

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

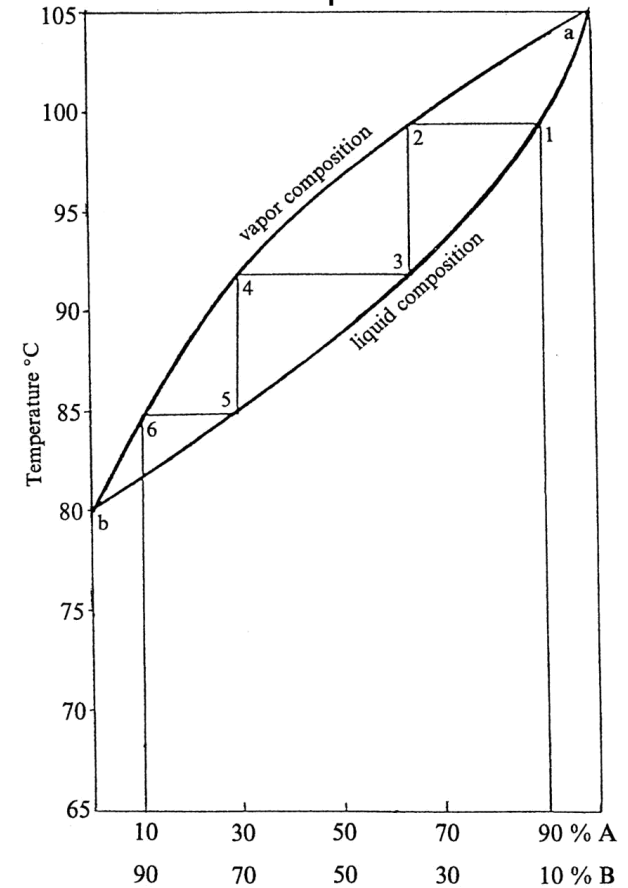
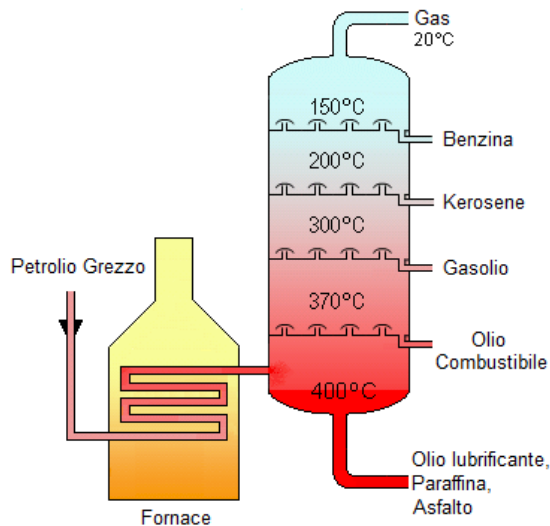
(AA 2021-22)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

Sistemi multifasici - Separazioni a seguito di stadi in cui si instaurano stati di equilibrio

Esempio:

Sequenza di evaporazioni e condensazioni nella distillazione



Composition of the Phases

a: boiling point of pure A

b: boiling point of pure B

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-02

➤ **Miscele binarie**

- **Miscele binarie di due liquidi completamente miscibili hanno punti di ebollizione che dipendono dalla composizione della fase liquida.**
- **La componente più volatile ha maggior pressione di vapore della componente meno volatile;**
- **Si può arricchire la fase gas della componente più volatile rispetto alla fase liquida.**
- **Rapporto tra le concentrazioni in fase liquida** $\frac{X_A}{X_B}$
- **Rapporto tra le concentrazioni in fase gas** $\frac{Y_A}{Y_B}$
- **La volatilità relativa α (o fattore di arricchimento) è data da:**

dove: **X** e **Y** sono frazioni molari,
quindi $X_A + X_B = 1$ e $Y_A + Y_B = 1$

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \alpha \cdot \frac{X_A}{X_B} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A}$$

segue →

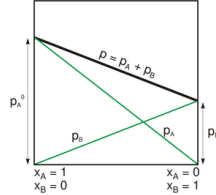
Dimostrazione:

Supponiamo che la sostanza B sia più volatile della sostanza A, cioè $p_B^\circ > p_A^\circ$ (pressioni di vapore ad una data T).

Legge di Raoult sulle pressioni parziali (variazione della pressione di vapore di un solvente all'aggiunta di un soluto in soluzione):

$$p_A = X_A \cdot p_A^\circ$$

$$p_B = X_B \cdot p_B^\circ$$



Legge di Dalton sulle pressioni parziali: la pressione totale esercitata da una miscela ideale di gas ideali è uguale alla somma delle pressioni parziali che sarebbero esercitate dai gas se fossero presenti da soli in un eguale volume

$$p_A = Y_A \cdot P_{tot}$$

$$p_B = Y_B \cdot P_{tot}$$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{Y_A \cdot P_{tot}}{Y_B \cdot P_{tot}} \longrightarrow \frac{(1-X_B) \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B} \longrightarrow \frac{(1-X_B)}{X_B} \cdot \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B}$$

$$\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{(1-Y_B)}{Y_B}}{\frac{(1-X_B)}{X_B}} = \frac{\frac{1}{Y_B} - 1}{\frac{1}{X_B} - 1} < 1$$

Quindi la frazione molare del composto B (più volatile) in fase gassosa è maggiore della sua frazione molare in fase liquida

$$\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{Y_A}{Y_B}}{\frac{X_A}{X_B}} = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A} = \alpha$$

Rapporto tra pressioni di vapore all'equilibrio delle sostanze A e B a una data T.

In genere $1 < \alpha < 5$

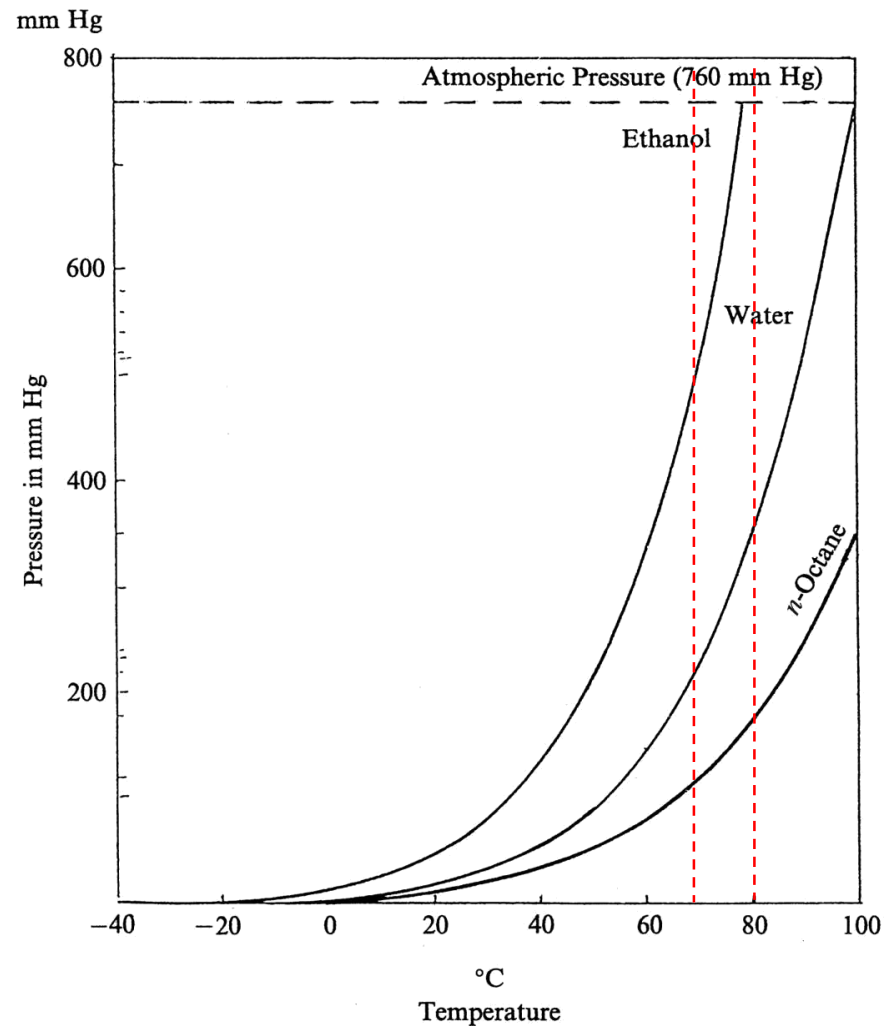
segue →

Esempio:

