

Χρωματογραφικές μέθοδοι διαχωρισμού

Εισαγωγή

- Χρωματογραφία: ποικιλία μεθόδων διαχωρισμού μίγματος ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες
- Βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των ουσιών μεταξύ μίας κινητής φάσης και μίας στατικής φάσης
- Η κινητή φάση μεταφέρει το δείγμα μέσω της στατικής φάσης (εξαναγκασμένη διέλευση)



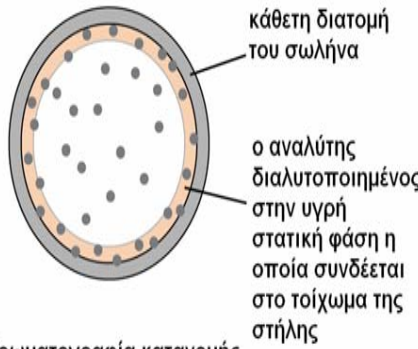
«Chromatography», M. Tswett

- "Chroma" χρώμα
- "Graphein" γραφή



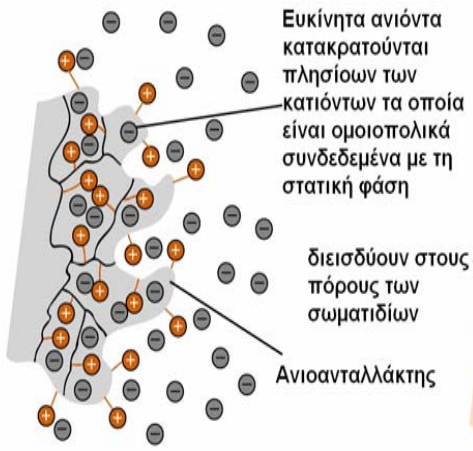
ο αναλύτης προσροφάται στην επιφάνεια της στατικής φάσης

Χρωματογραφία προσρόφησης



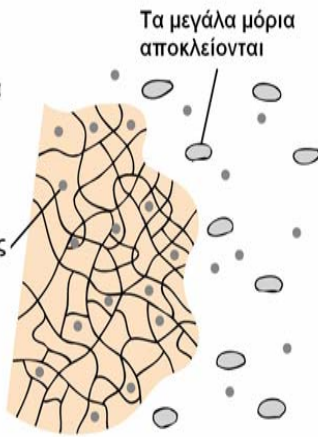
κάθετη διατομή του σωλήνα
ο αναλύτης διαλυτοποιημένος στην υγρή στατική φάση η οποία συνδέεται στο τοίχωμα της στήλης

Χρωματογραφία κατανομής



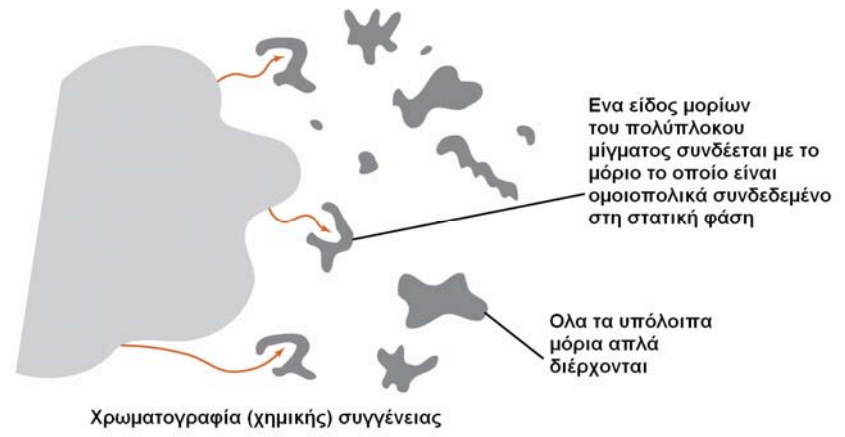
Ευκίνητα ανιόντα κατακρατούνται πλησίον των κατιόντων τα οποία είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με τη στατική φάση
διεισδύουν στους πόρους των σωματιδίων
Ανιοανταλλάκτης

Χρωματογραφία ιονανταλλαγής



Τα μεγάλα μόρια αποκλείονται

Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού

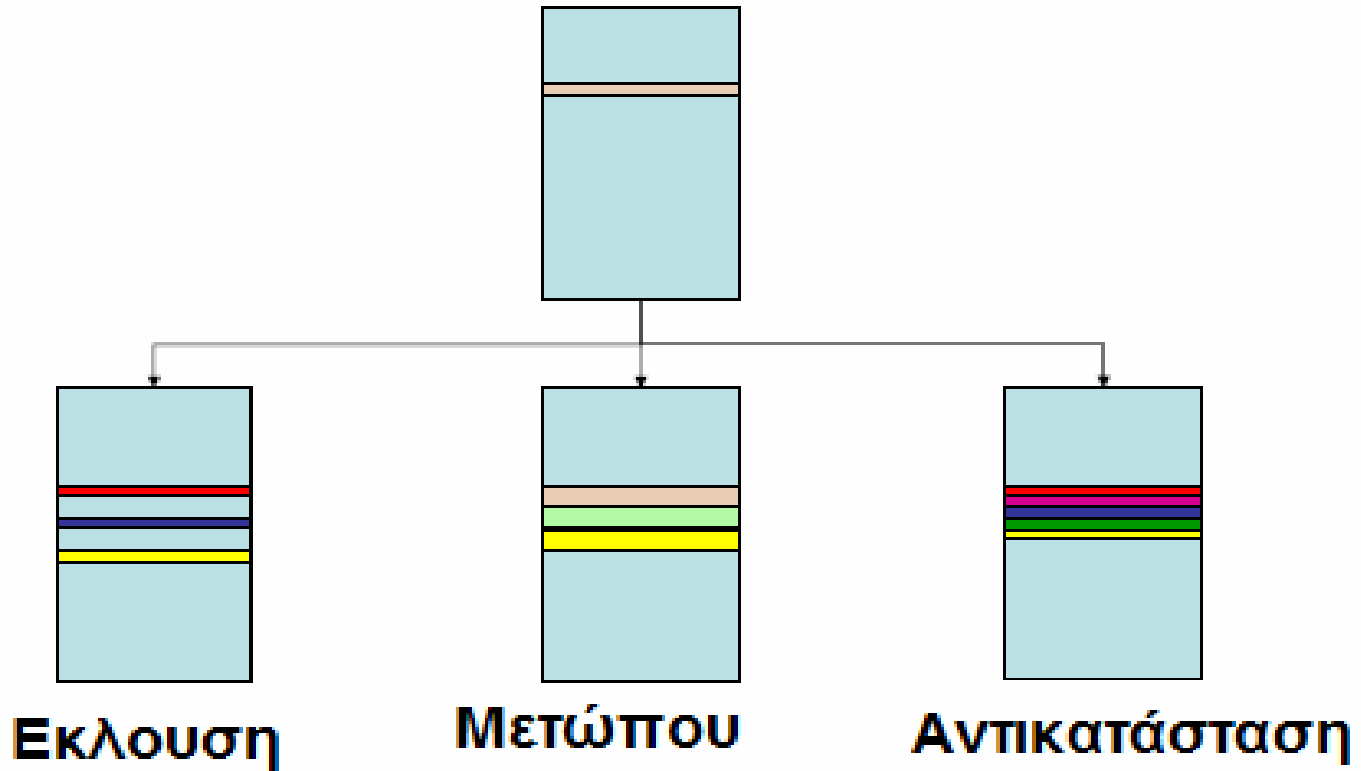


Ένα είδος μορίων του πολύπλοκου μίγματος συνδέεται με το μόριο το οποίο είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο στη στατική φάση

Όλα τα υπόλοιπα μόρια απλά διέρχονται

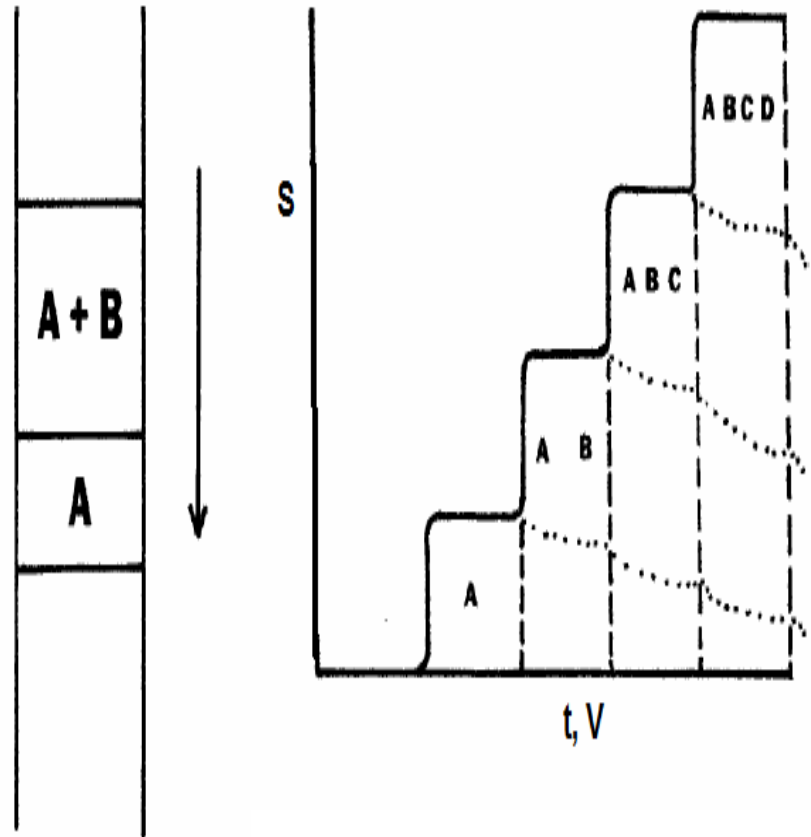
Χρωματογραφία (χημικής) συγγένειας

Μετακίνηση ζώνης



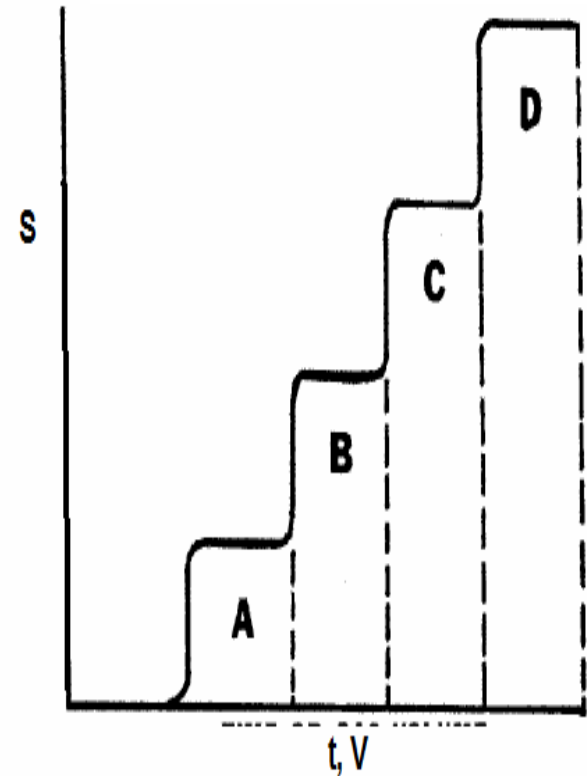
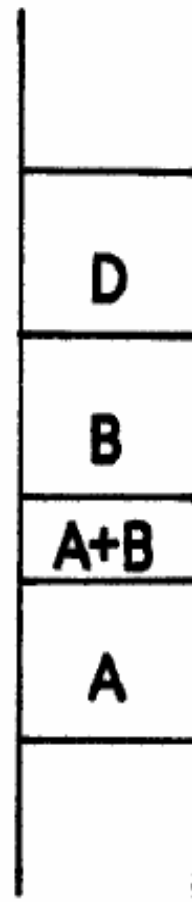
Μετακίνηση μετώπου

- Το ίδιο το μίγμα των προς διαχωρισμό ουσιών δρα ως κινητή φάση
- Ο διαχωρισμός βασίζεται στην ικανότητα κάθε συστατικού να κατακρατηθεί από τη στατική φάση
- Χρησιμεύει για τον προσδιορισμό των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης και για την απομάκρυνση προσμίξεων από το κύριο συστατικό



