

Efficienza

Capacità di eluire tutte le particelle di una specie chimica alla stessa velocità

Si esprime con la larghezza del picco W_b

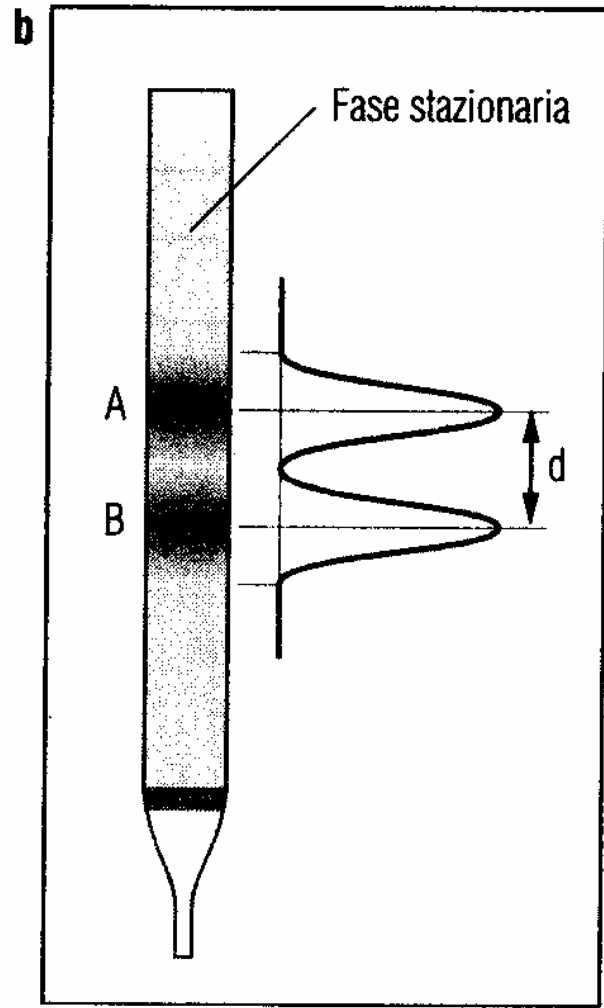
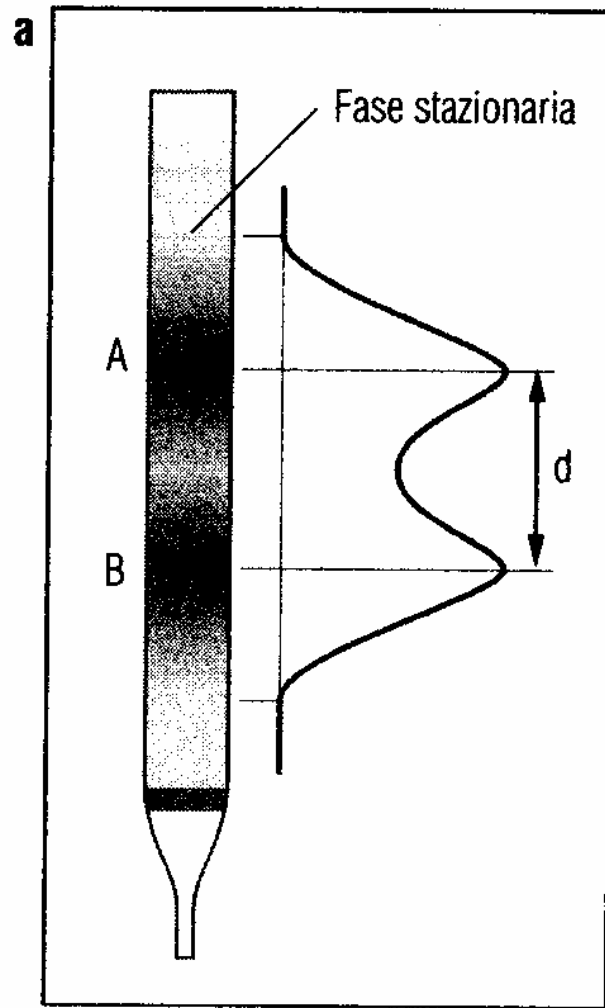
W_b dipende dal tempo di ritenzione e ne è proporzionale