Dalla figura si possono derivare α per misure acqua-etanolo e etanolo n-ottano, a 70°C e 80 °C

Etanolo-acqua: $\alpha_{70} = 2,2$; $\alpha_{80} = 2,3$

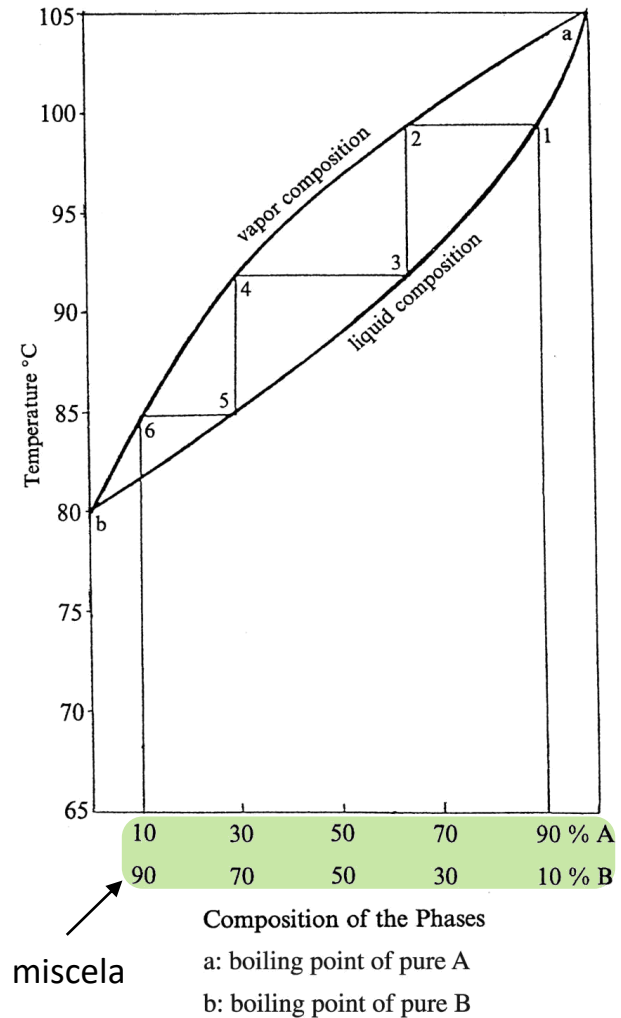
Etanolo-ottano: $\alpha_{70} = 4,3$; $\alpha_{80} = 4,5$



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-01

➤ Arricchimento del condensato

- Se la fase di vapore di un processo di distillazione viene condensata, si ottiene una fase liquida con una concentrazione più elevata nella componente più volatile, rispetto alla miscela iniziale;
- A partire da un volume grande di miscela originaria, si raccoglie un piccolo volume di distillato, (arricchito in B).
- Nell'esempio con 3 stadi teorici (piatti) di evaporazione+condensazione cioè di distillazione si arricchisce in B il distillato dal 10 al 90%.



Composizioni della fase liquida e gas di una miscela

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-02

segue →

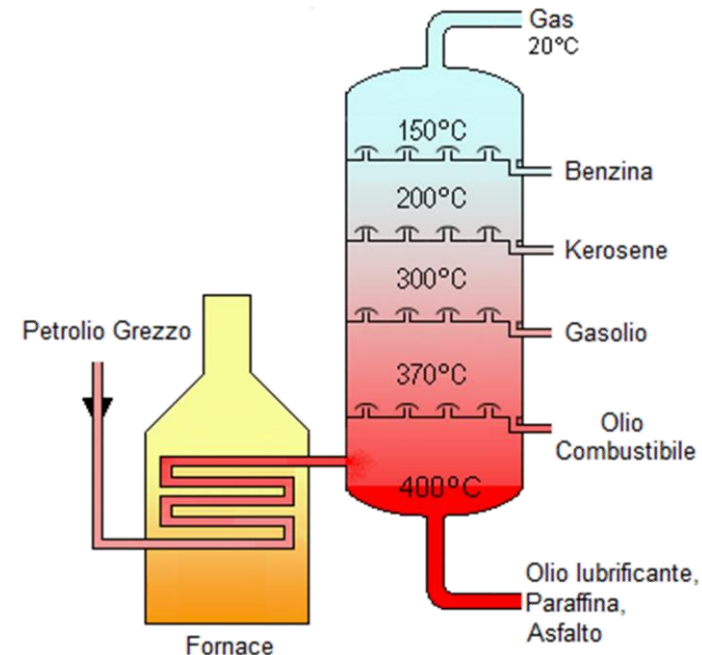
Operativamente nell'industria di processo:

<https://www.youtube.com/watch?v=M7AL7-44YTc>

Nelle torri di distillazione si distinguono fisicamente dei piatti in cui si instaura un equilibrio tra il liquido a una certa composizione e il suo vapore a una T definita.

Colonna con piatti a campanelle (bubble cap trays)

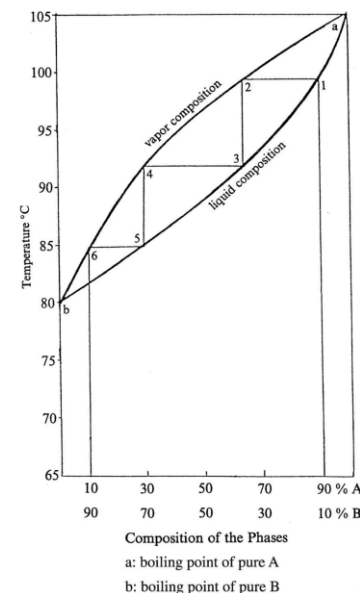
<https://www.youtube.com/watch?v=mnbQ5dGjmbY>



➤ Teoria dei piatti teorici per la distillazione

In una apparecchiatura sofisticata di laboratorio per la distillazione (**colonna di distillazione**) i diversi passaggi di evaporazione e condensazione si sovrappongono, e si raggiunge una migliorata efficienza di separazione. **Gli stadi individuali immaginari** di cui sono costituiti i processi di distillazione avanzati sono chiamati **piatti teorici**.

- Un **piatto teorico** può esser definito come **il dispositivo immaginario che produce la stessa differenza in composizione che esiste all'equilibrio tra una miscela liquida e il suo vapore**;
- Una qualsiasi parte della colonna che produce un arricchimento in composizione dal punto 1 a 2, da 3 a 4 e da 5 a 6 è un piatto teorico;
- L'idea è di costruire piatti immaginari nella colonna in cui il distillato è in equilibrio con il suo vapore.



Per arricchire il componente B da 10 a 90% sono necessari tre passaggi (piatti) quindi immaginiamo i piatti in una colonna in cui miscele al 63.5%, 70.0% e 90% della componente volatile B sono in equilibrio con la loro fase liquida.

