 500 mL

$$q = \frac{V_1}{V_1 + K_D V_2} = \frac{100}{100 + 3(500)} = 0.062 \sim 6\%$$

(β) πέντε εκχυλίσεις με 100 mL;

$$q^n = \left(\frac{V_1}{V_1 + K_D V_2} \right)^n = \left(\frac{100}{100 + 3(100)} \right)^5 = 0.00098 = 0.1\%$$

Η απόδοση είναι μεγαλύτερη αν πραγματοποιήσουμε αρκετές εκχυλίσεις με μικρούς όγκους παρά μία εκχύλιση με μεγάλο όγκο.

Επίδραση του pH

Εάν μια διαλυμένη ουσία είναι οξύ ή βάση, το φορτίο της αλλάζει όταν μεταβάλλεται το pH. Συνήθως, ένα ουδέτερο σωματίδιο είναι πιο διαλυτό σε οργανικό διαλύτη και ένα φορτισμένο σωματίδιο είναι πιο διαλυτό στο νερό.



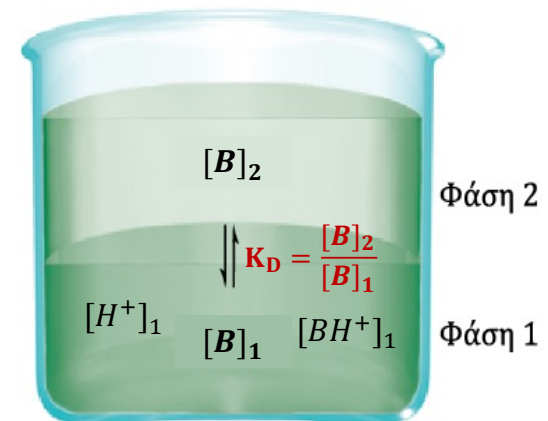
Σκεφτείτε μια αμίνη (βάση) της οποίας η **ουδέτερη μορφή, B** έχει σταθερά κατανομής K_D μεταξύ της υδατικής φάσης 1 και της οργανικής φάσης 2.

$$K_D = \frac{[B]_2}{[B]_1}$$

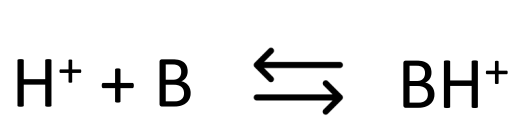
Το συζυγές οξύ BH^+ είναι διαλυτό μόνο στην υδατική φάση.

Ο λόγος κατανομής, D , ορίζεται ως

$$D = \frac{\text{ολική συγκέντρωση στη φάση 2}}{\text{ολική συγκέντρωση στη φάση 1}}$$

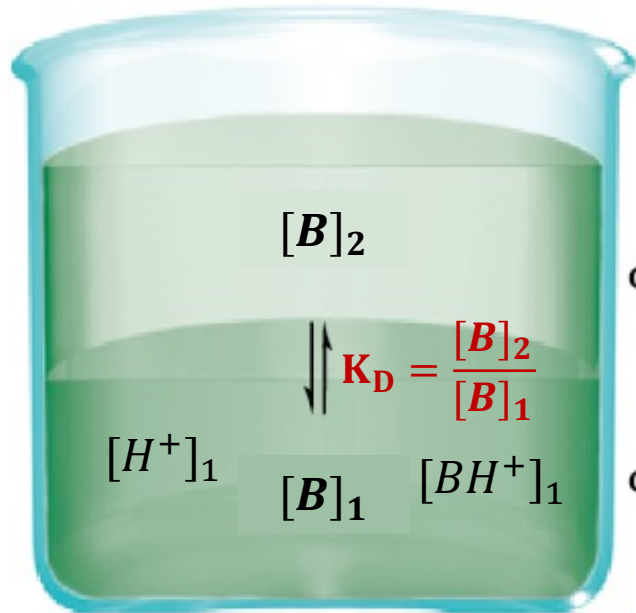


Κατανομή βάσης μεταξύ δύο φάσεων



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_1 [\text{B}]_1}{[\text{BH}^+]_1}$$

$$\alpha_B = \frac{[\text{B}]_1}{[\text{B}]_1 + [\text{BH}^+]_1} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_1 + K_a}$$



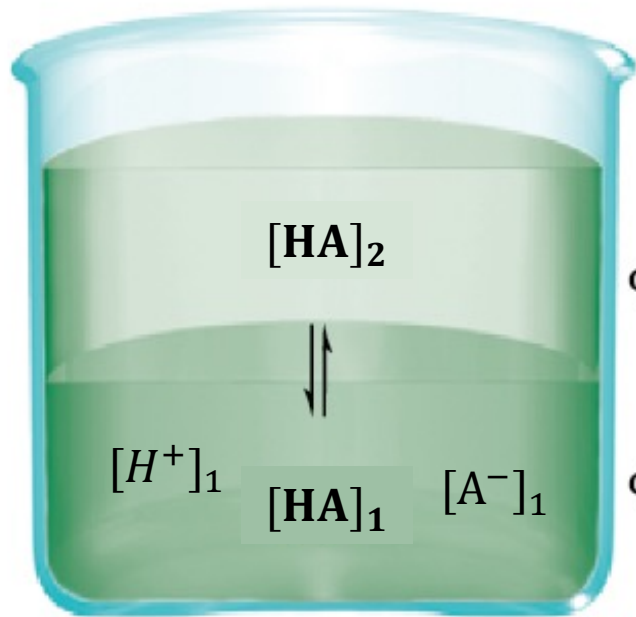
Λόγος κατανομής, D:

$$D = \frac{[\text{B}]_2}{[\text{B}]_1 + [\text{BH}^+]_1}$$

Αντικατάσταση: K_D , K_a και α_B

$$D = \frac{K_D K_a}{K_a + [\text{H}^+]_1} = K_D \alpha_B$$

Κατανομή οξέως μεταξύ δύο φάσεων



Λόγος κατανομής, D :

$$D = \frac{[\text{HA}]_2}{[\text{HA}]_1 + [\text{A}^-]_1}$$

Φάση 2

$$K_D = \frac{[\text{HA}]_2}{[\text{HA}]_1}$$

Φάση 1

Αντικατάσταση των K_D , K_a και α_{HA}

$$D = \frac{K_D [\text{H}^+]_1}{K_a + [\text{H}^+]_1} = K_D \alpha_{\text{HA}}$$

Ο λόγος κατανομής D χρησιμοποιείται αντί της σταθεράς κατανομής K_D όταν το σωματίδιο έχει περισσότερες από μία χημικές μορφές

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Επίδραση του pH στην εκχύλιση

Έστω ότι η σταθερά κατανομής μιας αμίνης, B, είναι $K_D = 3,0$ και η σταθερά διάστασης του οξέος του BH^+ είναι $K_a = 1,0 \times 10^{-9}$. Εάν **50 mL** υδατικού διαλύματος **0,010 M** της αμίνης εκχυλισθούν με **100 mL** διαλύτη, ποια θα είναι η τυπική συγκέντρωση που απομένει στην υδατική φάση

(α) σε pH=10,00

$$D = \frac{K_D K_a}{K_a + [H^+]_1} = \frac{3 (1,0 \times 10^{-9})}{1,0 \times 10^{-9} + 1,0 \times 10^{-10}} = 2.73$$

Χρησιμοποιώντας το D αντί του K_D

$$q = \frac{V_1}{V_1 + D V_2} = \frac{50}{50 + 2.73(100)} = 0.15 \sim 15\% \text{ Παραμένει στο νερό}$$

(β) σε pH=8,00

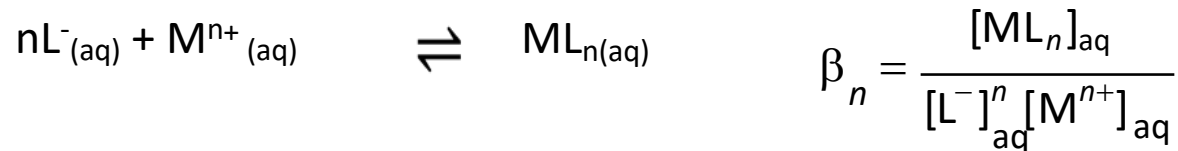
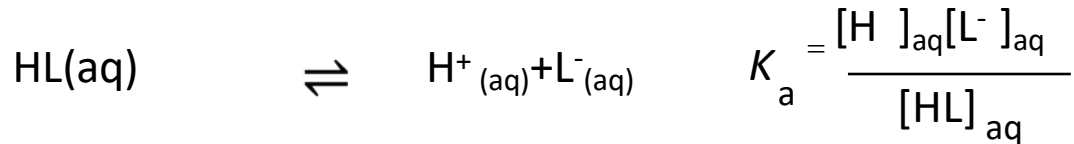
$$D = \frac{K_D K_a}{K_a + [H^+]_1} = \frac{3 (1,0 \times 10^{-9})}{1,0 \times 10^{-9} + 1,0 \times 10^{-8}} = 0.273 \quad \text{Χρησιμοποιώντας το D αντί του } K_D$$

$$q = \frac{V_1}{V_1 + D V_2} = \frac{50}{50 + 0.273(100)} = 0.65 \sim 65\% \text{ Παραμένει στο νερό}$$

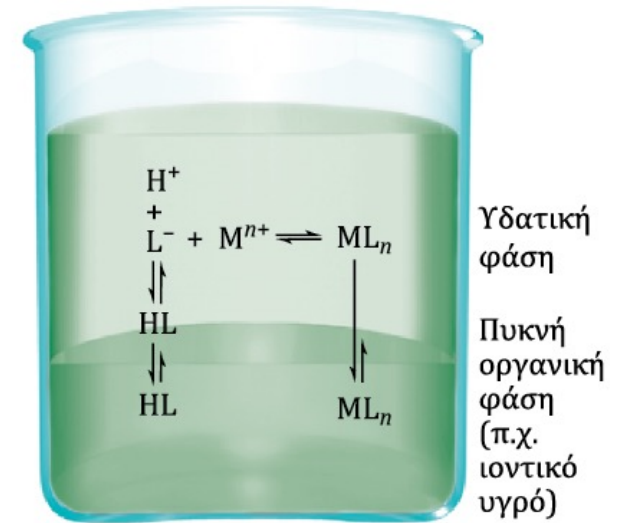
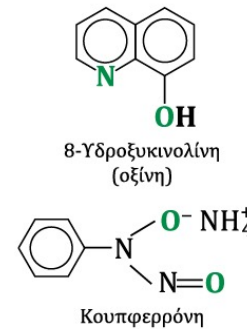
Εκχύλιση με χηλωτικά αντιδραστήρια μετάλλων

Φορτισμένα σύμπλοκα είναι δυσδιαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Τα περισσότερα σύμπλοκα που μπορούν να εκχυλισθούν με οργανικούς διαλύτες είναι ουδέτερα.

Ένα σχήμα διαχωρισμού μεταλλοϊόντων (M^{n+}) βασίζεται στην επιλεκτική συμπλοκοποίηση ενός ιόντος με οργανικό υποκαταστάτη (L^-) και την εκχύλισή του σε οργανικό διαλύτη.

