

Doktori (Ph. D.) értekezés

Hőmérséklettel és áramlással hangolható, sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfiás oszloprendszerek tanulmányozása

Készítette:

Garay Ferenc

Témavezetők:

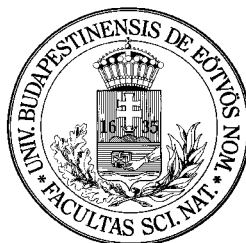
Dr. Tóth Tibor

egyetemi docens

és

Dr. Máthé Árpád

egyetemi docens



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszék

Budapest, 2000

Köszönetnyilvánítás

Nehéz szavakat találni akkor, amikor értekezésem elején fiatalon elhunyt témavezetőmre, dr. Tóth Tiborra, az Eötvös Loránd Tudományegyetem docensére emlékezem, aki mind szakmai tevékenységével, mind emberségével példát mutatott számomra. 1985-ben Ő indított el azon az úton, amelyen mélyrehatóan ismerkedhettem meg a modern kromatográfia elméletével és gyakorlatával, így egyebek mellett a sorosan kapcsolt oszloprendszerekkel és a multidimenziós rendszerekkel. Büszke vagyok arra, hogy több mint egy évtizeden át dolgozhattunk együtt, amelynek eredményességét számos közös publikáció is jelzi. Különösen fontos számomra, hogy a szakmai iránymutatás mellett igaz barátságával is megtisztelt. A doktori értekezésem készítését még az Ő vezetésével kezdtem el, de a kísérleteket már nélküle kellett befejeznie. Remélem, hogy ezzel a dolgozattal méltó módon tiszteleghetek fiatalon elhunyt Tanítómesterem emléke előtt.

Megköszönöm dr. Zárny Gyula tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy dolgozatom elkészítését a ELTE Kémiai Technológiai és Környezetkémiai Tanszékén lehetővé tette.

Hálás köszönettel tartozom dr. Máthé Árpád egyetemi docensnek, aki Tóth Tibor halála után átvállalta a témavezetői feladatokat, és különös gonddal kísérte figyelemmel munkámat.

Köszönetet mondok Lovász Csabának, aki az áramlással hangolható tandemrendszer megépítésénél alkalmazott multidimenziós gázkromatográfiás csatlakoztatóelem megtervezésével és kivitelezésével volt nagy segítségemre.

Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom volt hallgatóimnak, Endrődi Juditnak és Török György Lászlónak, akik diplomamunkájuk készítése során számos részfeladat megoldásában közreműködtek, továbbá Bús Máriának, aki a kézirat gondos átnézésével segítette a dolgozat befejezését.

Tartalom

1. Bevezetés	9
2. Szelektivitas- és polaritashangolás a gázkromatográfiában.....	15
2.1. Szelektivitas és polaritas	15
2.2. Szelektív gázkromatográfiás rendszerek megvalósításának lehetőségei	16
2.2.1. A gázkromatográfiás elválasztás szelektivitása	17
2.2.1.1. A keresztazonosítás elve	17
2.2.1.2. Párhuzamosan kapcsolt oszlopok.....	18
2.2.1.3. Polaritashangolás (szelektivitashangolás).....	22
2.2.1.3.1. Polaritashangolás a vivőgáz-összetétel változtatásával.....	23
2.2.1.4. Multidimenziós gázkromatográfia	24
2.2.2. Szelektív detektálás	25
2.3. Szelektivitashangolás (polaritashangolás) a gázkromatográfia hőskorában.....	28
2.3.1. Keverékfázisok és keveréktöltetek.....	28
2.3.2. Sorosan kapcsolt oszloprendszerek (tandemrendszerek)	30
2.3.3. Modellezés és optimalizálás; keverékfázisok és tandemrendszerek ekvivalenciája.....	31
2.4. Keverékfázisok és keveréktöltetek	33
2.4.1. Analitikai célú alkalmazások	34
2.4.1.1. Töltetes oszlopokkal megvalósított elválasztások.....	38
2.4.1.2. Keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopok és analitikai alkalmazásaik	41
2.4.1.3. Speciális keverékfázisok	42
2.4.1.3.1. Módosított agyagásványokat tartalmazó állófázisok	42
2.4.1.3.2. Folyadékkristály-állófázisok	44
2.4.1.3.3. Komplexációs gázkromatográfia.....	45
2.4.1.3.4. Ciklodextrint, illetve ciklodextrinszármazékot tartalmazó állófázisok	47
2.4.1.3.5. Kis tenziójú folyadékkal nedvesített adszorbensek.....	48
2.4.2. Keverékfázisok a fizikai-kémiai kutatásban.....	48
2.5. Fázisszintézis	49
2.6. Sorosan kapcsolt oszloprendszerek (tandemrendszerek).....	51
2.6.1. Összefoglaló közlemények.....	52
2.6.2. <i>Off-line</i> módon hangolható tandemrendszerek	54
2.6.2.1. Töltetes oszlopokból összeállított rendszerek.....	54
2.6.2.1.1. Módosított agyagásványok alkalmazása tandemrendszerekben	55
2.6.2.1.2. Porózus polimerek alkalmazása tandemrendszerekben	56
2.6.2.2. Kapilláriskolonnákból összeállított rendszerek.....	57
2.6.2.2.1. Környezetanalitikai alkalmazások.....	57
2.6.2.2.2. Antipódok elválasztása.....	60

