



Γεωργικά Φάρμακα III

Ενότητα 5: Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων –
Διαχωριστικές τεχνικές: χρωματογραφία

Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη
Τμήμα Γεωπονίας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων – Διαχωριστικές τεχνικές: χρωματογραφία



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Χρωματογραφία.
2. Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με τις φάσεις.
3. Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με τη διάταξη.
4. Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού.
5. Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού.
6. Χρωματογραφικός διαχωρισμός.



Χρωματογραφία

Φυσική μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος στην οποία τα συστατικά που διαχωρίζονται κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων, που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, από τις οποίες η μία είναι σταθερή (στατική φάση), ενώ η άλλη κινείται (κινητή ή κινουμένη φάση) με ορισμένη κατεύθυνση.

Διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης των συστατικών καθώς κινούνται πάνω σε μία στατική φάση υπό την επίδραση μίας κινητής φάσης.



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (1)

Διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης των συστατικών ενός μίγματος καθώς κινούνται πάνω σε μία στατική φάση υπό την επίδραση μιάς κινητής φάσης.

Στατική φάση:	στερεό ή υγρό σε στήλες ή πλάκες
Κινουμένη φάση:	υγρό ή αέριο

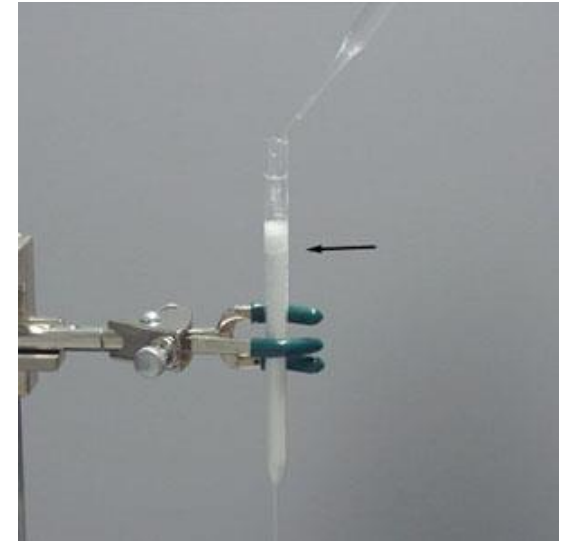


Είδη χρωματογραφίας

Χρωματογραφία στήλης

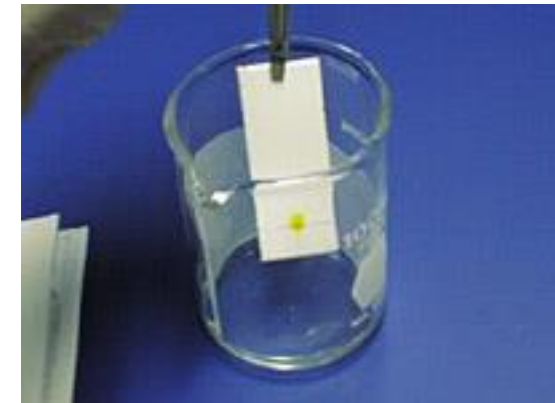
Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Χρωματογραφία χάρτου



Χρωματογραφία προσρόφησης

Χρωματογραφία κατανομής



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με τις φάσεις

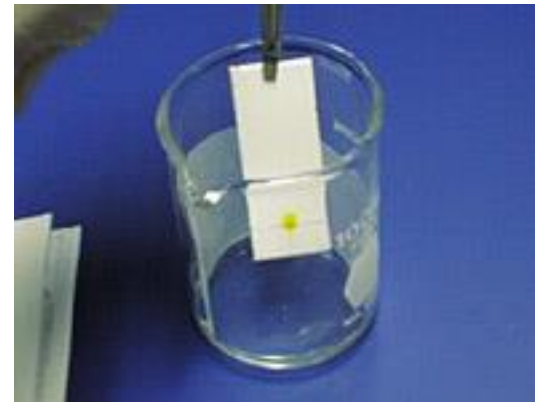


Στατική φάση:

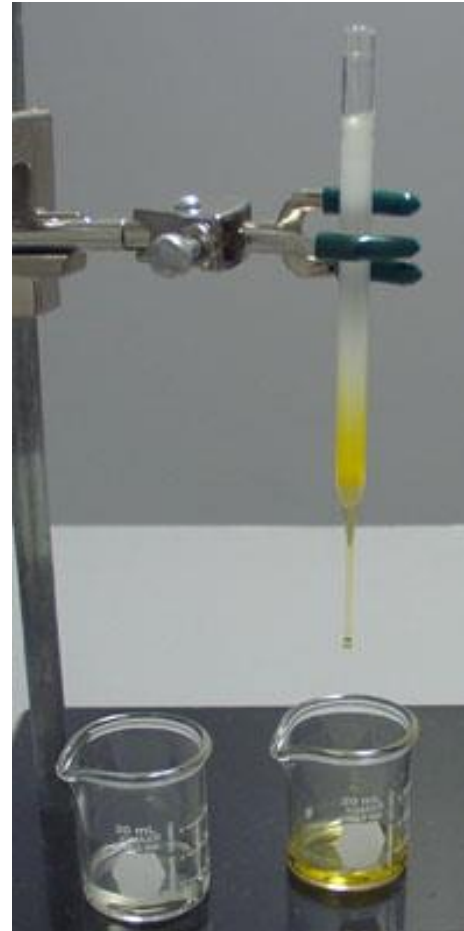
**στερεό ή υγρό
στήλες ή πλάκες**

Κινουμένη φάση:

