

Cromatografia per adsorbimento

La fase stazionaria è un solido in polvere (adsorbente); sulla superficie dei granuli si trovano siti attivi che possono interagire con le molecole della miscela da separare



La separazione si basa **sull'adsorbimento selettivo** dei vari componenti della miscela sui centri attivi della superficie della fase stazionaria e dipende da due fattori:

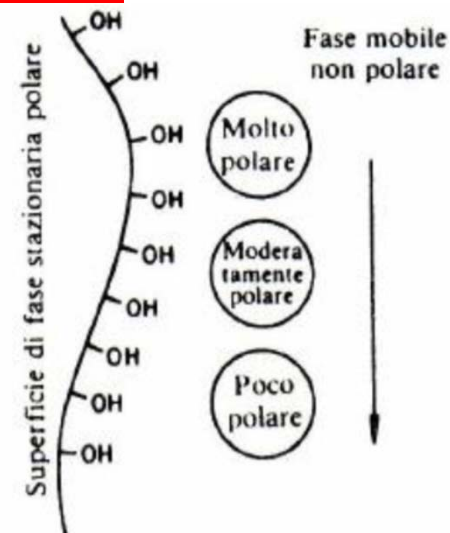
- La solubilità relativa dei componenti nell'eluente
- La forza con cui ciascun composto è adsorbito sulla fase stazionaria

Fattori che influenzano la separazione cromatografica per adsorbimento

Fase stazionaria
generalmente polare

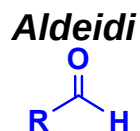
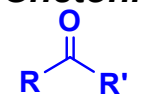
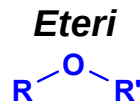


Tanto più polare è il composto
tanto maggiore è la forza con cui
viene adsorbito sulla fase
stazionaria

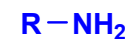


*Affinità relativa fase stazionaria
-gruppi funzionali*

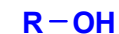
Idrocarburi saturi < Idrocarburi insaturi



Ammine



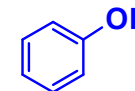
Alcoli



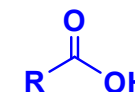
Tioli



Fenoli



Acidi carbossilici



Altri fattori:

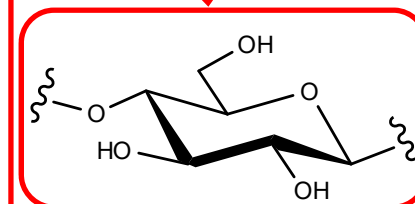
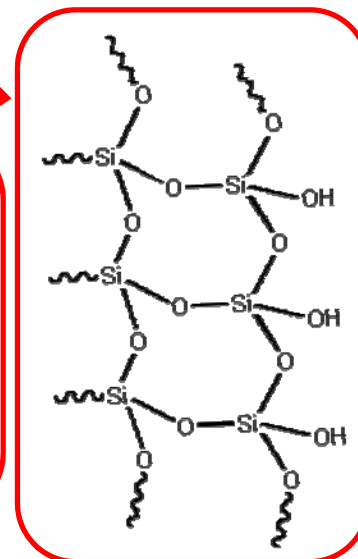
- Le **caratteristiche stereochimiche** e la **geometria** dei composti da separare
- La **dimensione molecolare** dei composti da separare
- La **granulometria** della fase stazionaria
- La **quantità** di miscela di composti da separare
- La **natura dell'eluente** → l'eluizione dei composti più trattenuti dalla fase stazionaria si realizza aumentando la polarità della fase mobile

Fasi stazionarie

- Non devono reagire con i composti da separare, né catalizzare reazioni
- Non devono solubilizzarsi nell'eluente né reagirvi
- Non devono adsorbire irreversibilmente i composti da separare
- Devono adsorbire vari tipi di composti in modo riproducibile
- Devono permettere il percolamento della fase mobile

Potere adsorbente forte	Potere adsorbente medio	Potere adsorbente debole
Allumina	Idrossido di calcio	Cellulosa
Carbone attivo	Idrossido di magnesio	Talco
Florisil	Fosfato di calcio	Amido
Gel di silice	Carbonato di calcio	Saccarosio