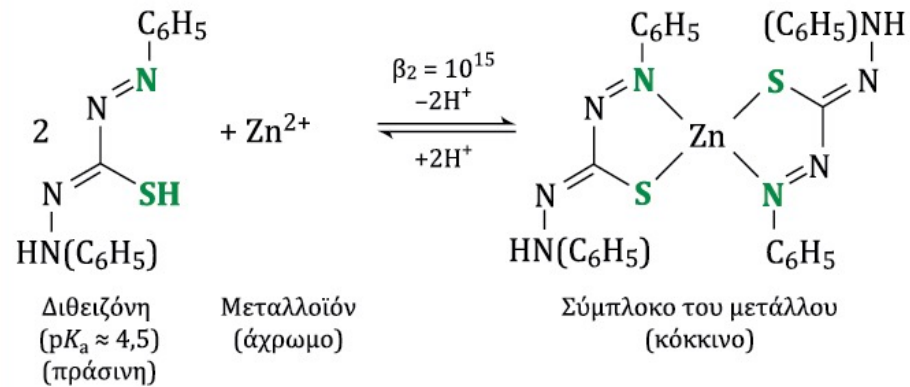


$$D = \frac{[\text{ολικό μεταλλοϊόν}]_{org}}{[\text{ολικό μεταλλοϊόν}]_{aq}} = \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} = \frac{K_M \beta_n K_a^n}{K_L^n} \frac{[HL]_{org}^n}{[HL]_{aq}^n}$$



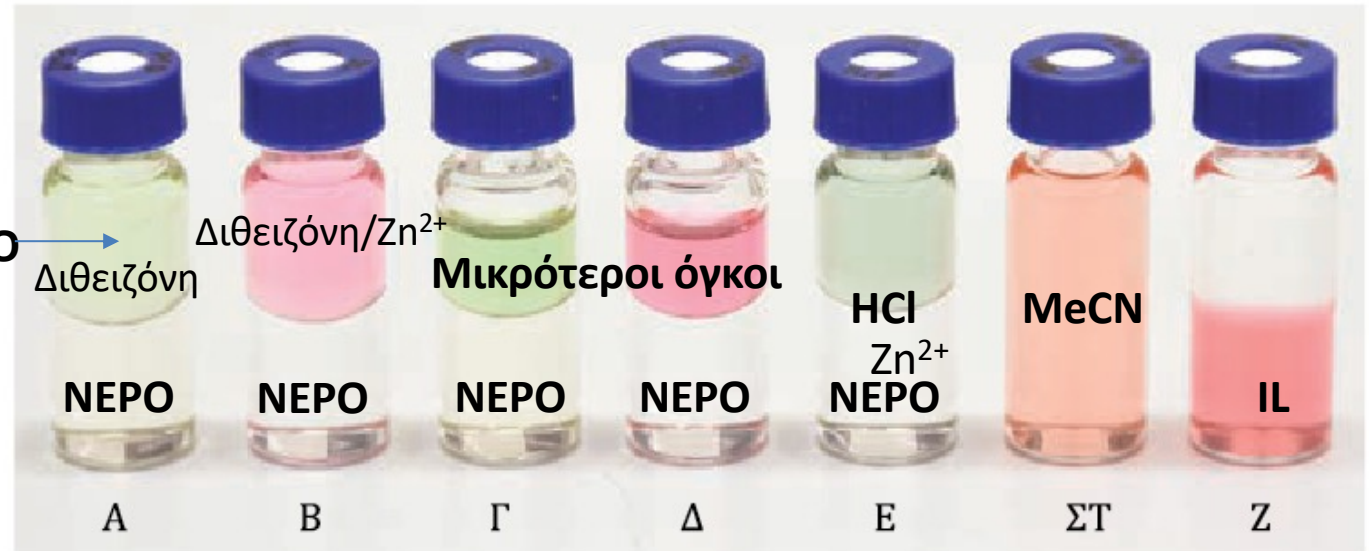
ΕΙΚΟΝΑ 23-3 Εκχύλιση μεταλλοϊόντος με χηλωτή. Η κυρίαρχη μορφή του μετάλλου στην υδατική φάση είναι M^{n+} . Η κυρίαρχη μορφή στην οργανική φάση είναι ML_n .

ΕΠΙΔΕΙΞΗ 23-1 Εκχύλιση με διθειόνη



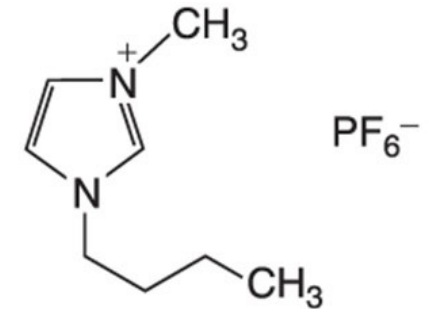
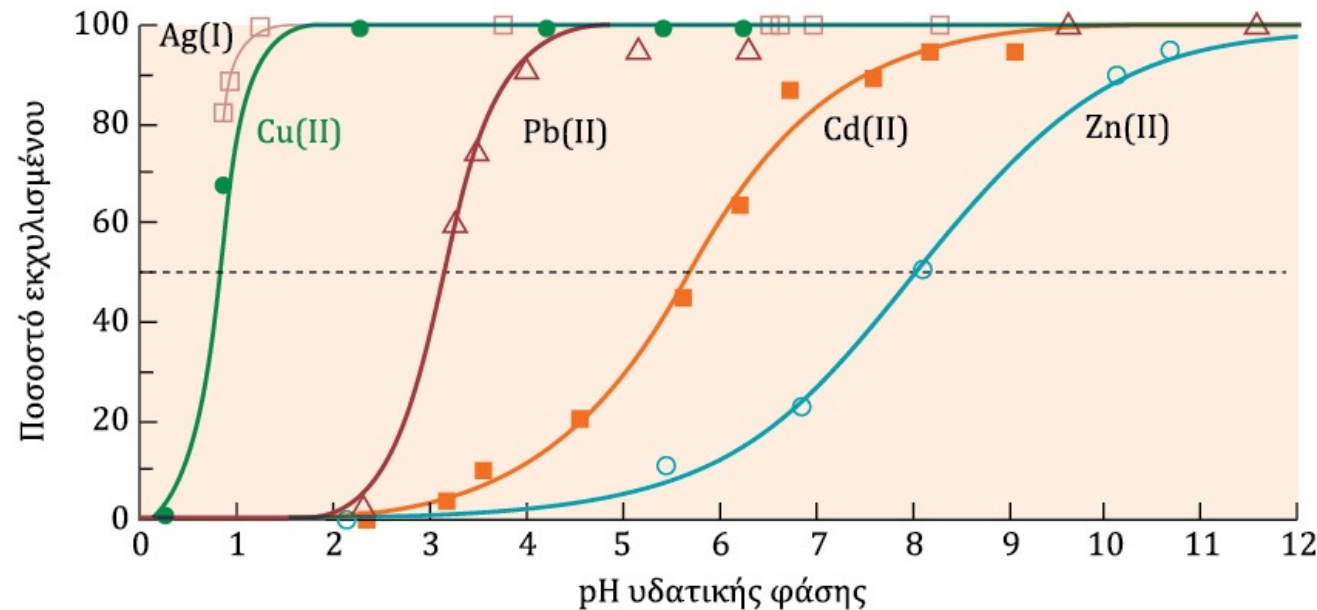
ΕΓΧΡΩΜΗ ΕΙΚΟΝΑ 29 Εκχύλιση με διθειζόνη. Φιαλίδια Α-Δ με υδατική την κάτω στοιβάδα και διθειζόνη σε επτάνιο την πάνω φάση. Η διθειζόνη σε επτάνιο (Α) εκχυλίζει τον Zn^{2+} στη φάση του επτανίου (Β). Μικρότερος όγκος επτανίου συγκεντρώνει την εκχυλισμένη διθειζόνη και το σύμπλοκο ψευδαργύρου-διθειζόνης στα φιαλίδια Γ και Δ. Με προσθήκη μερικών σταγόνων HCl στο φιαλίδιο Β ο Zn^{2+} επιστρέφει πίσω στην κατώτερη υδατική φάση, αφήνοντας την χωρίς το μέταλλο πράσινη διθειζόνη στην πάνω στοιβάδα του επτανίου στο φιαλίδιο Ε. Το φιαλίδιο ΣΤ περιέχει 1 mL διαλύματος διθειζόνης 1 mg/mL σε 90:10 vol:vol ακετονιτρίλιο:νερό με 1 mL 20 mM $Zn(NO_3)_2$. Στο φιαλίδιο Ζ, 300 μ L του 1-βουτυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολο εξαφθορο φωσφορικού σχηματίζουν την κάτω στοιβάδα η οποία εκχυλίζει το κόκκινο σύμπλοκο ψευδαργύρου-διθειζόνης. [Ευγενική παραχώρηση από Robin J. Abel, University of Alberta].

ΕΠΤΑΝΙΟ



Εκχύλιση με χηλωτικά αντιδραστήρια μετάλλων

Ενίστε, είναι εφικτή η επιλογή pH όπου το D είναι μεγάλο για ένα μέταλλο και μικρό για κάποιο άλλο



EIKONA 23-4 Εκχύλιση μεταλλοϊόντων με διθειζόνη εντός του ιοντικού υγρού εξαφθοροφωσφορικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου. Σε pH 2, ο Cu^{2+} εκχυλίζεται πλήρως εντός του ιοντικού υγρού, ενώ τα Pb^{2+} και Zn^{2+} παραμένουν στην υδατική φάση. Οι καμπύλες προκύπτουν από την προσαρμογή της Εξίσωσης 23-13 στα δεδομένα χρησιμοποιώντας το Solver στο Excel. [Πληροφορίες από G.-T. Wei, Z.S. Yang and C.-J. Chen, "Room Temperature Ionic Liquid for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions," *Anal. Chim. Acta* **2003**, 488, 183. Οι Z.S. Yang και C.-J. Chen ήταν προπτυχιακοί ερευνητές].

Πιο πράσινες εκχυλίσσεις

Η πράσινη χημεία σχεδιάζει χημικά προϊόντα και διαδικασίες με στόχο την ελαχιστοποίηση:

- της κατανάλωσης πόρων και ενέργειας
- της παραγωγής επικίνδυνων αποβλήτων

Οι πράσινες διαδικασίες εκχύλισης χρησιμοποιούν τους ελάχιστους όγκους διαλυτών και αντιδραστηρίων

Οι οδηγοί επιλογής διαλυτών ταξινομούν τους διαλύτες με βάση τη διάθεση αποβλήτων και τις επιπτώσεις για το περιβάλλον και την υγεία. Όποτε είναι εφικτό, πρέπει να χρησιμοποιούνται πιο πράσινοι διαλύτες

Νερό				'Πράσινο' προτιμητέος
Μεθανόλη	Αιθανόλη	Προπανόλη	Βουτανόλη	
	Ακετόνη			'Φαιοκίτρινο'
Οξικός αιθυλεστέρας Οξικός μεθυλεστέρας			2-Προπανόλη	
	Οξικό οξύ			
Κυκλοεξάνιο	Επτάνιο	Ευλόλια	Λεμονένιο	'Κόκκινο' ανεπιθύμητος
Ακετονιτρίλιο	Πεντάνιο	Τολουόλιο	Πινένιο	
Μεθυλ- <i>t</i> -βουτυλ αιθέρας				
Διθειάνθρακας	Εξάνιο		Βενζόλιο	
Χλωριωμένοι διαλύτες				

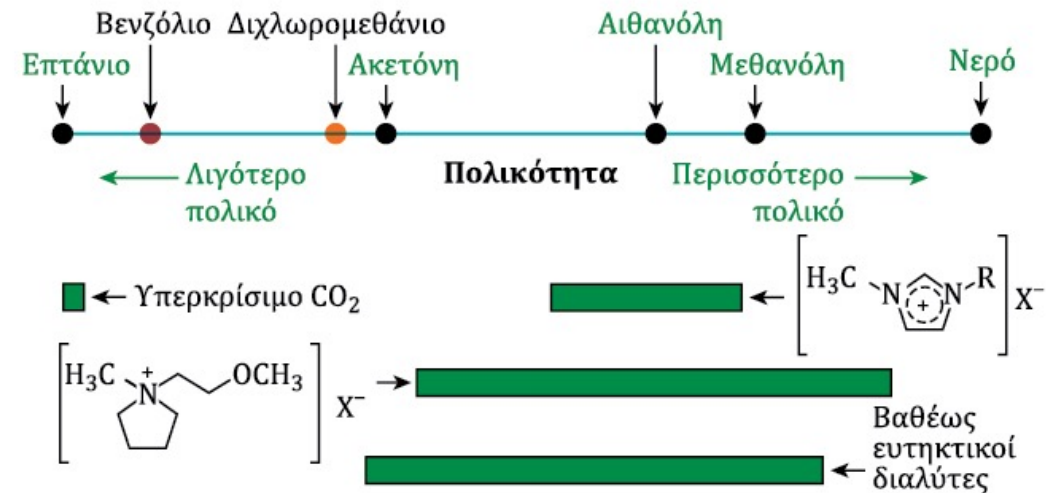
Πόσο πράσινοι είναι οι κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην αναλυτική χημεία; [Πληροφορίες από M. Tobiszewski, "Metrics for Green Analytical Chemistry", *Anal. Meth.* **2016**, 8, 2993, open access. Διατίθενται επίσης διαγράμματα για κοινά οξέα και βάσεις].

Πιο πράσινες εκχυλίσσεις

Τα ιοντικά υγρά, όπως αυτά της Εικόνας 23-4, αποτελούνται από ένα μεγάλο ασύμμετρο οργανικό κατιόν με ένα ετεροάτομο αζώτου ή φωσφόρου και ένα μικρότερο οργανικό ή ανόργανο ανιόν.