υγρό ή αέριο



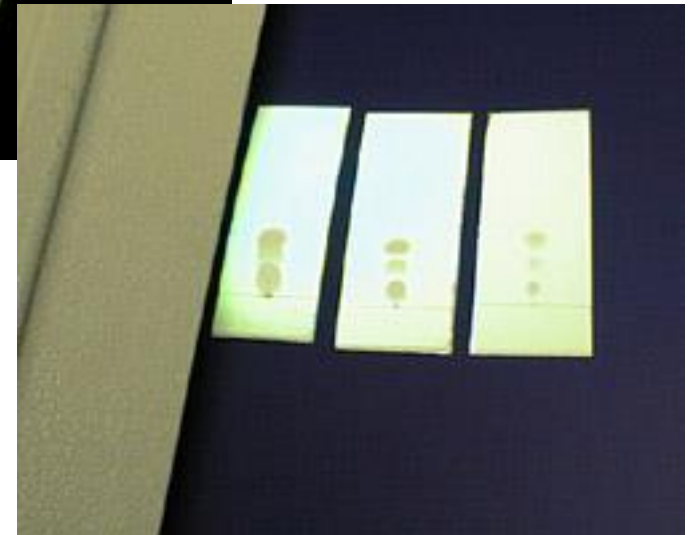
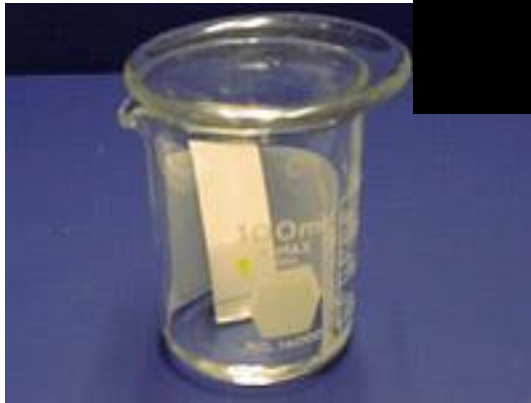
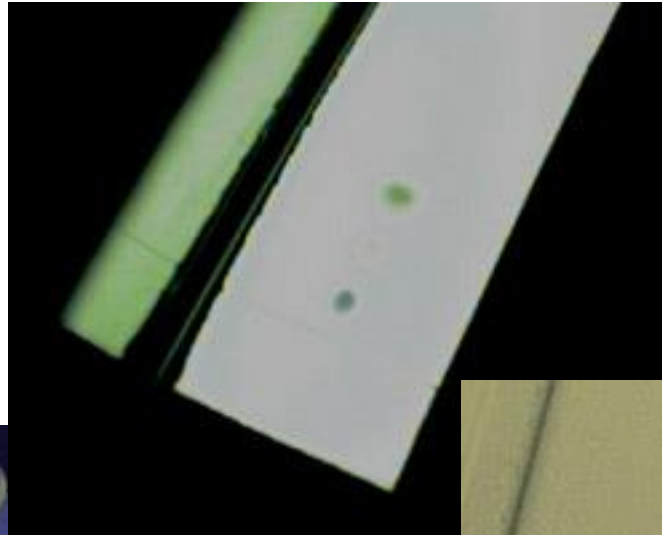
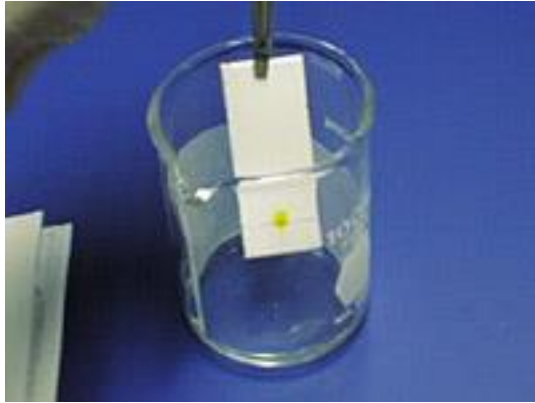
Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με τη διάταξη (1)



Χρωματογραφία στήλης



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με τη διάταξη (2)



Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (1)

- *Χρωματογραφία προσροφήσεως.*
- *Χρωματογραφία κατανομής.*
- *Χρωματογραφία διάχυσης πηκτής ή μοριακών ηθμών.*
- *Χρωματογραφία συγγενείας.*
- *Χρωματογραφία ιοανταλλαγής.*



