

Techniki Adsorpcji i Chromatografii – czołowe i elucyjne -

M. Kamiński

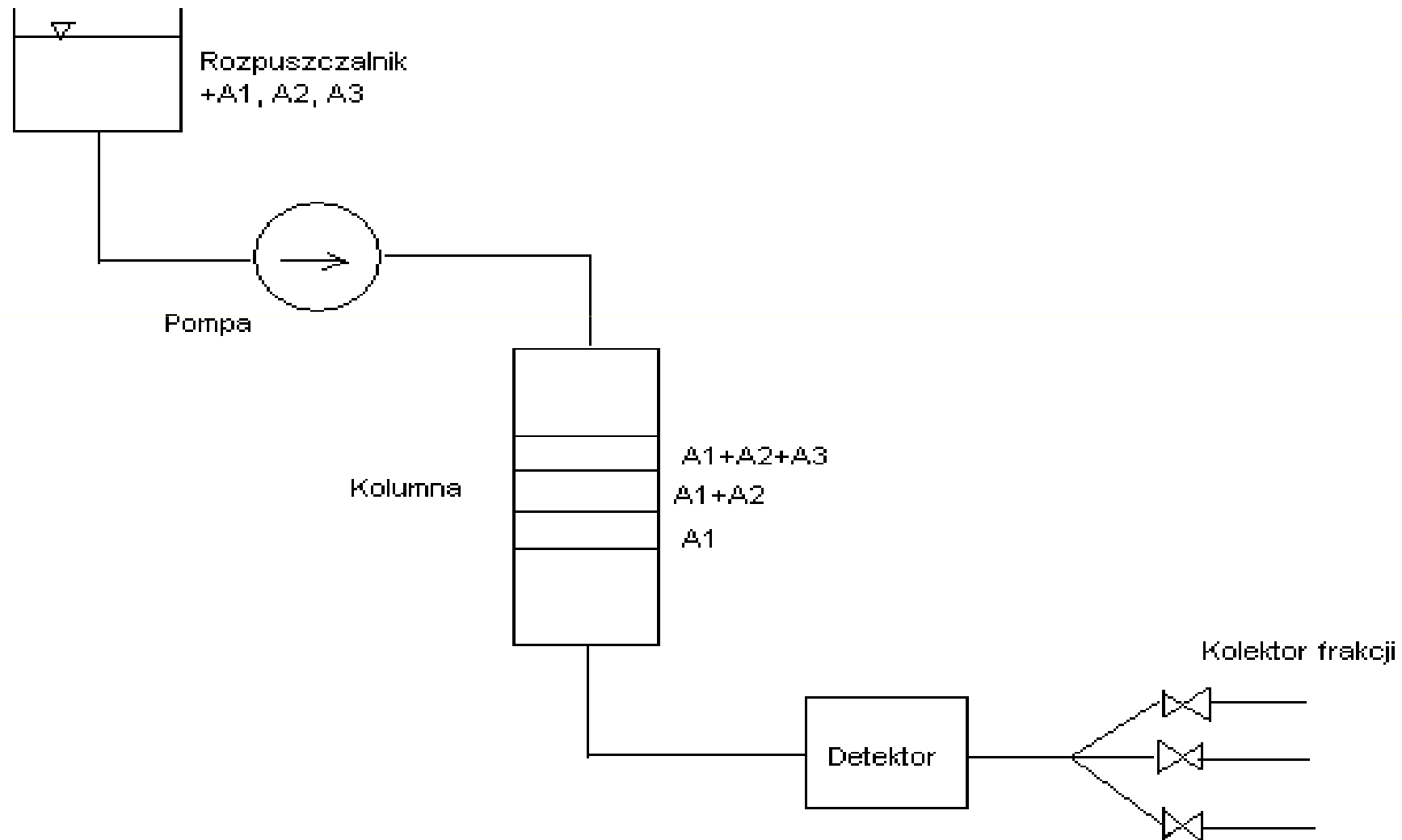
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 2009