Τα άλατα αυτά είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. Τα ιοντικά υγρά έχουν πολύ χαμηλή τάση ατμών και υψηλή θερμική σταθερότητα, και διαλύουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ουσιών.

Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες είναι μείγματα ενώσεων που τήκονται σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη εκείνης των συστατικών τους.



Η πολικότητα των ιοντικών υγρών και των βαθέως ευτηκτικών διαλυτών έναντι των συμβατικών διαλυτών. [Εμπνευσμένη από την εικόνα των C. Reichardt, "Polarity of Ionic Liquids," *Green Chem.* 2005, 7, 339, με δεδομένα από τους C. Florindo, A. J. S. McIntosh, T. Welton, L.C. Branco and I.M. Marrucho, "Deep Eutectic Solvents: Exploring Intermolecular Interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 206].

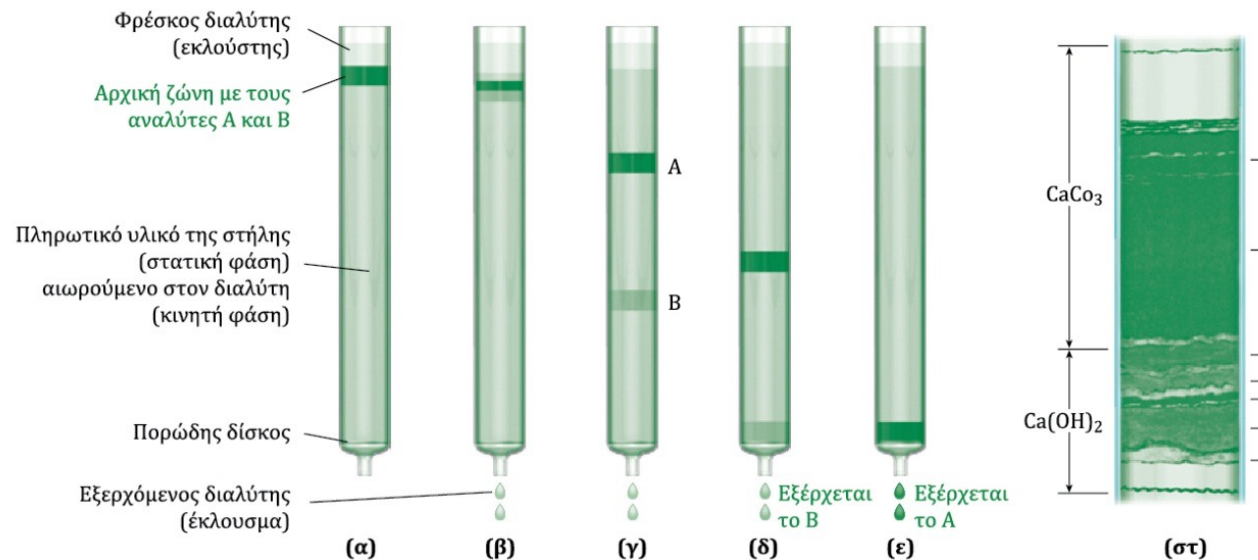
23-2 Τι είναι η χρωματογραφία;

Τι είναι η χρωματογραφία;

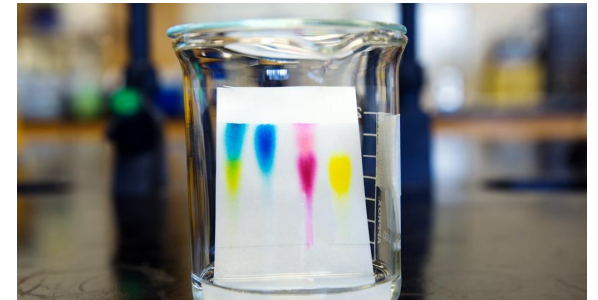
Η χρωματογραφία λειτουργεί με βάση την ίδια αρχή όπως η εκχύλιση, αλλά η μία φάση διατηρείται σταθερή ενώ η άλλη κινείται. Η **κινητή φάση** στη χρωματογραφία είναι είτε υγρό είτε αέριο.

Η **στατική φάση** είναι συνήθως:

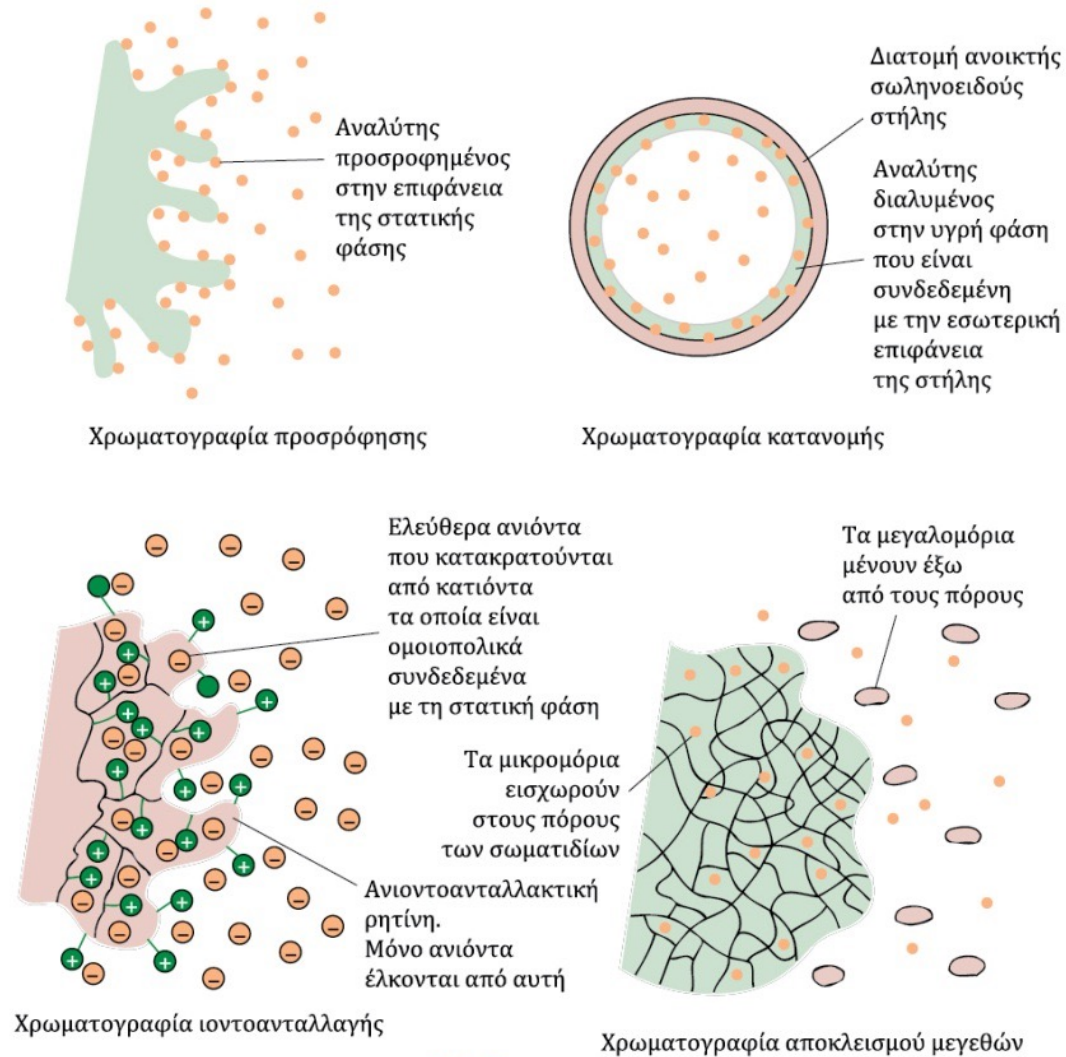
- ένα παχύρρευστο υγρό που συνδέεται χημικά με το εσωτερικό ενός τριχοειδούς σωλήνα
- συνδέεται πάνω στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων με τα οποία είναι πληρωμένη η στήλη.
- τα ίδια τα στερεά σωματίδια μπορεί να είναι η στατική φάση



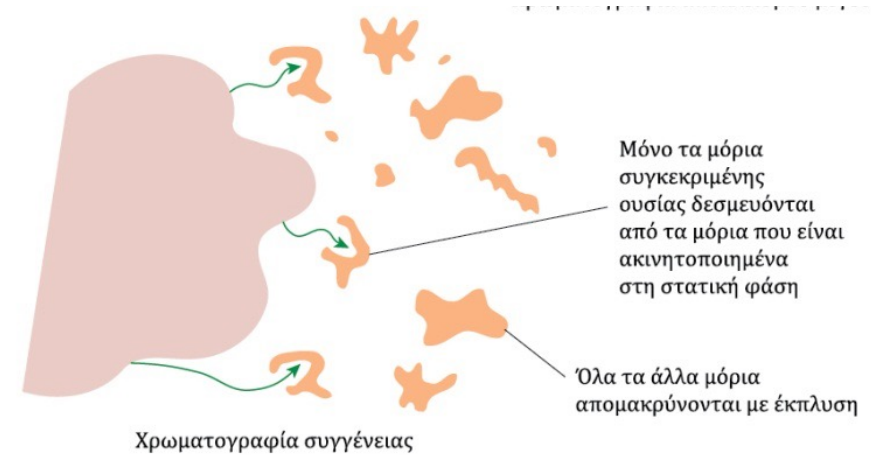
ΕΙΚΟΝΑ 23-5 Η ιδέα πίσω από τη χρωματογραφία: Η διαλυμένη ουσία Α, με μεγαλύτερη συγγένεια για τη στατική φάση από τη διαλυμένη ουσία Β, παραμένει στη στήλη περισσότερο. Το πλαίσιο ΣΤ είναι μια ανακατασκευή του διαχωρισμού των χρωστικών της φλούδας της κόκκινης πιπεριάς από την εργασία του L. Zechmeister τη δεκαετία του 1930. Οι ζώνες που σημειώνονται με οριζόντιες γραμμές είναι διαφορετικές χρωστικές. Η κάτω στατική φάση είναι Ca(OH)_2 και η άνω στατική φάση είναι CaCO_3 . [Οι πληροφορίες για το Πλαίσιο ΣΤ είναι από τον L.S. Ettre, "The Rebirth of Chromatography 75 Years Ago," *LCGC North Am.* **2007**, 25 (July), 640].



Τύποι χρωματογραφίας



ΕΙΚΟΝΑ 23-6 Κύριοι τύποι της χρωματογραφίας.



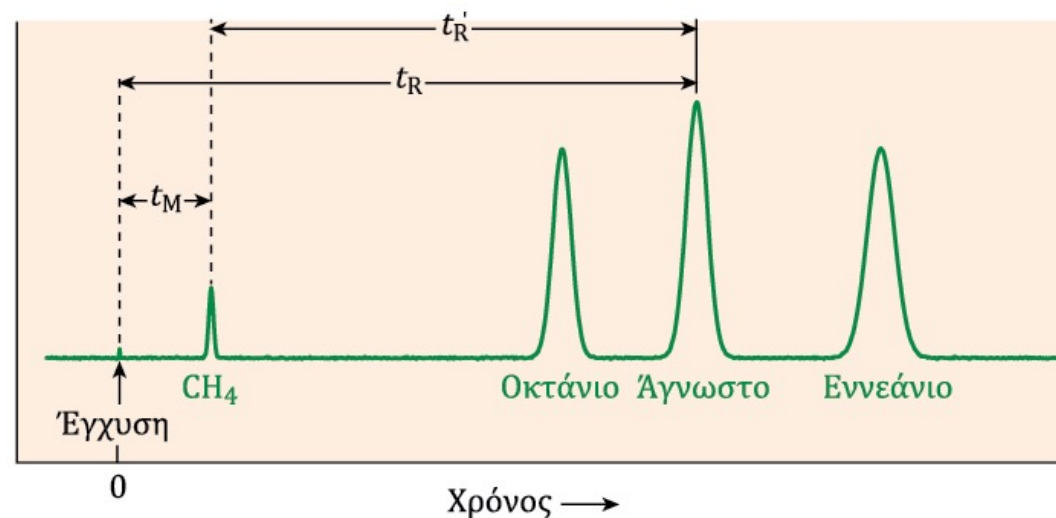
23-3 Η χρωματογραφία από
τη σκοπιά ενός υδραυλικού



Μήκος στήλης= L



Απόκριση
του ανιχνευτή



Μείγμα

Χρωματογραφία/
Διαχωρισμός
Κινητή φάση (CH_4)