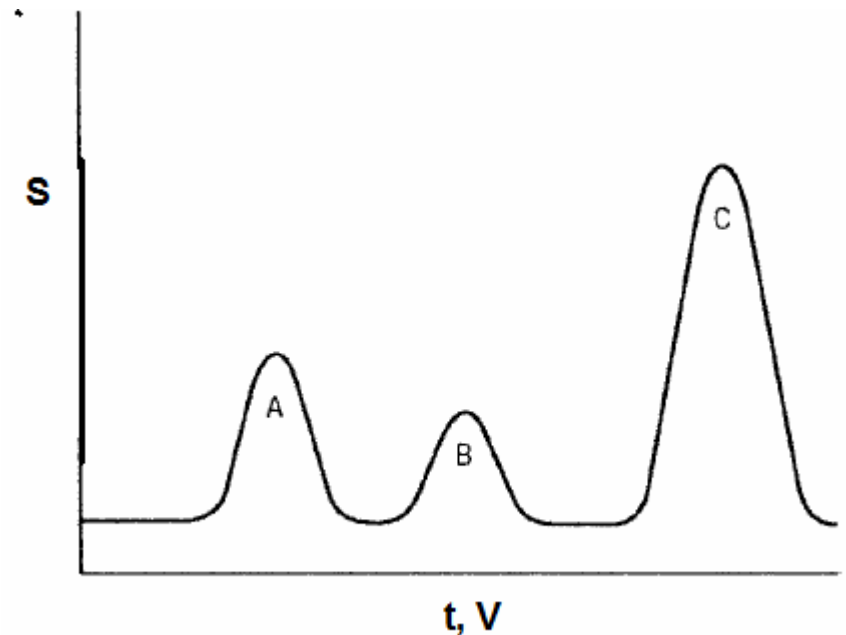
Μετακίνηση με αντικατάσταση

- Η κινητή φάση περιλαμβάνει ένα συστατικό (αντικαταστάτης, D) με υψηλότερη συγγένεια προς τη στατική φάση από όλα τα συστατικά του δείγματος
- Το κάθε συστατικό αντικαθιστά το αμέσως λιγότερο συγγενές ως προς τη στατική φάση συστατικό

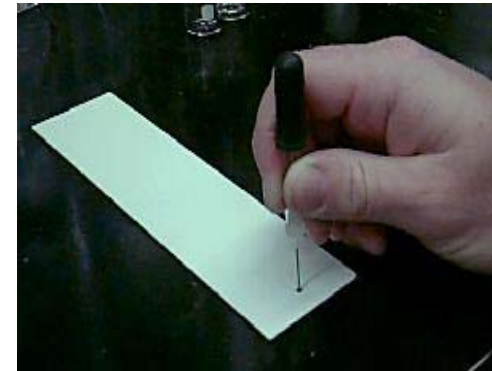
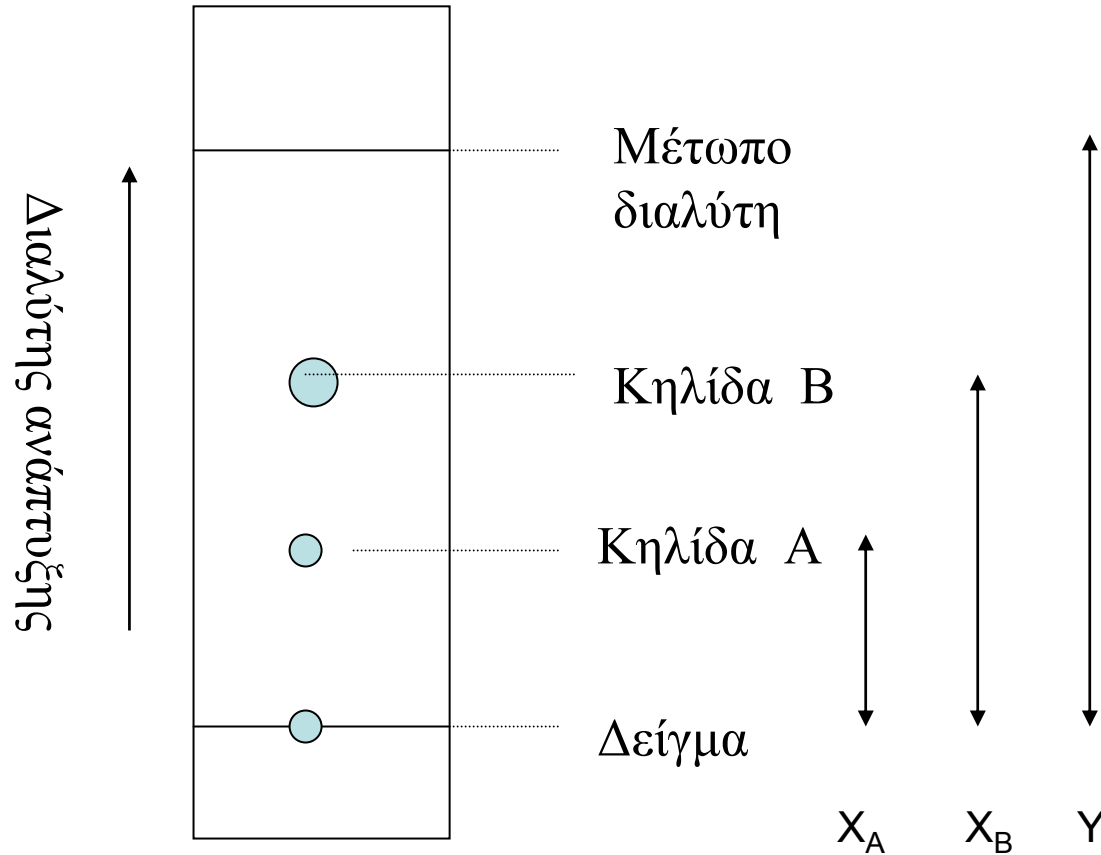


Μετακίνηση με έκλυση

- Η κινητή και η στατική φάση βρίσκονται σε ισορροπία
- Το δείγμα εισάγεται σε διακριτές ζώνες
- Τα συστατικά του δείγματος εκλύονται από τη στατική φάση διαλυτοποιημένα στην κινητή φάση
- Για να επιτευχθεί διαχωρισμός απαιτούνται διαφορετικοί συντελεστές κατανομής
- Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη τεχνική μετακίνησης



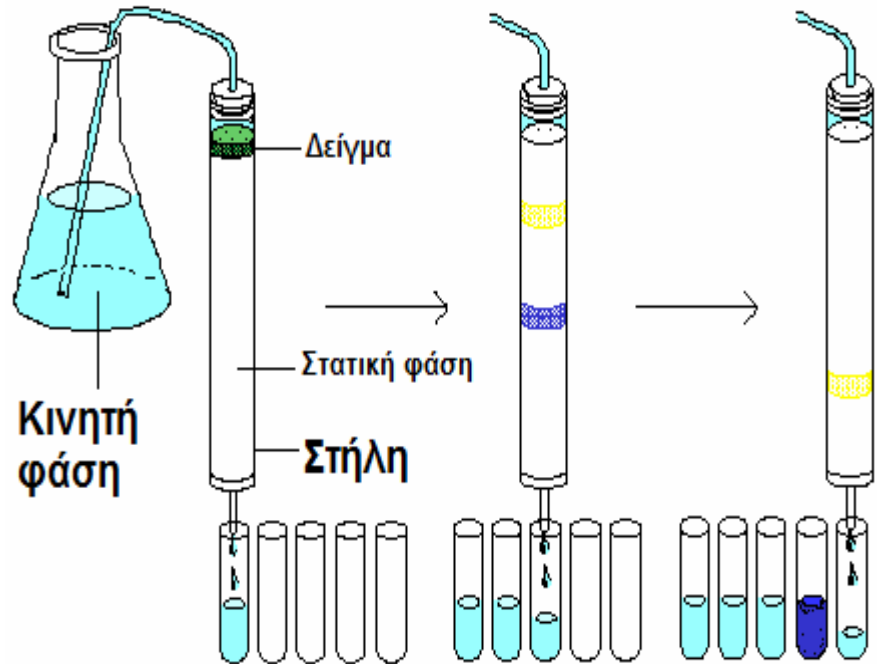
Επίπεδη χρωματογραφία



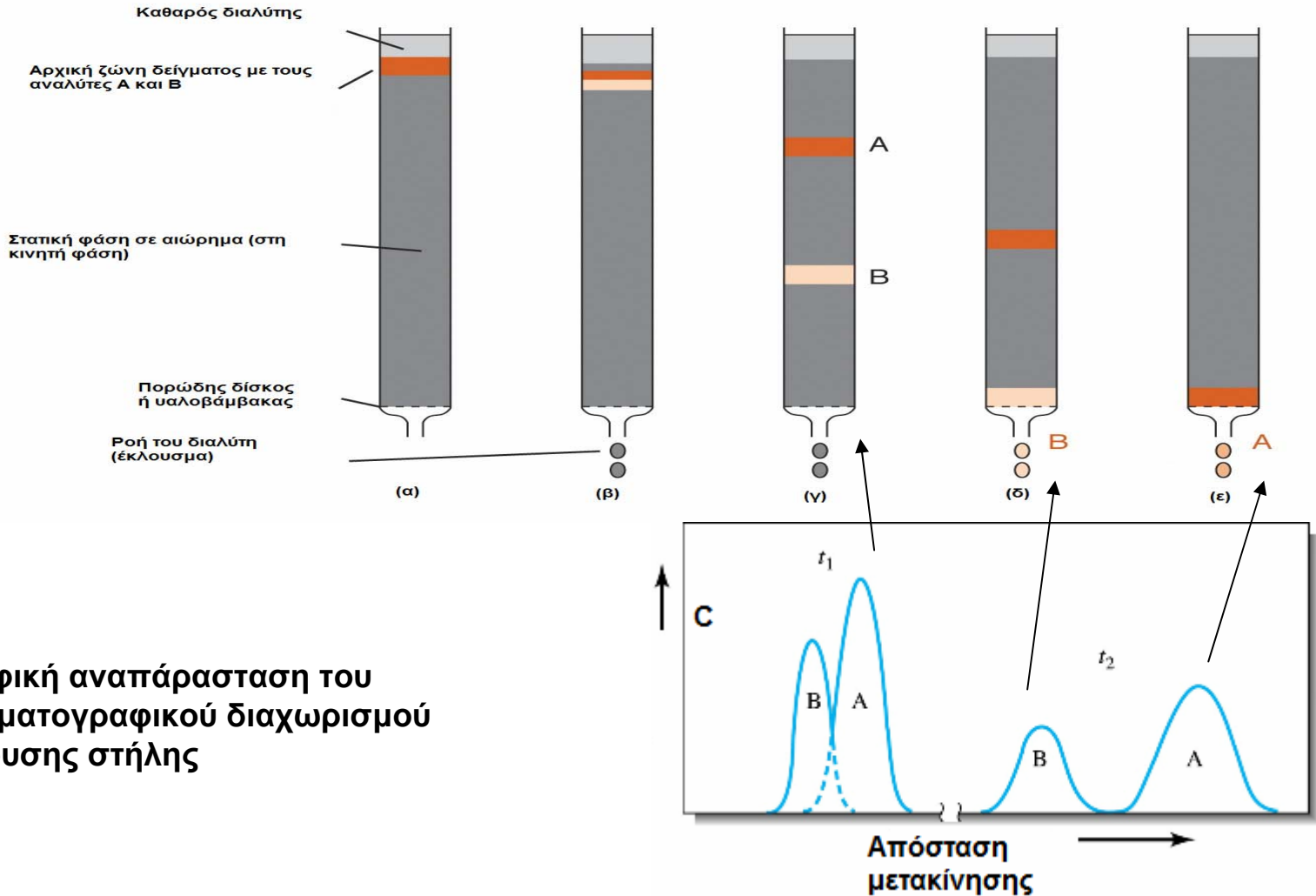
$$R_f = \frac{\text{Απόσταση μετακίνησης του συστατικού}}{\text{Απόσταση μετακίνησης του διαλύτη}}$$

Χρωματογραφία στήλης

- Η στατική φάση τοποθετείται σε μια υάλινη στήλη, σωλήνα ή κυκλινδρικό περιέκτη
- Η κινητή φάση και οι αναλύτες διέρχονται μέσω της στήλης με την εφαρμογή πίεσης ή λόγω της βαρύτητας
- Η κινητή φάση διαβιβάζεται συνεχώς στη στήλη
- Οι αναλύτες κατά τη διέλευσή τους από τη στατική φάση κατανέμονται διαρκώς μεταξύ των δύο φάσεων
- Ο χρόνος παραμονής των αναλυτών στη στατική φάση εξαρτάται από τη (χημική) συγγένειά τους ως προς αυτήν