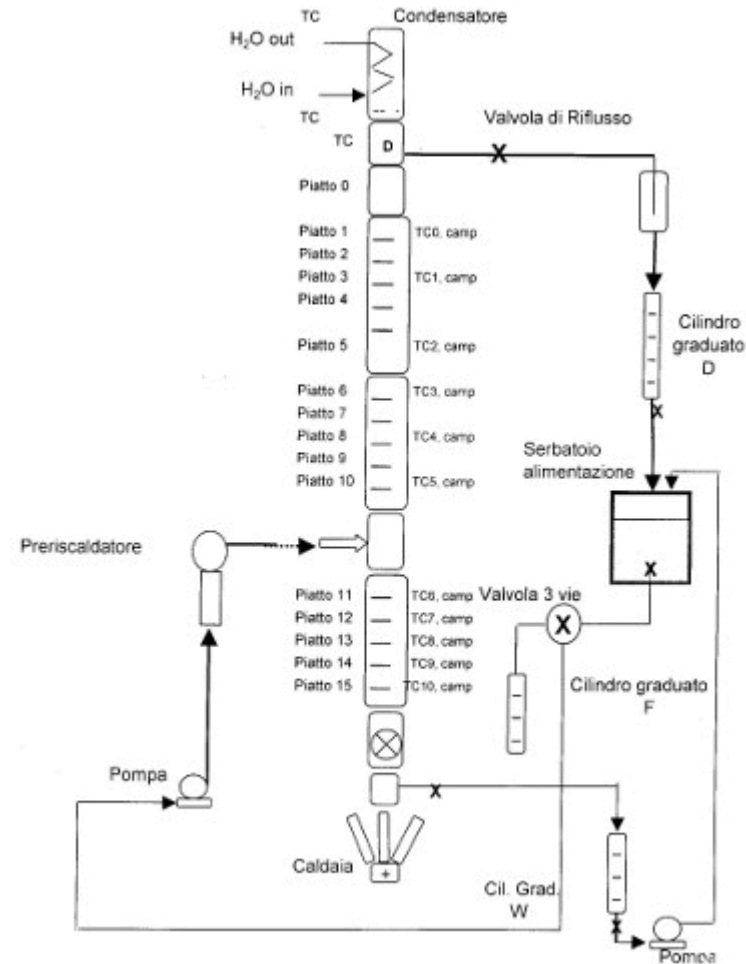
Nella realtà la variazione della concentrazione della componente più volatile è continua nella colonna di distillazione.

Inoltre i valori di altezza di ciascun piatto sono influenzati dal riflusso (dal distillato che ricondensa ritornando al recipiente della miscela di partenza).

segue →

➤ Efficienza dei piatti teorici

- *L'efficienza dei piatti è data dal rapporto tra i piatti teorici e i piatti reali;*
- *In pratica varia tra il 50 e il 70 %.*
- *Le prestazioni di una colonna dipendono dalla sua altezza e dal numero di piatti che produce.*
- *Una misura dell'efficienza di separazione è l'altezza equivalente al piatto teorico (HETP height equivalent to a theoretical plate).*
- *Nelle colonne di distillazione si possono raggiungere valori di HETP di 1-60 cm in dipendenza della progettazione della colonna.*
- *Ad esempio una colonna con altezza di 50 cm può produrre 10 piatti teorici con HETP di 5 cm.*

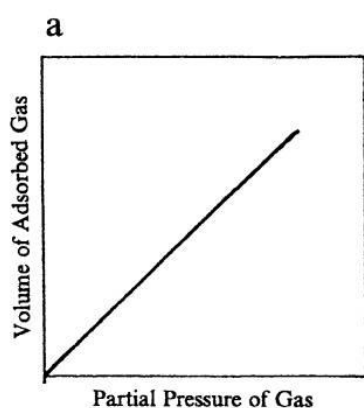


Equilibri Gas-Solido

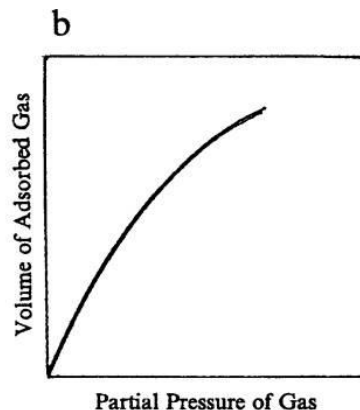
- Le superfici solide (adsorbenti) possono legare molecole di gas con cui entrano in contatto (adsorbati); il fenomeno è detto di **adsorbimento**.
- L'adsorbimento può coinvolgere superfici esterne o interne del solido (es. pori, canali capillari, fessure).
- L'adsorbimento in generale coinvolge forze di attrazione fisiche (es. interazioni di van der Waals).
- Il fenomeno inverso è definito **desorbimento**.
- L'adsorbimento chimico (**chemisorbimento**) invece avviene quando sono coinvolte forze chimiche; si verifica di solito a temperature elevate, perché è richiesta un'energia di attivazione, ed è in genere più lento dell'adsorbimento fisico.

➤ Isoterme di adsorbimento

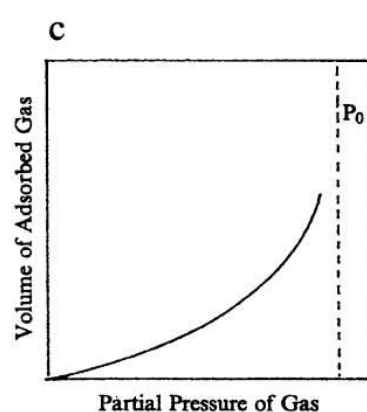
- Il quantitativo di gas adsorbito si esprime come volume di gas adsorbito a T e P standard;
- La distribuzione di una specie chimica tra il solido e la fase gassosa è descritta da isoterme di adsorbimento (a temperatura costante), in cui il volume di gas adsorbito è riportato in grafico vs. la pressione parziale della sostanza.
- Grandi volumi vengono adsorbiti ad alte pressioni di vapore;
- Piccole quantità di gas vengono adsorbite ad alte temperature.



(a)
Caso ideale

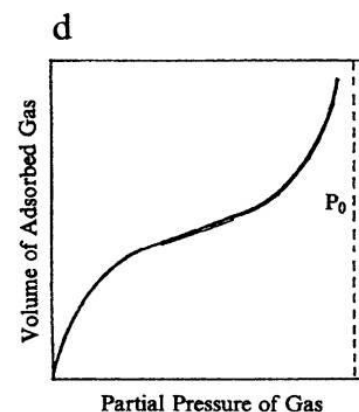


(b)
Saturazione:
solo un certo numero
di siti di adsorbimento
è disponibile nella fase
solida



P_0 : Gas Pressure where a gas liquifies

(c)
La pressione parziale
raggiunge la pressione
di liquefazione del gas



(d)
Combinazione dei casi
(b) – (a) – (c)

➤ **Rilevanza analitica dell'adsorbimento**

- L'assorbimento di gas su carboni attivi è usato routinariamente per la pulizia di aria contaminata ed ha un ruolo nella rimozione di gas tossici (maschere antigas) e nel clean up delle emissioni di inceneritori.
- L'adsorbimento di gas su supporto solido è usato per determinazioni di inquinanti e sostanze pericolose (igiene industriale) e come mezzo di campionamento per sistemi "purge and trap".
- Si impiegano ad es. gel di silice, allumina, polimeri porosi, PUF – Polyurethane Foam per il campionamento, da cui vengono poi desorbiti chimicamente o termicamente (evaporazione flash) gli analiti di interesse.