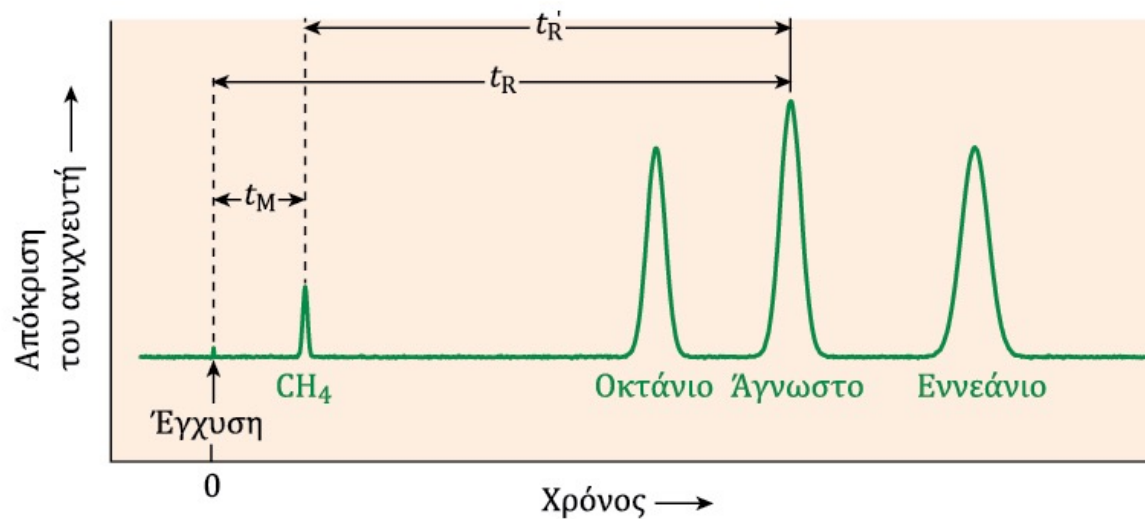
Η κινητή φάση/ουσία που δεν κατακρατείται, ταξιδεύει μέσω της στήλης στον ελάχιστο δυνατό χρόνο, t_M

Χρωματογράφημα

Διάγραμμα της απόκρισης του ανιχνευτή ως συνάρτηση του χρόνου έκλουσης.

Χρόνος κατακράτησης

Ο **χρόνος κατακράτησης**, t_R , για κάθε συστατικό είναι ο χρόνος που μεσολαβεί από την έγχυση του μείγματος στη στήλη μέχρι την άφιξη του συστατικού στον ανιχνευτή.



ΕΙΚΟΝΑ 23-7 Σχηματικό χρωματογράφημα αερίου που δείχνει τη μέτρηση των χρόνων κατακράτησης.

Ο **διορθωμένος χρόνος κατακράτησης**, t'_R , για μια κατακρατούμενη ουσία είναι ο επιπλέον χρόνος που απαιτείται για να διανύσει το μήκος της στήλης, πέραν εκείνου που απαιτείται από τον διαλύτη:

$$t'_R = t_R - t_M$$

Παράμετροι

Γραμμική ταχύτητα (u_x): η απόσταση ανά μονάδα χρόνου που διανλνει ο διαλύτης (L =μήκος στήλης, t_M = απαιτούμενος χρόνος για την έκλυση μιας μη κατακρατούμενης ένωσης από τη στήλη)

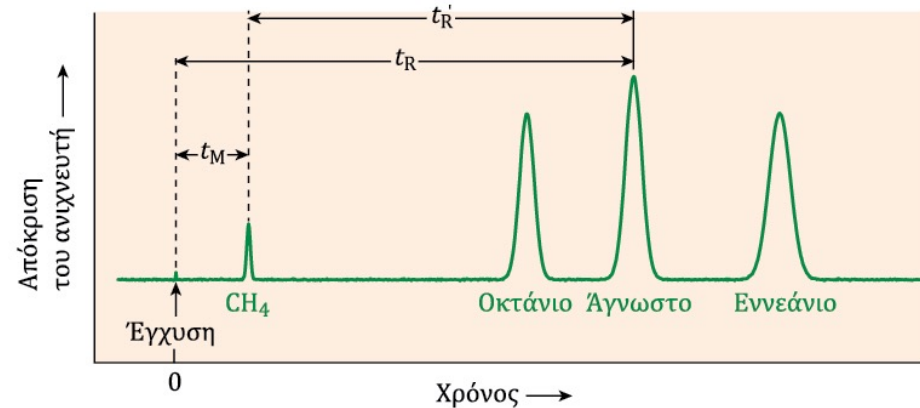
$$u_x = \frac{L}{t_M}$$

Ταχύτητα ροής (F): ο όγκος διαλύτη ανά μονάδα χρόνου που διασχίζει τη στήλη

$$F = \frac{L\pi r^2}{t_M}$$

Όγκος κατακράτησης (V_R), είναι ο όγκος της κινητής φάσης που απαιτείται για την έκλυση μιας συγκεκριμένης ουσίας από τη στήλη

$$V_R = t_R \cdot F$$



Παράγοντας διαχωρισμού και κατακράτησης

Για οποιαδήποτε **δύο συστατικά 1 και 2**, όπου το 2 εκλύεται αργότερα ο **παράγοντας διαχωρισμού** είναι ο λόγος των διορθωμένων χρόνων κατακράτησης:

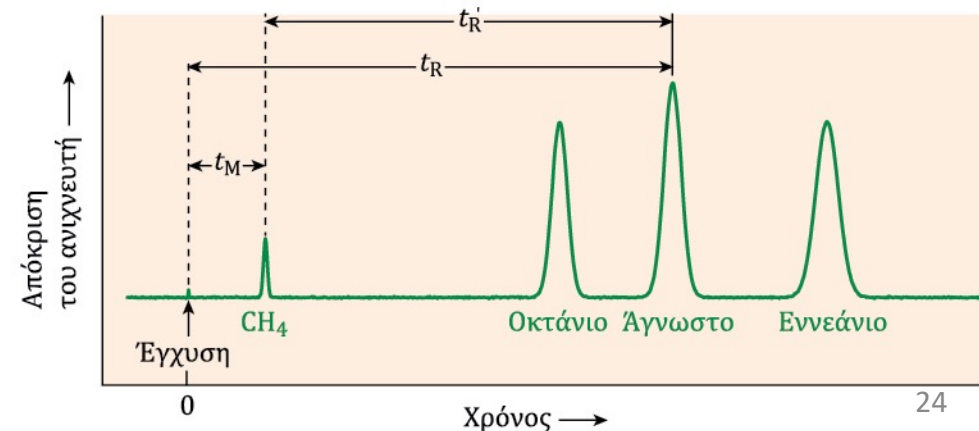
$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$t'_R = t_R - t_M$$

Παράγοντας κατακράτησης, k , είναι ο χρόνος έκλουσης της κορυφής μείον τον χρόνο t_M που απαιτείται για να διανύσει η κινητή φάση τη στήλη, εκφραζόμενος σε πολλαπλάσια του t_M .

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M} \xrightarrow{V_R = t_R \cdot F} k = \frac{V_R - V_M}{V_M}$$

Όσο περισσότερο μια ουσία κατακρατείται από τη στήλη, τόσο μεγαλύτερος είναι ο παράγοντας κατακράτησης



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Παράμετροι κατακράτησης

Ένα μείγμα βενζολίου, τολουολίου και μεθανίου εγχύθηκε σε αεριοχρωματογραφική στήλη μήκους **5,0 m**. Το μη κατακρατούμενο **μεθάνιο** έδωσε μια απότομη κορυφή στα **42 s**, ενώ το **βενζόλιο** χρειάστηκε **251 s** και το **τολουόλιο** εκλούσθηκε σε **333 s**. Να υπολογίσετε

(ι) η γραμμική ταχύτητα:

$$u_x = L/t_M = 5.0 \text{ m} / 42 \text{ s} = 0.119 \text{ m/s}$$

(ii) τον διορθωμένο χρόνο κατακράτησης:

$$\text{Βενζόλιο: } t_R' = t_R - t_M = 251 - 42 = 209 \text{ s}$$

$$\text{Τολουόλιο: } t_R' = 333 - 42 = 291 \text{ s}$$

(iii) τον παράγοντα κατακράτησης για κάθε διαλυμένη ουσία και τον παράγοντα διαχωρισμού.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{Βενζόλιο: } k = \frac{251 - 42}{42} = 5.0$$

$$\text{Τολουόλιο: } k = \frac{333 - 42}{42} = 6.9$$

Ο παράγοντας διαχωρισμού εκφράζεται ως αριθμός μεγαλύτερος της μονάδας

$$\alpha = \frac{t'(\text{τολουόλιο})}{t'(\text{βενζόλιο})} = \frac{333 - 42}{251 - 42} = 1.39$$

Σχέση μεταξύ του χρόνου κατακράτησης και της σταθεράς κατανομής

$$k = \frac{\text{χρόνος παραμονής του αναλύτη στη στατική φάση}}{\text{χρόνος παραμονής του αναλύτη στην κινητή φάση}} = \frac{\text{mol αναλύτη στη στατική φάση}}{\text{mol αναλύτη στην κινητή φάση}} = \frac{[S]_s V_s}{[S]_M V_M}$$

το πηλίκο $[S]_s/[S]_M$ είναι η σταθερά κατανομής, K_D , αντίστοιχη με τη σταθερά κατανομής στην εκχύλιση με διαλύτη.

$$K_D = \frac{[S]_s}{[S]_M}$$

Σχέση του χρόνου κατακράτησης με τη σταθερά κατανομής

$$k = \frac{[S]_s V_s}{[S]_M V_M} = K_D \frac{V_s}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

Επειδή $t'_R \propto k \propto K_D$, ο παράγοντας διαχωρισμού μπορεί επίσης να εκφραστεί ως

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_{D2}}{K_{D1}}$$

Αύξηση κλίμακας

Συνήθως η χρωματογραφία πραγματοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς ή για παρασκευαστικούς σκοπούς

Εάν έχετε αναπτύξει μέθοδο διαχωρισμού 2 mg μείγματος σε στήλη διαμέτρου 1,0 cm, τι μέγεθος στήλης θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε για να διαχωρίσετε 20 mg του μείγματος;

$$\frac{\text{Μεγάλη μάζα}}{\text{Μικρή μάζα}} = \left(\frac{\text{ακτίνα μεγάλης στήλης}}{\text{ακτίνα μικρής στήλης}} \right)^2$$

$$\frac{20 \text{ mg}}{2 \text{ mg}} = \left(\frac{\text{ακτίνα μεγάλης στήλης}}{0.5 \text{ cm}} \right)^2 \Rightarrow \text{ακτίνα μεγάλης στήλης} = 1,58 \text{ cm}$$



23-4 Αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού

Αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού

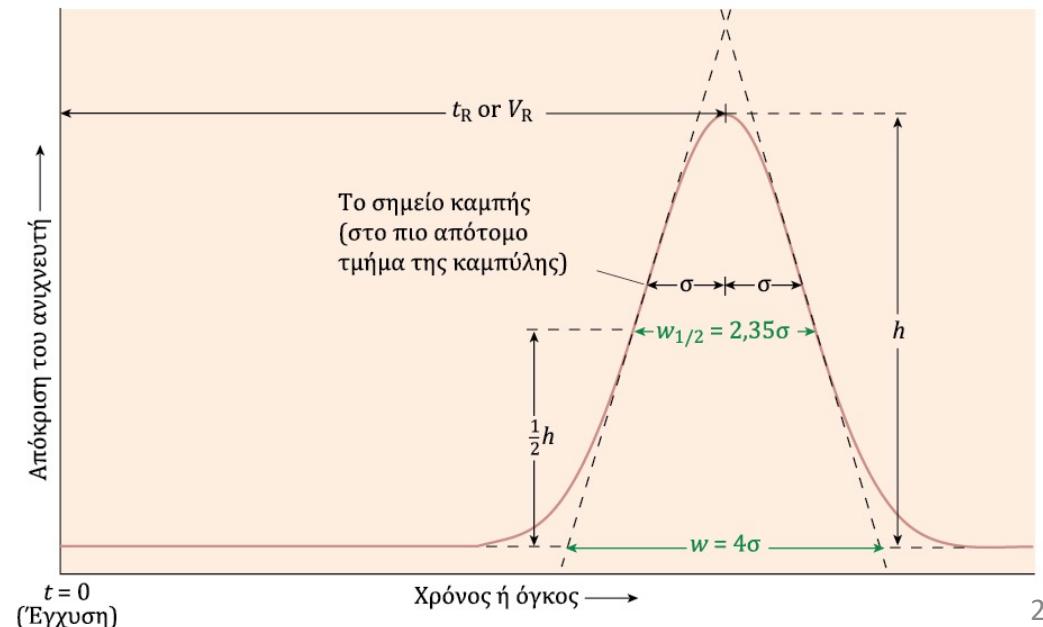
Δύο παράγοντες συμβάλλουν στο πόσο καλά οι ενώσεις διαχωρίζονται με χρωματογραφία

- Διαφορά μεταξύ των χρόνων έκλουσης των κορυφών: όσο πιο μεγάλη είναι τόσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός τους.
- Εύρος των κορυφών: όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος, τόσο χειρότερος είναι ο διαχωρισμός τους

Διαλυμένη ουσία κινούμενη μέσω χρωματογραφικής στήλης τείνει να εξαπλώνεται λαμβάνοντας μορφή κατανομής Gauss με τυπική απόκλιση σ .