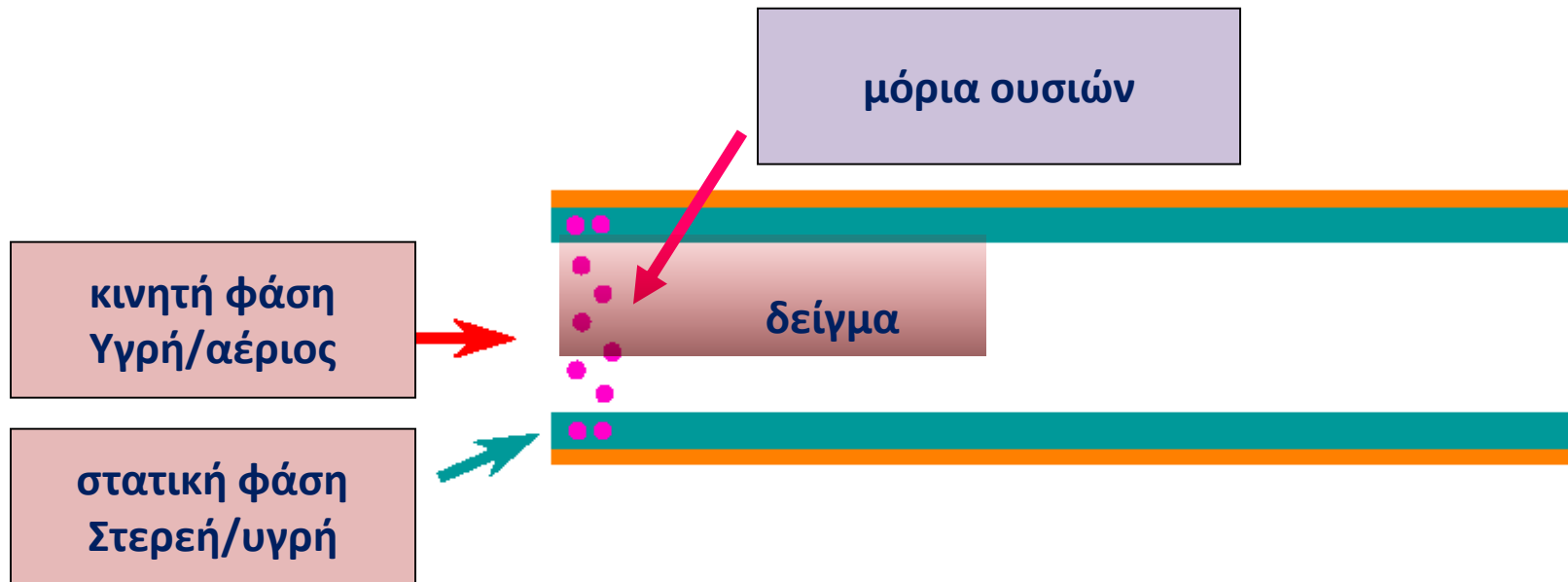
Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (2)

- Διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης εξαιτίας διαφορετικού συντελεστή κατανομής του κάθε συστατικού μεταξύ των δύο φάσεων.
- Η κατανομή καθορίζεται από:
 - διαλυτότητα
 - πηκτικότητα
 - προσρόφηση
 - ιοανταλλαγή
 - μέγεθος & σχήμα μορίων



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (3)

Δύο φάσεις



Τα μόρια των ουσιών κατανέμονται σε δύο φάσεις (στατική-κινητή)
Η κατανομή εκφράζεται με το συντελεστή κατανομής



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (4)

συντελεστής κατανομής

(K_c)

Η κατανομή καθορίζεται από τον συντελεστή κατανομής

μόρια ουσιών
κατανομή

δείγμα

κινητή φάση
Υγρή/αέριος

στατική φάση
Στερεή/υγρή

Δύο φάσεις

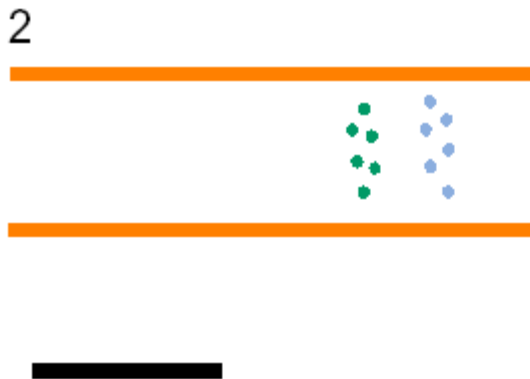
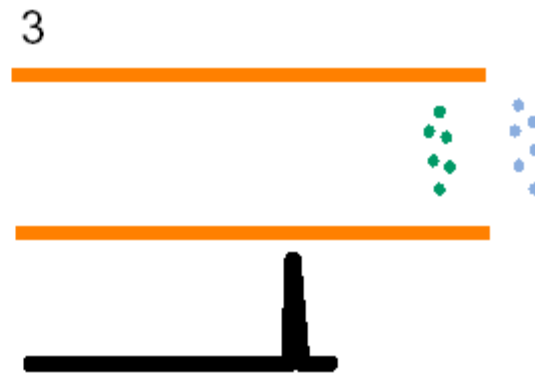
$K_c =$

συγκέντρωση ουσίας στη στατική φάση

συγκέντρωση ουσίας στην κινητή φάση



Χρωματογραφικός διαχωρισμός



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (σύνοψη)

- Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος είναι αποτέλεσμα διαφορετικών διεργασιών μεταφοράς– μετακίνησής τους στο σύστημα των δύο φάσεων.
- Ταχύτητα μετακίνησης εξαρτάται από τη συγγένεια και ισορροπία του κάθε συστατικού από τις δύο φάσεις άρα από τη χημική δομή και τις φυσικοχημικές δυνάμεις.