www.3m.com/3M/en_US/worker-health-safety-us/personal-protective-equipment/



Reusable Respirators & Parts

Full Facepiece Respirators

Half Facepiece Respirators

Cartridges & Filters

Replacement Parts & Accessories



Welding Safety

Welding Helmets

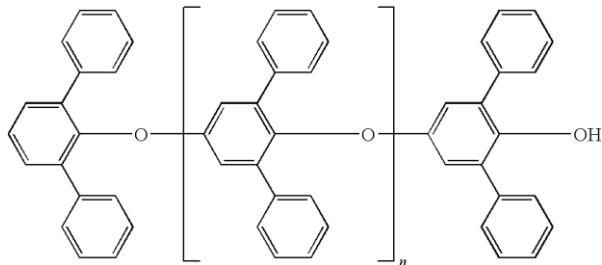
Welding Respiratory Systems

Replacement Parts & Accessories

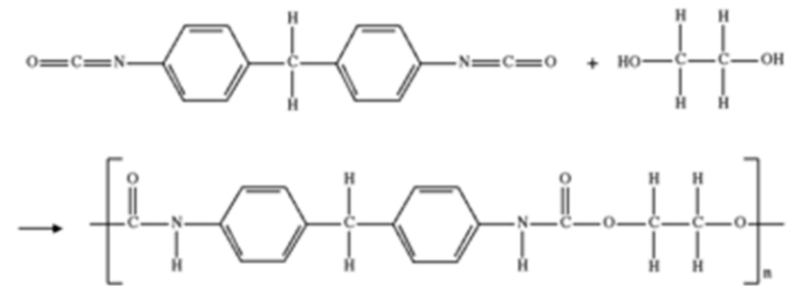


➤ **Materiali adsorbenti comuni**

- Per scopi analitici, adsorbimento e desorbimento devono preferibilmente essere **reversibili** (raro se chemisorbimento, e spesso anche parziale per ad. fisico) -> **materiali speciali con proprietà controllate e riproducibili.**
- La forma della superficie (porosa o meno) e la sua area superficiale ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ di adsorbente) determinano le proprietà dell'adsorbente.
- I materiali dovrebbero avere elevate aree superficiali (oltre $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ di adsorbente) e porosità controllata.
- Nell'analisi elementare la determinazione del mercurio nella spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi si basa sull'adsorbimento e arricchimento di Hg su superfici d'oro in cui si forma un amalgama. L'Hg viene poi rilasciato per riscaldamento.
- Esempi di materiali: carbone attivo, modificato fisicamente o chimicamente per renderlo meno reattivo; gel di silice o allumina modificati; polimeri porosi sintetici (Tenax, Porapaks, Chromosorbs e Amberlite-XAD)

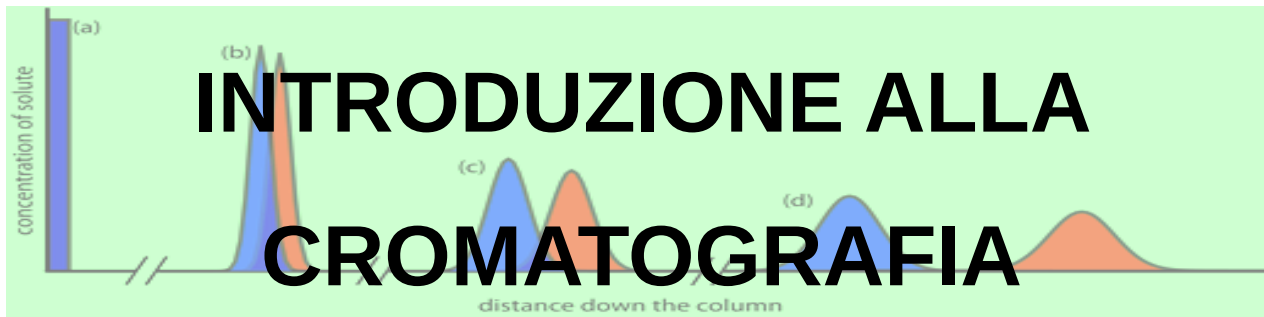


Polimeri porosi Tenax basati sul
2,6-diphenyl-p-phenylene oxide



PUF basato su urethane groups:
-NH-(C=O)-O- link the molecular units.

INTRODUZIONE ALLA CROMATOGRAFIA



INTRODUZIONE

Le tecniche di separazione cromatografica sono state all'inizio sviluppate per ovviare alle limitazioni delle tecniche di separazione (estrazione) liquido-liquido.

Infatti, supponendo di dover identificare e quantificare un analita presente in un campione in cui sono presenti una o più sostanze interferenti che impedirebbero di ottenere il risultato voluto utilizzando il metodo strumentale di interesse (es. spettroscopia UV-Vis, spettrometria di massa, etc...), è necessario **separare l'analita dagli interferenti**.

Le limitazioni principali per questa operazione utilizzando la separazione liquido-liquido sono due:

- se gli interferenti (o gli analiti) sono più di uno, la procedura di separazione diventa lunga e complessa;
- l'efficienza della separazione dipende dal coefficiente di distribuzione del/degli analiti e del/degli interferenti nei due liquidi.

segue →

Esempio:

Supponiamo di dover separare 1 analita (A) e 1 interferente (I) mediante separazione L-L, con coefficiente di distribuzione 5 e 0.5 rispettivamente e presenti in L_1 alla medesima concentrazione.

Operando una prima separazione L_1 - L_2 con volumi uguali dei due solventi si ottiene una rimozione di A da L_1 circa dell'83% e di I circa del 33%.

Operando una seconda separazione per ottenere una rimozione di A da L_1 del 97% si ottiene anche una rimozione di I del 55%.

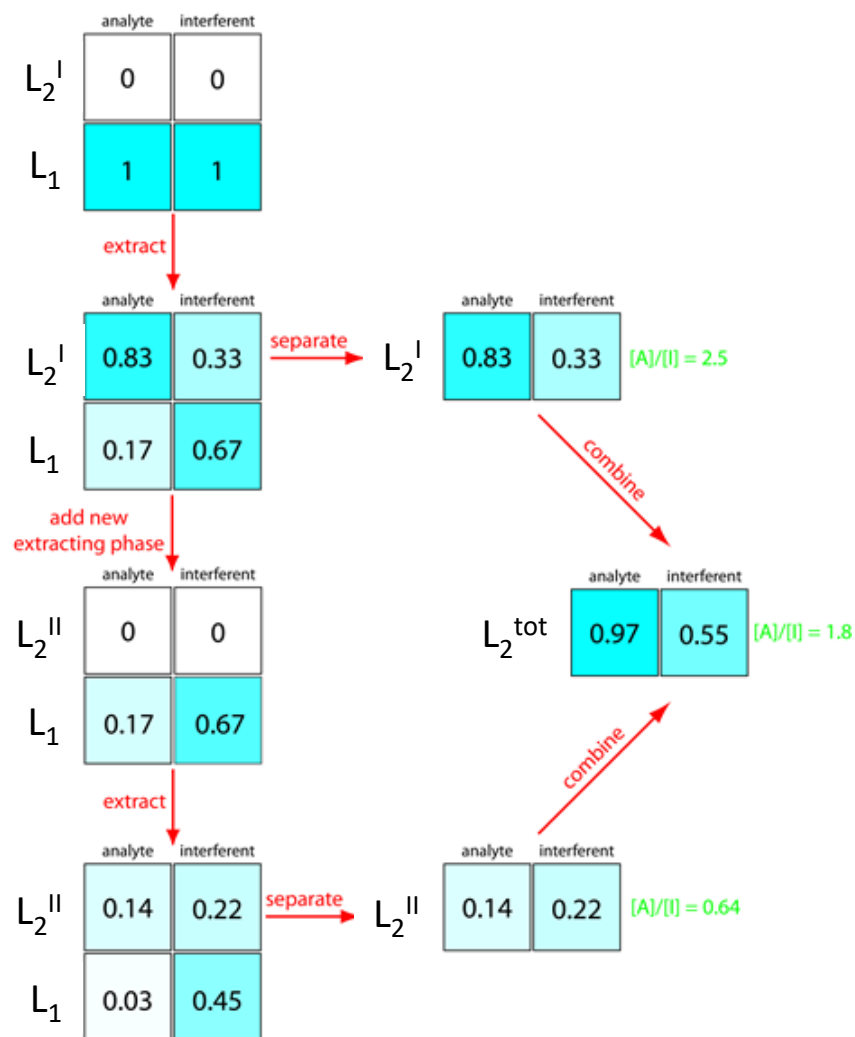
(Una terza separazione porta a rimozione di A da L_1 del 99% ma anche di I del 70%...)

Di fatto non esiste una combinazione di numero di estrazioni/volumi utilizzati che permetta di ottenere una separazione accettabile.

