

# Műszeres analitika I. Kromatográfia alapjai

Dr. András Melinda



**DEBRECENI  
EGYETEM**



# Elválasztási módszerek

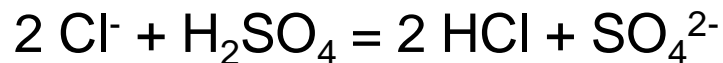
## 1) Fázis-átalakulással járó módszerek

➤ Tömeg szerinti elemzés (gravimetria)

➤ Elektrogravimetria

➤ Gázfejlődéssel járó elválasztások:

Halogenidek,  $\text{CO}_3^{2-}$  meghatározás

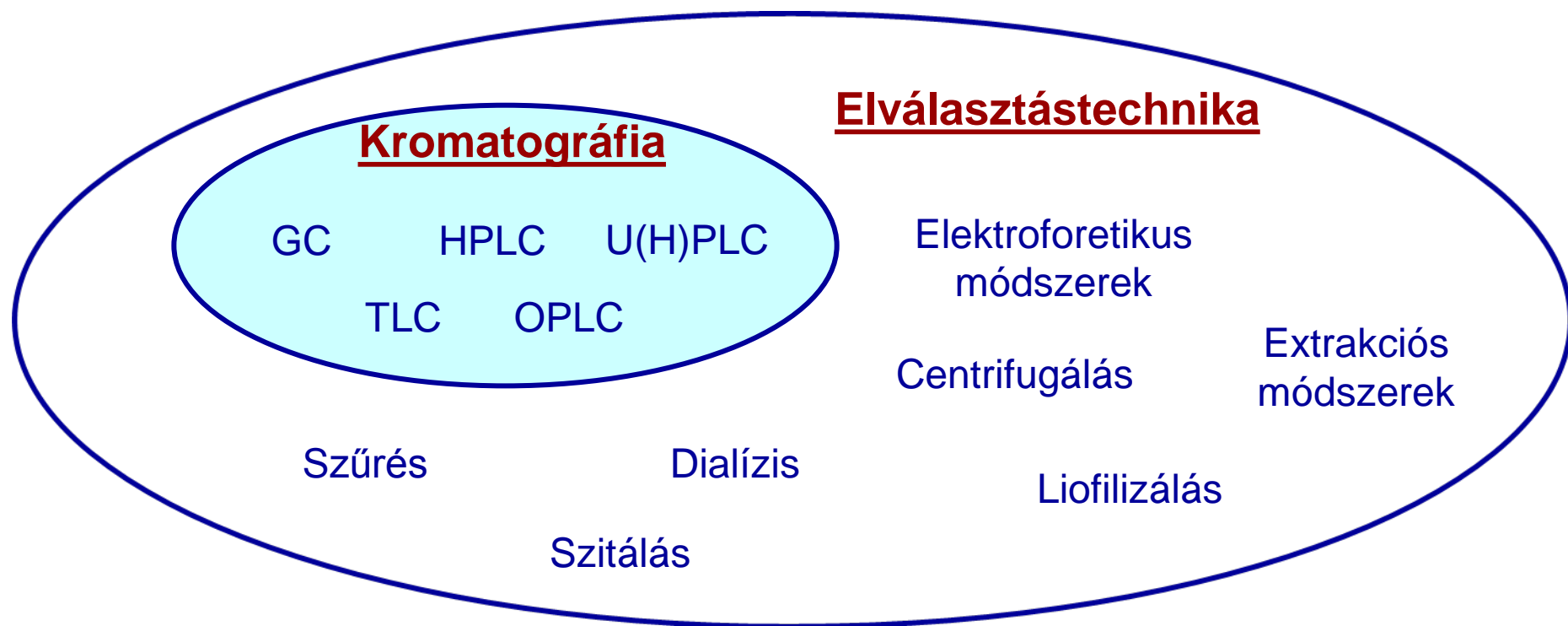


## 2) Extrakciós módszerek

## 3) Kromatográfia

## 4) Elektroforetikus módszerek

# Elválasztási módszerek



# Ajánlott irodalom

Fekete Jenő:

Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata

Fekete Jenő, Kormány Róbert, Fekete Szabolcs:

Modern folyadékkromatográfia

Kremmer Tíbor - Torkos Kornél:

Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata

Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, John W Dolan:

Intruduction to Modern Liquid Chromatography Third Edition

Fekete Jenő, Kormány Róbert, Fekete Szabolcs:

A folyadékkromatográfia fejlesztési irányai

Gyors folyadékkromatográfia, HILIC 2014, Merck Kft

[www.sepscience.com](http://www.sepscience.com) , [www.chromatographyonline.com/john-w-dolan](http://www.chromatographyonline.com/john-w-dolan)

# Kromatográfia

- Megoszláson alapuló fizikai elválasztási eljárás.
- Az elválasztandó komponensek két fázis között eltérően oszlanak meg.
- Elválasztás egyensúlyok sorozatán valósul meg.