Μέτρα της διεύρυνσης είναι

- (1) το εύρος $w_{1/2}$ που μετριέται σε ύψος ίσο με το ήμισυ του ύψους της κορυφής
- (2) το εύρος w στη γραμμή βάσης μεταξύ εφαπτομένων που φέρονται στα πιο απότομα μέρη της κορυφής.



Διαχωριστική ικανότητα

Στη χρωματογραφία, η διαχωριστική ικανότητα μεταξύ δύο κορυφών ορίζεται ως:

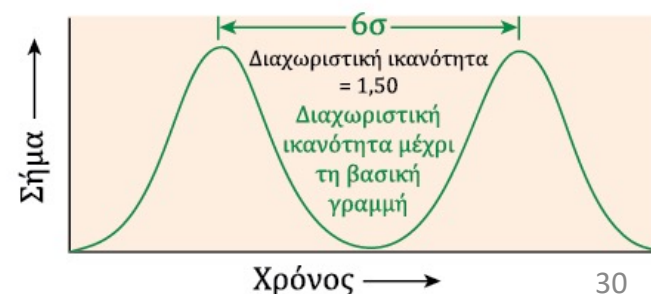
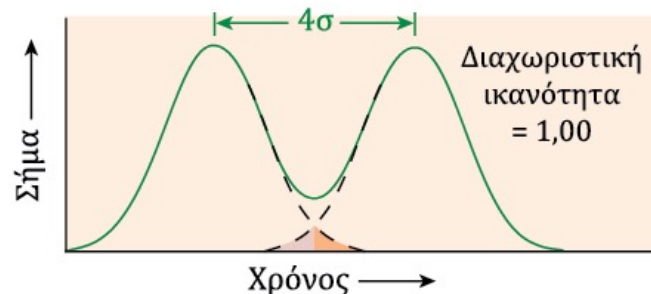
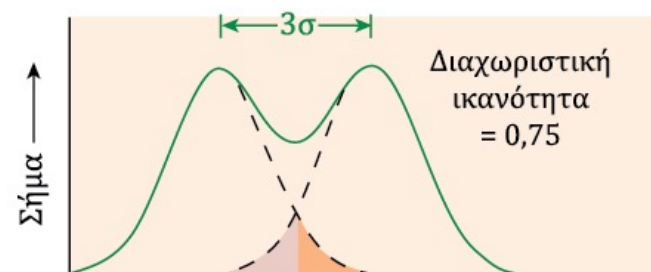
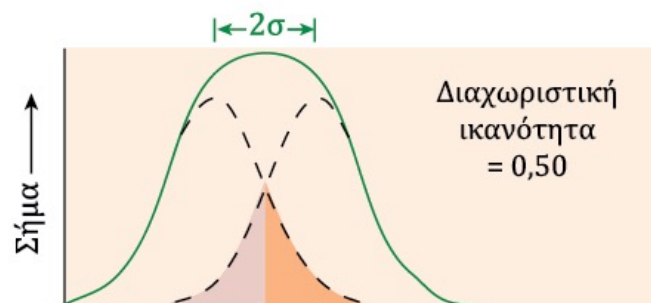
$$\text{Διαχωριστική ικανότητα} = \frac{\Delta t_R}{W_{av}} = \frac{\Delta V_R}{W_{av}} = \frac{0.589 \Delta t_R}{W_{1/2av}}$$

W_{av} = μέσο εύρος των 2 κορυφών

Για ποσοτική ανάλυση, είναι πολύ επιθυμητή η διαχωριστική ικανότητα $>1,5$

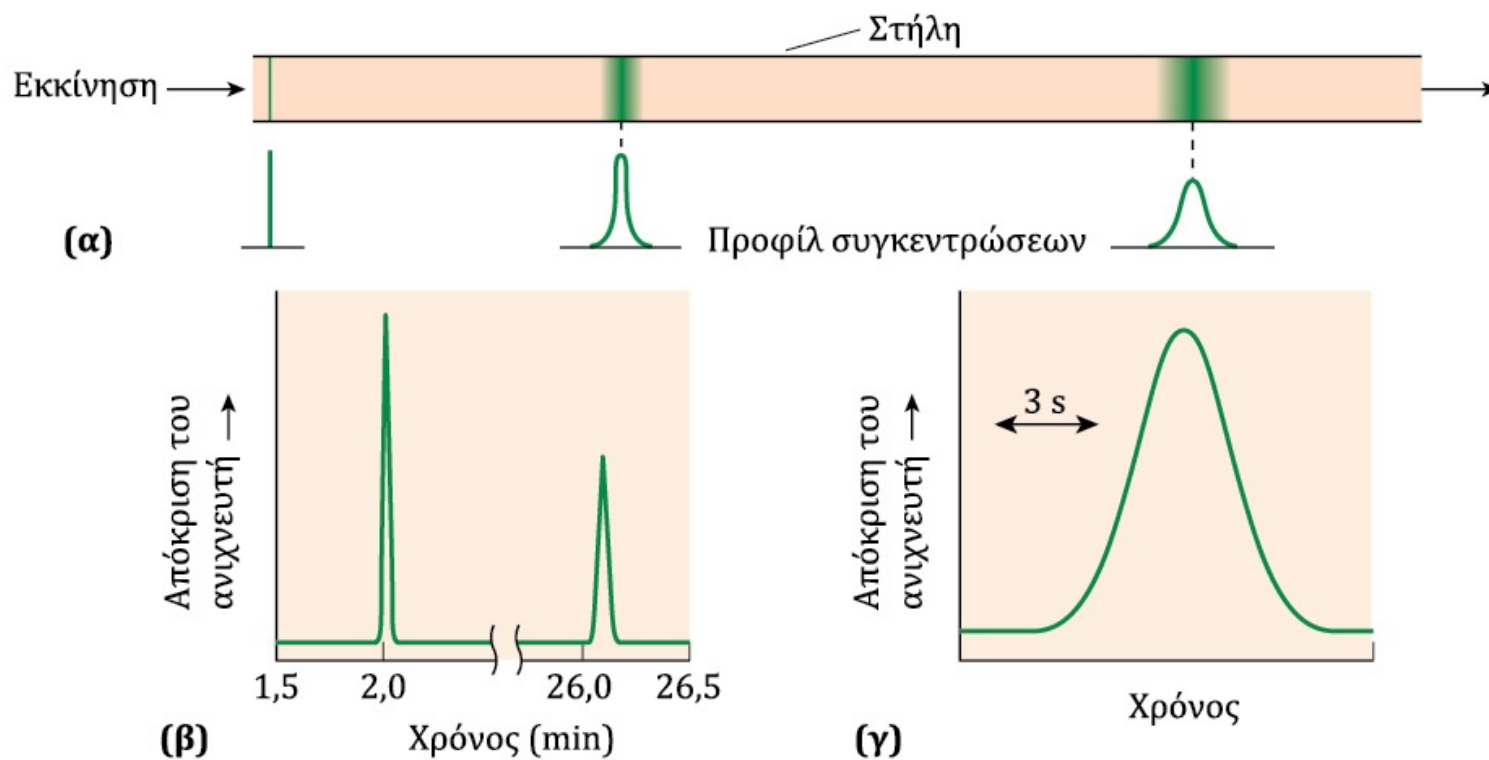
(διαχωριστική ικανότητα μέχρι τη γραμμή βάσης).

ΕΙΚΟΝΑ 23-10 Διαχωριστική ικανότητα κορυφών Gauss ίσου εμβαδού και ύψους. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν μεμονωμένες κορυφές ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι το άθροισμα των δύο κορυφών. Η επικαλυπτόμενη περιοχή είναι σκιασμένη.



Διάχυση

Μια ζώνη διαλυμένης ουσίας διευρύνεται κινούμενη μέσω χρωματογραφικής στήλης



ΕΙΚΟΝΑ 23-11 (α) Σχηματική παράσταση της διεύρυνσης μιας αρχικά στενής ζώνης διαλυμένης ουσίας ενώ κινείται στη στήλη χρωματογραφίας. **(β)** Πειραματικά παρατηρούμενη διεύρυνση ζώνης λόγω διάχυσης μετά από 2 και 26 min σε τριχοειδή στήλη ηλεκτροφόρησης. **(γ)** Εκτεταμένη προβολή της γκαουσιανής ζώνης στα 26 min. [Δεδομένα από τους M. U. Musheev, S. Javaherian, V. Okhonin and S.N. Krylov, "Diffusion as a Tool of Measuring Temperature Inside a Capillary," *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6752. Ο S. Javaherian ήταν προπτυχιακός ερευνητής].

Συντελεστής διάχυσης

Ο **συντελεστής διάχυσης** μετρά την ταχύτητα της τυχαίας κίνησης των μορίων από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης

Ο αριθμός των mol της ουσίας που διασχίζουν ένα m^2 ανά δευτερόλεπτο, που καλείται ροή μάζας, J , είναι ανάλογος με την κλίση της συγκέντρωσης (dc/dx):

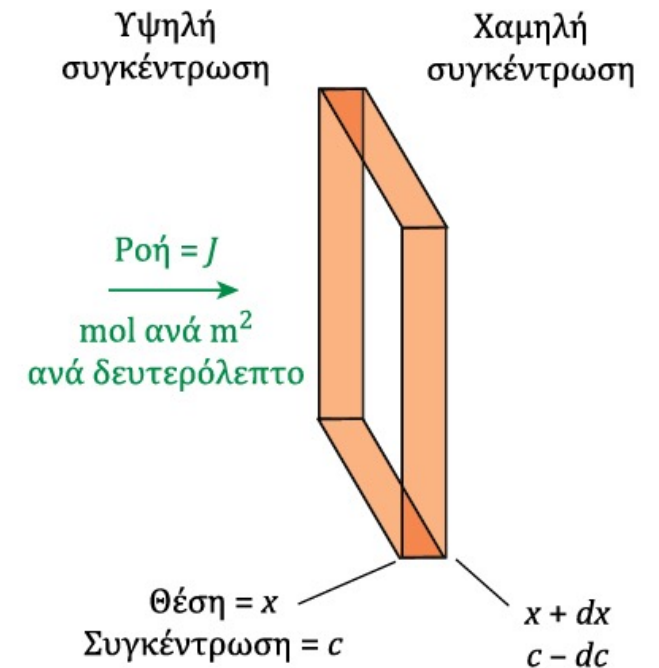
1ος νόμος του Fick για τη διάχυση Ροή ουσίας $\left(\frac{mol}{m^2 s}\right) \equiv J = -D \left(\frac{dc}{dx}\right)$

Η σταθερά αναλογίας, D , είναι ο συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

Εξίσωση Stokes-Einstein $D = \frac{kT}{f}$ όπου kT είναι η θερμική ενέργεια του μορίου και f είναι ο συντελεστής τριβής του

Για σφαιρικό σωματίδιο ακτίνας r που κινείται μέσω ενός ρευστού ιξώδους, ο συντελεστής τριβής είναι.

Εξίσωση Stokes: $f = 6\pi\eta r$ η =ιξώδες και r =ακτίνα μορίου



ΕΙΚΟΝΑ 23-13 Η ροή των μορίων που διαχέονται σε επίπεδο μοναδιαίας επιφανείας είναι ανάλογη της κλίσης συγκέντρωσης και του συντελεστή διάχυσης: $J = -D(dc/dx)$.