• Εξαιτίας διαφορετικού συντελεστή κατανομής του κάθε συστατικού μεταξύ των δύο φάσεων διαφορετική ταχύτητα μετακίνησης.

• Η κατανομή καθορίζεται από:

διαλυτότητα
πηκτικότητα
προσρόφηση
ιοανταλλαγή
μέγεθος & σχήμα μορίων

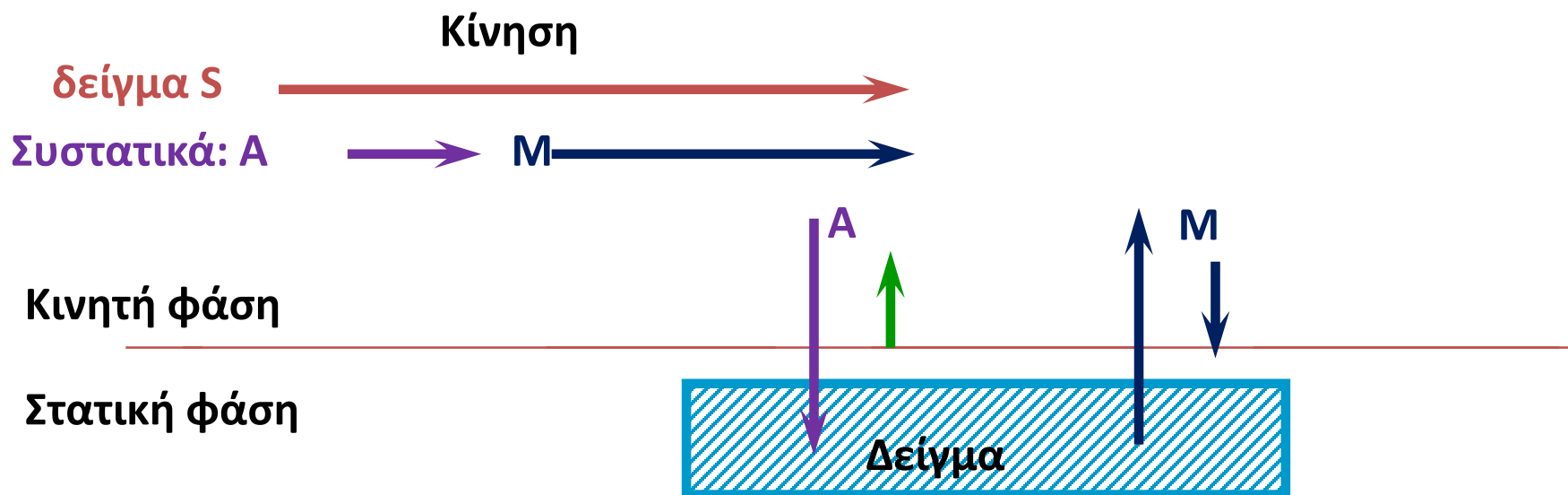
χημική δομή
φυσικοχημικές δυνάμεις



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (5)

Στην κατάσταση ισορροπίας το συστατικό **A** βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στη στατική φάση σε αντίθεση με το συστατικό **M**.

χημική δομή ?
φυσικοχημικές δυνάμεις ?

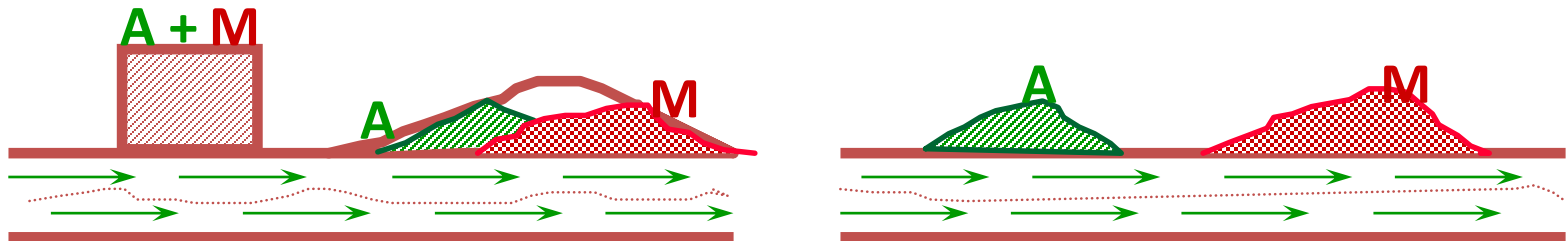


Μηχανισμός Χρωματογραφικού διαχωρισμού



Αρχή χρωματογραφικού διαχωρισμού (6)

Αποτέλεσμα : Το **M** κινείται με μεγαλύτερη ταχύτητα στην έξοδο.