2.6.2.2.3.	Aroma- és illatanyagok elemzése	61
2.6.2.2.4.	Üzemanyag-elemzés	62
2.6.2.2.5.	Egyéb alkalmazások.....	63
2.6.2.3.	Matematikai modellek és optimalizálás.....	63
2.6.3.	<i>On-line</i> módon hangolható tandemrendszerek	68
2.6.3.1.	Töltetes oszlopokból összeállított rendszerek.....	68
2.6.3.2.	Kapilláris oszlopokból összeállított rendszerek	70
2.6.3.3.	Matematikai modellek és optimalizálás.....	74
2.6.4.	Multidimenziós rendszerek a két oszlop közötti fókuszálás nélkül.....	77
2.6.5.	Sorosan kapcsolt oszloprendszerek technikai megvalósításának lehetőségei (oszlopcsatlakoztató elemek) kapilláris oszlopok esetén.....	77
2.6.5.1.	Oszlopösszekötő elemek és effluensmegosztók	78
2.6.5.2.	Csatlakoztatóelemek Deans-elvű multidimenziós rendszerekhez	79
3.	Saját kutatási eredmények	81
3.1.	Sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfias oszloprendszerek matematikai modellje	81
3.2.	Elválasztás optimalizálás a tandemrendszeren	84
3.3.	Komponensazonosítás az egy oszlopú rendszereknél nagyobb megbízhatósággal	85
3.4.	Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel	86
3.4.1.	Matematikai összefüggések	87
3.4.2.	A rendszer felépítése.....	87
3.4.3.	A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopok adataiból.....	94
3.5.	Tandemrendszer polaritásának hangolása a relatív oszlophosszak változtatásával	97
3.6.	Hőmérséklettel hangolható tandemrendszerek.....	98
3.6.1.	Matematikai összefüggések	98
3.6.2.	Két légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer	101
3.6.2.1.	A rendszer felépítése.....	101
3.6.2.2.	A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopokon meghatározott adatokból.....	101
3.6.2.3.	Komplex elegy elválasztásának optimalizálása	104
3.6.2.3.1.	Az adatbázis létrehozása	105
3.6.2.3.2.	Elválasztás optimalizálás	108
3.6.3.	Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer.....	113
3.6.3.1.	A rendszer felépítése.....	113
3.6.3.2.	C_6-C_{10} szénatomszámú alkilbenzolokat tartalmazó elegy elválasztásának optimalizálása.....	113
3.6.3.3.	Ipari és háztartási keverékoldószer (hígítók) komponensazonosítása.....	120
3.7.	Áramlással hangolható tandemrendszer	133