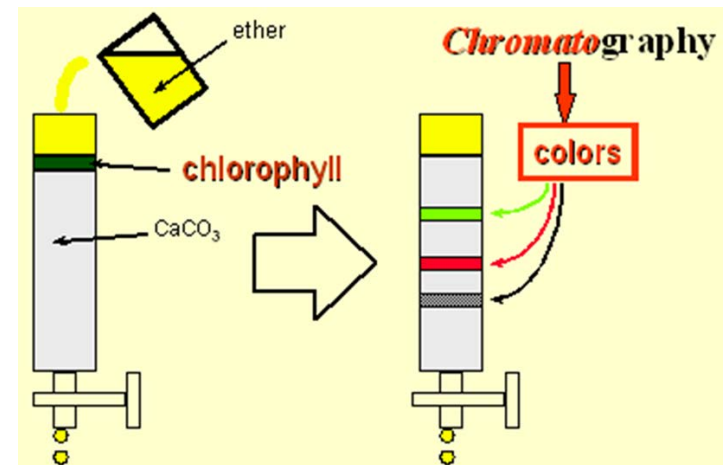
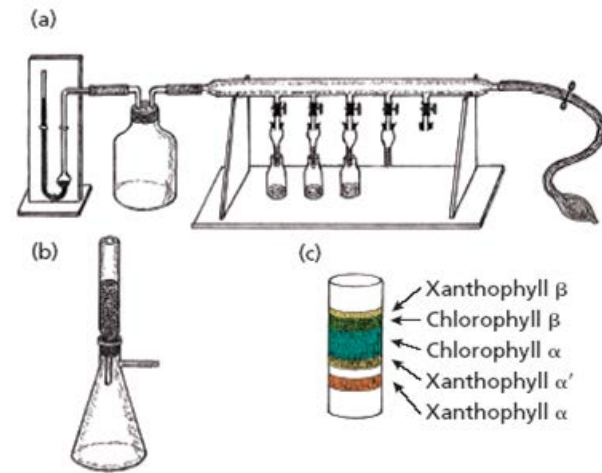
A kromatográfia a többfokozatú, nagy hatékonyságú, dinamikus elválasztási módszerek gyűjtőneve. Az elválasztandó komponensek egymással érintkező két fázis között oszlanak meg: ezek egyike az állófázis (szilárd, folyadék), a másik pedig a mozgófázis (gáz, folyadék, szuperkritikus folyadék), amely meghatározott irányban halad.

# Kromatográfia története

1903 Cvet orosz biológus kísérlete



M.S. Tswett



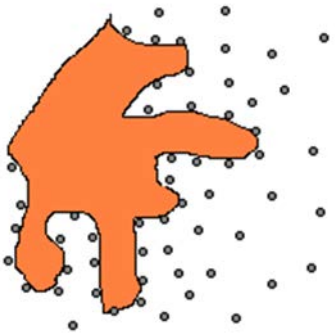
# Kromatográfia története

- 1903 Cvet, növényi festékek elválasztása  
(chromos = szín; graphia = írás)
- 1938 VRK (vékonyréteg kromatográfia)
- 1941 Martin - Synge, megoszlásos kromatográfia  
(1952 Nobel-díj)
- 1952 Martin - James, gázkromatográfia
- 1965 gélkromatográfia
- 1969 HPLC

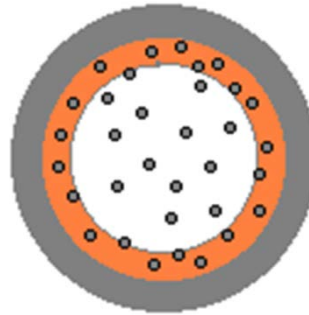
# Kromatográfiás módszerek csoportosítása

## A szorpciós folyamat szerint:

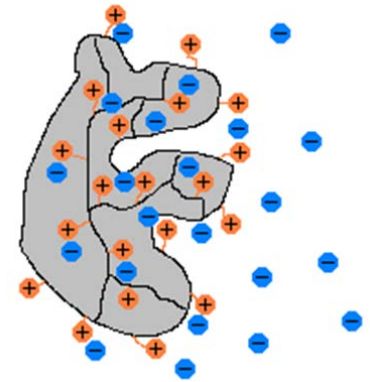
➤ Adszorpció



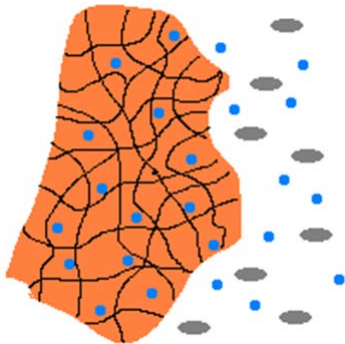
➤ Abszorpció (megoszlás)