Ο συντελεστής τριβής αυξάνεται με το μέγεθος του διαχεόμενου σωματιδίου και με το ιξώδες του υγρού

Το προφίλ της ζώνης που έχει μορφή κατανομής Gauss και εκπροσωπεί μια διαλυμένη ουσία που εξαπλώνεται λόγω διάχυσης καθώς ταξιδεύει ξεκινά περιγράφεται από τη σχέση

$$c = \frac{m}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

c = συγκέντρωση (mol/m^3),

t = χρόνος

x = απόσταση κατά μήκος της στήλης από το τρέχον κέντρο της ζώνης

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

Συνάρτηση καμπύλης Gauss

Η σύγκριση της εξίσωσης αυτής με αυτή της καμπύλης Gauss δείχνει ότι η τυπική απόκλιση της ζώνης είναι

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$

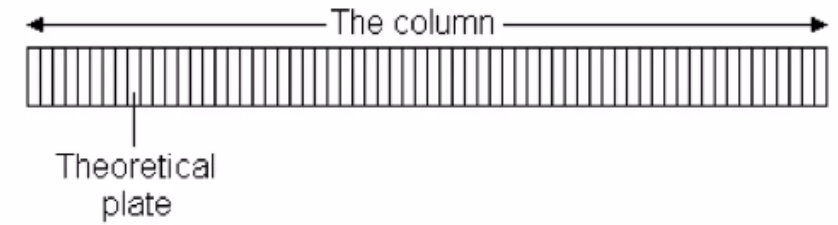
ΠΙΝΑΚΑΣ 23-1 Αντιπροσωπευτικοί συντελεστές διάχυσης στους 298 K

ΠΙΝΑΚΑΣ 23-1 Αντιπροσωπευτικοί συντελεστές διάχυσης στους 298 K		
Διαλυμένη ουσία	Διαλύτης	Συντελεστής διάχυσης (m ² /s)
Μικρά μόρια στο νερό		
H ₂ O (FM 18)	H ₂ O	$2,3 \times 10^{-9}$
CH ₃ OH (FM 32)	H ₂ O	$1,6 \times 10^{-9}$
Γλυκίνη (FM 75)	H ₂ O	$1,1 \times 10^{-9}$
Σακχαρόζη (FM 342)	H ₂ O	$0,52 \times 10^{-9}$
Μακρομόρια σε νερό		
Ριβονουκλεάση (FM 13 700)	H ₂ O (293 K)	$0,12 \times 10^{-9}$
Αλβουμίνη ορού (FM 65 000)	H ₂ O (293 K)	$0,059 \times 10^{-9}$
Μικρά μόρια σε οργανικούς διαλύτες		
I ₂	Εξάνιο	$4,0 \times 10^{-9}$
CCl ₄	Επτάνιο	$3,2 \times 10^{-9}$
N ₂	CCl ₄	$3,4 \times 10^{-9}$
Αέρια στον ατμοσφαιρικό αέρα		
CS ₂ (g)	Αέρας (293 K)	$1,0 \times 10^{-5}$
O ₂ (g)	Αέρας (273 K)	$1,8 \times 10^{-5}$
Ηλεκτρολύτες στο νερό		
H ⁺	H ₂ O	$9,3 \times 10^{-9}$
OH ⁻	H ₂ O	$5,3 \times 10^{-9}$
Li ⁺	H ₂ O	$1,0 \times 10^{-9}$
Na ⁺	H ₂ O	$1,3 \times 10^{-9}$
K ⁺	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$
Cl ⁻	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$
I ⁻	H ₂ O	$2,0 \times 10^{-9}$

Ύψος πλάκας: Ένα μέτρο της απόδοσης της στήλης

$$\sigma^2 = 2Dt = 2D \frac{x}{u_x} = \left(\frac{2D}{u_x} \right) x = H x \Rightarrow H = \frac{\sigma^2}{x}$$

Ύψος πλάκας, H , είναι η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διακύμανσης, σ^2 , της ζώνης και της απόστασης, x , που έχει διανύσει



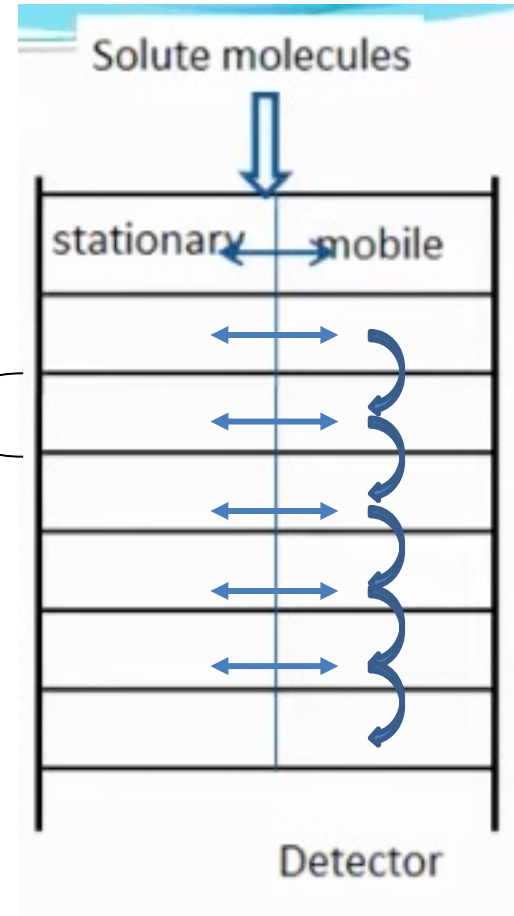
Το ύψος πλάκας είναι, περίπου, το μήκος της στήλης που απαιτείται για μια εξισορρόπηση της διαλυμένης ουσίας μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Ιδανικά τείνει προς το μηδέν κάτι που δεν ισχύει μιας και η και η κινητή φάση βρίσκεται πάντοτε σε κίνηση.

Όσο μικρότερο είναι το ύψος πλάκας, τόσο μικρότερο είναι το εύρος ζώνης.

Μικρό ύψος πλάκας $\Rightarrow$ στενές κορυφές $\Rightarrow$ καλύτεροι διαχωρισμοί

Αριθμός πλακών, N

Ύψος πλάκας, H



Η ουσία μεταφέρεται μετά από μια σειρά από ισορροπίες μεταξύ κινητής και σταθερής φάσης

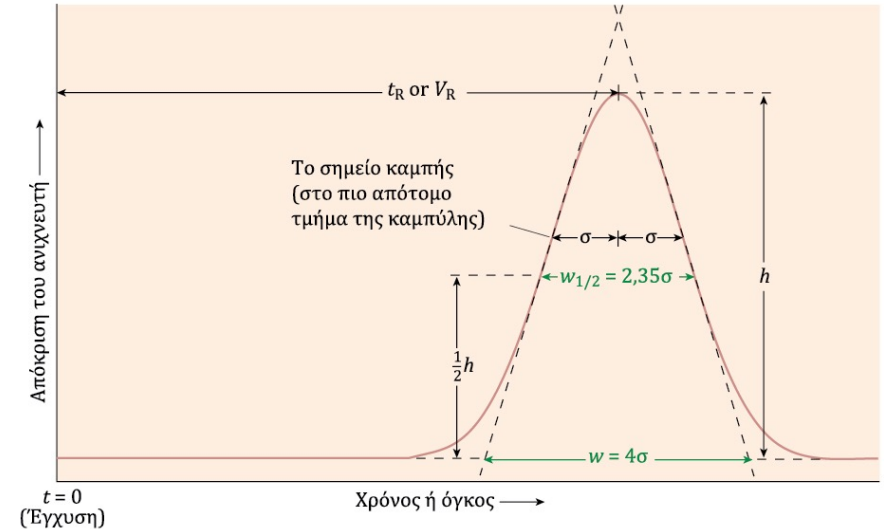
Αριθμός πλακών

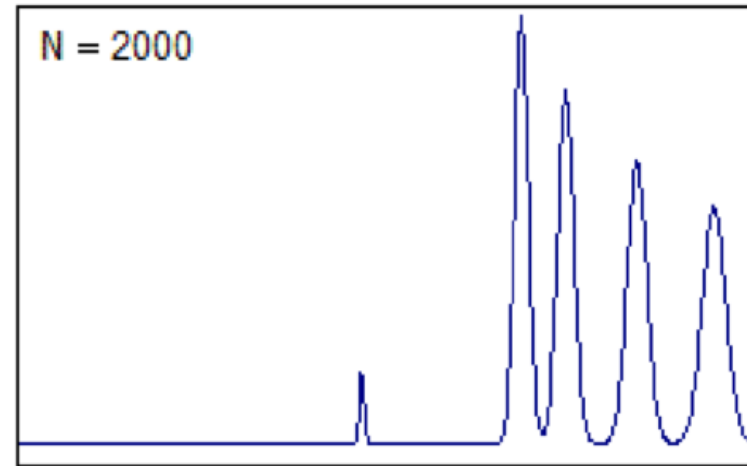
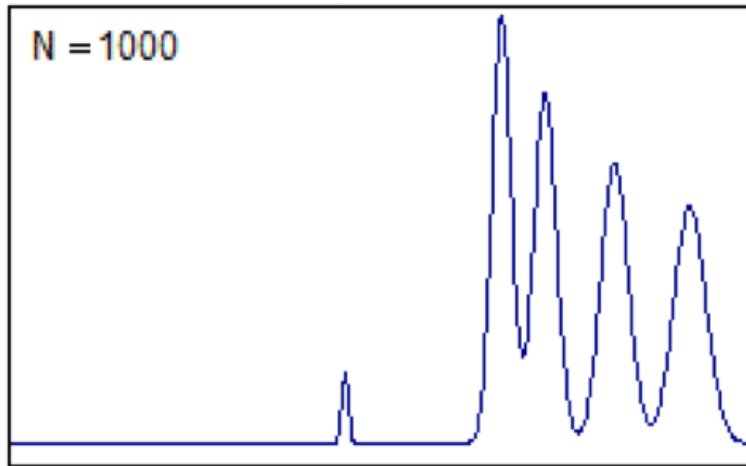
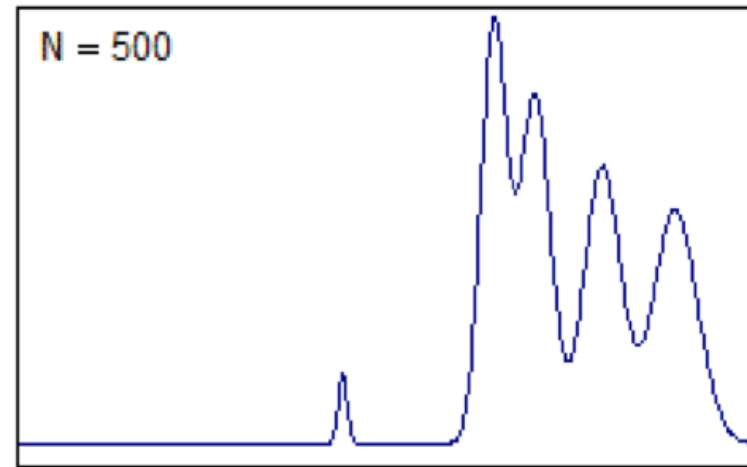
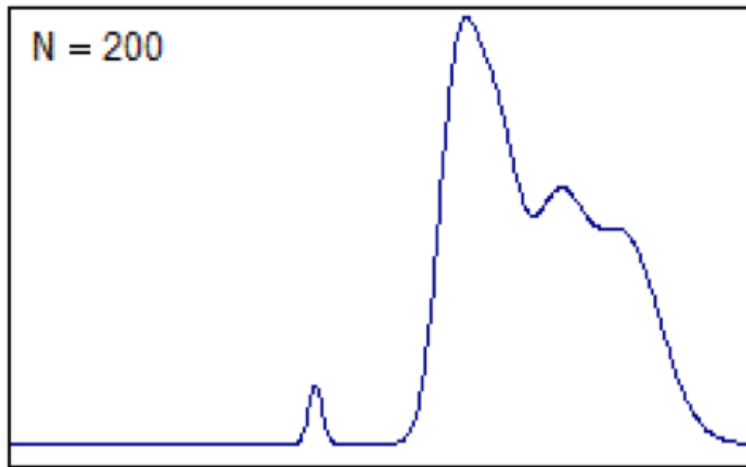
Για διαλυμένη ουσία που εξέρχεται από στήλη μήκους L , ο **αριθμός πλακών**, N , σε ολόκληρη τη στήλη είναι το μήκος L διαιρούμενο με το ύψος πλάκας:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{Lx}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{w^2}$$

γιατί $x = L$ και $\sigma = w/4$. Σε αυτή την εξίσωση το w έχει μονάδες μήκους και ο αριθμός πλακών είναι αδιάστατο μέγεθος. Εάν εκφράσουμε τα L και w (ή σ) σε μονάδες χρόνου αντί μήκους, το N θα είναι πάλι αδιάστατο.