Il problema principale è dato dal fatto che la separazione avviene in modo UNIDIREZIONALE, in questo caso da L_1 a L_2 .

segue →

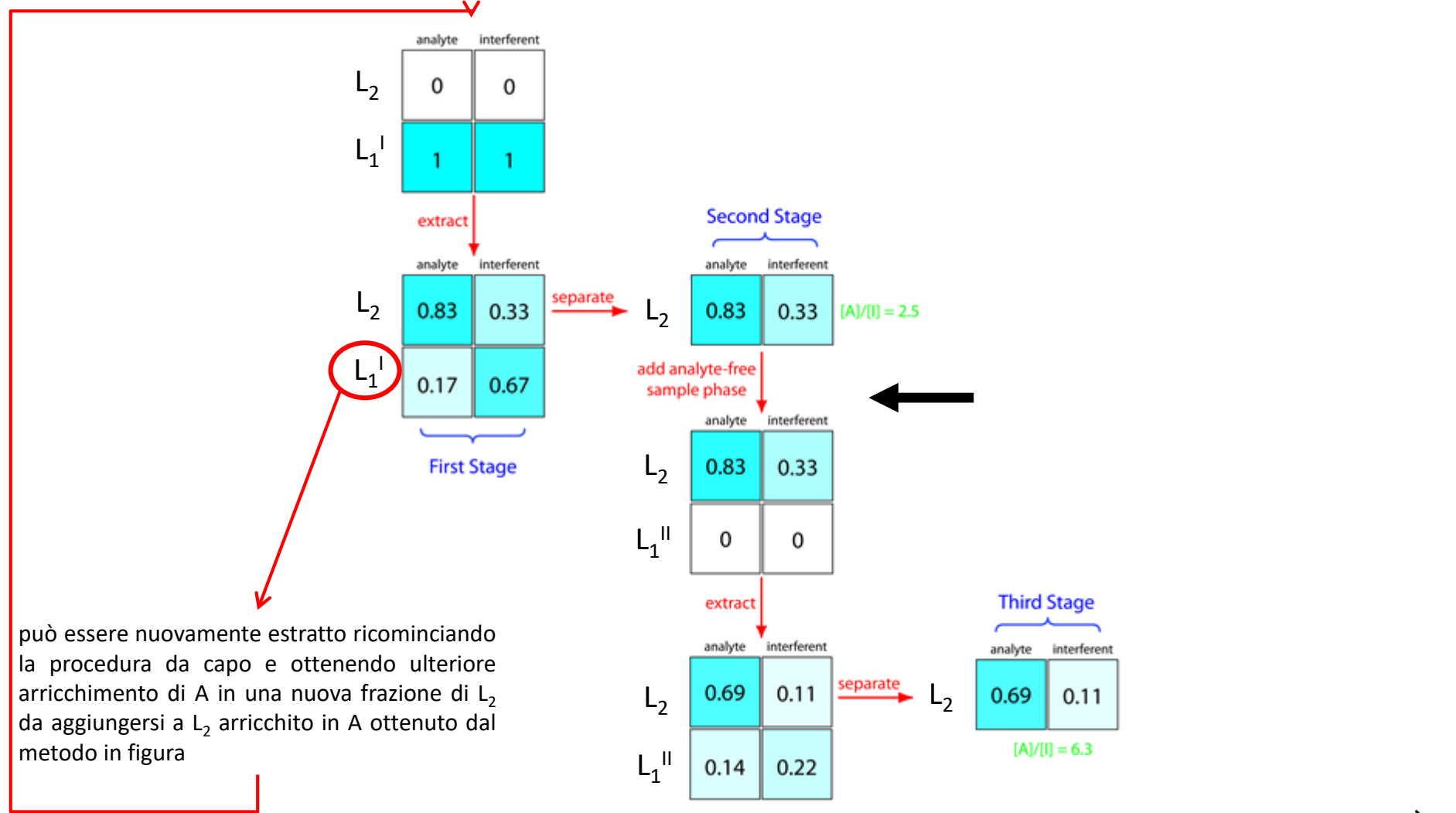
Nell'esempio precedente la prima separazione porta ad ottenere un **rapporto** $[A]/[I] = 2.5$ e la seconda a $[A]/[I] = 1.8$. **Quindi la seconda separazione favorisce l'arricchimento di L_2 in sostanza interferente!!!!**



segue →

Si può migliorare la separazione operando una **"retro-separazione"** cioè effettuando una prima separazione da L_1 a L_2 e poi una seconda da L_2 a L_1 con una nuova porzione di L_1 .

Poiché A ha coefficiente di distribuzione 5 tra L_2 e L_1 e I 0.5, la seconda operazione comporta che A non si sposti significativamente da L_2 mentre I "ritorna" in L_1 . In questo modo alla fine si ottiene $[A]/[I] = 6.3$.



segue →

Ripetendo lo schema precedente per un certo numero di cicli si ottiene una separazione significativa di A da I. Questo processo di estrazione dell'analita "avanti e indietro" tra le due diverse fasi è detto **ESTRAZIONE in CONTROCORRENTE** e fu sviluppato da Craig negli anni '40.

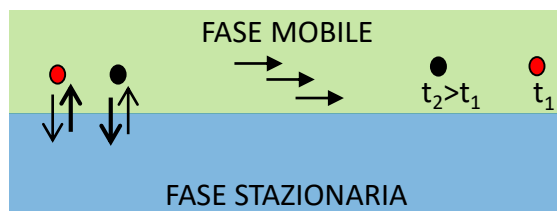
Il fenomeno su cui si basa l'estrazione in controcorrente ha fornito le basi per lo sviluppo della **CROMATOGRAFIA MODERNA**.

In una **SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA** si fa scorrere una **FASE MOBILE** contenente il campione (analiti+interferenti) su una **FASE STAZIONARIA** che rimane fissa nello spazio.

Durante lo scorrimento della fase mobile i diversi componenti del campione si distribuiscono tra le due fasi a seconda dei loro rispettivi coefficienti di partizione.

Un componente che ha affinità per la fase stazionaria (cioè alto coefficiente di partizione rispetto ad essa) sarà trasportato dalla fase mobile più lentamente rispetto a componenti con maggior affinità per la fase mobile.

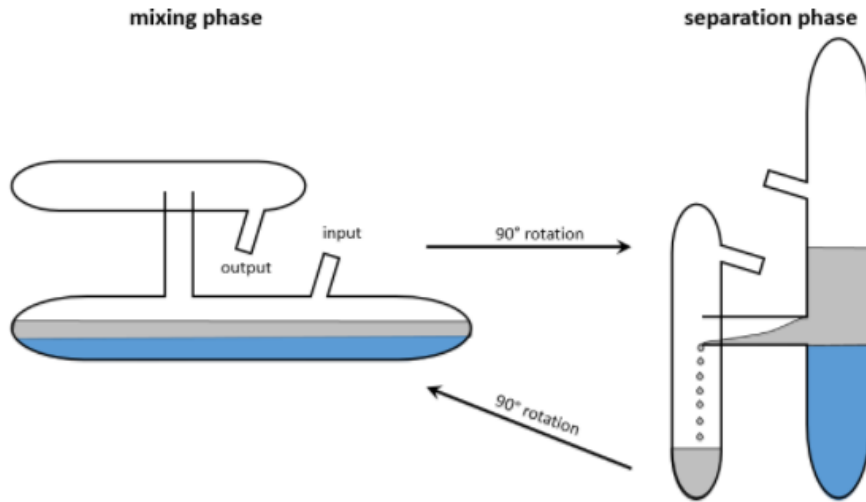
Utilizzando una fase stazionaria ed una fase mobile adatte alla specifica composizione del campione si ottiene una separazione delle componenti nel tempo all'uscita del sistema.



segue →

Craig Apparatus

This method has been optimized into the apparatus of Craig. Dozens to hundreds of H shaped tubes are connected. The next figure shows one tube.