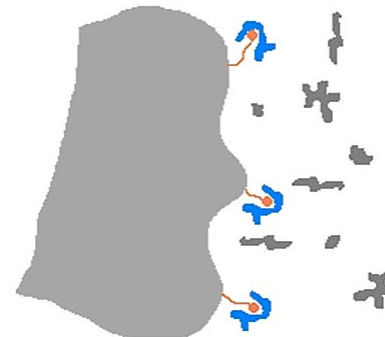
➤ Ioncsere



➤ Méret szerinti kizárás (gél)



➤ Specifikus kölcsönhatások (affinitás)





# Kromatográfiás módszerek csoportosítása

## A fázisok halmazállapota szerint:

Mozgófázis (eluens)	Állófázis	
	szilárd	folyadék
Gáz (GK)	GSK <i>adszorpciós GK</i>	GFK <i>megoszlásos GK</i>
Folyadék (LK)	FSK <i>adszorpciós LK</i> <i>ioncserés krom.</i> <i>gélkromatográfia</i>	FFK <i>megoszlásos LK</i>
Szuperkritikus folyadék		SFK <i>megoszlásos SFK</i>

# Kromatográfiás módszerek csoportosítása

## A fázisok halmazállapota szerint:

Csoportosítás	Állófázis	Elválasztástechnikai módszer
<b>Gázkromatográfia (GC)</b> mozgófázis: gáz	- szilárd - szilárd fázison megkötött folyadék	Gáz-szilárd kromatográfia (GSC) Gáz-folyadék kromatográfia (GLC)
<b>Szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC)</b> mozgófázis: szuperkritikus fluidum	- szilárd	Szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC)
<b>Folyadékkromatográfia (LC)</b> mozgófázis: folyadék	- szilárd fázison megkötött folyadék - szilárd - szilárd - szilárd - szilárd - folyadék	Folyadék-szilárd kromatográfia (LSC) Papírkromatográfia (PC) Vékonyréteg kromatográfia (TLC) Ionkromatográfia (IC) Gélkromatográfia (SEC, GPC) Folyadék-folyadék kromatográfia (LLC)

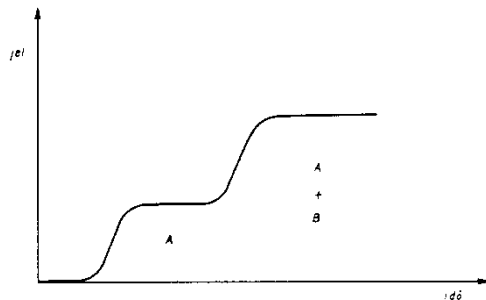
## Technikai elrendezés szerint:

- Oszlop
- Sík
  - vékonyréteg (VRK=TLC Thin Layer Chromatography)
  - papír (PK=pc Paper Chromatography)
- Hagyományos
- Műszeres

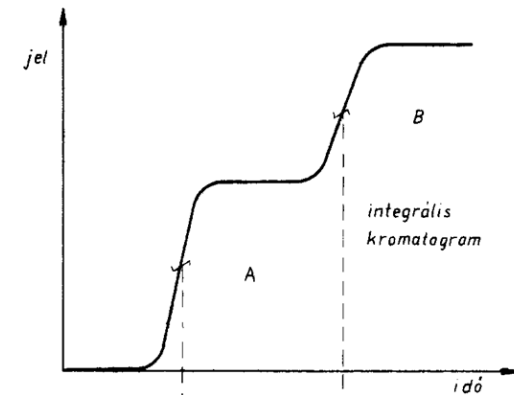
# Kromatográfiás módszerek csoportosítása

## Megvalósítás formája szerint:

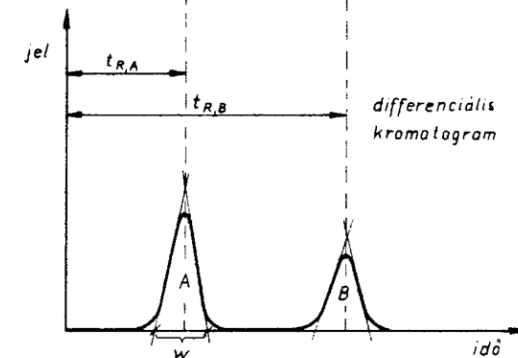
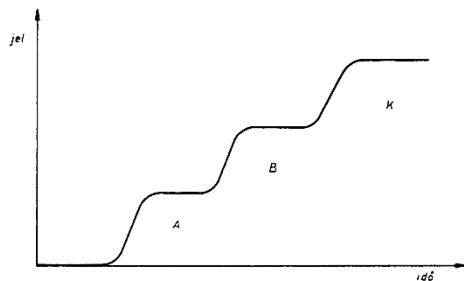
### ➤ Frontális