Χρωματογραφία στήλης



Γραφική αναπαράσταση του χρωματογραφικού διαχωρισμού έκλουσης στήλης

Ταξινόμηση των μεθόδων χρωματογραφίας στήλης

Γενική ταξινόμηση	Ειδική τεχνική	Στατική φάση	Τύπος ισορροπίας
Υγροχρωματογραφία (liquid chroma-to-graphy, LC) (κι-νη-τή φάση: υγρό)	Υγρού-υγρού ή κατανομής	Υγρό προσροφημένο σε στερεό	Κατανομή μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών
	Υγρού-συνδε-δεμέ-νης φάσης	Οργανικά μόρια συν-δεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ υγρού και συνδεδεμέ-νης επιφάνειας
	Υγρού-στερεού ή προσρόφησης	Στερεό	Προσρόφηση
Αεριοχρωματογραφία (gas chromato-gra-phy, GC) (κινη-τή φάση: αέριο)	Αερίου-υγρού	Υγρό προσροφημένο σε στερεό	Κατανομή μεταξύ αερίου και υγρού
	Αερίου-συνδε-δεμέ-νης φάσης	Οργανικά μόρια συν-δεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ αερίου και συνδεδεμέ-νης επιφάνειας
	Αερίου-στερεού	Στερεό	Προσρόφηση
Χρωματογραφία υπερ-κρί-σιμου ρευ-στού (supercritical-fluid chromato-gra-phy, SFC) (κινητή φάση: υπερκρί-σιμο ρευστό)		Οργανικά μόρια συν-δεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ υπερκρίσιμου ρευ-στού και συνδεδεμένης επιφάνειας

Χρωματογράφημα

Καταγραφή της απόκρισης του ανιχνευτή (σήμα) ως συνάρτηση του χρόνου

Χρόνος ανάσχεσης : t_R

Όγκος ανάσχεσης : $V_R = t_R \times \rho\acute{o}\eta$
κινητής φάσης

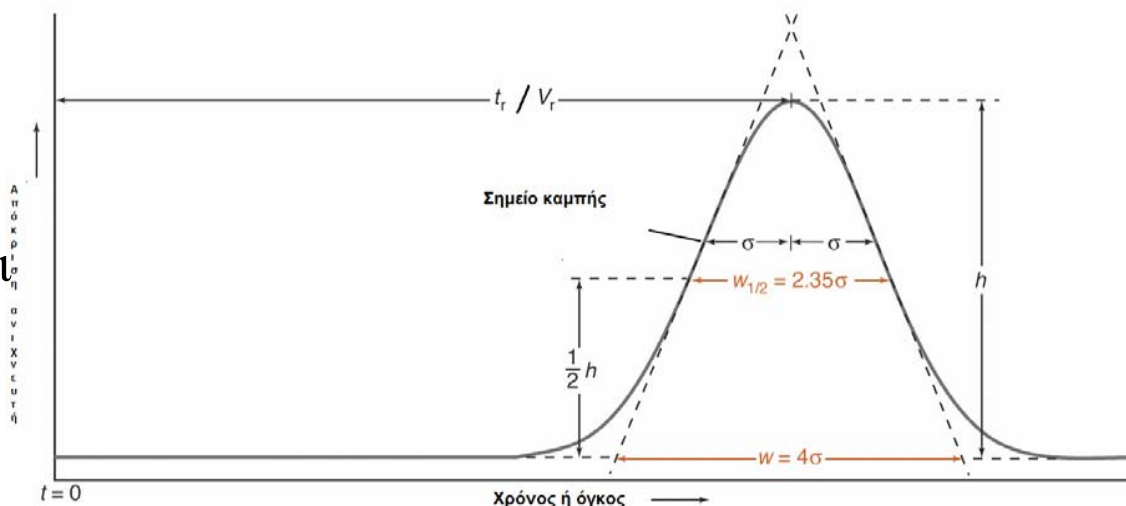
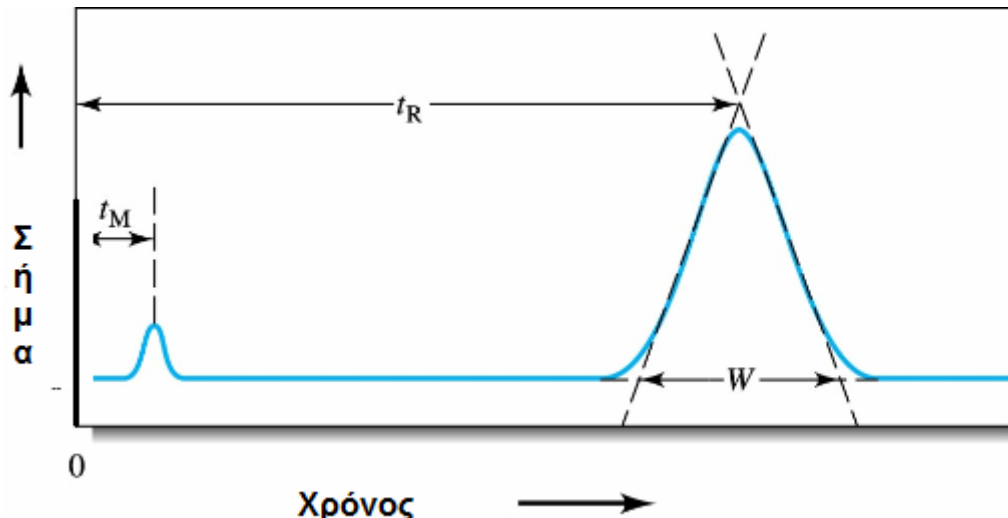
Κορυφή διαλύτη

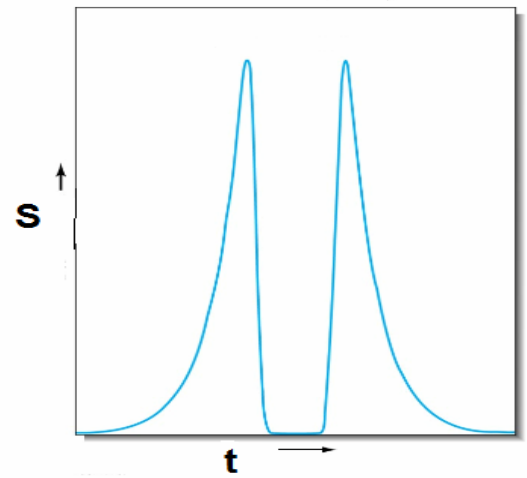
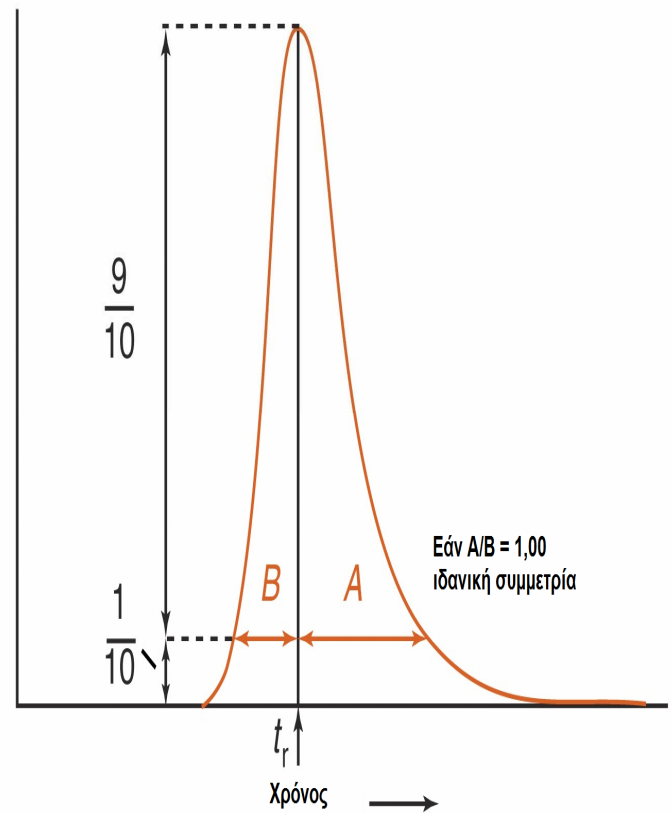
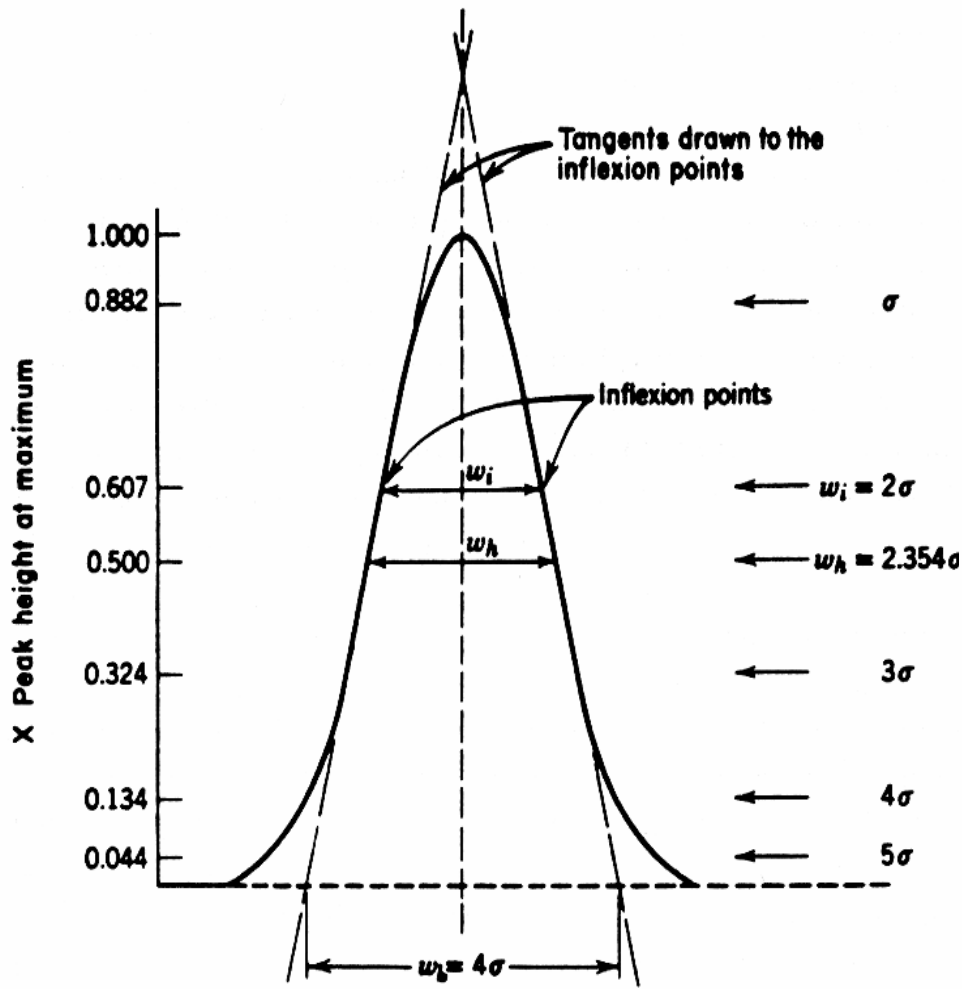
Γραμμή βάσης

Ύψος κορυφής

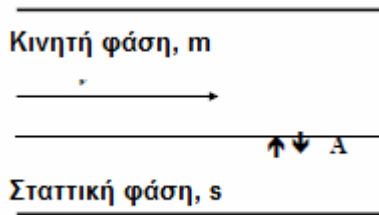
Εμβαδόν κορυφής

Το μέγεθος της κορυφής είναι ανάλογο της ποσότητας του αναλύτη η οποία διέρχεται μέσω του συστήματος