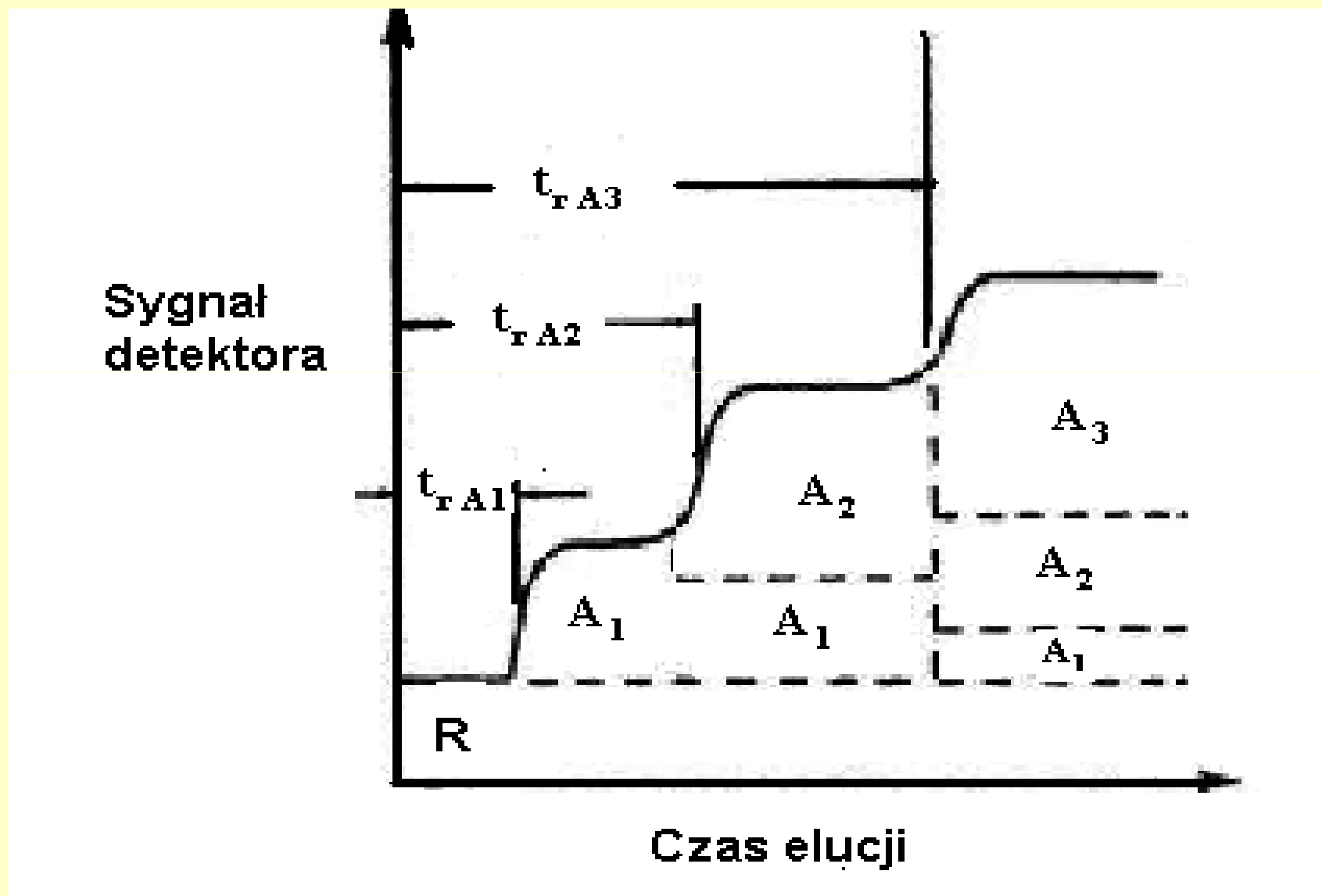
Adsorpcja na stałym sorbencie; Podział między niemieszające się fazy płynne; Technika czołowa w chromatografii

Rozpuszczalnik zawierający mieszaninę substancji, albo mieszaninę gazów, lub mieszaninę parowo - gazową wprowadza się do kolumny z ziarnistym, lub monolitycznym wypełnieniem stałym o określonej średnicy mikro-porów i o wysokiej powierzchni sorpcyjnej (*o wysokiej wartości powierzchni właściwej*). Kolumna powinna charakteryzować się „tłokowym” profilem przepływu, wysoką sprawnością (*wysoką liczbą pól teoretycznych*) oraz dobrą przepuszczalnością. Rozpuszczalnik lub mieszanina gazów stanowiąca rozpuszczalnik, pełni rolę fazy ruchomej (*eluentu*), a separacja zależy od energii oddziaływania poszczególnych składników z fazą stacjonarną (*w tym, energii oddziaływań składników eluentu*). W celu maksymalizacji efektywności rozdzielania, eluent powinien charakteryzować się minimalną energią oddziaływań sorpcyjnych. Najslabiej sorbowane składniki płynu wprowadzanego do kolumny, tzn. składniki eluentu, a następnie składnik „ A_1 ” mieszaniny substancji o minimalnej energii oddziaływań sorpcyjnych wypływają z kolumny jako pierwsze i są jedynymi składnikami otrzymywanymi w czystej postaci. Następnie z kolumny wypływa mieszanina składników, wzbogacana kolejno o składniki „ A_1+A_2 ”, „ $A_1+A_2+A_3$ ”, ... o rosnącej energii oddziaływań sorpcyjnych. Technika szczególnie przydatna do rozdzielania składnika, albo grupy składników „ A_1 ” o podobnych właściwościach sorpcyjnych od składnika, albo grupy składników „ A_2 ” o bardzo różnych właściwościach sorpcyjnych. Stosują technologie SMB - produkcja może być ciągła.