			Attività	Potere adsorbente	%peso H ₂ O
$\begin{array}{c} \text{—Al—Cl} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—Al—Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—Al—} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \backslash \\ \text{—Al—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—Al—O—Na} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—Al—O—Na} \end{array}$	I	↑	0
acida	neutra	basica	II		3-4
			III		5-7
			IV		8-11
			V		12-19



Fasi mobili

Fattori che influenzano il potere eluente della fase mobile:

- La **polarità** dell'eluente
- La temperatura
- Il tipo di fase stazionaria
- La natura dei composti da separare

È possibile utilizzare **miscele di solventi** di varia composizione così da realizzare fasi mobili con potere eluente variabile:

- etere di petrolio/acetato di etile o etere etilico per sostanze apolari
- esano/acetato di etile per sostanze apolari
- diclorometano/etere etilico per sostanze mediamente polari
- diclorometano/metanolo per sostanze polari

Serie eluotropa di Trappe

<i>Eluente</i>	<i>e⁰</i>
Pentano	0,00
Etere	0,01
Esano	0,01
Cicloesano	0,04
Tetracloruro di carbonio	0,18
Xilene	0,26
Toluene	0,29
Clorobenzene	0,30
Benzene	0,32
Etere etilico	0,38
Cloroformio	0,40
Cloruro di metilene	0,42
Tetraidrofurano	0,45
Dietilene	0,49
Metilacetone	0,51
Diossano	0,56
Acetone	0,56
Acetato di etile	0,58
Dimetilsolfossido	0,62
Acetonitrile	0,65
Piridina	0,71
iso-propanolo	0,82
n-propanolo	0,82
Metanolo	0,95
Acido acetico	1,0
Acqua	Alta

e⁰ = energia di adsorbimento della fase mobile per area di superficie adsorbente

MISCIBILITA' DI COPPIE DI SOLVENTI

	Xylene	Water	Toluene	Tetrahydrofuran	Pentane	Methanol	Isopropanol	Isooctane	Hexane	Ethanol	Ethyl acetate	Dioxane	Dimethyl sulphoxide	Diisopropyl ether	Diethyl ether	Dichloromethane	1,2-Dichloroethane	Cyclopentane	Cyclohexane	Chloroform	Carbon tetrachloride	tert. Butylmethyl ether	Benzene	Acetonitrile	Acetone	Acetic acid
Acetic acid																										
Acetone																										
Acetonitrile																										
Benzene																										
tert. Butylmethyl ether																										
Carbon tetrachloride																										
Chloroform																										
Cyclohexane																										
Cyclopentane																										
1,2-Dichloroethane																										
Dichloromethane																										
Diethyl ether																										
Diisopropyl ether																										
Dimethyl sulphoxide																										
Dioxane																										
Ethyl acetate																										
Ethanol																										
Hexane																										
Isooctane																										
Isopropanol																										
Methanol																										
Pentane																										
Tetrahydrofuran																										
Toluene																										
Water																										
Xylene																										

■ = immiscibili

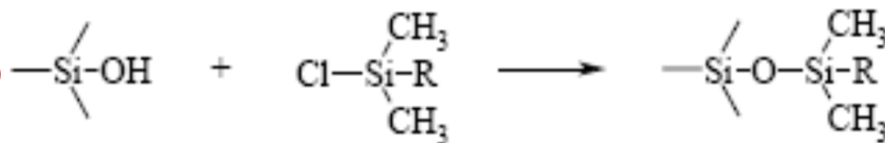
□ = miscibili

Cromatografia per adsorbimento in fase inversa

- Fase Diretta:**
- Fase stazionaria polare
 - Eluente poco polare
 - Potere eluente secondo serie eluotropa di Trappe

p.es. esano < etere etilico < acetato di etile < metanolo

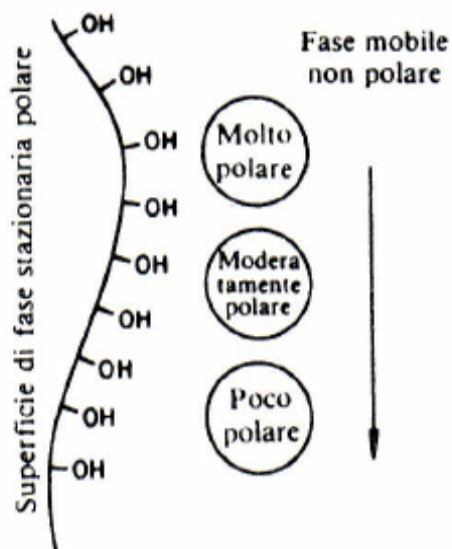
**Derivatizzazione
della fase stazionaria**