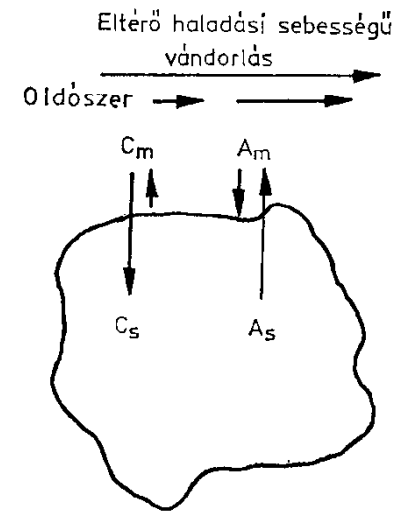
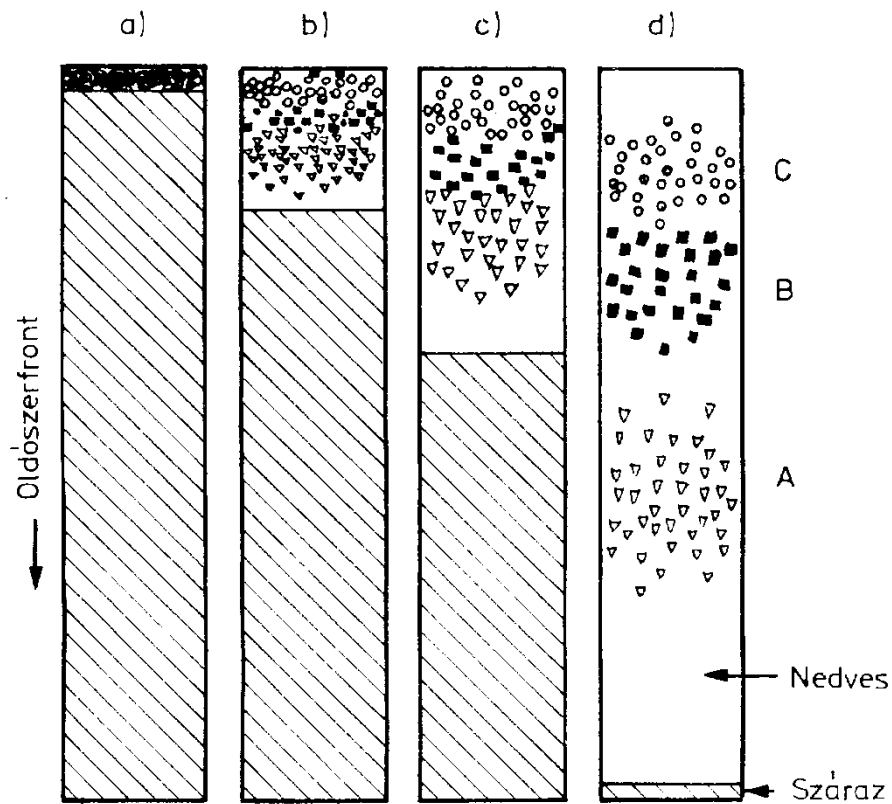
### ➤ Elúciós