Έκλυση Χρωματογραφήματος



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (2)

➤ Χρωματογραφία προσροφήσεως:

Προσρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια των σωματιδίων της στατικής φάσεως. Ο διαχωρισμός οφείλεται στη διαδοχική διαδικασία προσρόφησης/εκρόφησης του κάθε συστατικού στη στερεή στατική φάση

στατική φάση: στερεό, προσροφητικό υλικό.

κινητή φάση: υγρό ή αέριο.

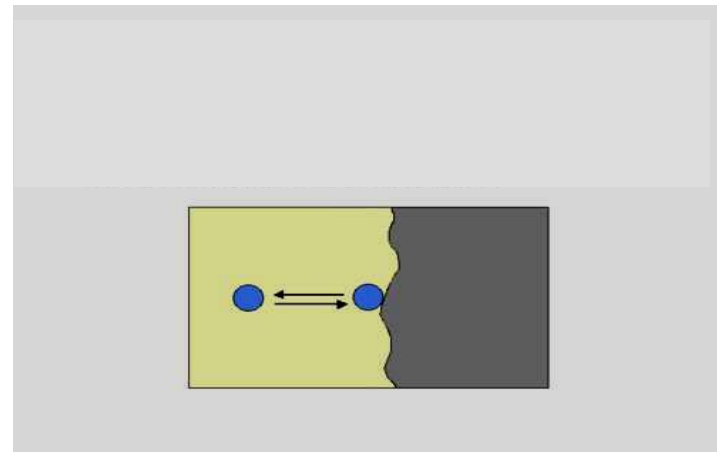
➤ Στήλη

➤ Επίπεδη

➤ LC,

➤ HPLC

➤ GC



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (3)

Χρωματογραφία κατανομής:

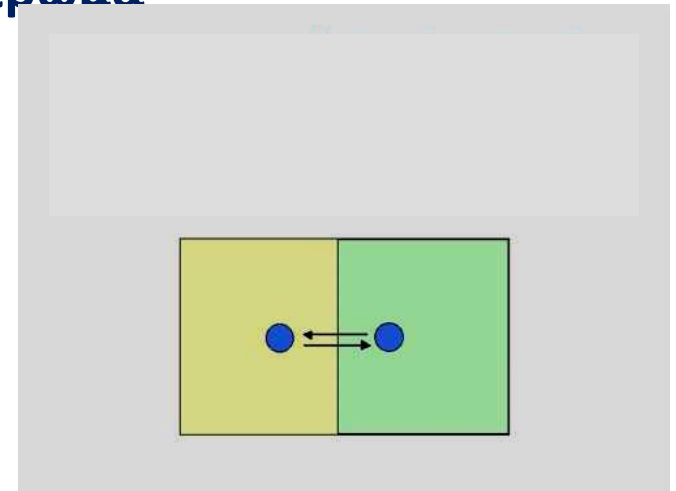
Κάθε συστατικό κατανέμεται και βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ υγρής στατικής φάσεως και υγρής ή αερίου κινητής φάσεως. Ο διαχωρισμός οφείλεται στη διαφορετική κατανομή του κάθε συστατικού μεταξύ των δύο υγρών φάσεων

στατική φάση: υγρό με τη μορφή υμενίου σε στερεό υπόστρωμα

κινητή φάση: υγρό ή αέριο

- Στήλη
- Επίπεδη

- LC,
- HPLC
- GC



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (4)

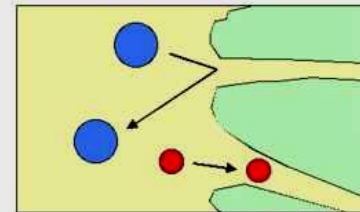
➤ Χρωματογραφία διάχυσης πηκτής ή μοριακών ηθμών:

Διαχωρισμός των ουσιών με βάση το μέγεθος των μορίων. Μικρά μόρια περνούν μέσα από τους πόρους της πηκτής, μεγάλα μόρια όχι και εκλούνται πρώτα

στατική φάση: πορώδης πηκτή

κινητή φάση: υγρό ή αέριο

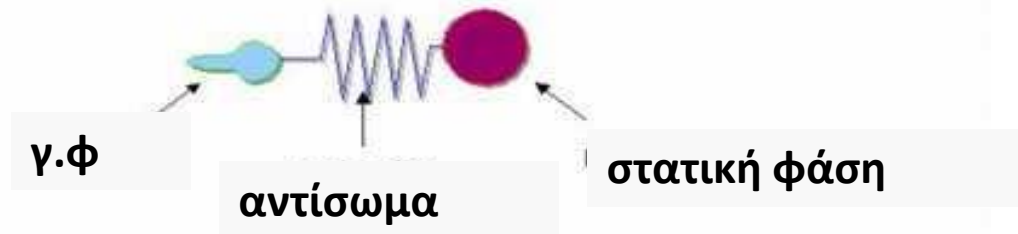
- Στήλη
- Επίπεδη



Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (5)

➤ Χρωματογραφία συγγενείας:

Εξειδικευμένη αλληλεπίδραση ενός μορίου γ.φ. με ένα άλλο, π.χ. αντίσωμα, ακινητοποιημένο στη στατική φάση.