In un sistema ideale l'efficienza si può esprimere con il rapporto tra σ e t_R :

$$\sigma_r = \sigma / t_R \quad \sigma_r: \text{deviazione standard relativa}$$

σ_r è molto piccolo allora si preferisce: $N = (t_R / \sigma_r)^2$

N: numero dei **piatti teorici**, indica l'**efficienza** della colonna



La dispersione delle bande cromatografiche e in definitiva la varianza σ^2 , dipende da due fattori:

Fattori **extra-colonna**

Fattori derivanti dalla **colonna**

$$\sigma^2_{\text{tot}} = \sigma^2_{\text{extra-colonna}} + \sigma^2_{\text{colonna}}$$

$$\sigma^2_{\text{tot}} = \sigma^2_i + \sigma^2_{\text{vm}} + \sigma^2_{\text{riv}} + \sigma^2_{\text{el}} + \sigma^2_{\text{colonna}}$$

In genere i fattori extra-colonna non influiscono per più del 10%

Il contributo a σ^2 da parte della colonna è stato interpretato da due teorie:

Teoria dei piatti

Teoria della velocità

Teoria dei piatti

Così come una colonna di distillazione ha dei piatti reali, sui quali si instaura un equilibrio fra liquido e vapore (che si arricchisce del componente più volatile, man mano che sale lungo la colonna), **una colonna cromatografica può essere pensata come l'insieme di N piatti teorici**, definiti come il tratto di colonna in cui una data specie chimica si trova in equilibrio fra le due fasi (mobile e stazionaria), prima che l'eluente la trascini verso il piatto successivo

Il numero di piatti teorici può essere espresso facendo riferimento alla **larghezza del picco alla base**:

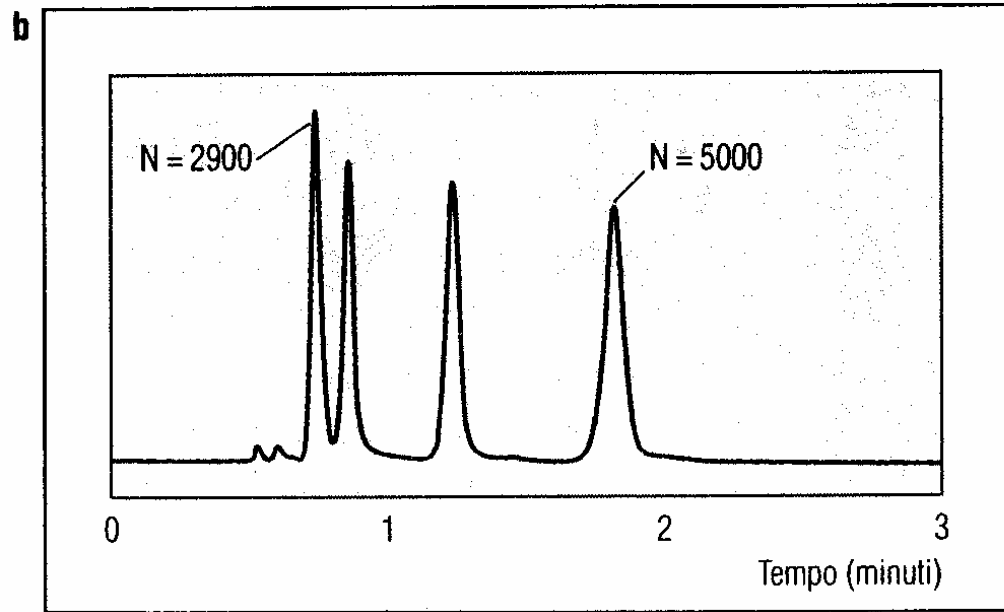
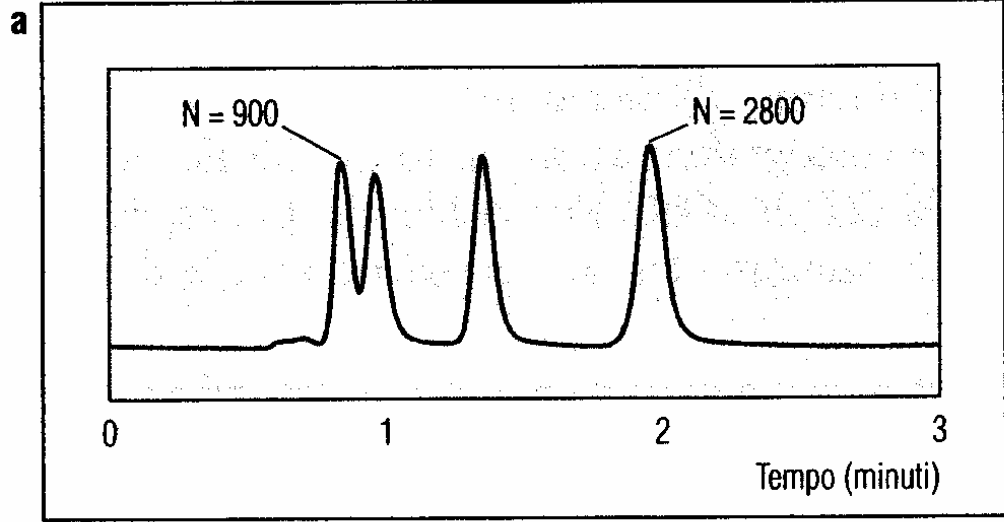
Poiché: $w_b = 4\sigma$