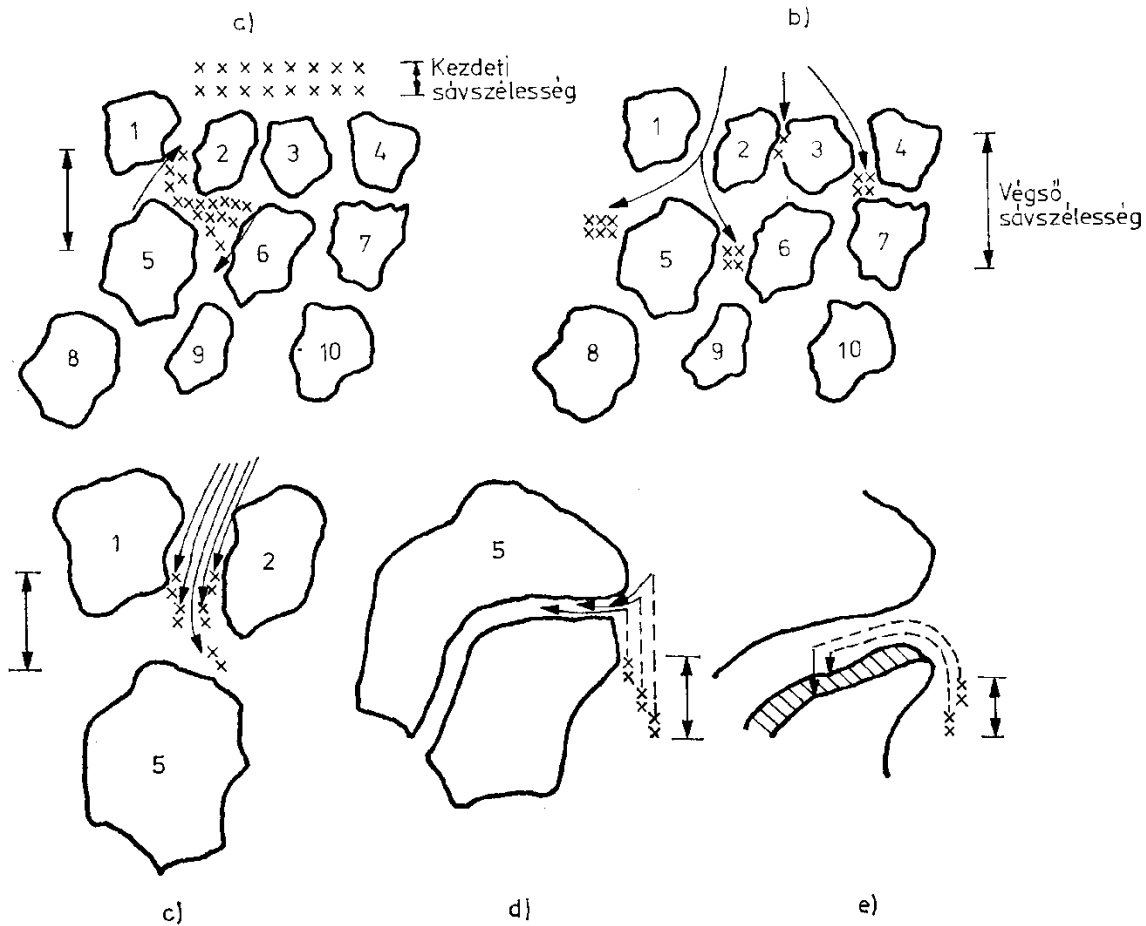
### ➤ Kiszorításos



# A kromatográfiás folyamat



# A kromatográfiás sáv szélesedés és okai

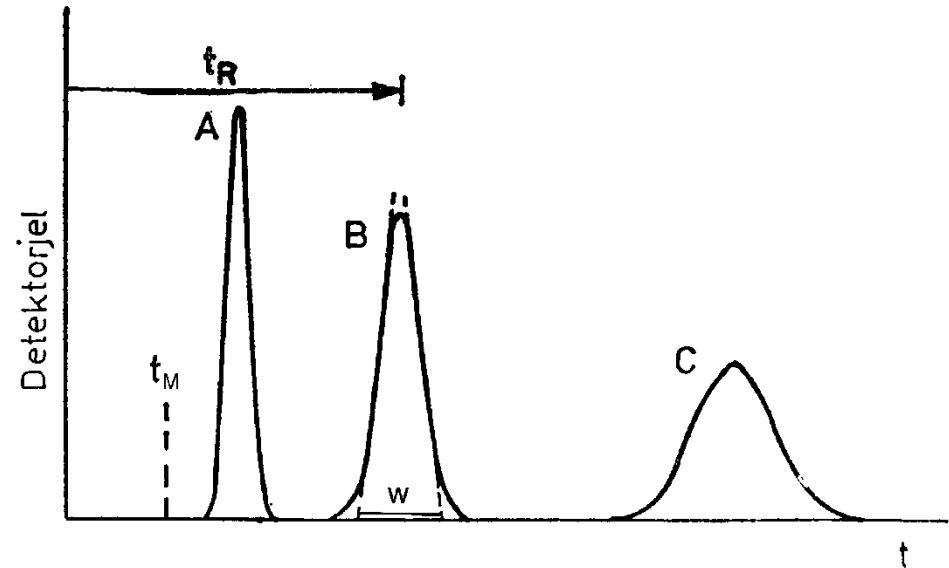
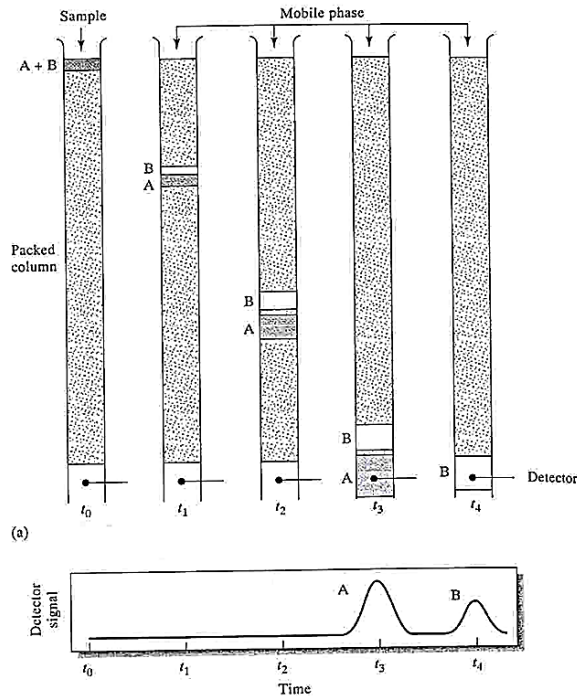


a-b) Longitudinális diffúzió

c-d) Anyagátadási gátlás a mozgófázisban

e) Anyagátadási gátlás az állófázisban

# A kromatogram



$t_R$  = retenciós idő       $t_M$  = az eluens retenciós ideje  
 $t_R - t_M$  = az állófázisban eltöltött idő       $w$  = sávszélesség