Schemat przebiegu elucji czołowej, adsorpcji z roztworu wieloskładnikowego $R+A_1+A_2+A_3$



„Chromatogram” elucji czołowej

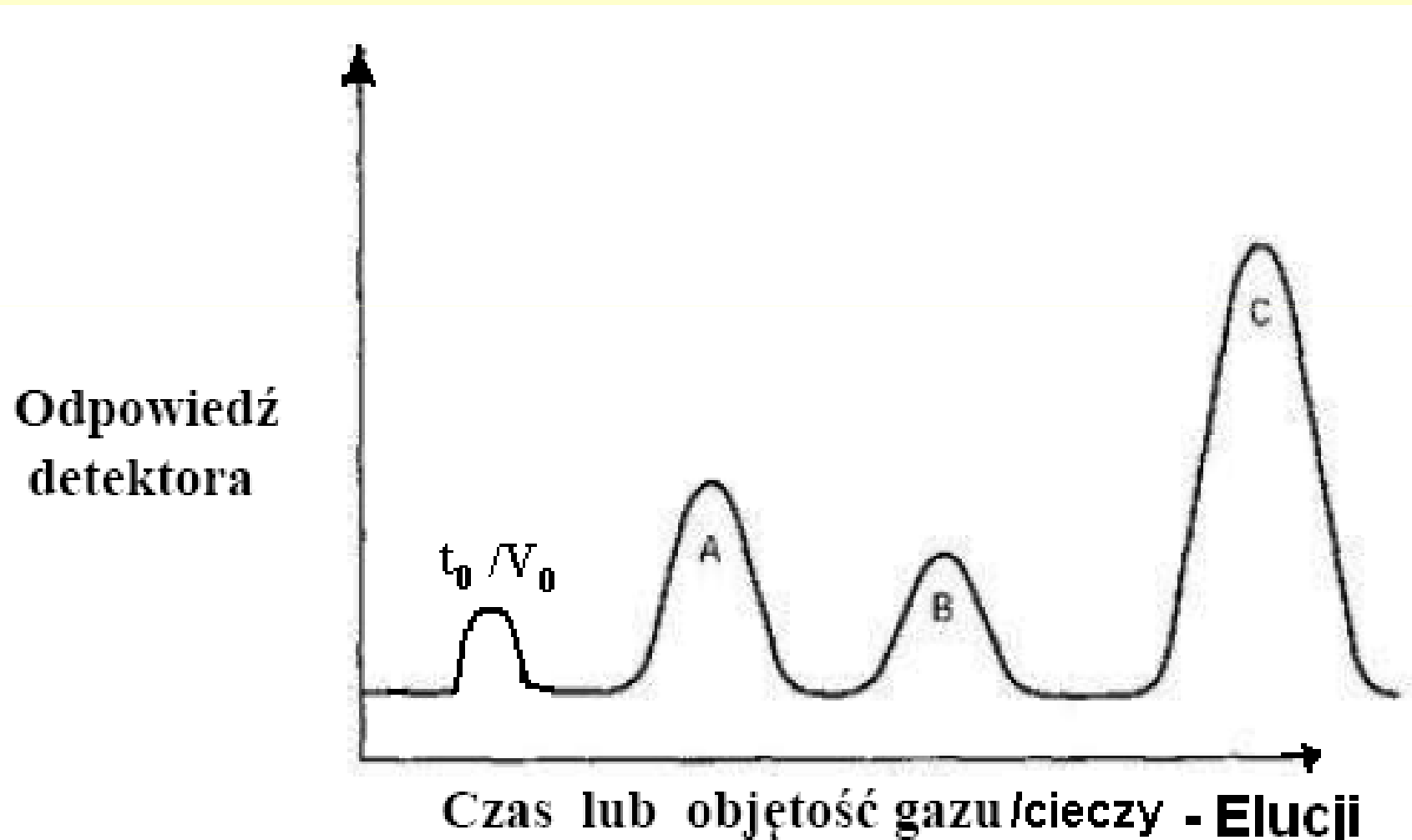


Techniki elucyjne w adsorpcji i chromatografii

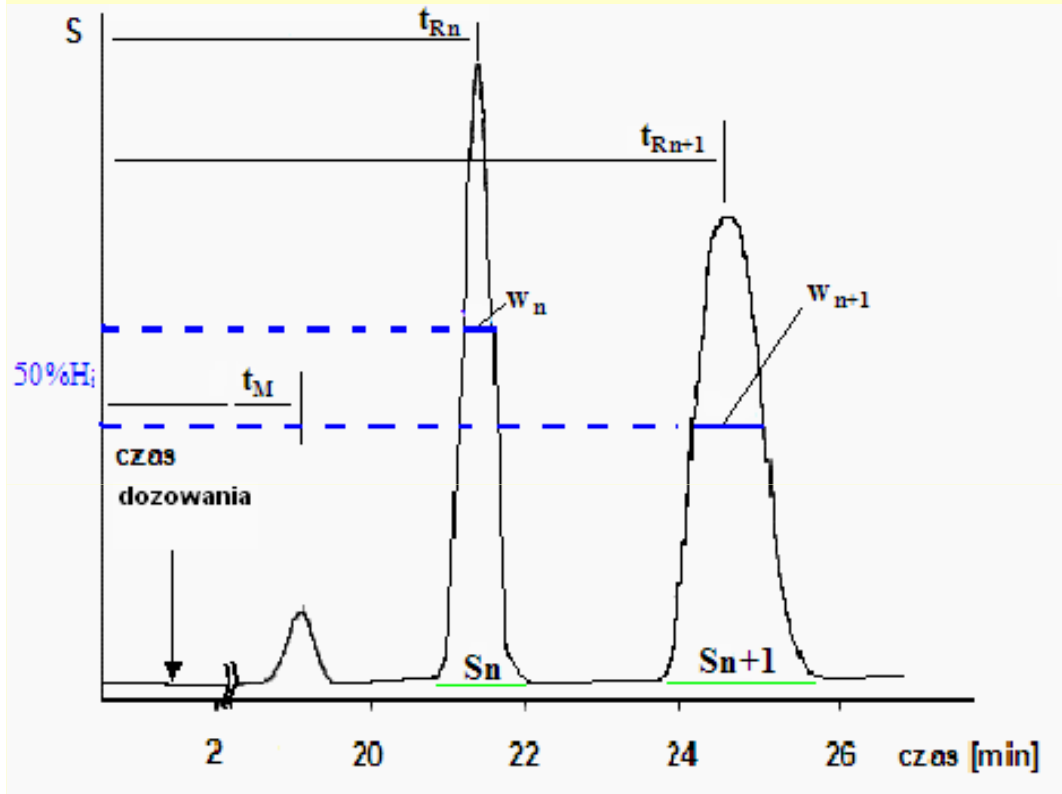
Dozuje się do kolumny roztwór składników mieszaniny w sposób okresowy, w formie „prostokątnego” rozkładu stężenia. (*Do kolumny ze statym wypełnieniem ziarnistym, albo do monolitycznej*). Eluent podawany jest w sposób ciągły. Składniki mieszaniny są eluowane wzdłuż kolumny za pomocą jedno-, albo kilkuskładnikowego eluentu z szybkością określoną przez wartości ich współczynników podziału (*przez ich retencję*).

Jeżeli wartości energii sorpcji (*adsorpcji, podziału, wymiany jonowej*) składników eluentu i składników rozdzielanej mieszaniny są do siebie zbliżone, a różnice energii sorpcji składników rozdzielanej mieszaniny znaczne, albo choć nieznacznie zróżnicowane, a kolumna charakteryzuje się dostatecznie wysoką sprawnością – wystarczającą liczbą pól teoretycznych (*lub dostatecznie wysoką liczbą tzw. jednostek przenikania masy*) - możliwe jest całkowite rozdzielenie składników mieszaniny. Kolumnę opuszczają rozdzielone pasma poszczególnych substancji, zwane **pikami chromatograficznymi.**

Chromatogram rozdzielania składników mieszaniny A+B+C w warunkach elucyjnych



Informacje, które można otrzymać z chromatogramu elucyjnego i podstawowe pojęcia oraz zależności



t_R – czas retencji

t_M – czas martwy kolumny –
retencja *substancji*
niesorbowanej, wnika
jącej do porów wypełnienia kolumny

k – współczynnik retencji

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

α -współczynnik rozdzielania

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M}$$

R_s -rozdzielczość pików – zależność „teoretyczna”

$$R_s = \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_2}{k_2 + 1} \cdot \sqrt{N_2} \Rightarrow \min 1$$

$$= (tr(n+1) - tr(n)) / 1/2(S(n+1) + S(n))$$

N -liczba pól teoretycznych

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2$$