Σταθερές κατανομής

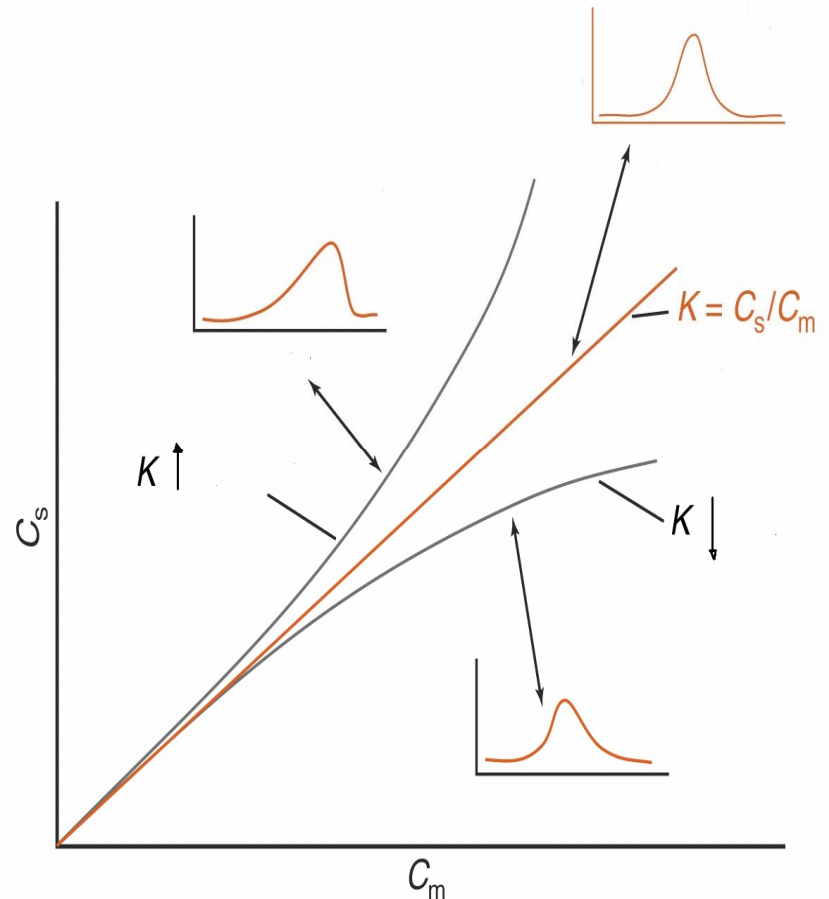


Σταθερά κατανομής

$$K = c_s / c_m$$

c_s = μοριακή συγκέντρωση
στη στερεά φάση

c_m = μοριακή συγκέντρωση
στην κινητή φάση



Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

- **Χρόνος ανάσχεσης (t_R)** = ο χρόνος από την εισαγωγή του δείγματος μέχρι να εκλουσθεί ο αναλύτης και να φθάσει στον ανιχνευτή
- **Νεκρός χρόνος (t_M)** = ο χρόνος ενός μη κατακρατούμενου συστατικού να φθάσει στον ανιχνευτή
- **Ανηγμένος όγκος ανάσχεσης (t'_R)** = $t_R - t_M$
- **Όγκος ανάσχεσης (V_R)** = $t_R \times F$
 F = ταχύτητα ροής της κινητής φάσης (ml min⁻¹)
- **Ταχύτητα κινητής φάσης (u)** = L/t_M , η μέση γραμμική ταχύτητα της κίνησης των μορίων της κινητής φάσης
 L = μήκος χρωματογραφικής στήλης (m)
- **Γραμμική ταχύτητα μετανάστευσης της ουσίας (v)** = L/t_R

Σχέση μεταξύ t_R και K

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{γραμμομόρια ουσίας στην κινητή φάση}}{\text{ολικά γραμμομόρια της ουσίας}}$$



$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M}$$



$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K V_S / V_M}$$



$$t_R = t_M \times (1 + K V_S / V_M)$$

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

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

Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

Παράγοντας κατακράτησης ή χωρητικότητας (k'_A)
μία παράμετρος η οποία χρησιμοποιείται για την
περιγραφή της ταχύτητας μετακίνησης του
αναλύτη στη στήλη

$$k'_A = \frac{K_A V_S}{V_M}$$

όπου:

K_A = σταθερά κατανομής του αναλύτη A

V_S = ο όγκος της στατικής φάσης

V_M = ο όγκος της κινητής φάσης

Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

Ο παράγοντας κατακράτησης υπολογίζεται από τα δεδομένα του χρωματογραφήματος:

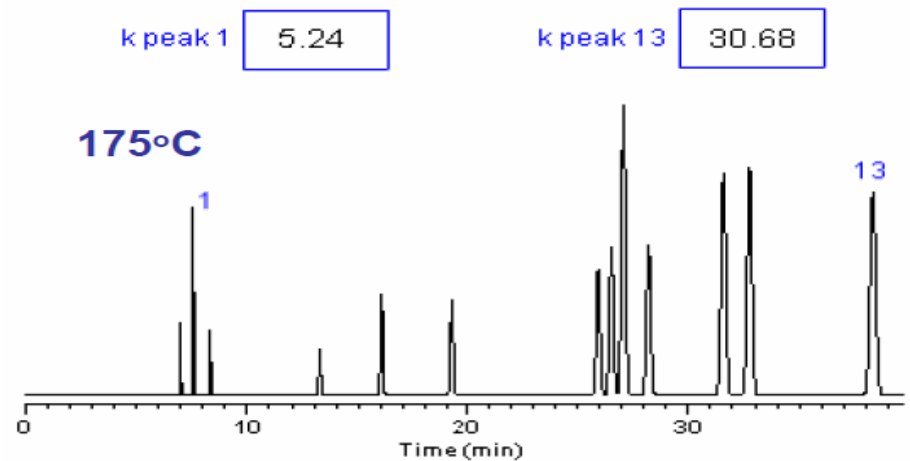
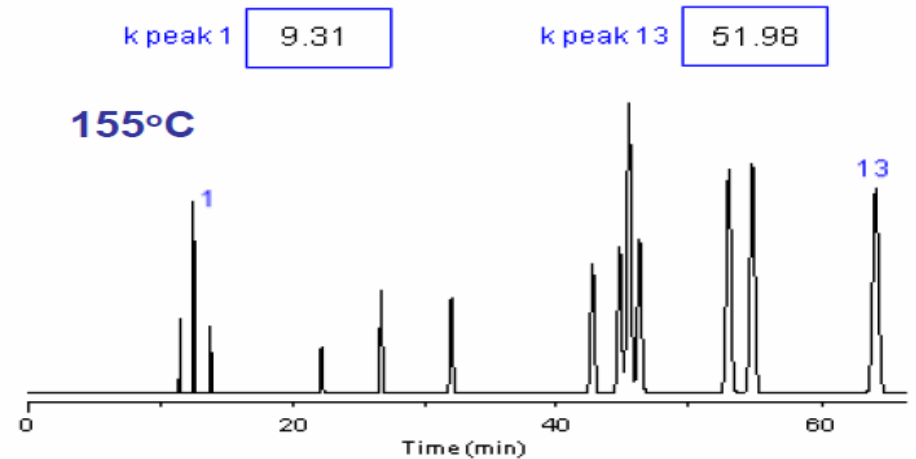
$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

- $k'_A < 1$; Η έκλουση είναι αρκετά ταχεία για ακριβή προσδιορισμό του t_R .
- $k'_A > \sim 10$; Η έκλουση είναι πολύ αργή και μη πρακτική
- Η βέλτιστη περιοχή τιμών k'_A είναι 2 έως 10

Ο παράγοντας κατακράτησης είναι ανεξάρτητος μικρών μεταβολών της ροής και των διαστάσεων της στήλης

Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

Ο παράγοντας κατακράτησης εξαρτάται από τη στατική φάση και στην περίπτωση της αεριοχρωματογραφίας από τη θερμοκρασία



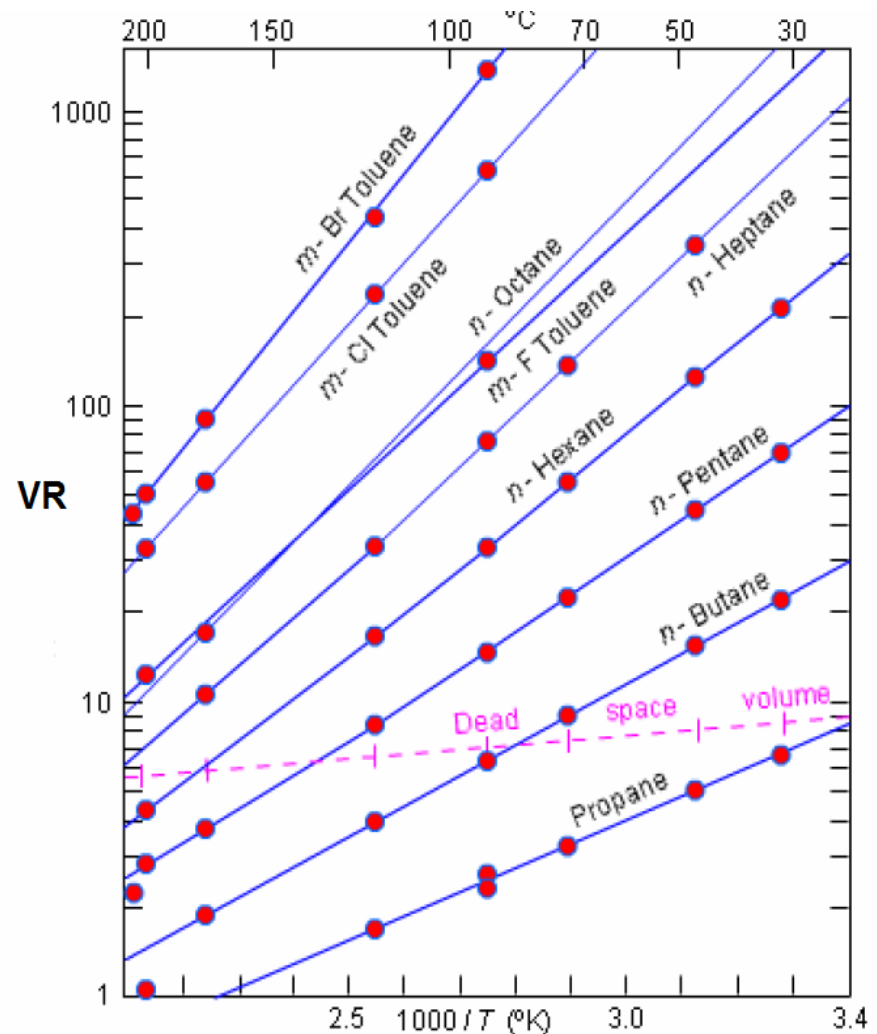
Μεταβολή του k' με τη θερμοκρασία

Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

- Η σχέση μεταξύ k και T είναι αντιστρόφως ανάλογη και περιγράφεται από τις εξισώσεις Clausius-Clayperon και Van't Hoff

$$\text{Log}[p^\circ] = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + \text{Const}$$

$$\frac{d\text{Ln}[k]}{dT} = \frac{-\Delta H}{RT^2}$$



Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

Παράγοντας εκλεκτικότητας ή διαχωριστικότητας(α):

$$\alpha = K_B / K_A$$

K_B : η σταθερά κατανομής της ισχυρότερα κατακρατούμενης ουσίας
(έτσι ώστε $\alpha > 1$)

- Ο παράγοντας εκλεκτικότητας είναι ένα μέτρο της εκλεκτικότητας του συστήματος
- Ο παράγοντας εκλεκτικότητας προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας τους παράγοντες κατακράτησης καθώς και τους χρόνους ανάλυσης:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A}$$