$$N = \frac{16t_R^2}{w^2} = \frac{t_R^2}{\sigma^2} = \frac{5.55t_R^2}{w_{1/2}^2}$$





Προσομοιώσεις (simulations) χρωματογραφημάτων μίγματος 4 ουσιών που ελήφθησαν με χρω- ματογραφικές στήλες 200, 500, 1000 και 2000 θεωρητικών πλακών. Η μικρή κορυφή που εμφανίζεται στην αρχή των χρωματογραφημάτων, υποτίθεται πως ανήκει σε μία μη κατακρατούμενη ουσία

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Μέτρηση των πλακών

Διαλυμένη ουσία με χρόνο κατακράτησης 407 s έχει εύρος βάσης 13,0 s σε μία στήλη μήκους 12,2 m. Υπολογίστε τον αριθμό πλακών και το ύψος πλάκας.

$$N = \frac{16t_R^2}{w^2} = \frac{16 \cdot (407 \text{ s})^2}{(13.0 \text{ s})^2} = 1.57 \times 10^4$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{12.2 \text{ m}}{1.57 \times 10^4} = 0.78 \text{ mm}$$

Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα

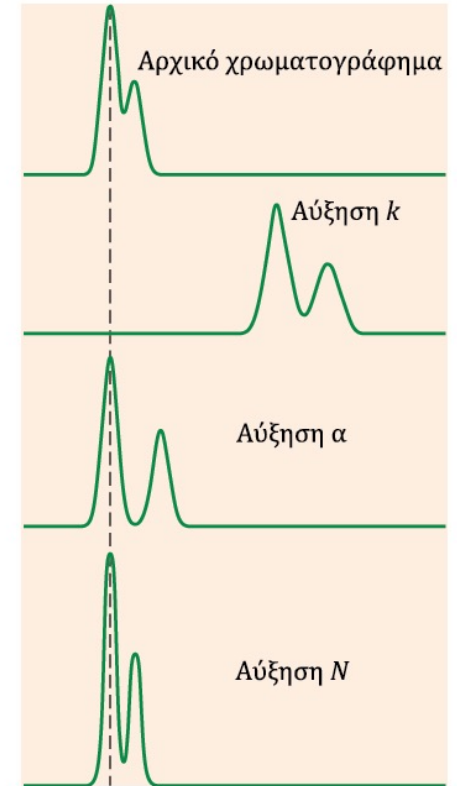
Για δύο, πολύ κοντινές, συμμετρικές κορυφές, η σχέση που διέπει τη διαχωριστική ικανότητα είναι

Εξίσωση Purnell:
$$\text{Διαχωριστικότητα} = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{(a - 1)}{a} \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right)$$

όπου N είναι ο αριθμός πλακών, a είναι ο παράγοντας διαχωρισμού των δύο κορυφών και k_2 είναι ο παράγοντας κατακράτησης για το πιο κατακρατούμενο συστατικό.

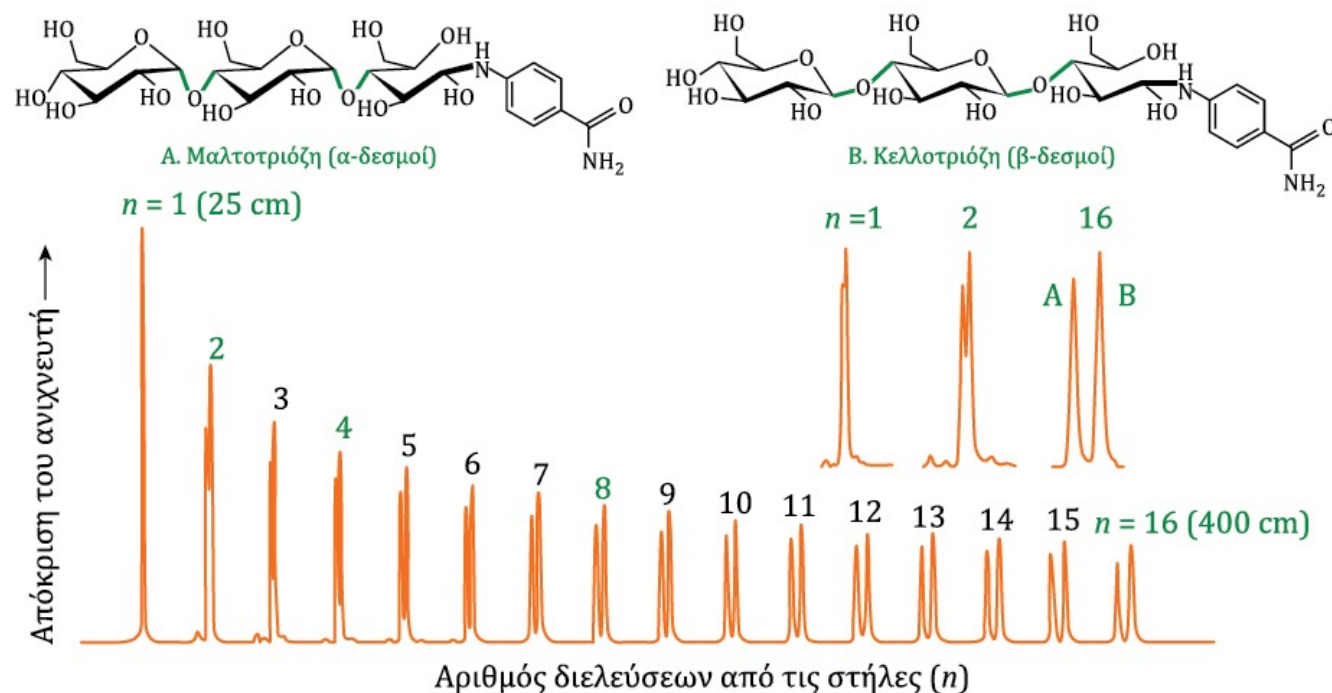
Σημαντικό χαρακτηριστικό της Εξίσωσης 23-33 αποτελεί το ότι η διαχωριστική ικανότητα είναι ανάλογη με το $\sqrt{N}$

Επομένως, με διπλασιασμό του μήκους της στήλης, η διαχωριστική ικανότητα πολλαπλασιάζεται επί 1,4.



ΕΙΚΟΝΑ 23-16 Επίδραση των παραμέτρων διαχωρισμού στη διαχωριστική ικανότητα. [Πληροφορίες από τους L.R. Snyder, J.J. Kirkland, and J. L. Glajch, *Practical HPLC Method Development*, 2nd ed. (Νέα Υόρκη: Wiley, 1997)].

Επιμήκυνση στήλης για τη βελτίωση της διαχωριστικότητας



EIKONA 23-15 Διαχωρισμός γραμμικών τρισακχαριτών (που διαφέρουν μόνο στη στερεοχημεία των δεσμών μεταξύ των δακτυλίων) με επαναλαμβανόμενη διέλευση μέσω ζεύγους στηλών υδροχρωματογραφίας Amide 80 (25 cm × 4,6 mm) και έκλουση με μείγμα ακετονιτριλίου:νερού (60:40 v:v) που περιέχει οξικό αμμώνιο 10 mM pH 7,0 στο νερό. Οι σακχαρίτες είχαν παραγωγοποιηθεί με 4-αμινοβενζαμίδιο για διευκόλυνση της ανίχνευσης με απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας. [Δεδομένα από τους W.R. Alley, Jr., B.F. Mann, V. Hruska and M.V. Novotny, "Isolation and Purification of Glycoconjugates from Complex Biological Sources by Recycling High-Performance Liquid Chromatography," *Anal. Chem.* **2013**, 85, 10408].

ΠΙΝΑΚΑΣ 23-2 Σύνοψη των χρωματογραφικών εξισώσεων

ΠΙΝΑΚΑΣ 23-2 Σύνοψη των χρωματογραφικών εξισώσεων		
Ποσότητα	Εξίσωση	Παράμετροι
Σταθερά κατανομής	$K_D = [S]_S / [S]_M$	$[S]_S$ = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στη στατική φάση $[S]_M$ = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην κινητή φάση
Διορθωμένος χρόνος κατακράτησης		$t'_R = t_R - t_M$ t_R = χρόνος κατακράτησης της διαλυμένης ουσίας t_M = χρόνος κατακράτησης μιας μη κατακρατούμενης διαλυμένης ουσίας
Όγκος κατακράτησης	$V_R = t_R \cdot F$	F = ταχύτητα ροής όγκου = όγκος ανά μονάδα χρόνου
Παράγοντας κατακράτησης	$k = t'_R / t_M = K_D V_S / V_M$	V_S = όγκος της στατικής φάσης V_M = όγκος της κινητής φάσης
	$k = \frac{t_S}{t_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$	t_S = χρόνος παραμονής της διαλυμένης ουσίας στη στατική φάση = $t_R - t_M$ t_M = χρόνος παραμονής της διαλυμένης ουσίας στην κινητή φάση
Παράγοντας διαχωρισμού	$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_{D2}}{K_{D1}}$	Οι δείκτες 2 και 1 αναφέρονται σε δύο διαλυμένες ουσίες ($\alpha \geq 1$)
Αριθμός πλακών	$N = \frac{16t_R^2}{w^2} = \frac{5,55 t_R^2}{w_{1/2}^2}$	w = εύρος στη βάση $w_{1/2}$ = πλήρες εύρος στο ήμισυ του ύψους
Ύψος πλάκας	$H = \frac{\sigma^2}{N} = \frac{L}{N}$	σ = τυπική απόκλιση της ζώνης x = απόσταση που διανύθηκε από το κέντρο της ζώνης L = μήκος στήλης N = αριθμός πλακών της στήλης
Διαχωριστική ικανότητα	$\text{Διαχωριστική ικανότητα} = \frac{\Delta t_R}{w_{av}} = \frac{\Delta V_R}{w_{av}}$	Δt_R = διαφορά στον χρόνο κατακράτησης ΔV_R = διαφορά στον όγκο κατακράτησης w_{av} = μέσο εύρος μετρούμενο στη βασική γραμμή στις ίδιες μονάδες όπως ο αριθμητής (χρόνος ή όγκος)
	$\text{Διαχωριστική ικανότητα} = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right)$	N = αριθμός πλακών α = παράγοντας διαχωρισμού k_2 = παράγοντας κατακράτησης για τη δεύτερη κορυφή

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Απαιτούμενες πλάκες για επιθυμητή διαχωριστική ικανότητα

Δύο αναλύτες έχουν **παράγοντα διαχωρισμού $\alpha = 1,08$** και **παράγοντες κατακράτησης $k_1 = 5,0$ και $k_2 = 5,4$** . Ο αριθμός πλακών είναι σχεδόν ο ίδιος και για τις δύο ενώσεις. Πόσες πλάκες απαιτούνται για να έχουμε **διαχωριστική ικανότητα 1,5** και πόσες για **διαχωριστική ικανότητα 3,0**; Εάν το **ύψος πλάκας είναι $H = 0,5 \text{ mm}$** στην αεριοχρωματογραφία, πόσο **μήκος στήλης** απαιτείται για **διαχωριστική ικανότητα 1,5**;

$$\text{Διαχωριστικότητα} = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{(a-1)}{a} \left(\frac{k_2}{1+k_2} \right) \Rightarrow 1.5 = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{(1.08-1)}{1.08} \left(\frac{5.4}{1+5.4} \right) \Rightarrow N = 9.2 \times 10^3 \text{ πλάκες}$$

Για διπλασιασμό της διαχωριστικής ικανότητας στο 3,0 απαιτούνται τετραπλάσιες πλάκες $N = 3,6 \times 10^4$ πλάκες.

Για διαχωριστική ικανότητα = 1,5, το απαιτούμενο μήκος είναι

$$N = \frac{L}{H} \Rightarrow L = 0.5 \text{ mm } 9.2 \times 10^3 \text{ πλάκες} = 4.6 \text{ m}$$

23-5 Γιατί οι ζώνες διευρύνονται

Εξίσωση van Deemter για το ύψος πλάκας

Η εξίσωση van Deemter μας λέει πώς η στήλη και η γραμμική ταχύτητα επηρεάζουν το ύψος πλάκας.