# A kromatogram

*Retenciós térfogat:*  $V_R = t_R v$

*Holttérfogat:*  $V_M = t_M v$

$v$  = térfogati áramlási sebesség

*retenciós faktor:*  $k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{V_R - V_M}{V_M}$   
(kapacitásarány)

$n_S$  = anyagmennyiség az állófázisban

$n_M$  = anyagmennyiség a mozgófázisban



# Az elválasztás hatékonysága

*Elméleti tányérmagasság (HETP vagy H):*

Az oszlop azon hossza amelyben a kvázi megoszlási egyensúly a két fázis között beáll (tényleges NEM alakul ki)

*Elméleti tányérszám (N):*  $N = L/H$  (L = kolonnahossz)

**Hatékony oszlop: H kicsi, N nagy**

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

Kis  $H$ , keskeny csúcsok, jobb elválasztás

# Az elválasztás hatékonysága

H értéke függ:

- Az állófázis szemcsemérete ( $d$ , átmérő)
- Az eluens áramlási sebessége ( $u$ )
- A minta álló- és mozgófázisbeli ( $D_S$ ) és ( $D_M$ ) diffúziós koefficiensei

Örvénydiffúzió:  $f(d)$

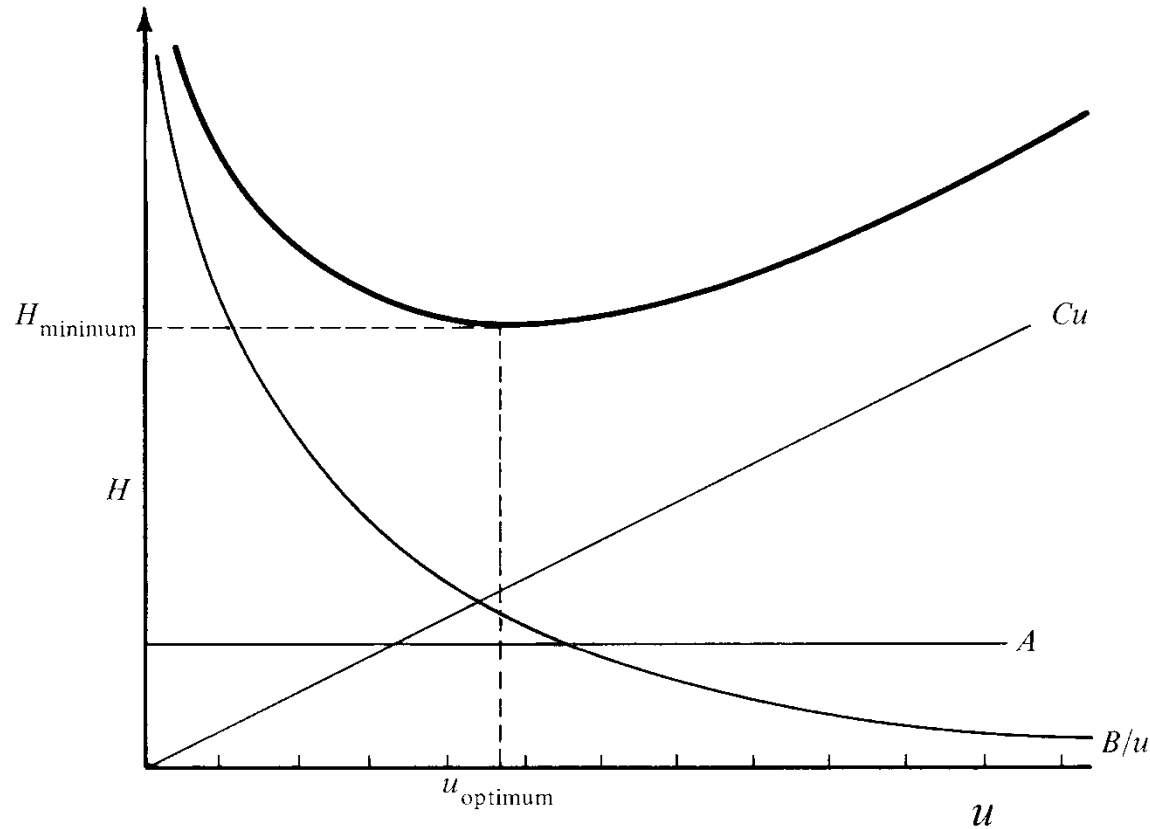
Longitudinális diffúzió:  $f(D_M, 1/u)$

Anyagátadás a mozgófázisban:  $f(d^2, D_M, u)$

Anyagátadás az állófázisban :  $f(d^2, D_S, u)$

# Az elválasztás hatékonysága

van Deemter egyenlet:  $H = A + B/u + Cu$



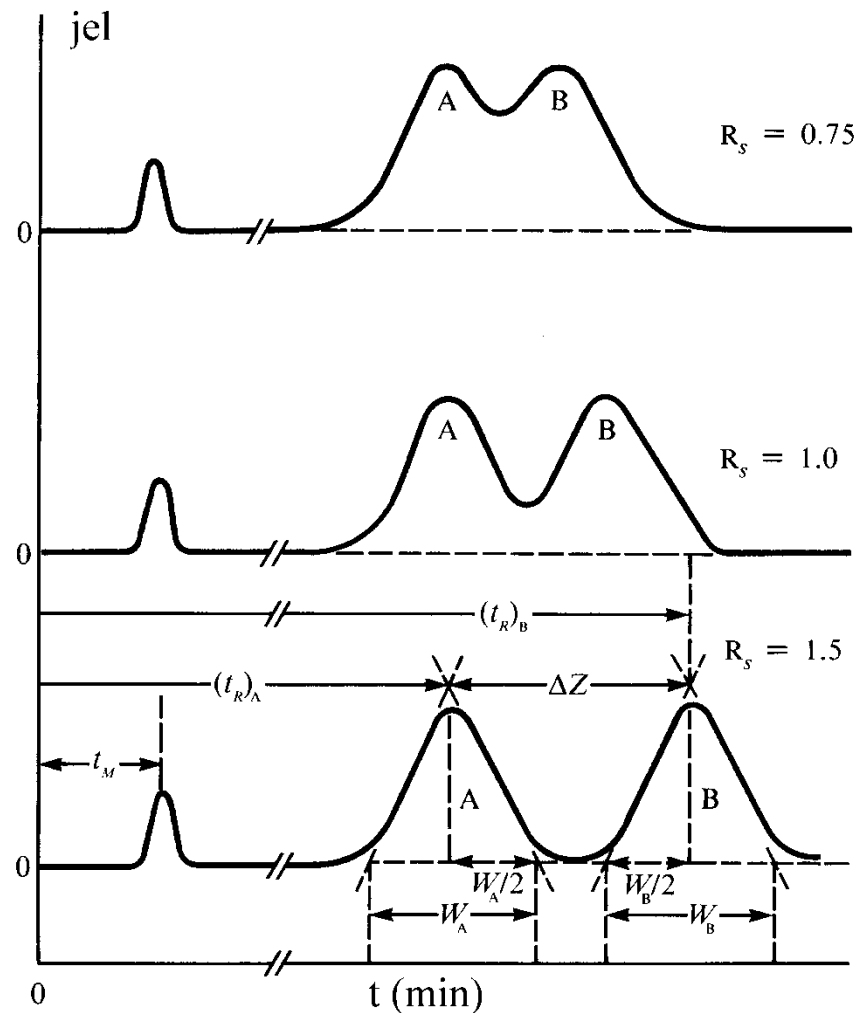
Optimális áramlási sebesség –  $H$  értéke minimális

# Felbontás (R)

Az 1 és 2 mintakomponensek relatív elválasztásának mértéke

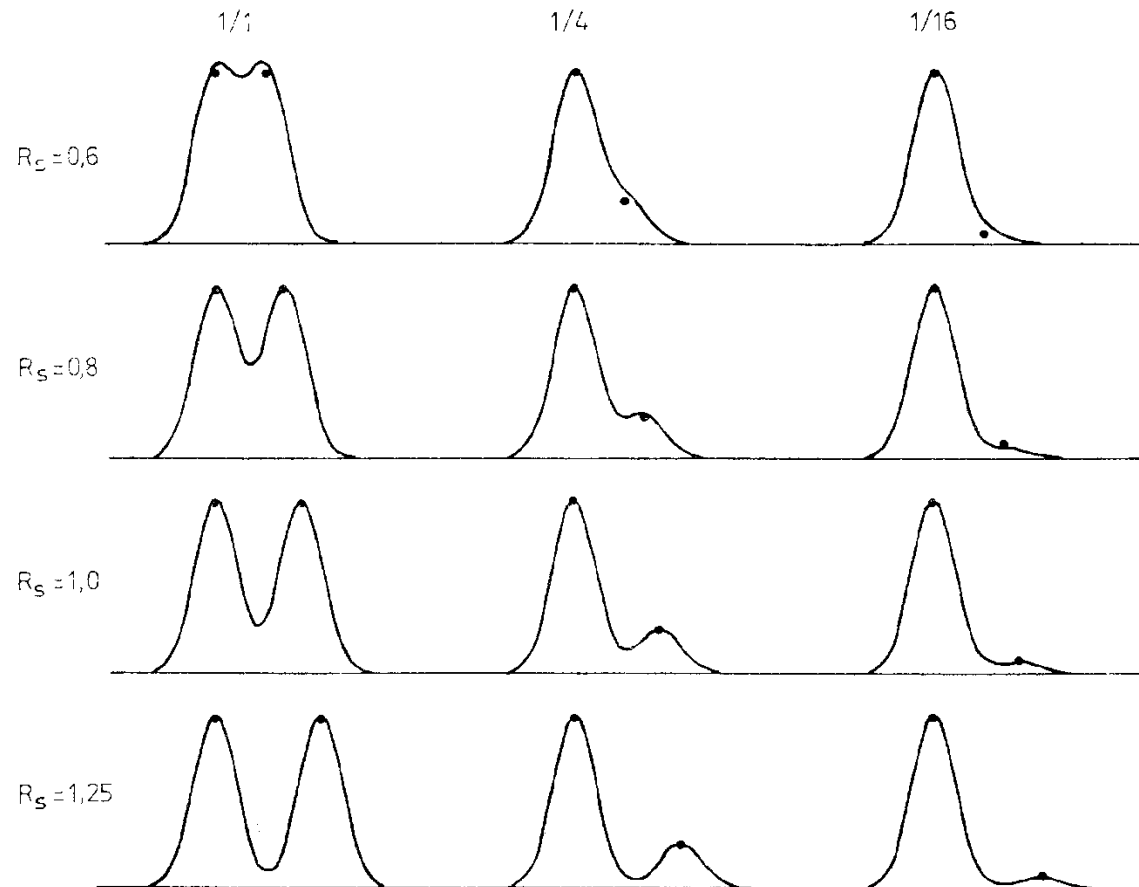
$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{0,5(w_1 + w_2)}$$