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}$$

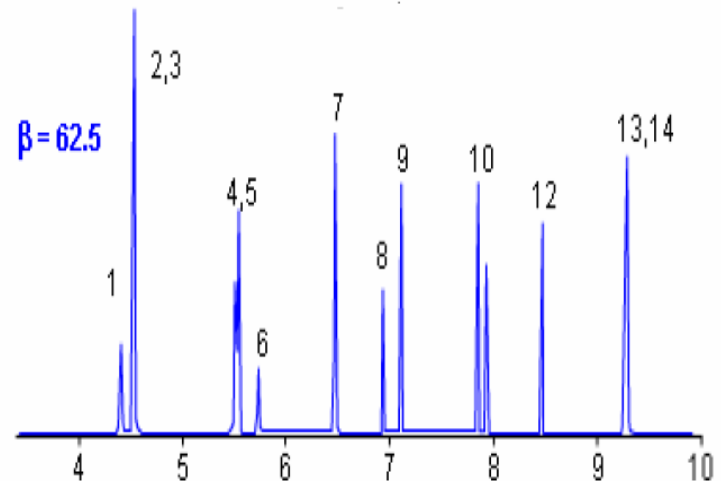
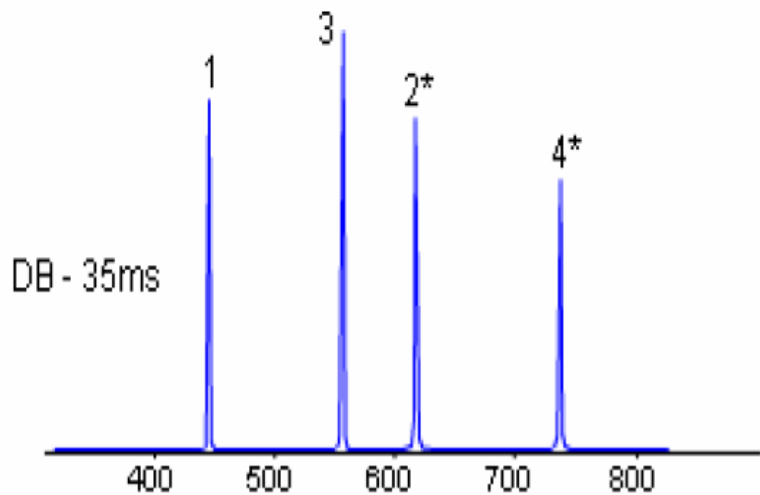
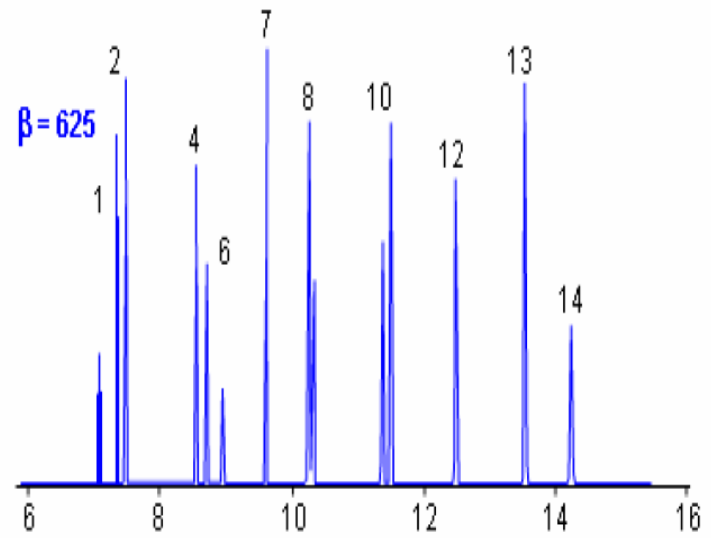
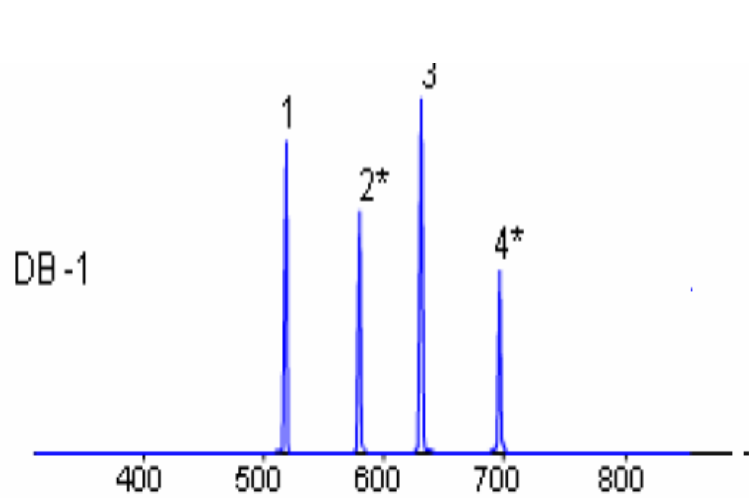
Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη

Ο παράγοντας εκλεκτικότητας εξαρτάται:

- Τη στατική φάση
- Τη θερμοκρασία (στην περίπτωση της αεριοχρωματογραφίας)
- Την αναλογία φάσεων (β)

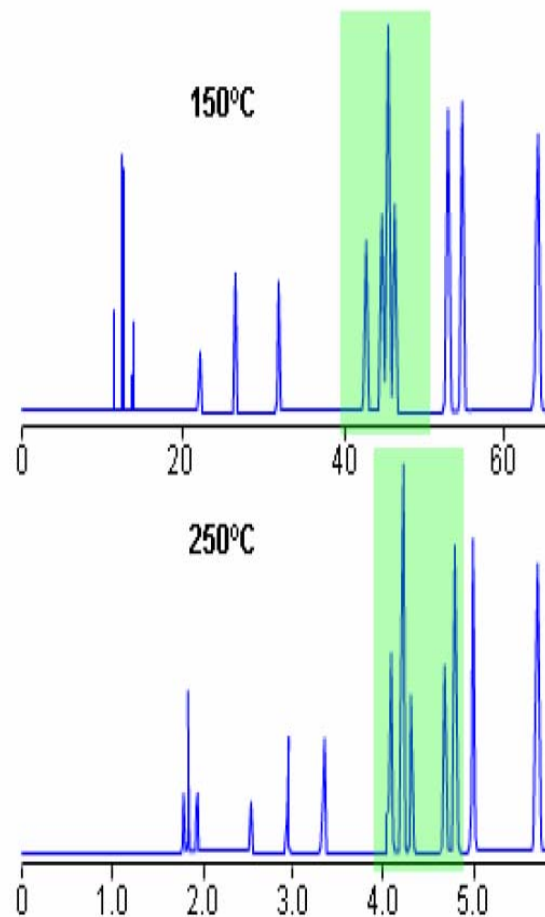
$$\beta = d/4d_f$$

Βασικά χρωματογραφικά μεγέθη



Μεταβολή της εκλεκτικότητας με μεταβολή της στατικής φάσης και της αναλογίας φάσεων

Μεταβολή της εκλεκτικότητας με μεταβολή της θερμοκρασίας



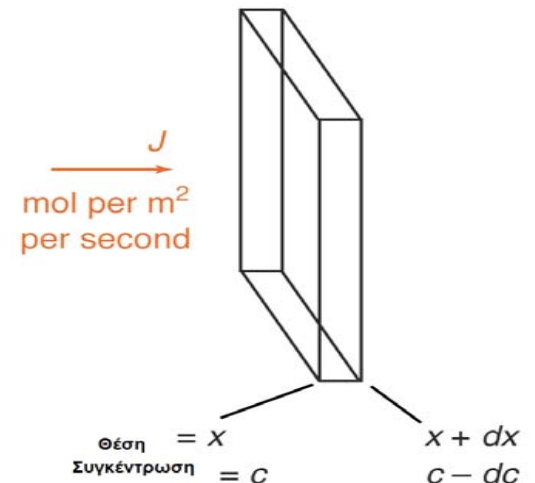
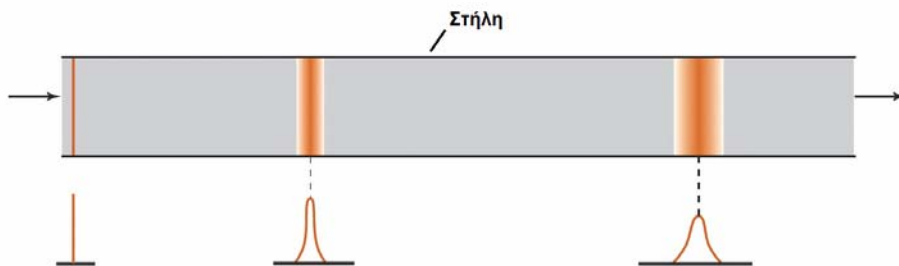
Διεύρυνση ζώνης

- Μία ζώνη αναλύτη καθώς μετακινείται μέσω της στήλης συνεχώς διευρύνεται. Η κυριότερη αιτία είναι το φαινόμενο της διάχυσης.
- Τυπική απόκλιση της ζώνης : $\sigma = (2Dt)^{1/2}$
D ο συντελεστής διάχυσης (m^2/s) και t ο χρόνος
- Το κλάσμα των μορίων το οποίο διαχέεται είναι ανάλογο της βαθμίδας συγκέντρωσης καθώς και του συντελεστή διάχυσης

$$J = -D (dc/dx), (\text{mol}/(m^2s))$$

Υψηλή συγκέντρωση

Χαμηλή συγκέντρωση



Αποδοτικότητα στήλης (διαχωρισμού)

Η ερμηνεία του διαχωρισμού σε στήλη καθώς και η αποδοτικότητα αυτής ερμηνεύτηκε με δύο διαφορετικές θεωρίες:

- Θεωρία πλακών
- Θεωρία ταχύτητας

Θεωρία πλάκων

- Η στήλη αποτελείται από έναν αριθμό στοιχείων όγκου τα οποία καλούνται θεωρητικές πλάκες (ΘΠ)
- Σε κάθε θεωρητική πλάκα ο καταμερισμός του αναλύτη μεταξύ των δύο φάσεων είναι ταχύς και η ισορροπία αποκαθίσταται πριν ο αναλύτης μετακινηθεί στην επόμενη (ΘΠ)
- Ο συντελεστής κατανομής είναι σταθερός σε όλες τις πλάκες και ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του αναλύτη
- Η ροή της κινητής φάσης είναι ασυνεχής
- Αποτυχία ερμηνείας της συσχέτισης της διεύρυνσης ζώνης με τις πειραματικές παραμέτρους

Αποδοτικότητα στήλης

Η αποδοτικότητα της στήλης εκφράζεται με τον αριθμό των ΘΠ

$$N = (t_R / \sigma_t)^2$$

σ_t : διακύμανση ζώνης

t_R : χρόνος ανάσχεσης

Ο αριθμός των ΘΠ υπολογίζεται από το χρωματογράφημα με βάση τη σχέση:

$$N = a (t_R / w)^2$$

w : εύρος κορυφής

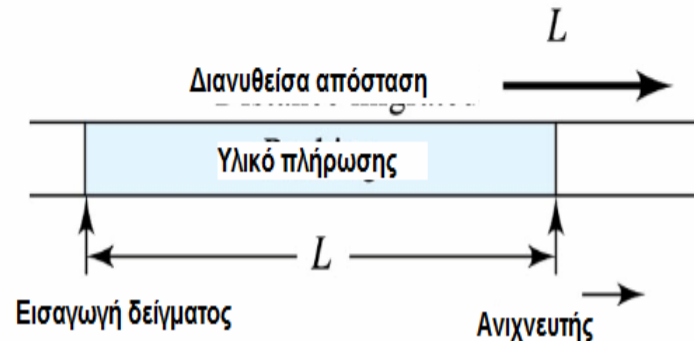
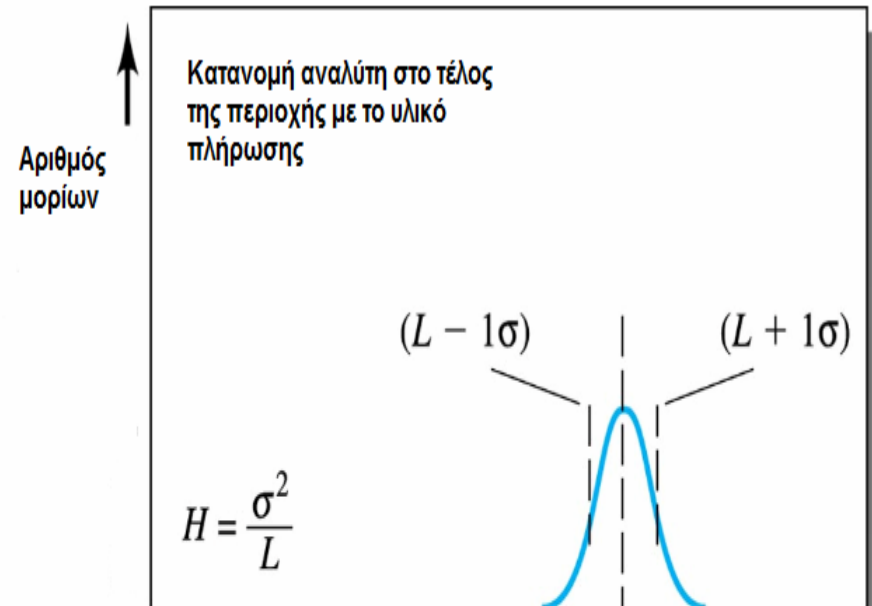
Αποδοτικότητα στήλης

- Η αποδοτικότητα της στήλης εκφράζεται επίσης από το Ύψος το Ισοδύναμο προς μία Θεωρητική Πλάκα, H (ΥΙΘΠ):

$$H = \frac{\sigma^2}{L}$$

σ : διακύμανση ζώνης

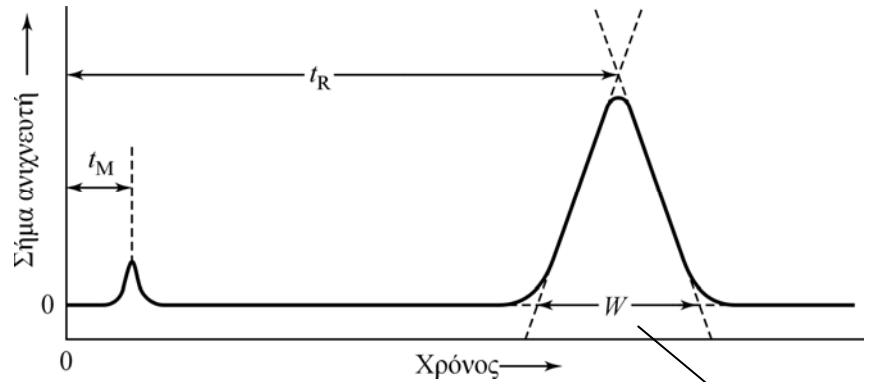
L : μήκος στήλης



$$N = L / H$$

Η αποδοτικότητα της στήλης εξαρτάται από:

- Γραμμική ταχύτητα κινητής φάσης
- Συντελεστής διάχυσης στην κινητή φάση
- Συντελεστής διάχυσης στη στατική φάση
- Παράγοντας κατακράτησης
- Διάμετρος του υλικού πλήρωσης
- Πάχος της υγρής επικάλυψης της στατικής φάσης



$$\tau = \frac{\sigma}{L/t_R}$$

$$\sigma = \frac{LW}{4t_R}$$

$$H = \frac{LW^2}{16t_R^2}$$

}

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

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

- Εάν στον υπολογισμό του N χρησιμοποιηθεί αντί του χρόνου ανάσχεσης (t_R) ο ανηγμένος χρόνος ανάσχεσης (t'_R) τότε υπολογίζεται ο αποτελεσματικός αριθμός ΘΠ, N_{eff}

Ο N_{eff} θεωρείται σημαντικότερος από το N γιατί περιγράφει αποκλειστικά τη διεύρυνση ζώνης η οποία οφείλεται στη στατική φάση

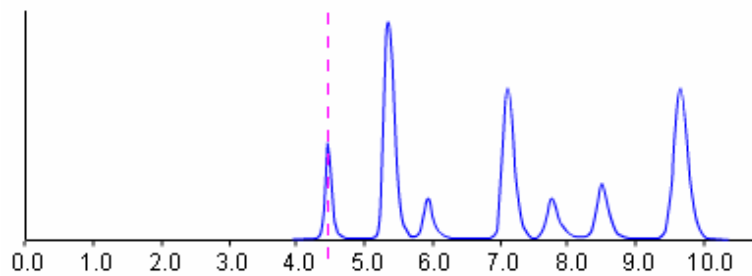
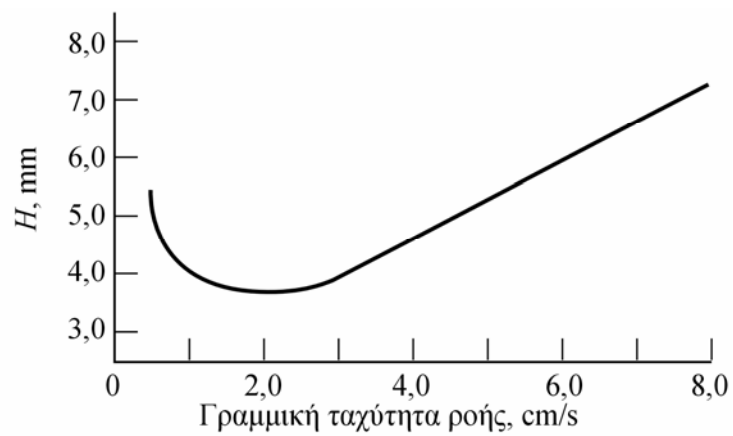
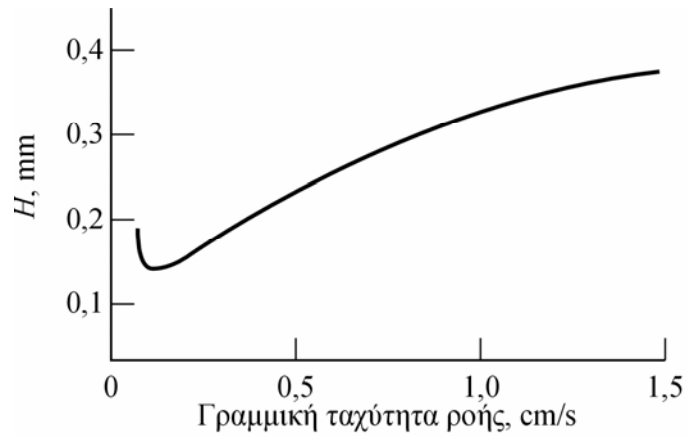
- Ένα άλλο μέτρο της αποδοτικότητας της στήλης είναι ο αριθμός διαχωρισμού (SN)
- Ορίζεται ως ο αριθμός των κορυφών ο οποίος μπορεί να διαχωρισθεί μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών ομόλογης σειράς με τιμή διαχωριστικότητας 1,177

$$n_{\text{sep}} = \frac{(t_{R_2} - t_{R_1})}{(w_h)_1 + (w_h)_2} - 1 = \text{SN}$$

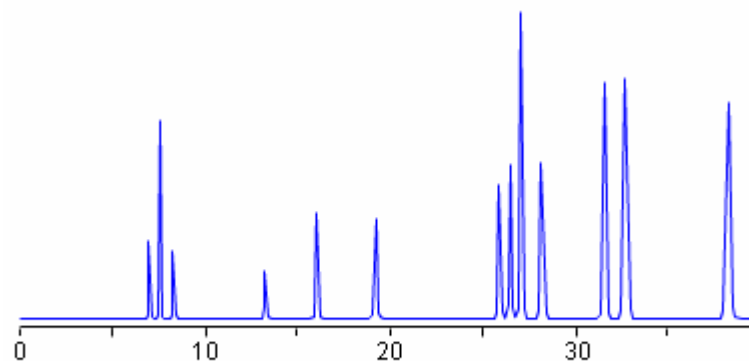
Θεωρία ταχύτητας

Η θεωρία ταχύτητας προϋποθέτει τα εξής:

- Η αντίσταση στη μεταφορά μάζας στη στατική και στην κινητή φάση παρεμποδίζει την ταχεία αποκατάσταση της ισορροπίας (κύρια αιτία διεύρυνσης της ζώνης)
- Η ταχύτητα ροής στη στήλη επηρεάζεται σημαντικά από την ακτινική θέση
- Η διαμήκης διάχυση οδηγεί σε διεύρυνση της ζώνης η οποία είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα της κινητής φάσης



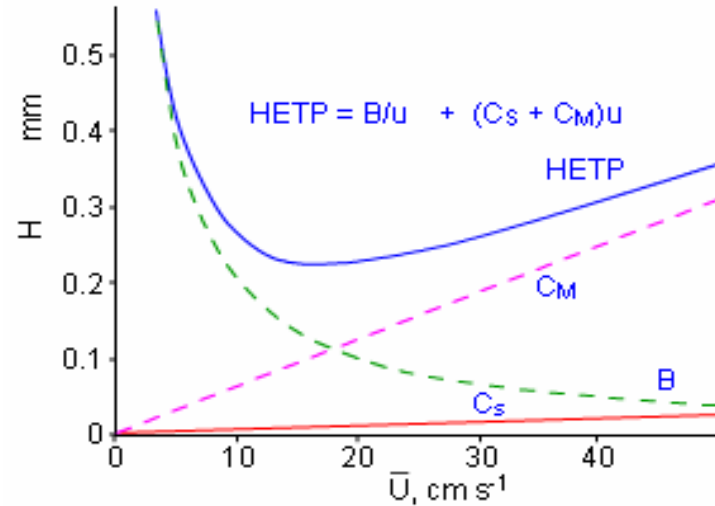
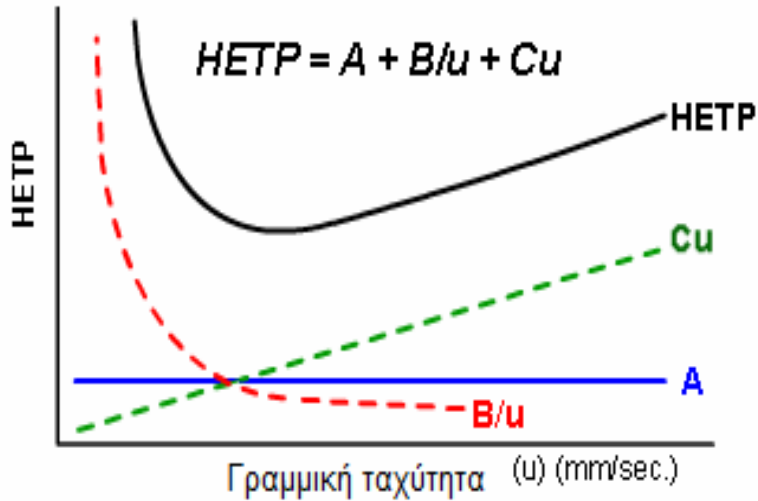
YX



AX

Επίδραση της ταχύτητας ροής της κινητής φάσης στο ύψος πλάκας

Θεωρία ταχύτητας



Εξίσωση Van Deemter

A: συντελεστής στροβιλώδους διάχυσης

B: συντελεστής διαμήκουσ διάχυσης

C: συντελεστής μεταφοράς μάζας

$$H_{\min} = A + (2BC)^{1/2} \quad u_{\text{opt}} = (BC)^{1/2}$$

Εξίσωση Golay

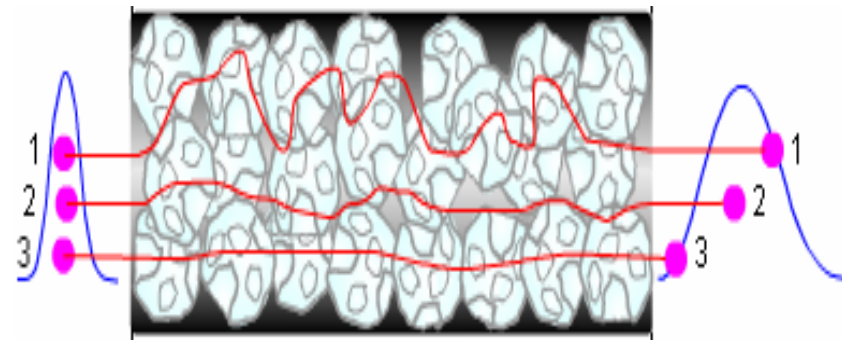
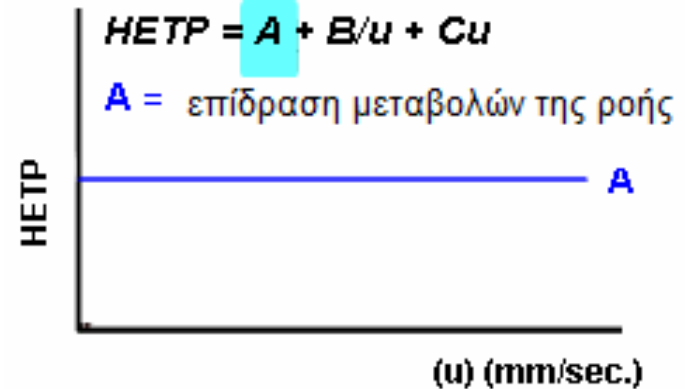
C_s : μεταφορά μάζας στη στατική φάση

C_m : μεταφορά μάζας στην κινητή φάση

Όρος στροβιλώδους διάχυσης ή διάχυσης περιδίνησης (Eddy diffusion)

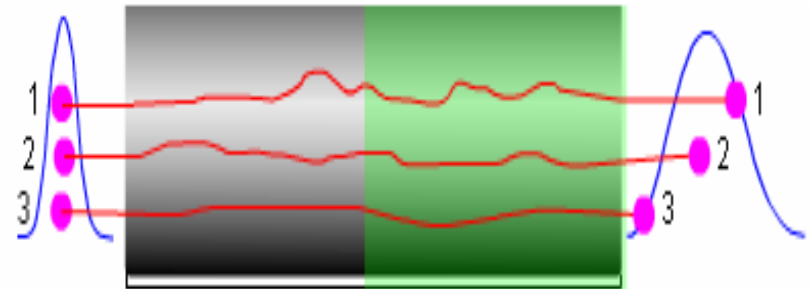
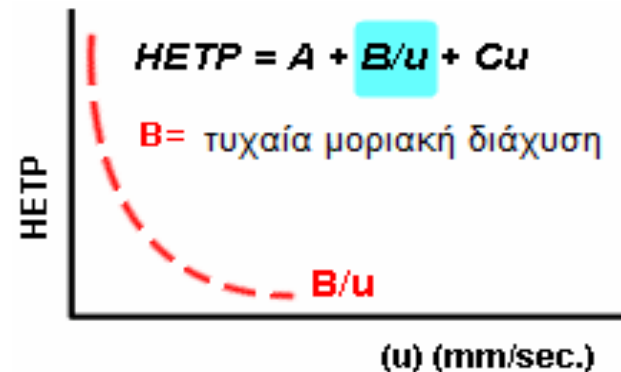
$$A = 2\lambda d_p$$