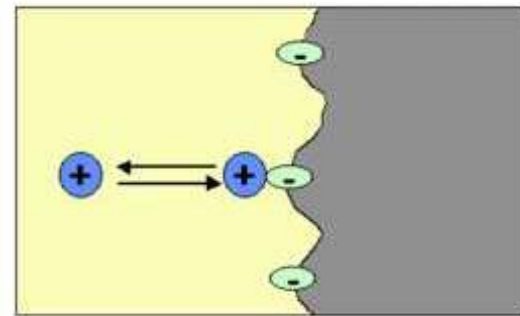
Είδη χρωματογραφίας ανάλογα με την αρχή διαχωρισμού (6)

Χρωματογραφία ιοανταλλαγής:

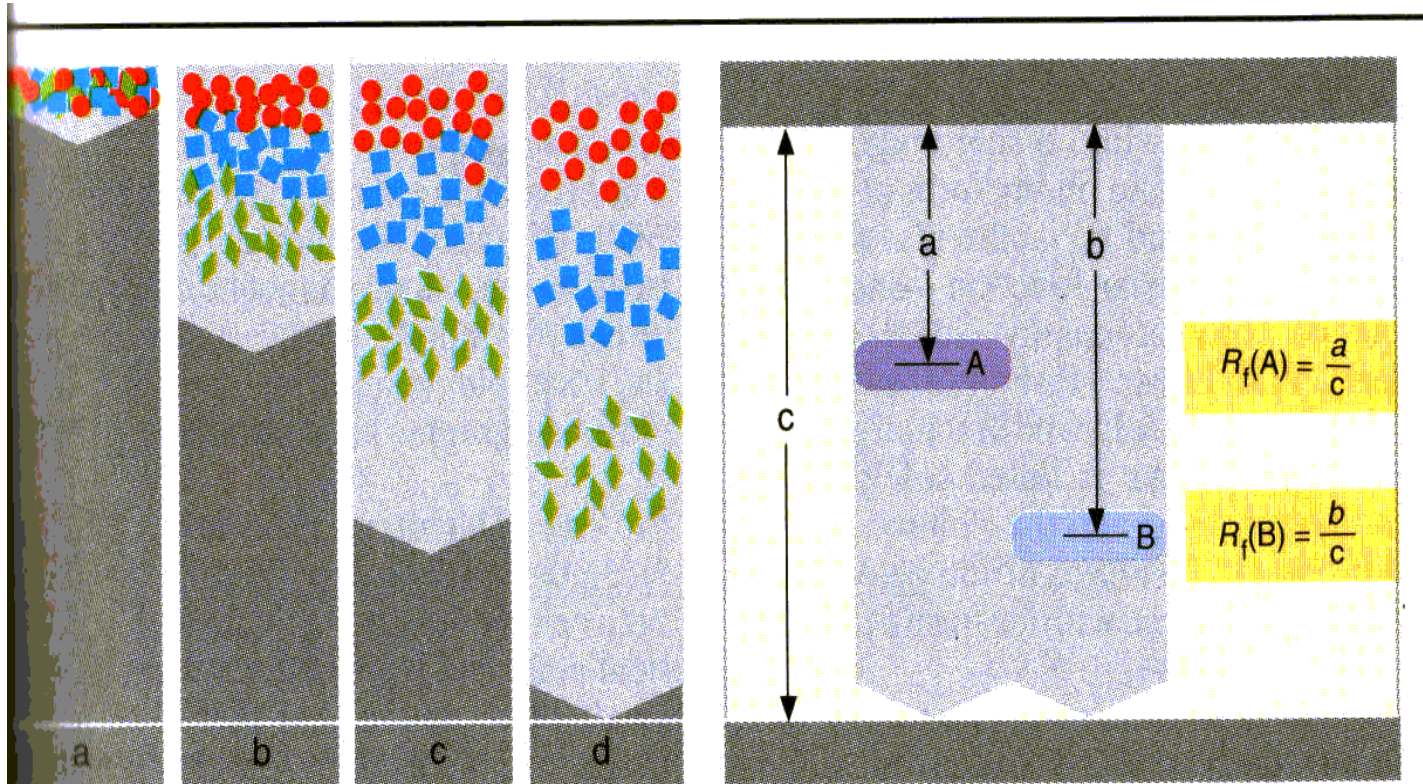
Φορτισμένα ιόντα του δείγματος συγκρατούνται στην αντίθετα φορτισμένη στατική φάση με ομοιοπολικούς δεσμούς.