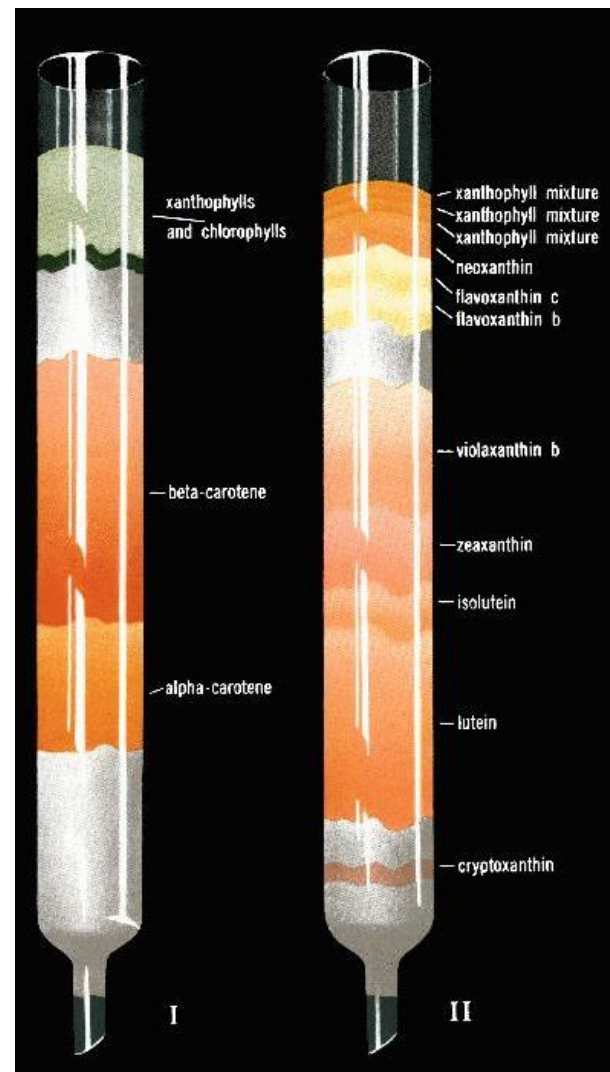
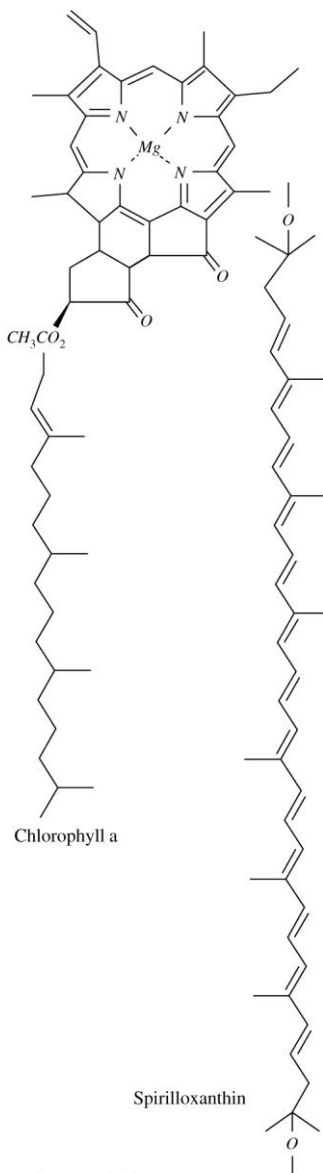


<http://brussels-scientific.com/?p=4673>



Il termine **cromatografia** è stato coniato all'inizio del XX secolo dal **botanico russo Mikhail Tswett** (o Cvet) che utilizzò una colonna impaccata con calcio carbonato (fase stazionaria) e una fase mobile di etere di petrolio per separare i pigmenti colorati da estratti di piante. I campioni si separavano in bande a diversi colori lungo la colonna. Il nome nasce dalle parole greche per "colore" (**chróma**) e "scrivere" (**gráfo**).

L'interesse per la tecnica di Tswett fu scarso finché **Martin e Synge svilupparono la prima teoria della cromatografia** (Martin, A. J. P.; Synge, R. L. M. "A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases," *Biochem. J.* 1941, 35, 1358–1366) ottenendo il Nobel per la Chimica nel 1952.

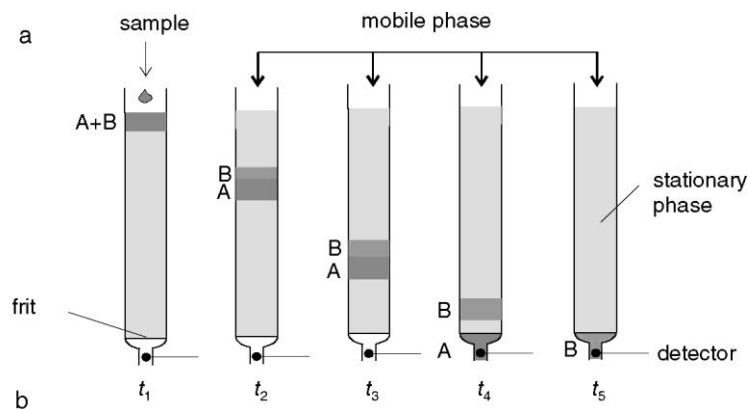


Classificazione delle cromatografie

Il principio della cromatografia è basato sul passaggio delle costituenti da separare tra due fasi immiscibili.

A questo scopo il campione è disciolto nella **fase mobile** (che può essere una fase liquida, gassosa o supercritica) e si muove attraverso una **fase stazionaria** che può essere un solido o film di liquido che riveste una superficie solida.

A seguito delle interazioni dei costituenti con le fasi mobile e stazionaria, dopo un tempo sufficiente essi si separano.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.21-01

Fase stazionaria	Fase mobile		
	<i>gassosa</i>	<i>fluida</i>	<i>liquida</i>
<i>solida</i>	GSC (gas-solid chromatography)	SFC (supercritical fluid chromatography)	LSC (liquid-solid chromatography)
<i>liquida</i>	GLC (gas-liquid chromatography)	-	LLC (liquid-liquid chromatography)

segue →

➤ **Contatto tra la fase mobile e la fase stazionaria**

Ci sono due modi per permettere il contatto tra la fase stazionaria e la fase mobile:

- nelle **CROMATOGRAFIE SU COLONNA** la fase stazionaria viene impaccata in una stretta colonna, che può essere di vetro o altri materiali, e la fase mobile viene fatta passare attraverso di essa per gravità o applicando una pressione. La fase stazionaria può essere formata da particelle solide oppure da un film liquido ricoperto sulle superfici interne della colonna o ricoperto su un materiale particellare solido per impaccamento.
- nelle **CROMATOGRAFIE PLANARI** la fase stazionaria è ricoperta su una superficie piana, che può essere di vetro, metallo o plastica. Ad una estremità della superfice è posta la riserva di fase mobile che si muove attraverso la fase stazionaria per capillarità. Esempio: cromatografia su strato sottile (Thin Layer Chromatography – TLC).

segue →

➤ **Interazioni tra il campione e la fase stazionaria**

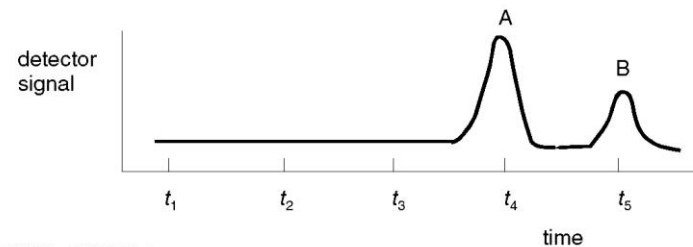
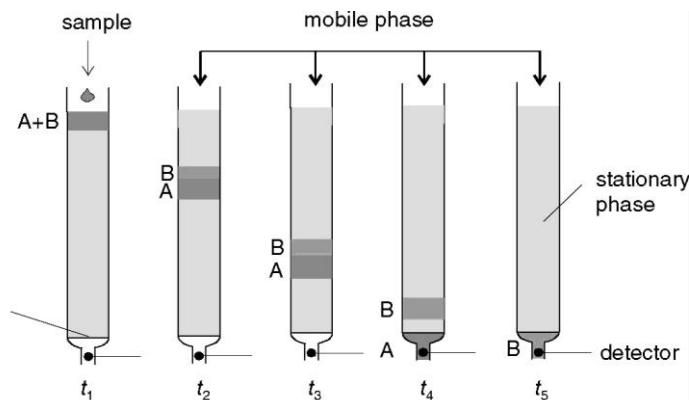
Ci sono due tipi di interazione possibili tra le sostanze del campione e la fase stazionaria:

- *nelle **CROMATOGRAFIE PER ADSORBIMENTO** la fase stazionaria è solida e le sostanze si separano a seconda della loro affinità di adsorbimento sulla fase solida;*
- *nelle **CROMATOGRAFIE DI PARTIZIONE** la fase stazionaria è un film liquido supportato su solido e le sostanze si separano in dipendenza dei loro coefficienti di partizione tra la fase mobile e la fase stazionaria.*

Il cromatogramma

Principalmente per le cromatografie su colonna si usa la tecnica dell'**eluizione** (eluente è sinonimo di fase mobile).