- A: περιγράφει τη διεύρυνση των κορυφών που οφείλεται στην πολλαπλότητα των διαδρομών που μπορεί να ακολουθήσει ένα μόριο
- Αναφέρεται συνήθως ως όρος «πακεταρίσματος» και δεικνύει την ποιότητα πλήρωσης της στήλης
- Μείωση της συνεισφοράς αυτού του όρου μπορεί να γίνει με τη χρήση καλά πακεταρισμένων στηλών, χρήση μικρού μεγέθους σωματιδίων και σωματίδια με περιορισμένη κατανομή μεγεθών



Όρος διαμήκους διάχυσης

- Η ουσία διαχέεται από το κέντρο της ζώνης προς το αραιότερο πρόσθιο ή οπίσθιο τμήμα της
- Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης καθορίζουν σημαντικά τη διάχυση
- Στα υγρά η συμμετοχή της είναι λιγότερο σημαντική
- Μείωση της επίδρασης επιτυγχάνεται με τη χρήση μικρών (i.d.) στηλών, υψηλών ταχυτήτων ροής της κινητής φάσης και κινητών φάσεων με μικρό συντελεστή διάχυσης



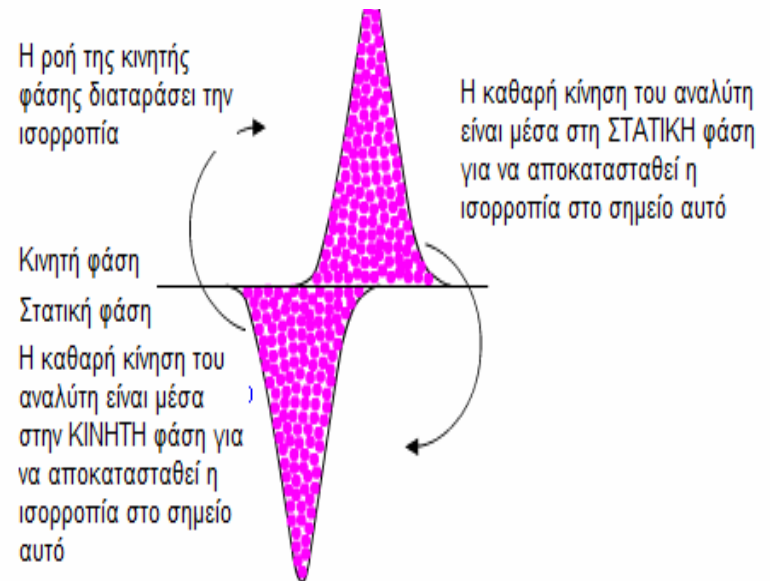
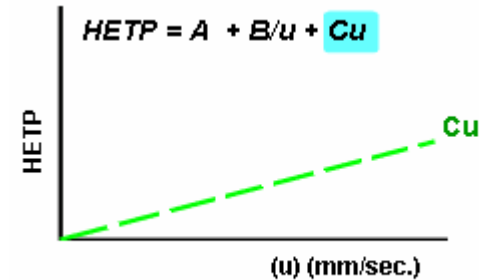
$$\frac{B}{u} = \frac{2\gamma D_M}{u}$$

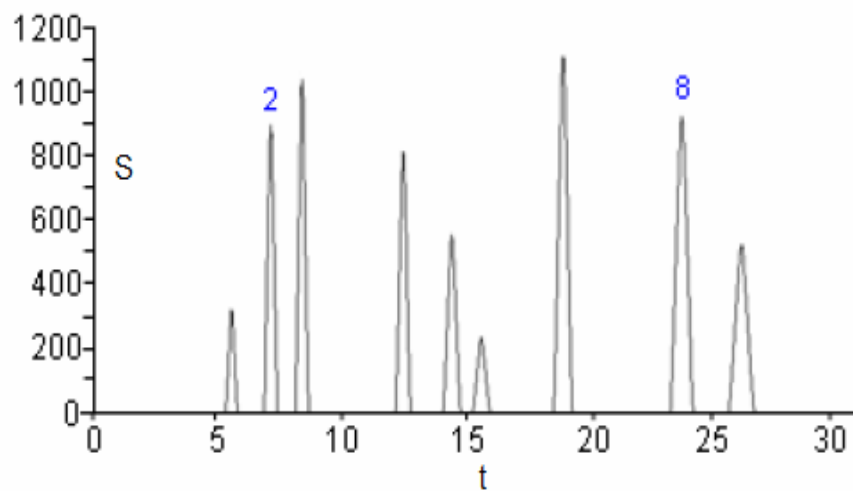
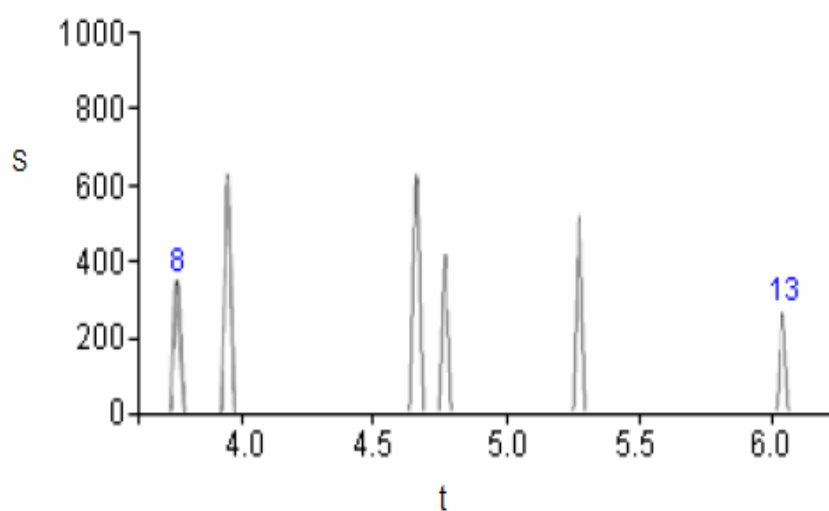
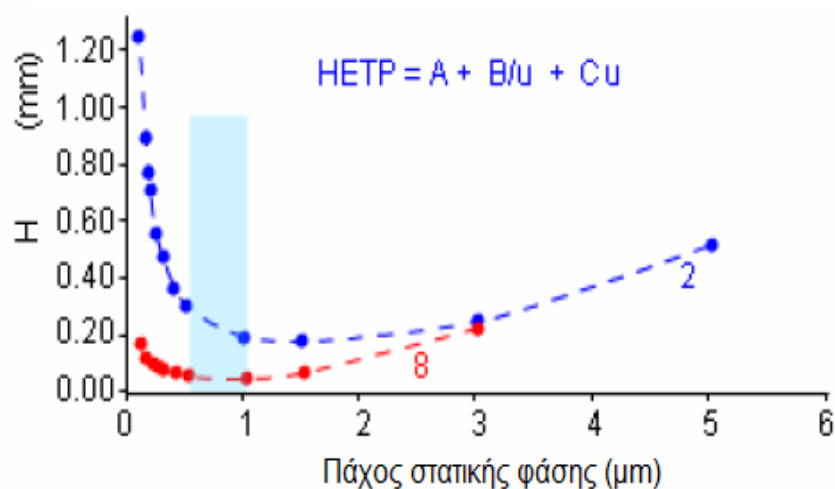
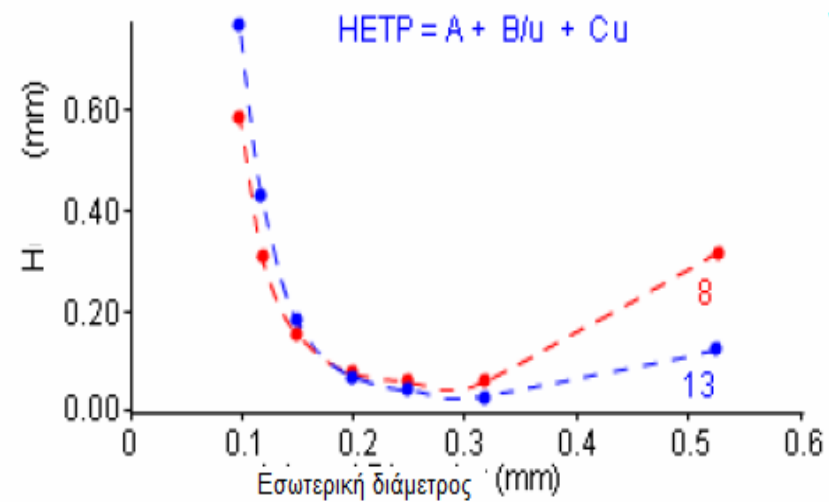
Όρος μεταφοράς μάζας

- Μείωση της επίδρασης πραγματοποιείται με τη χρήση λεπτού πάχους στατικών φάσεων και αύξηση της ροής της κινητής φάσης

$$C_S u = \frac{f_S(k') d_f^2}{D_S} u$$

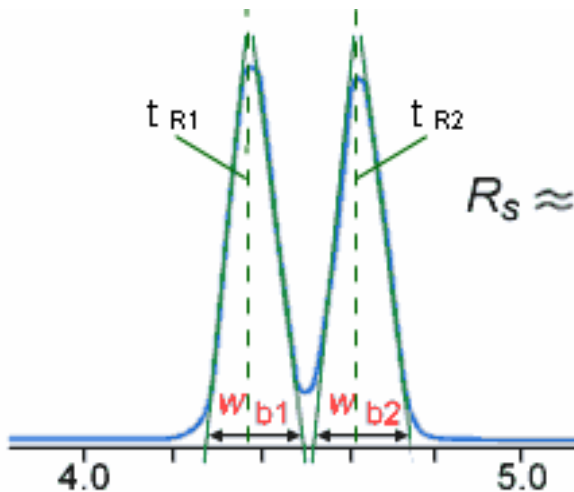
$$C_M u = \frac{f_M(k') d_p^2}{D_M} u$$





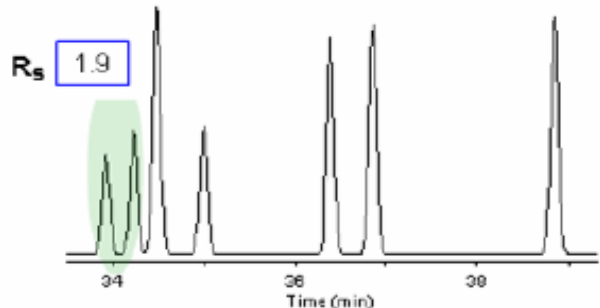
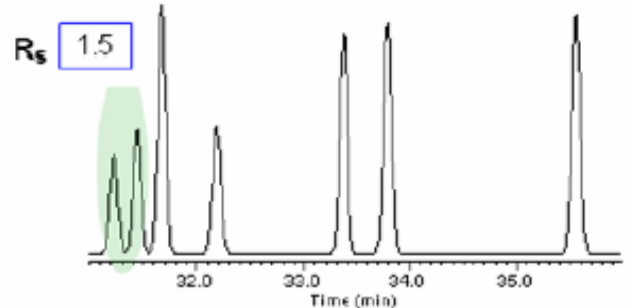
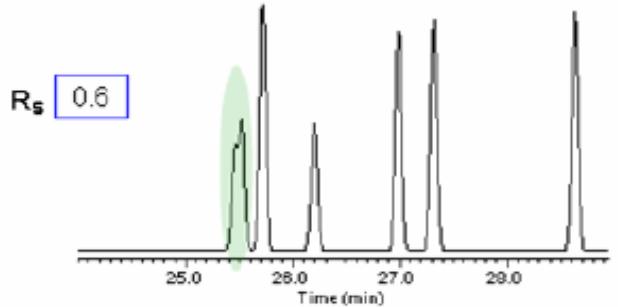
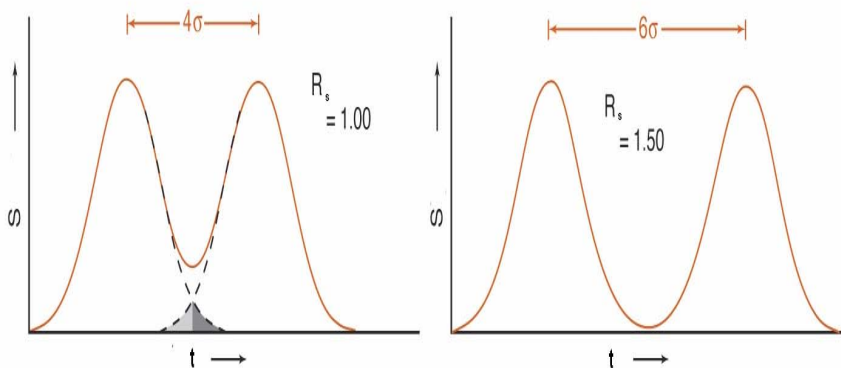
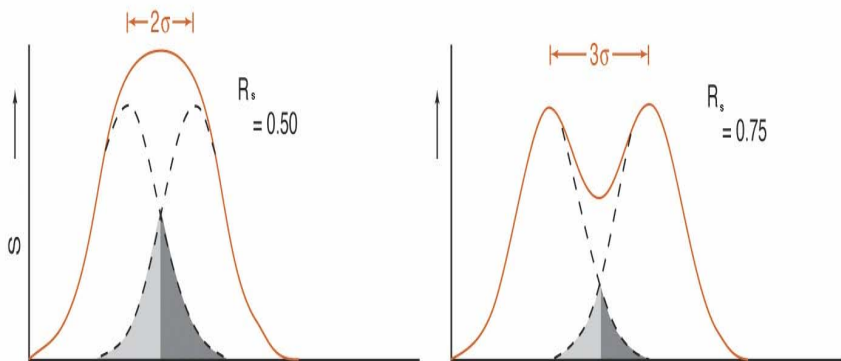
Διαχωριστική ικανότητα στήλης, R_s