στατική φάση: ιοντοανταλλακτική ρητίνη

κινητή φάση: υγρό



Χρωματογραφικός διαχωρισμός (1)

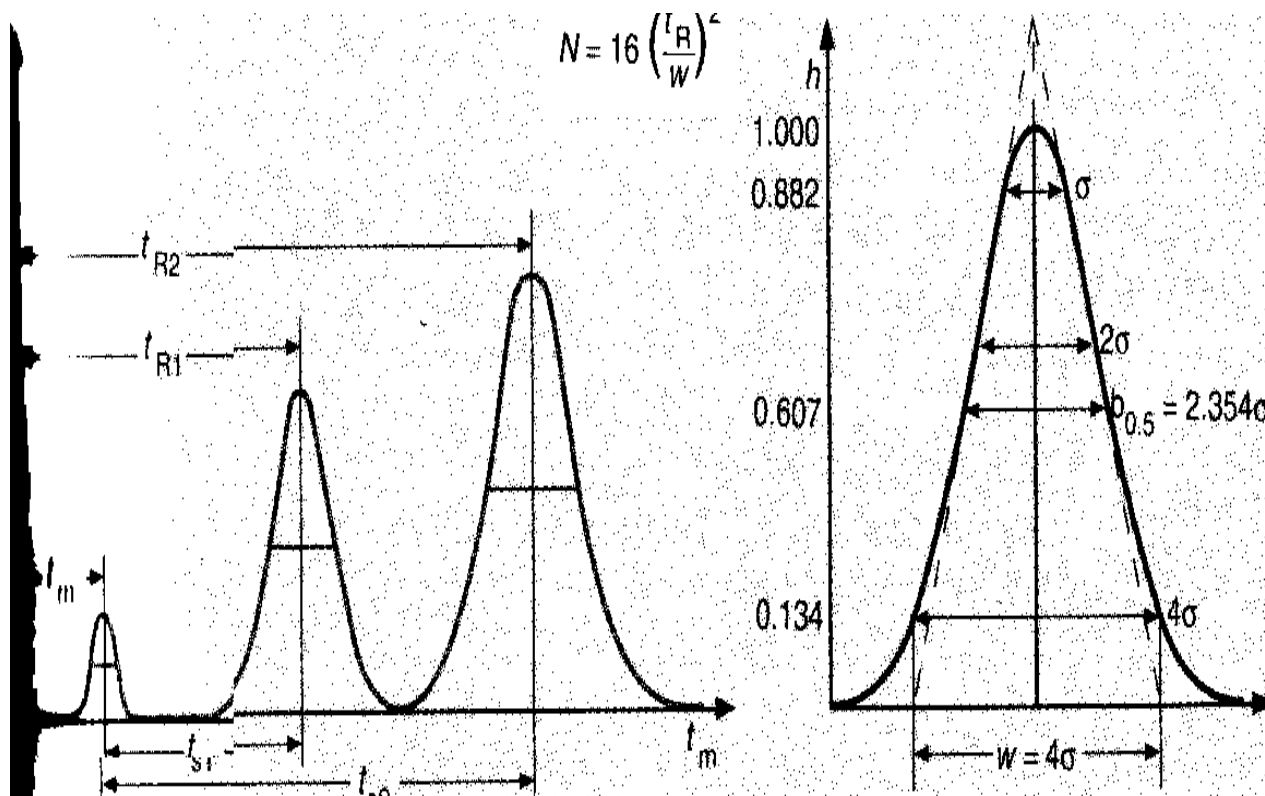


Χρωματογραφία σε στήλη

Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας
(επίπεδη)



Χρωματογραφικός διαχωρισμός (2)



Έκλυση χρωματογραφήματος

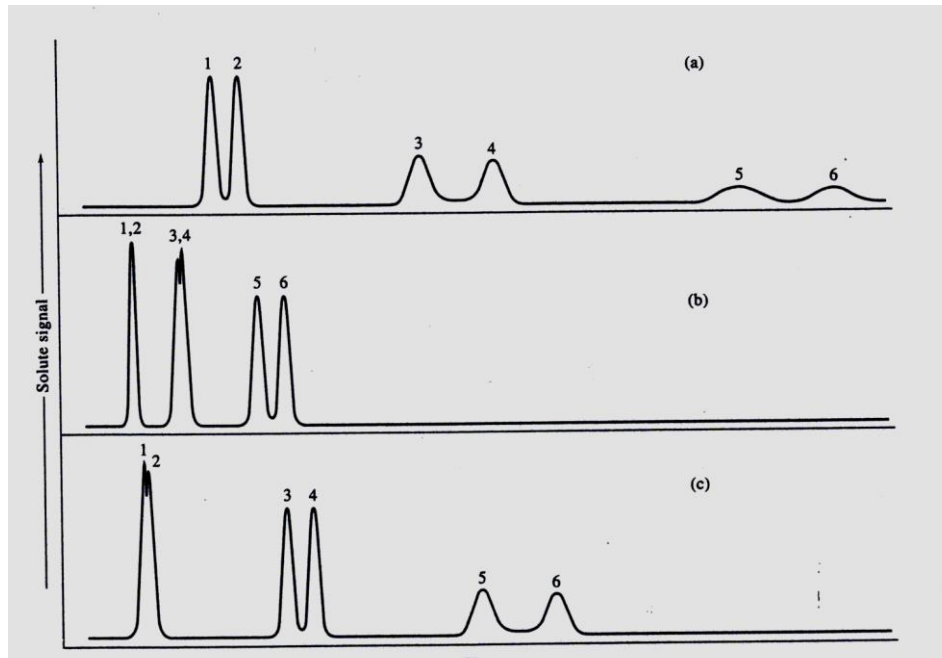
Κορυφή Gauss

t_R : χρόνος συγκρατήσεως



Έκλυση και διαχωρισμός συστατικών στη χρωματογραφία

Ζητούμενο:
βέλτιστος
διαχωρισμός
στον ελάχιστο
χρόνο.