$$\text{da: } N = (t_R / \sigma_r)^2 \qquad N = 16 \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2$$

$$N = 5.545 \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2$$

$$N_{\text{eff}} = 16 \left(\frac{t'_R}{w_b} \right)^2$$

Numero dei piatti effettivi



Il parametro H

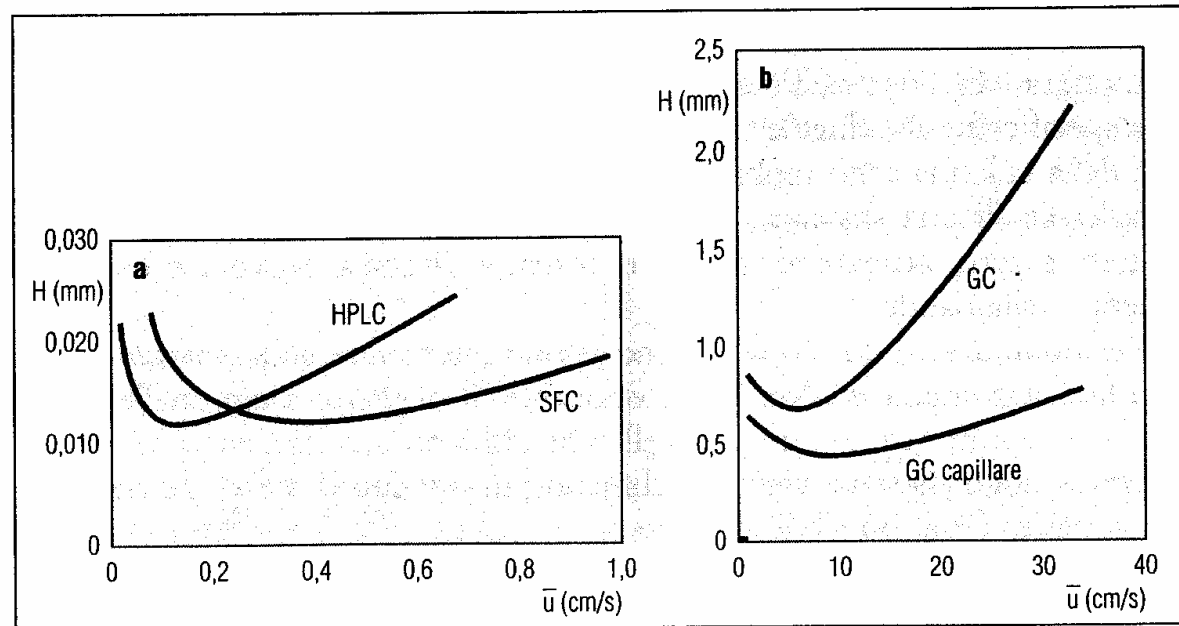
Un parametro adatto per esprimere l'efficienza della colonna è **l'altezza equivalente al piatto teorico** (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*, HEPT; simbolo H), introdotta da Martin e Synge e così definita:

$$H = \frac{L}{N}$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{N_{\text{eff}}}$$

Teoria della velocità

La teoria delle velocità affronta il problema della separazione cromatografica, e in particolare quello dell'efficienza del sistema, da un **punto di vista dinamico**, studiando la funzione $H=f(\bar{u})$, dove \bar{u} è la velocità lineare media (in cm/s o mm/s).



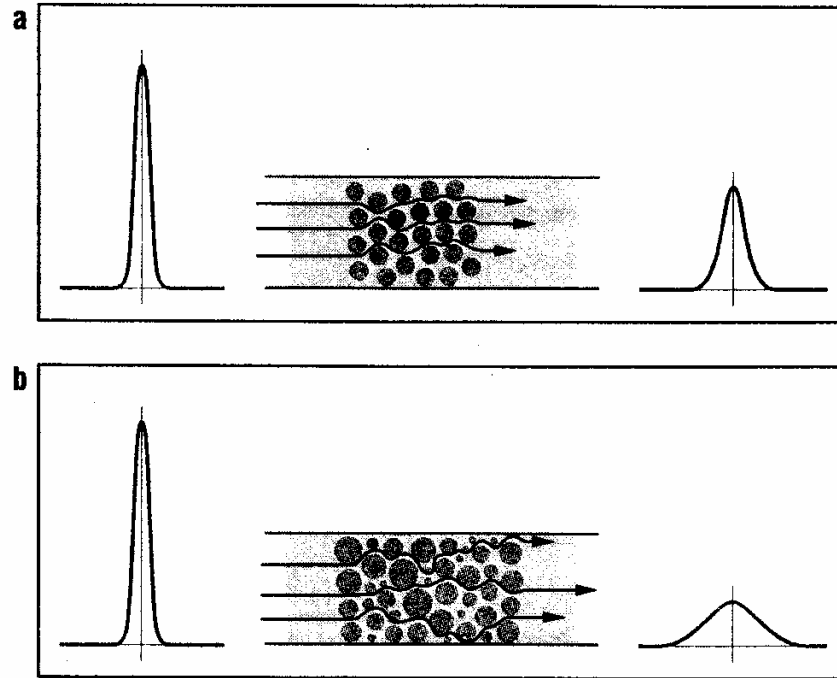
Le curve sono rappresentative di ciò che si può ottenere usando le diverse tecniche cromatografiche. In tutti i casi esiste un **valore ottimale di u** per cui H assume un **valore minimo**; questo valore di H è in gascromatografia è molto più grande rispetto alle tecniche in fase liquida.

Teoria del non-equilibrio di Giddings

Giddings, studiando le cause dell'allargamento delle bande legato ai fenomeni che avvengono all'interno della colonna, ne individuò tre:

- i percorsi multipli;
- la diffusione molecolare longitudinale;
- il trasferimento di massa fra le fasi.