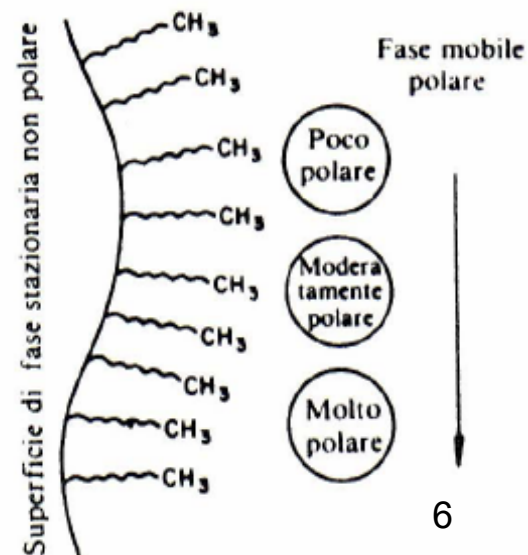
R = catena ramificata
di 8-18 C
(C-8, C-12, C-18)

- Fase Inversa:**
- Fase stazionaria apolare
 - Eluente più polare
 - Potere eluente opposto alla serie eluotropa di Trappe
- p.es. acqua < metanolo < acetonitrile < etere etilico*

Fase diretta



Fase inversa



Riassumendo...

- Su fase stazionaria polare (**cromatografia in fase diretta**) si ha una buona separazione dei soluti poco polari utilizzando eluenti poco polari.

I prodotti polari sono fortemente trattenuti.

Per separare e recuperare i soluti polari si deve aumentare la polarità dell'eluente

- Su fase stazionaria apolare (**cromatografia in fase inversa**) si ha una buona separazione dei soluti polari utilizzando eluenti polari.

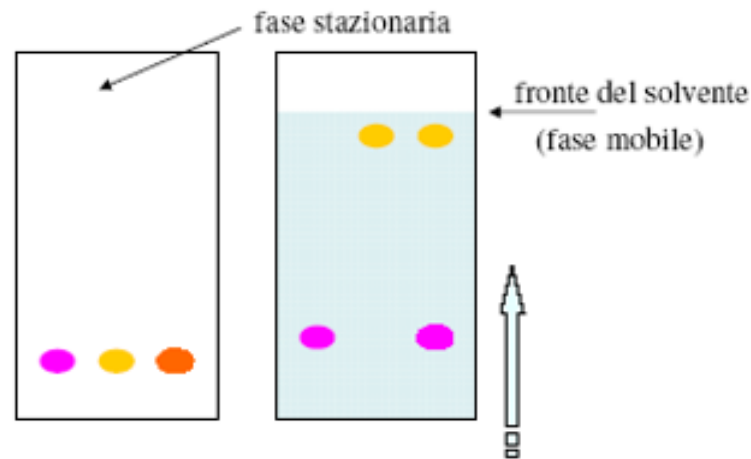
I prodotti poco o non polari sono fortemente trattenuti.

Per separare e recuperare i soluti poco polari si deve diminuire la polarità della fase mobile

In una separazione cromatografica la scelta della fase stazionaria e soprattutto dell'eluente è basata su prove preliminari condotte in TLC

*(vantaggi: - quantità estremamente piccole di campione)
- tempi di esecuzione molto rapidi*

- **Cromatografia su superficie piana**: la fase stazionaria è distribuita su una superficie piana, che può essere un supporto di carta da filtro (**cromatografia su carta**, PC) o una lastrina in vetro o alluminio o plastica o altri materiali (**cromatografia su strato sottile**, TLC)



- **Cromatografia su colonna**: la fase stazionaria è contenuta all'interno di una colonna cilindrica, che può riempire completamente (**colonna impaccata**) oppure rivestirne la superficie interna (**colonna tubulare**)

