

KJ2050 Analytisk kjemi, GK

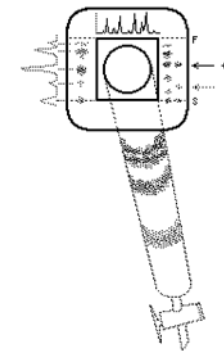
Kromatografi

(Analytiske separasjoner og kromatografi)

1. Innledning (og noe terminologi)
2. Noe generell teori
 - A. Retensjonsparametre
 - B. Sonespredning
 - C. Sonespredningsmekanismer (*fysiske årsaker til sonespredning*)**
3. Korte innføringer til spesifikke teknikker
 - A. Væskeskromatografi (*Liquid Chromatography, LC*)
 - B. Gasskromatografi (*Gas Chromatography, GC*)
4. Kromatografi i analyser

2. (Noe generell) Teori

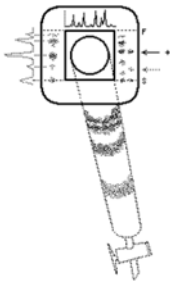
A. Douglas C. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th Ed., 2004.
Sider 920 - 1003 -- Kapitler 30E, 31, 32, 33B.



Teorien uttrykker (gjengir, forutsier) resultater fra kromatografi i grunnleggende prinsipper, og gjør det (helst) numerisk :

Teorien kan deles opp i :

- **A : retensjonsparametre**
 - hvor langt, hvor raskt vandrer stoffet ?
- **B : sonespredning**
 - hvor samlet holder stoffet seg ?
 - hvor brede / smale blir toppene (flekkene) ?
- **C : faktorer, prosesser som forårsaker sonespredning**
 - Hva er årsaken til spredningen
 - Modeller og kvantifisering, bl.a. Den forenklede VAN DEEMTER ligning)



2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori : Sonespredningsmekanismer (fysiske årsaker til sonespredning)

Ulike prosesser / faktorer bidrar til sonespredning

Bidrag analyseres som **platehøyde-verdier**

$$H = L \cdot (\sigma_R / t_R)^2$$

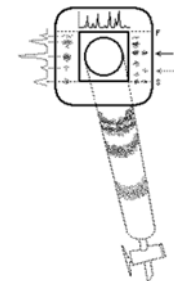
Platehøyden er proporsjonal med **variansen** av t_R

Og sonespredningsbidrag (uttrykt som platehøyde) er derfor *additive*
(forutsatt (del-)prosessene, er uavhengige av hverandre, er stokastiske) !

$$H = \sum_i H_i$$

H_i : enkeltfaktorers platehøydebidrag til
den totale sonespredningen H

Flere parametere bidrar, gjennom ulike spredningsprosesser.



2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer (*fysiske årsaker til sonespredning*)

Flere parametere bidrar med i de ulike spredningsprosesser
(Vi ser her bare på kromatografi-kolonnens bidrag)

Kolonnens bidrag kan oppsummeres, f.eks., i den

forenklede van Deemter-ligningen :

$$H = A + B / u + C \cdot u$$

u = gjennomsnitt-hastigheten av den mobile fasen

NB : Van Deemters opprinnelige ligning har i årenes løp blitt presentert med mange ulike modifikasjoner, og flere teoretiske tilganger er undersøkt (ofte fortsatt under navnet van Deemter-likninger, eller på engelsk "*rate equations*", jfr. bl.a. kromatografilæreboeker)

Også faktorer utenfor kolonna gir spredning, f.eks. prøveappliseringen/injeksjonen, deteksjonen ...!

2. (Noe generell) Teori

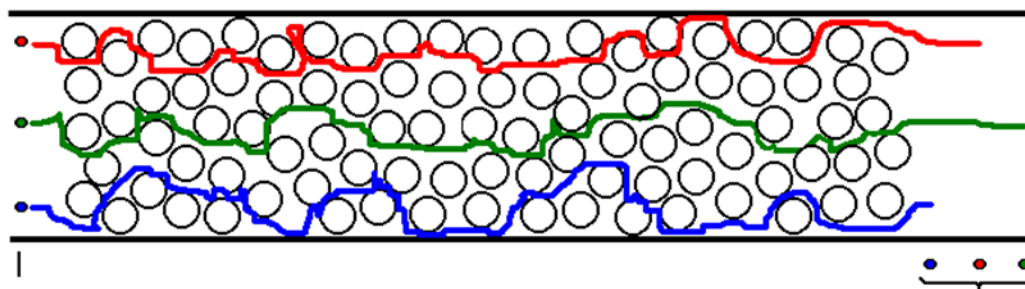
2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer

2. C. 1. Bidragene til den forenklede van Deemter-ligningen:

A = Eddy diffusjon (bare i pakkede kolonner;
eng.: *multi-path contribution, Eddy diffusion*)

Prosess: Spredning av molekyler langs kolonna, p.g.a. at ulike individuelle molekyler følger ulike "veivalg" gjennom pakningsmaterialet, ulike strømningslinjer (= "Eddys").
Dermed tilbakelegger identiske molekyler ulike veistrekninger med ulik veilengde.

Forskjellige molekyler når forskjellig langt innen samme tid,
... de "sprer seg" langs transport-retningen $\Rightarrow$ sonespredning / båndspredning



Små partikler (lavere d_p) $\Rightarrow$ mindre sonespredning

2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer

2. C. 1. Bidragene til den forenklete van Deemter-ligningen:

$$H_B = B/u = \text{Longitudinal diffusjon} \quad (\text{eng.: Longitudinal diffusion})$$

Prosess: (Vanlig) molekylær (termisk) diffusjon av (prøve-)molekylene

- fra områder med høy konsentrasjon av stoffet
- mot områder med lavere konsentrasjon

Soner med høy konsentrasjon er her: prøven i den omkring-"liggende" mobile (og evt. også stasjonære) fasen.

$$H_L : B/u = c_L \cdot D_M / u_M$$

D_M = Diffusjonskonstanten (for analyttmolekylene) i MF

c_L = proporsjonalitetsfaktor

u_M = lineær MF-hastighet

Diffusjonen (distansen, sonespredningen) øker ...

- **proporsjonalt** med D_M , diffusjonskonstanten av analytten i den aktuelle fasen, og
- **proporsjonalt** med **kvadraten** (!) av diffusjons-tiden.

Stor $D_M \Rightarrow$ Stor spredning takket være raskere diffusjon.

Stor $u_M \Rightarrow$ kort oppholdstid $\Rightarrow$ lite tid til diffusjon og lite spredning.

N.B.: "Longitudinal" $\approx$ langsgående

2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer

2. C. 1. Bidragene til den forenklete van Deemter-ligningen:

$$H_{MT} = C \cdot u = \text{Diffusjon ved Massetransport} \quad (\text{eng.: } mass-transfer)$$

Prosess :

Molekyl-forflytting = massetransporten inne i, og mellom, fasene tar tid (også mellom steder med ulik transporthastighet).

Derfor blir noen molekyler (som befinner seg i SF) forsinket i forhold til andre molekyler (som da befinner seg i MF).

Forsinkelsen varierer på tilfeldig vis i lengde (for hvert molekyl og hver faseovergang).

==> Spredning av molekyler - langs hoved-transportretningen

$$H_{MT} : \quad C \cdot u = (c_{MT} \cdot d_p^2 / D) \cdot u_{MF}$$

D = diffusjonskonstanten (for analyttmolekylene)

d_p = partikkeldiameter av pakningsmaterialet

c_{MT} = proporsjonalitetsfaktor

u_{MF} = lineær MF-hastighet

Jo mindre analyttene har flyttet seg mellom hver faseovergangs-runde ($SF \rightarrow MF \rightarrow SF$, jo raskere fase-byttingen går) desto mindre sprer de seg.

→ Økende ...