- Il campione viene disciolto nella fase mobile (f.m.) e introdotto alla testa alla colonna;
- Una volta che il campione è iniettato, i costituenti si distribuiscono tra la f.m. e la fase stazionaria (f.s.). Se la f.m. è continuamente fornita come eluente, le sostanze si distribuiscono lungo la colonna tra nuova f.m. e la f.s.;
- Continuando ad aggiungere f.m. si procede all'eluizione finché le sostanze sono separate e rilevate alla fine della colonna;
- Composti trattenuti in modo più forte dalla f.s. impiegano più tempo a essere separati di sostanze che interagiscono poco con la f.s..
- Idealmente, le sostanze sono separate dopo un certo tempo di eluizione e rilevate individualmente alla fine della colonna.
- Il segnale viene registrato come funzione del tempo di eluizione o del volume di eluizione (di f.m.), il grafico che si ottiene viene chiamato **cromatogramma**.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-21-01

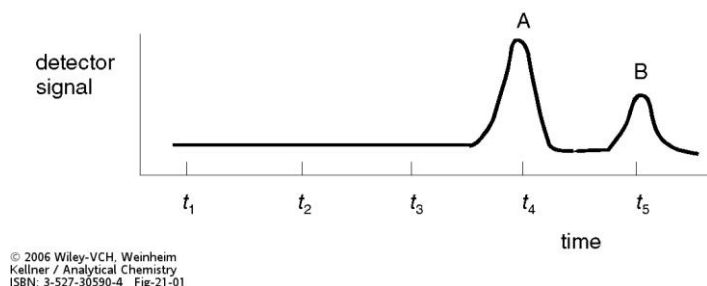
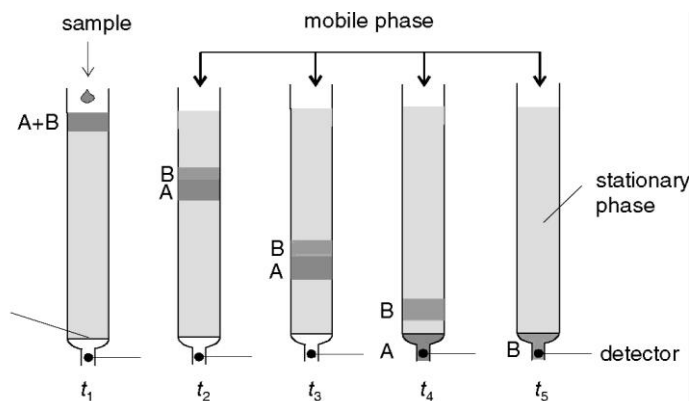
segue →

Se si seguono nel tempo le “zone” (bande) occupate dalle sostanze lungo la colonna si notano **due effetti**:

- a) la distanza tra le bande delle sostanze aumenta nel tempo (ovvero con il volume di eluente aggiunto), quindi aumenta la separazione temporale del “cammino” delle diverse sostanze;
- b) allo stesso tempo i picchi rilevati nel cromatogramma si allargano, causando possibili sovrapposizioni tra i picchi, quindi peggiore separazione.

Quindi si può **migliorare in via di principio una separazione** se:

- i. Le velocità di migrazione delle sostanze viene alterata in maniera selettiva;
- ii. L’allargamento dei picchi viene minimizzato il più possibile.



➤ Parametri caratteristici del Cromatogramma

❖ Velocità di migrazione

La velocità di migrazione è la velocità con cui le particelle/molecole viaggiano lungo la colonna.

Nel caso più semplice, il passaggio delle sostanze tra le fasi mobile (M) e stazionaria (s) è governato da un equilibrio di partizione.

Il coefficiente (o rapporto) di partizione K per una sostanza è:

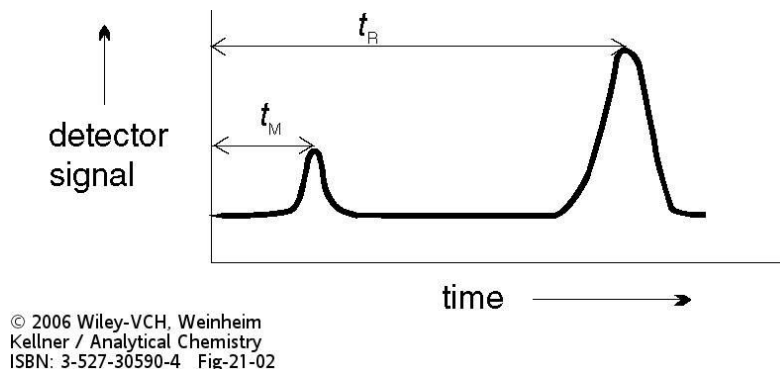
$$K = \frac{c_s}{c_M}$$

K non può esser dedotto direttamente dal cromatogramma.

Tuttavia si può mettere in relazione il parametro t_R **tempo di ritenzione totale** (che è ricavabile direttamente dal cromatogramma) con K .

segue →

❖ Tempi di ritenzione



Il picco t_M è denominato **tempo morto**.

Viene generato da un composto per nulla trattenuto, cioè il tempo che le molecole della fase mobile impiegano per attraversare la colonna. Il tempo morto è l'intervallo di tempo che intercorre tra l'effettivo momento dell'iniezione e l'effettivo momento della rivelazione.

Il picco t_R è denominato **tempo di ritenzione totale** (di una sostanza eluita).

La **velocità lineare media dell'analita** è:

$$V = \frac{L}{t_R}$$

dove L è la lunghezza della colonna

La **velocità lineare media della fase mobile** è:

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

segue →

❖ Relazione tra t_R e K

Dal momento che la fase mobile è l'unica in movimento, **la ritenzione di una sostanza** corrisponde al suo tempo di residenza nella fase mobile.

Sostanze non trattenute permangono per tutto il tempo nella f.m., mentre sostanze che interagiscono con la fase stazionaria rimangono solo per una frazione del tempo nella fase mobile, in paragone alle sostanze non trattenute.

Questa porzione di tempo può essere descritta usando la relazione tra massa di analita nella f.m. e massa totale dell'analita nella colonna (cioè esprimendo la velocità di migrazione dell'analita come frazione della velocità di migrazione della fase mobile):

$$v = u \cdot \frac{\overset{\text{n}^\circ \text{ di moli di analita nella f.m.}}{c_M \cdot V_M}}{\underbrace{c_M \cdot V_M + c_s \cdot V_s}_{\text{n}^\circ \text{ di moli totali di analita (f.m. + f.s.)}}} = u \cdot \frac{1}{1 + \underbrace{\frac{c_s \cdot V_s}{c_M \cdot V_M}}_{\text{K (coefficiente di partizione)}}}$$

$$v = u \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \frac{V_s}{V_M}}$$



V_s e V_M sono parametri sperimentali misurabili

segue →

❖ Fattore di ritenzione k

Si definisce fattore di ritenzione k :

$$k = K \cdot \frac{V_s}{V_M} \quad \text{oppure} \quad k = \frac{K}{\beta} \quad \text{dove } \beta \text{ è il rapporto tra le fasi}$$

La relazione con i tempi di ritenzione è derivabile come:

$$v = u \cdot \frac{1}{1 + k}$$

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \cdot \frac{1}{1 + k}$$

Riarrangiando è possibile dimostrare che:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

↗ tempo di ritenzione corretto
(adjusted retention time)

Il fattore di ritenzione k può essere dedotto direttamente dal cromatogramma, sulla base dei tempi di ritenzione totali e del tempo morto, ottenendo il tempo di ritenzione corretto.