Κατάλληλη επιλογή των συνθηκών επιτρέπει το βέλτιστο διαχωρισμό:

- Βαθμιαία αλλαγή του διαλύτη- υγρή χρωματογραφία.
- Βαθμιαία αύξηση θερμοκρασίας ή αλλαγή ταχύτητας αερίου-αέριος χρωματογραφία
- Αλλαγή στατικής φάσης.



Όροι χρωματογραφίας

- **Έκλυση:** διεργασία διέλευσης της κινητής φάσης από τη στατική.
- **Εκλουστικό μέσο:** κινητή φάση –ΥΓΡΗ ή ΑΕΡΙΟΣ.
- **Χρωματογράφημα:** Γραφική παράσταση απόκρισης ενός ανιχνευτή ως προς το χρόνο έκλυσης.
- **Χρόνος συγκρατήσεως t_R :** ο χρόνος που χρειάζεται ένα συστατικό για να εξέλθει από τη στήλη και να φθάσει στον ανιχνευτή.
- **Όγκος συγκρατήσεως:** Ο όγκος του εκλουστικού (κινητή φάση) που απαιτείται για την έκλυση ενός συστατικού από τη στήλη.
- **Ανάπτυξη χρωματογραφήματος:** Η όλη διαδικασία έκλυσης, διαχωρισμού και συλλογής κάθε συστατικού του δείγματος μεμονωμένα.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/4)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες/Φωτογραφίες
- Εικόνα 1: Στήλη χρωματογραφίας (διαδικασία silica gel).
<http://www.indiabizclub.com/chemical/column-chromatography-procedure-silica-gel-junagadh-b2b-product-q4x1zq1o1osu9z03qrt.html>
- Εικόνα 2: Τοποθέτηση της πλάκας χρωματογραφίας στο δοχείο.
http://www.ce.gxnu.edu.cn/organic/net_course/content/tlc/procedure.html
- Εικόνα 3: Διαδικασία χρωματογραφία στήλης: μετακίνηση της χρωματισμένης ένωσης μέσα στη στήλη.
http://www.ce.gxnu.edu.cn/organic/net_course/content/column_chromatography/microscale_flash_column.htm
- Εικόνα 4: Πιπέτα με silica gel.
<http://orgchem.colorado.edu/Technique/Procedures/Columnchrom/Procedure.html>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/4)

- Εικόνα 5: Εικόνες 4: Μετά την έκλυση της χρωματισμένης ένωσης το ποτήρι συλλογής αλλάζει.
<http://orgchem.colorado.edu/Technique/Procedures/Columnchrom/Procedure.html>
- Εικόνα 6: Τυπική τριχοειδής στήλη αερίου χρωματογραφίας.
<https://cnx.org/contents/xUaus2-x@2/Principles-of-Gas-Chromatograp>
- Εικόνα 7: Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC): ο διαλύτης ανεβαίνει στην πλάκα TLC με τριχοειδή δράση.
http://www.ce.gxnu.edu.cn/organic/net_course/content/tlc/procedure.html
- Εικόνα 8: Οπτικοποίηση TLC.
<http://www.mfu.ac.th/school/cosmeticsscience/download/skin/13feb2010/HerbalExtraction.pdf>
- Εικόνα 9: Πλάκες με τρεις ενώσεις σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.
http://www.ce.gxnu.edu.cn/organic/net_course/content/tlc/procedure.html



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/4)

- Εικόνα 10: Χρωματογραφικός διαχωρισμός. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 11: Χρωματογραφία προσροφήσεως.
<http://slideplayer.cz/slide/6084869/>
- Εικόνα 12: Χρωματογραφία κατανομής.
<http://slideplayer.cz/slide/6084869/>
- Εικόνα 13: Χρωματογραφία διάχυσης πηκτής ή μοριακών ηθμών.
<http://slideplayer.cz/slide/6084869/>
- Εικόνα 14: Χρωματογραφία συγγενείας.
<http://slideplayer.cz/slide/6084869/>
- Εικόνα 15: Χρωματογραφία ιοανταλλαγής.
<http://slideplayer.cz/slide/6084869/>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/4)

- Εικόνα 16: Χρωματογραφία σε στήλη Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (επίπεδη). Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 17: Έκλυση χρωματογραφήματος - Κορυφή Gauss. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 18: Έκλυση και διαχωρισμός συστατικών στη χρωματογραφία.

http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apquim-an-instr-14/skoog/26d.html



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Διαγράμματα
- Διάγραμμα 1: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους και ορατού μήκους κύματος. Αρχείο δεδομένων Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Διάγραμμα 2-4: Πρότυπες καμπύλες. Αρχείο δεδομένων Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.



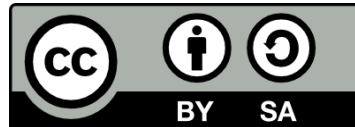
Σημείωμα Αναφοράς

- Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη. «Γεωργικά Φάρμακα ΙΙΙ. Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων – Διαχωριστικές τεχνικές: χρωματογραφία». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS516/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Εαρινό εξάμηνο 2013-2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