... MF-hastighet u_{MF} → H_{MT} øker

... partikkeldiameter d_p → H_{MT} øker (ca. m. kvadrat)

... diffusjonskonstant D → H_{MT} minker

H_{MT} deles ofte opp i separate bidrag fra de ulike fasene, bl.a. MF og SF

$$H = A + B/u + C \cdot u$$

2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer

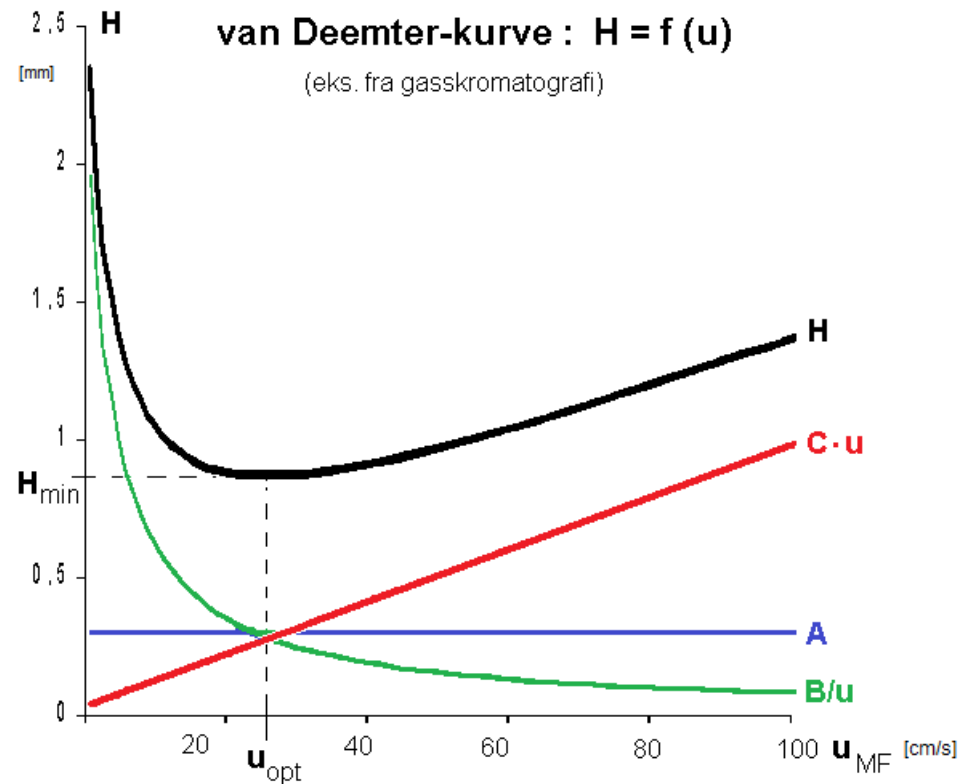
2.C. 2. *van Deemter*-kurven

Bidrag og summen fra de ulike årsakene kan synliggjøres v.h.a. **van Deemter-kurven** :

N.B.: Det finnes en MF-hastighet, u_{opt} , der effektiviteten er størst - og der platehøyden, H_{min} , minst

Vekten av de forskjellige bidrag avhenger av type kromatografi

→ Hastigheter u og platehøyder H er begge lavere i LC enn i GC.



(Denne *van Deemter*-kurven er utledet fra GLC-data fra en pakket kolonne)

2. (Noe generell) Teori

2. C. Teori: Sonespredningsmekanismer

2.C. 3. Oppsummering av relevante faktorer for sonespredning / effektivitet

- u (jfr. figur)
- d_p i A : jo mindre jo bedre (H prop. med d_p)
- i C : jo mindre jo bedre (H prop. med $d_p^1 - d_p^2$)
Begrensning hvor langt ned en kan gå med d_p : "Trykkfallet" = økende motstand mot gjennomstrømning av MF jo mindre d_p
- d_s jo tynnere SF-sjikt jo bedre (H_{SF} prop. m. d_p^2)
- D_M i B : jo mindre jo bedre (H_{MF} prop. med D_M)
i C : jo større jo bedre (H_{MF} prop m. $1/D_M$)
- D_s jo større D_s jo bedre (H_{SF} prop. m. $1/D_s$)
- k (el. R) i C_s : størst bidrag ved $k \approx 1$ ($R \approx 0,5$)
i C_M : fra null, raskt økende, men flater ut ved større k

I SUM :

$\bar{t}_{(S \rightarrow M)}$ i C : jo kortere jo bedre !

Størrelsen av proporsjonalitetsfaktorene (c_e , c_L , c_{MT}) bestemmes også av de fysiske egenskapene av den ferdig-"pakke"de kolonnen :