- Ποσοτικό μέτρο της ικανότητας της στήλης να διαχωρίσει δύο αναλύτες.



$$R_s \approx (t_{R2} - t_{R1}) / w_{b2}$$

$$R_s = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{b1} + w_{b2}) / 2} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}}$$



Επίδραση της κατακράτησης και των παραγόντων εκλεκτικότητας στη διαχωριστική ικανότητα

$$R_s = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{W}$$

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

$$R_s = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{(t_R)_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

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

$$R_s = \frac{k'_B - k'_A}{1 + k'_B} \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} (\alpha - 1) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right)$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_B}{1 + k'_B} \right)$$

$K_A \approx K_B$

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{1}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2$$

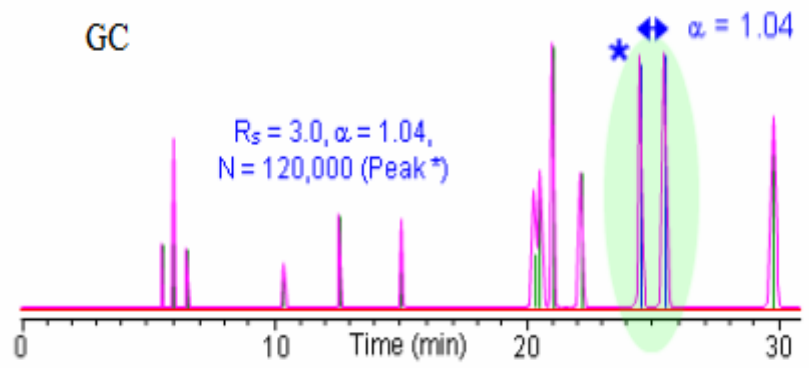
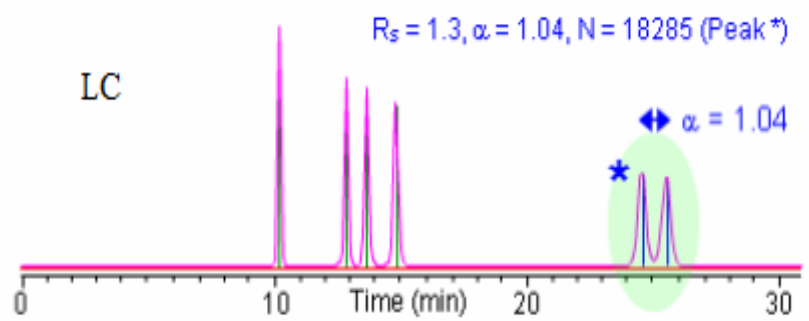
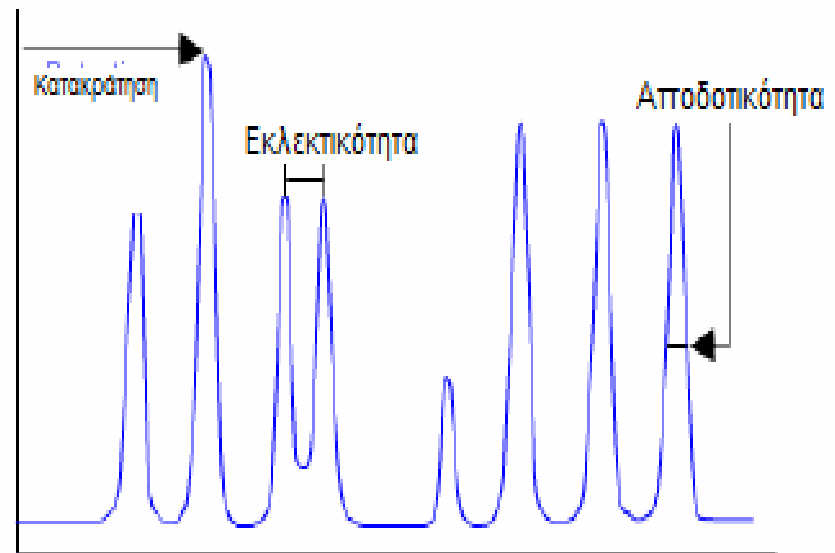
$$k'_A = \frac{K_A V_S}{V_M}$$

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A}$$

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'_B}{k'_B} \right)^2$$

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{\kappa}{1 + \kappa}$$

$\frac{1}{4}$ ↓ Αποδοτικότητα
 $\frac{\alpha - 1}{\alpha}$ ↓ Εκλεκτικότητα
 $\frac{\kappa}{1 + \kappa}$ ↓ Κατακράτηση



Επίδραση της διαχωριστικής ικανότητας στον χρόνο κατακράτησης

$$\bar{v}_B = \frac{L}{(t_R)_B} \xrightarrow[N=L/H]{\bar{v} = u \times \frac{1}{1+k'_A}} (t_R)_B = \frac{NH(1+k'_B)}{u}$$

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \left(\frac{1+k'_B}{k'_B} \right)^2$$

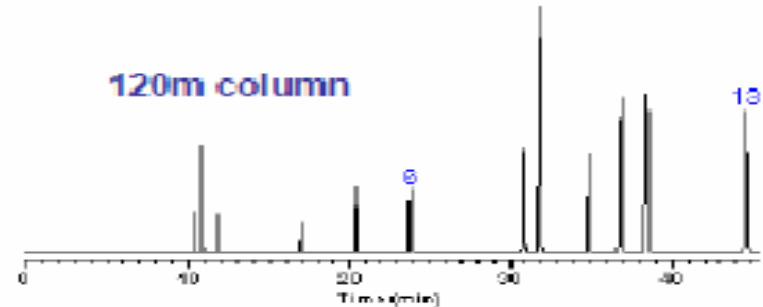
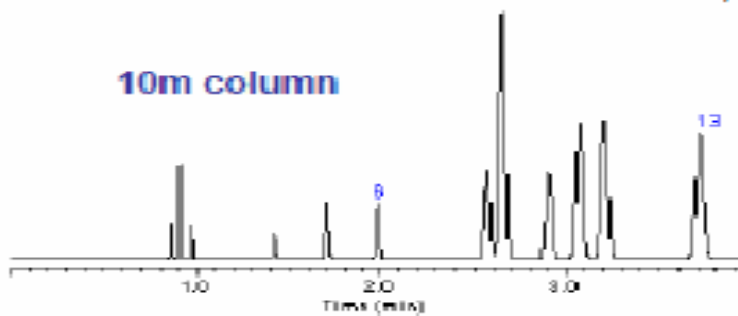
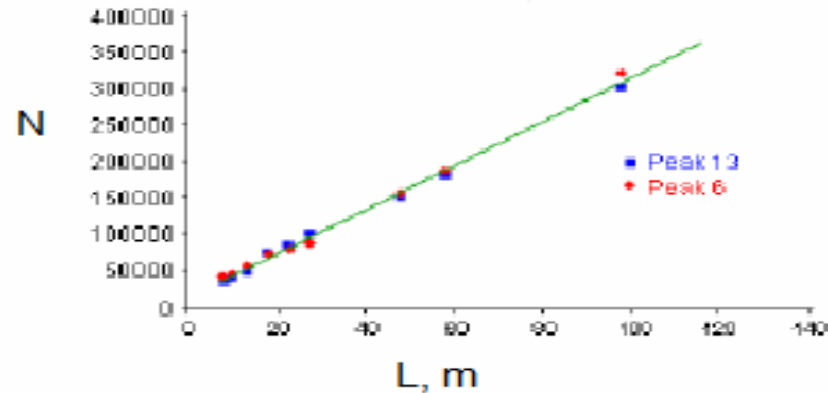
$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \frac{(1+k'_B)^3}{(k'_B)^2}$$

Βελτιστοποίηση διαχωριστικής ικανότητας

Απαιτείται ταυτόχρονη βελτιστοποίηση της διαχωριστικής ικανότητας και του χρόνου ανάλυσης

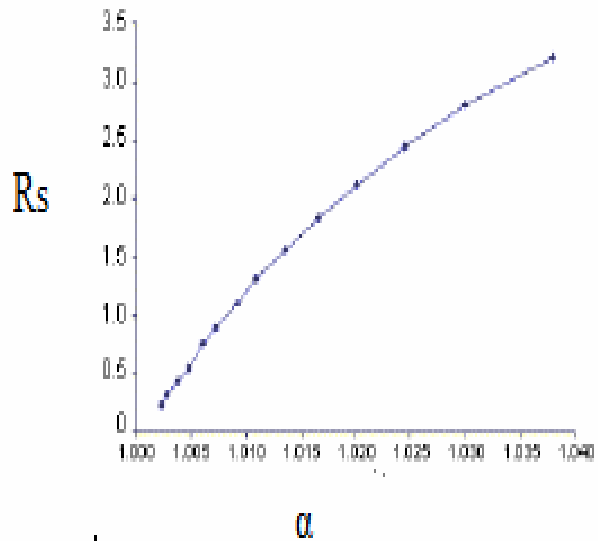
$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} (\alpha - 1) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right) \quad (t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k'_B)^3}{(k'_B)^2}$$

R_s vs N

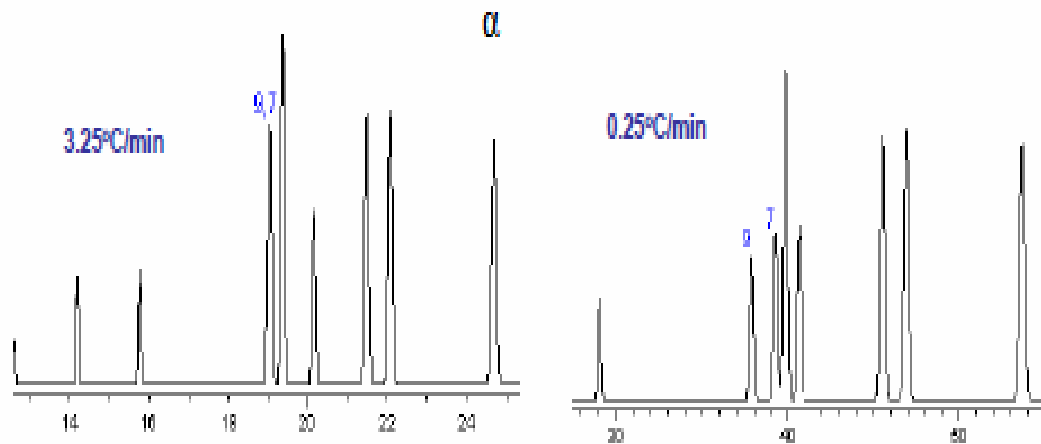


- Διπλασιασμός του μήκους της στήλης διπλασιάζει την αποδοτικότητα αυτής και το χρόνο ανάλυσης αλλά τη διαχωριστικότητα κατά ένα συντελεστή 1,42
- Αντίθετα μπορεί να μειωθεί το H (π.χ. με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων πλήρωσης) χωρίς να αυξηθεί ο χρόνος ανάλυσης

R_s vs α



- Αλλαγή σύνθεσης κινητής φάσης
- Αλλαγή θερμοκρασίας στήλης
- Αλλαγή της στατικής φάσης
- Χρήση ειδικής χημικής επίδρασης



R_s vs k

$$R_s = \frac{Q k'_B}{1 + k'_B}$$

$$(t_R)_B = Q' \frac{(1 + k'_B)^3}{(k'_B)^2}$$

- Αύξηση της θερμοκρασίας
- Αλλαγή της σύνθεσης της κινητής φάσης