3.7.1.	Matematikai összefüggések.....	133
3.7.2.	A rendszer felépítése	135
3.7.3.	A tandemrendszer modellezése másodfokú polinomok segítségével	139
3.7.4.	A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopok adataiból	148
3.7.5.	Az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós adatok kiszámítása a tandemrendszeren meghatározott adatokból.....	162
3.7.6.	Komplex elegyek (keverékoldószer) elválasztásának optimalizálása.....	165
3.7.6.1.	Az adatbázis létrehozása	165
3.7.6.2.	Elválasztás optimalizálás.....	166
3.7.7.	Ipari és háztartási keverékoldószer (hígítók) komponensazonosítása	167
3.7.7.1.	Komponensazonosítás a tandemrendszerre vonatkozó adatbázis alapján	167
3.7.8.	Komponensazonosítás az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisok alapján	169
3.8.	Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással	172
3.8.1.	A rendszer felépítése	173
3.8.2.	Matematikai összefüggések.....	175
3.8.3.	A retenciós adatok ismételhetősége, illetve reprodukálhatósága az összetevő oszlopokon és a tandemrendszeren	177
3.8.4.	A tandemrendszeren meghatározott retenciós adatok alapján az összetevő oszlopokra számított adatok pontossága.....	177
3.8.5.	Megbízható keresztazonosítás.....	184
4.	Kísérleti körülmények.....	191
4.1.	Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel.....	191
4.2.	Hőmérséklettel hangolható tandemrendszerek	192
4.2.1.	Hőmérséklettel hangolható tandemrendszer két légtermosztáttal	192
4.2.2.	Hőmérséklettel hangolható tandemrendszer folyadék- és légtermosztáttal	193
4.3.	Áramlással hangolható tandemrendszer	193
4.4.	Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással	196
4.5.	A számítások elvégzésére alkalmazott számítógépes programcsomag	198
4.5.1.	Azonosítójel hozzárendelésére szolgáló modul	198
4.5.2.	Modul retenciós faktor, illetve Kováts-index számítására	198
4.5.3.	Modul az adatok kvantitatív célú értékelésére	198
4.5.4.	Modul a polinomillesztések elvégzésére.....	199
4.5.5.	Modul retenciós adatbázis létrehozására.....	199
4.5.6.	Modul az elválasztás optimalizálására	199
4.5.7.	Modul a komponensazonosítás elvégzésére.....	200

5. Összefoglalás	203
Summary (angol nyelvű összefoglalás)	210
6. Függelék	213
6.1. A matematikai összefüggésekben alkalmazott szimbólumok	213
6.2. A tandemrendszerekre vonatkozó matematikai összefüggések	214
6.2.1. Hagen–Poiseuille-összefüggés	214
6.2.2. A vivőgáz átlagos nyomására és átlagos sebességére, valamint a holtidőre vonatkozó összefüggések	215
6.2.3. A tandemrendszerre vonatkozó holtidő, retenciós idő és retenciós faktor kiszámítása	217
6.2.4. Hőmérséklettel hangolható tandemrendszer a csatlakozási nyomás szabályozása nélkül	219
6.2.5. Tandemrendszer közös termosztátban a csatlakozási nyomás szabályozása nélkül	221
6.2.6. Áramlással hangolható tandemrendszer közös termosztátban	222
6.2.7. Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással. A mérési adatok feldolgozásánál alkalmazott összefüggések	222
6.2.8. Kovács-index szórásának kiszámítása a retenciós faktorok szórása alapján	225
6.2.9. A gázok viszkozitása	226
6.3. A kromatográfiás állófázisokkal kapcsolatban a dolgozatban előforduló márkanévek	227
6.4. Az ábrákon és a táblázatokban előforduló vegyülete rövidítések	229
6.5. Táblázatok	235
6.5.1. Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel	235
6.5.2. Két légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer	251
6.5.3. Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer	258
6.5.4. Áramlással hangolható tandemrendszer	285
6.5.5. Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással	292
6.6. Ábrák (kromatogramok, számítógépes listák)	297
6.6.1. Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer	297
6.6.2. Áramlással hangolható tandemrendszer	307
6.7. Irodalmi hivatkozások	329