I fattori di ritenzione dovrebbero aver valori tra 1 e 5 ($k < 1$ eluito troppo velocemente; > 20 tempo di ritenzione intollerabilmente lungo)

segue →

❖ **Fattore di selettività**

Il fattore di selettività o fattore di separazione è una misura della separazione di due sostanze ed è indicato con α .

Utilizzando i coefficienti di partizione per calcolare il fattore di selettività per due sostanze A e B, si ottiene:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{(t_R')_B}{(t_R')_A}$$

Quindi il fattore di selettività dipende dai tempi di ritenzione corretti (adjusted retention time) delle due sostanze A e B

Teoria classica

La **teoria classica** della cromatografia esamina **l'effetto di allargamento dei picchi** lungo la colonna e giunge alla conclusione che l'ampiezza del picco è **direttamente collegata all'efficienza di separazione** o efficienza di colonna.

La **teoria classica** della cromatografia può essere considerata **come la trasposizione logica di un numero discreto di stadi di partizione in una colonna**.

Martin e Synge hanno introdotto:

- **l'altezza equivalente a un piatto teorico H** e
- **il numero dei piatti teorici N**

quali parametri di efficienza di una colonna.

Secondo questa teoria, la colonna è immaginabile come una successione di piatti immaginari e su ciascun piatto teorico si verifica un'equilibratura della distribuzione della sostanza tra f.m. e f.s..

Se la sostanza si muove attraverso la colonna, ciò significa che essa effettua un passaggio graduale da uno stadio di separazione a quello successivo.



The Nobel Prize in Chemistry 1952
Archer J.P. Martin, Richard L.M. Synge

The Nobel Prize in Chemistry 1952

Archer J.P. Martin

Richard L.M. Synge



Archer John Porter
Martin



Richard Laurence
Millington Synge

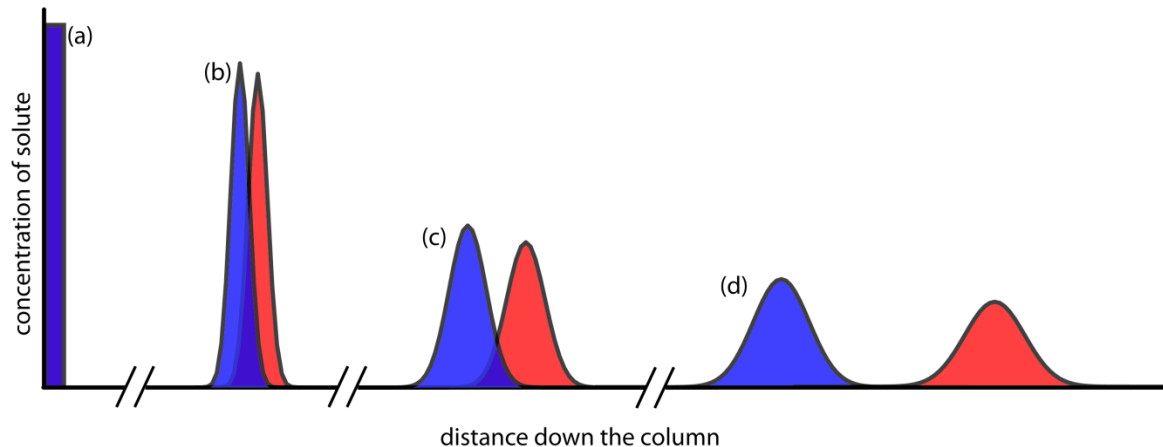
The Nobel Prize in Chemistry 1952 was awarded jointly to Archer John Porter Martin and Richard Laurence Millington Synge "for their invention of partition chromatography"

segue →

➤ Efficienza della colonna

Supponiamo di iniettare in colonna un campione costituito da un unico componente:

- Al momento dell'iniezione il campione occupa una banda stretta di larghezza finita.
- Quando il campione percorre la colonna, la larghezza di tale banda aumenta continuamente in un processo che si chiama **allargamento di banda**.
- **L'efficienza della colonna fornisce una misura quantitativa dell'entità dell'allargamento di banda.**
- Quando si inietta il campione la sua banda ha un profilo di concentrazione uniforme, o rettangolare, in funzione della distanza lungo la colonna.
- **Mentre scende nella colonna, la banda si allarga ed assume un profilo di concentrazione gaussiano.**



segue →

❖ Distribuzione gaussiana o normale

La distribuzione Normale è definita dall'equazione:

$$f_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

con variabile casuale

$$x \in]-\infty; +\infty[$$

e parametri

$$\mu = \text{media} \in]-\infty; +\infty[$$

$$\sigma^2 = \text{varianza} \in]0; +\infty[;$$

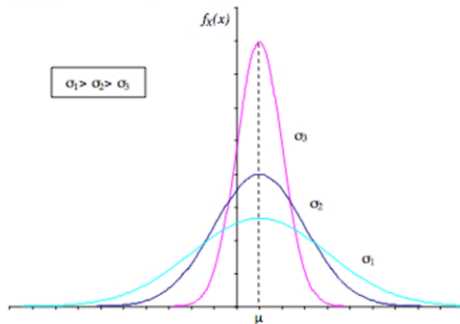


Figura 1 - Distribuzione di una variabile casuale Normale con media fissa e differenti varianze

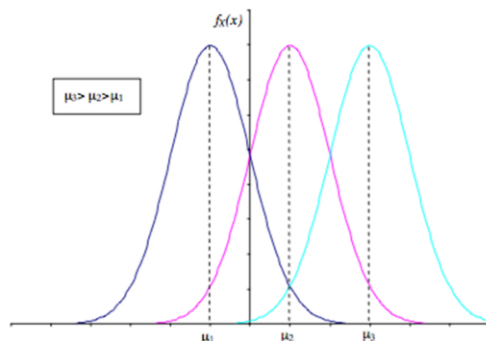


Figura 2 - Distribuzione di una variabile casuale Normale con varianza fissa e differenti medie

Sulla $f_X(x)$ Normale si possono fare alcune considerazioni:

1) $f_X(x) \geq 0 \quad \forall x$;

2) $\int_{-\infty}^{+\infty} f_X(x) dx = 1$;

3) $f_X(x)$ è tanto più grande quanto più è piccolo l'esponente, e raggiunge il suo massimo per $x = \mu$ (moda, media e mediana coincidono);

4) $f_X(x)$ possiede due flessi, cioè due punti in cui cambia concavità, in $\mu - \sigma$ e $\mu + \sigma$;

5) $f_X(x)$ è simmetrica intorno ad $x = \mu$, cioè qualsiasi sia x , $f(\mu - x) = f(\mu + x)$;

In particolare, come illustrato delle figure 1 e 2 e nell'esempio successivo,

- μ determina la posizione della curva sull'asse delle ascisse
- σ^2 determina la maggiore o minore concentrazione della curva intorno a μ

Se un fenomeno si distribuisce secondo una distribuzione Normale si ha che:

- circa il 68% di tutti i valori cade nell'intervallo di ± 1 deviazione standard dalla media

$$P[\mu - \sigma \leq x \leq \mu + \sigma] = 0.6826$$

- circa il 95% dei valori cade nell'intervallo di ± 2 deviazioni standard dalla media

$$P[\mu - 2\sigma \leq x \leq \mu + 2\sigma] = 0.9544$$

- e per 3 sigma ...

$$P[\mu - 3\sigma \leq x \leq \mu + 3\sigma] = 0.9974.$$

segue →