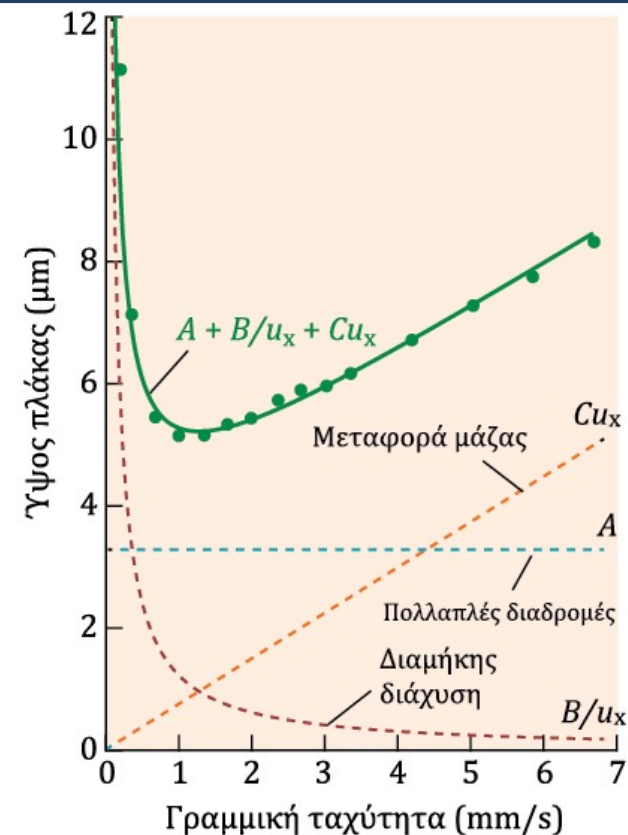
$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

Πολλαπλές διαδρομές Διαμήκης διάχυση Μεταφορά μάζας

όπου u_x είναι η γραμμική ταχύτητα και τα A , B και C είναι σταθερές για μια δεδομένη στήλη και στατική φάση

Στη βέλτιστη γραμμική ταχύτητα, έχουμε το ελάχιστο H της στήλης και έτσι ο αριθμός πλακών N είναι ο μέγιστος.

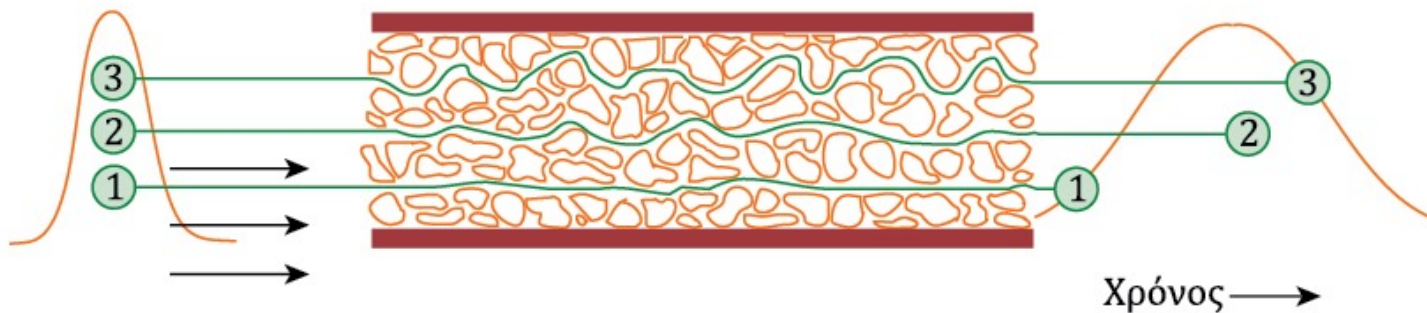
- Πληρωμένες στήλες: $A, B, C \neq 0$
- Ανοικτές σωληνοειδείς στήλες: $A = 0$



EIKONA 23-17 Εφαρμογή της εξίσωσης van Deemter στη χειρόμορφη υγροχρωματογραφία: $A = 3,29 \mu\text{m}$, $B = 1,26 \mu\text{m} \cdot \text{mm/s}$ και $C = 0,745 \mu\text{m} \cdot \text{s/mm}$. [Δεδομένα από D.C. Patel, M.F. Wahab, T.C O'Haver and D.W. Armstrong, "Separations at the Speed of Sensors," *Anal. Chem.* **2018**, 90, 3356].

Πολλαπλές διαδρομές ροής

Όρος Α. Ο πρώτος από τους παράγοντες της εξίσωσης van Deemter ο οποίος σχετίζεται με τη διεύρυνση της ζώνης είναι η στροβιλώδης διάχυσης (A) ή διάχυση eddy (αγγλικά: eddy = μικρή δίνη).



ΕΙΚΟΝΑ 23-20 Διεύρυνση ζώνης λόγω πολλαπλών διαδρομών ροής. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια της στατικής φάσης, τόσο λιγότερο σοβαρό είναι αυτό το πρόβλημα. Το πρόβλημα δεν υφίσταται στις ανοικτές σωληνοειδείς στήλες. [Πληροφορίες από τους H.M. McNair and E.J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography* (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968)].

- Επειδή ορισμένες διαδρομές ροής είναι μεγαλύτερες από άλλες, τα μόρια που εισέρχονται στη στήλη ταυτόχρονα, στα αριστερά, εκκλύονται σε διαφορετικούς χρόνους στα δεξιά
- Για απλότητα, προσεγγίζουμε πολλά διαφορετικά φαινόμενα μαζί εισάγοντας τη σταθερά A στην Εξίσωση 23-37.

- Πληρωμένες στήλες: $A, B, C \neq 0$
- Ανοικτές σωληνοειδείς στήλες: $A = 0$

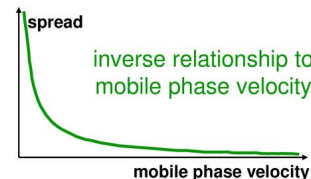
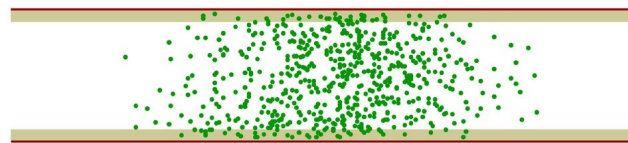
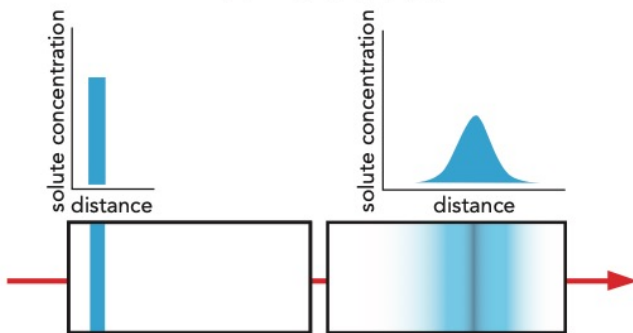
Διαμήκης διάχυση

Ο όρος B/u_x στην Εξίσωση 23-37 προκύπτει από τη διαμήκη διάχυση. Όσο γρηγορότερη είναι η γραμμική ροή, τόσο μικρότερος χρόνος αφιερώνεται μέσα στη στήλη, οπότε περιορίζεται η διεύρυνση που οφείλεται στη διάχυση

$$H_{\text{διαμήκης διάχυση}} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{2D_M}{u_x} \equiv \frac{B}{u_x}$$

B) Diffusion

B-term



Η ζώνη του αναλύτη μετά από σύντομο χρόνο στη στήλη

Επιμήκης
διάχυση (B/u_x)



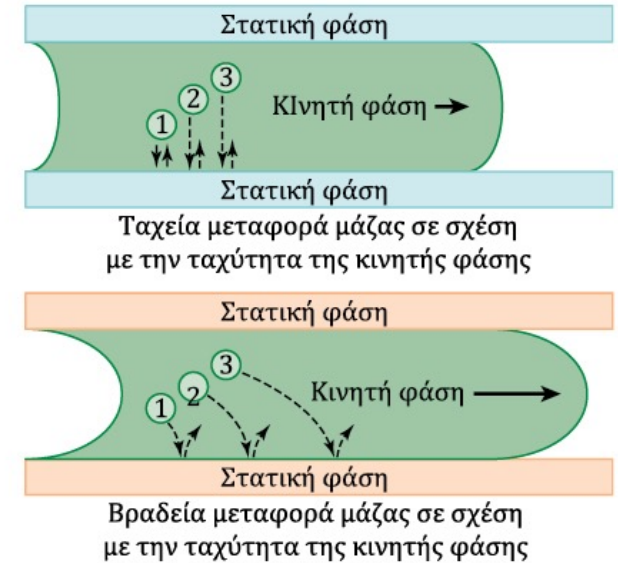
Η ζώνη του αναλύτη μετά από μεγαλύτερο χρόνο στη στήλη

Κατεύθυνση κίνησης

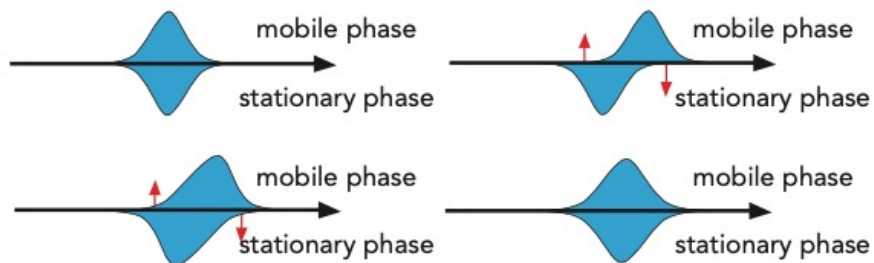
ΕΙΚΟΝΑ 23-18 Η διαμήκης διάχυση δημιουργεί τον όρο B/u_x στην εξίσωση van Deemter. Η διαλυμένη ουσία διαχεόμενη απομακρύνεται συνεχώς από το κέντρο της ζώνης της όπου η συγκέντρωση είναι υψηλή. Όσο ταχύτερη είναι η ροή, τόσο μικρότερο χρόνο μένει η ουσία στη στήλη και συνεπώς περιορίζεται η διαμήκης διάχυση.

Πεπερασμένος χρόνος για μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων

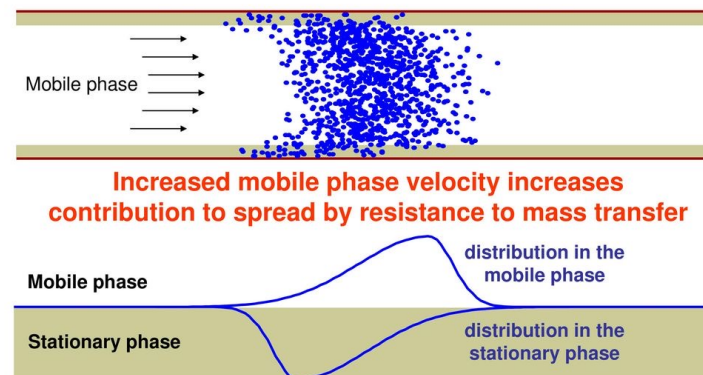
- **Ο όρος Cu_x** στην Εξίσωση 23-37 προέρχεται από τον πεπερασμένο χρόνο που διατίθεται για την κίνηση της διαλυμένης ουσίας μεταξύ της κινητής και στατικής φάσης.
- **Μεταφορά μάζας** είναι η μετακίνηση της διαλυμένης ουσίας από τη μία θέση στην άλλη.



C-term



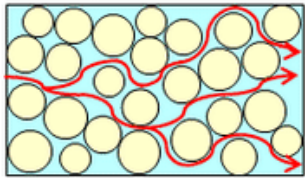
C) Resistance to mass transfer



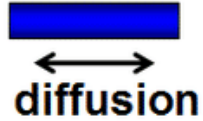
EIKONA 23-19 Εάν η μεταφορά μάζας στην κινητή φάση (διακεκομμένα βέλη) είναι ταχεία, τότε τα μόρια της διαλυμένης ουσίας δεν υφίστανται πρόσθετη διεύρυνση που οφείλεται στον όρο C_M . Εάν η μεταφοράς μάζας είναι αργή σε σχέση με την ταχύτητα της κινητής φάσης, τότε θα έχουμε διεύρυνση λόγω C_M . [Πληροφορίες από την Εικόνα 13A.5 των J. F. Rubinson and K. A. Rubinson, *Contemporary Chemical Analysis* (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1998)].

$$H = \underline{A} + \underline{B}/u + \underline{C}u \quad (\text{Van Deemter equation})$$

Eddy diffusion



Molecular diffusion in longitudinal direction in a column.



Mass transfer between mobile and stationary phase.

Mobile phase



Porous particle

$$C \propto d_p^2/D$$

D = Diffusion coefficient
 d_p = particle diameter