$t_R$  retenciós idő  
 $w$  sávszélesedés

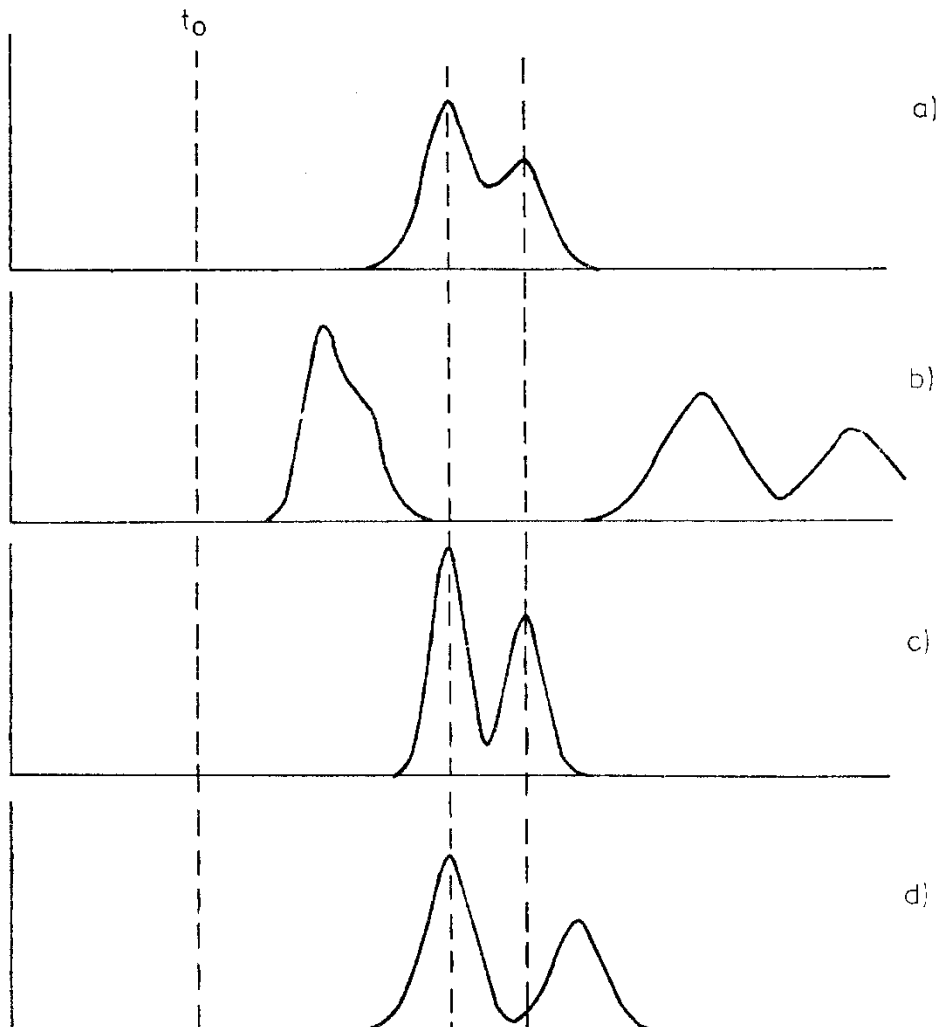


# Felbontás (R)

$R = 1,0$  esetén az átfedés mértéke 2 %;      jó elválasztás:  $R \geq 1,5$



# Felbontás javítása



a)

a) kiindulás

b)

b)  $k'$  változtatása az eluens oldószererősségével

c)

c)  $N$  növelése az oszlop hosszával az áramlási sebességgel, töltettel

d)

d)  $k_{1,2}$  szelektivitási faktoral (az 1 és 2 komponensek retenciós faktorainak a hányadosa)