Percorsi Multipli



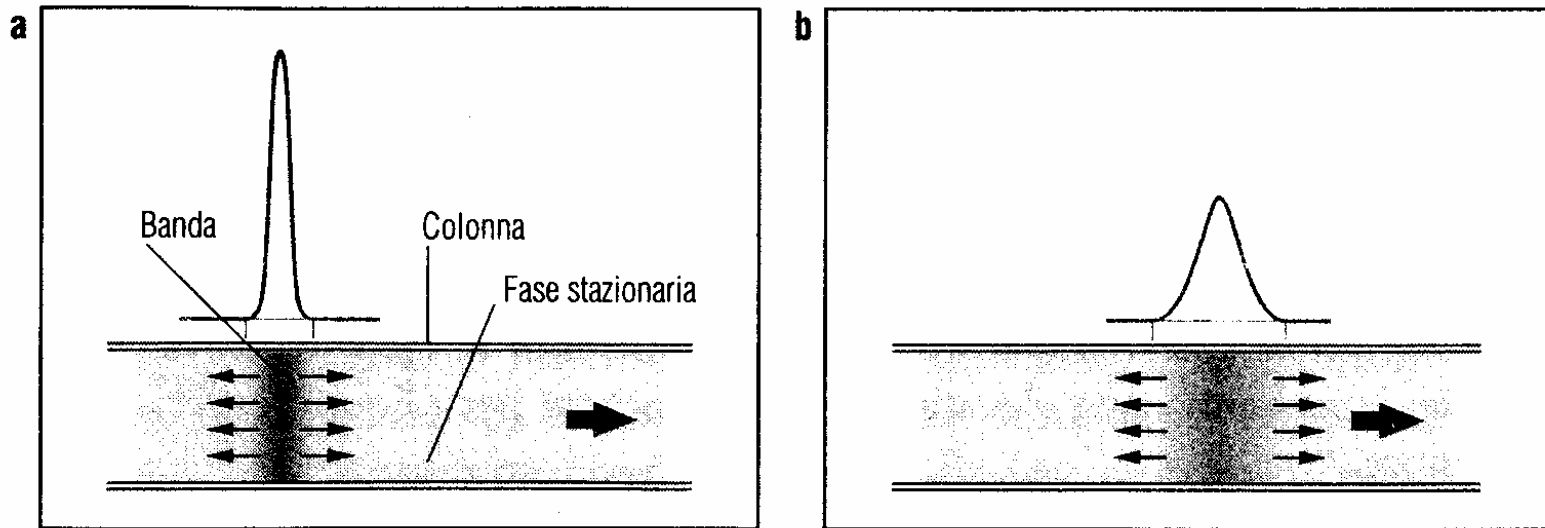
Le due colonne sono state perfettamente impaccate, ma con fasi stazionarie diverse:

(a) con particelle sferiche tutte uguali

(b) con particelle sferiche di diametri diversi fra loro

Diffusione molecolare longitudinale

Durante il processo cromatografico assume particolare importanza anche il fenomeno della **diffusione molecolare**, che consiste nello spostamento spontaneo delle molecole, in tutte le direzioni.



L'allargamento della banda per effetto della diffusione longitudinale dipende dal **tempo di permanenza** nella fase mobile (cioè dal tempo di ritenzione, che è strettamente correlato alla velocità della fase mobile stessa) e dalla **diffusività** del soluto (espressa dal **coefficiente di diffusione**) nella fase mobile; i gas hanno una elevata diffusività, mentre per i liquidi è decisamente minore.

Trasferimento di massa

Il fulcro del processo cromatografico consiste nella continua distribuzione tra le due fasi (mobile e stazionaria) delle molecole del soluto, mentre sono trascinate in avanti dalla fase mobile. All'origine di questo processo dinamico, detto **trasferimento di massa**, sta un fenomeno di diffusione che si verifica sia all'interno di ognuna delle due fasi sia, contemporaneamente, fra la fase stazionaria e quella mobile, e viceversa

