

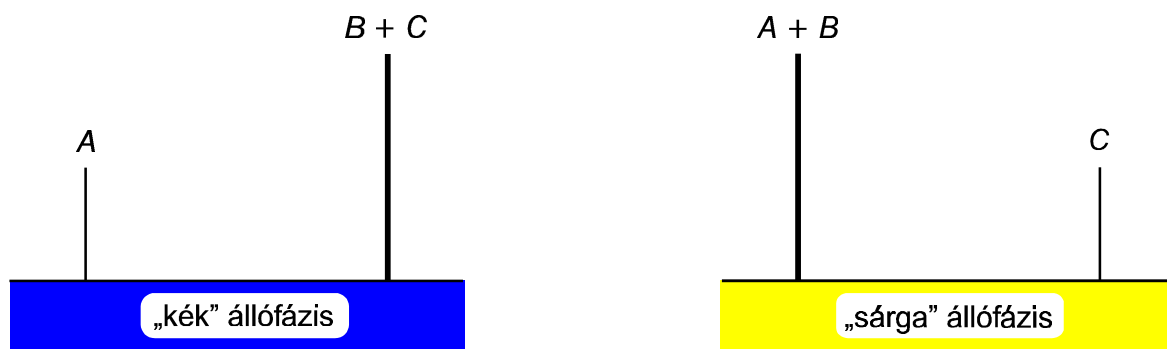
1. Bevezetés

A nagyhatékonyságú kromatográfia és a vegyületek összetételére és/vagy szerkezetére vonatkozó információt szolgáltató spektrometriás módszerek [tömegspektrometria (MS), infravörösspektrometria (IR), atomemissziós spektrometria (AES)] kombinálása hatalmas előrelépést jelentett az olyan sokkomponensű, komplex elegyek vizsgálatában, mint amilyenek például a környezeti, a biológiai eredetű, vagy a petrokémiai minták. Ezek az ún. *kötőjeles technikák* [például a gázkromatográfia (GC) esetében GC-MS, GC-IR, GC-AES] nagyban megkönnyítik a komponensek megbízható azonosítását és meghatározását. Gyakran előfordul azonban, hogy a szakemberek az analitikai feladatot elsősorban a spektrométer képességeire építve igyekeznek megoldani, kihasználatlanul hagyva magában a kromatográfiás elválasztási módszerben rejlő lehetőségeket és információkat. Pedig nem megfelelő kromatográfiás elválasztás esetében a spektrometria önmagában kevésnek bizonyulhat a *célvegyület* megbízható azonosításának, illetve meghatározásának elvégzésére például akkor, amikor túl sok komponens eluálódik a vizsgálandó vegyülettel egy időben, vagy amikor a célvegyületet „elfedi” egy jóval nagyobb koncentrációban jelen levő másik komponens. A probléma hatékonyan úgy oldható meg, hogy a célvegyületet „jobban” elválasztjuk a *mátrix* többi komponensétől, azaz a kromatográfiás rendszerünk szelektivitását megnöveljük a célvegyület tekintetében.

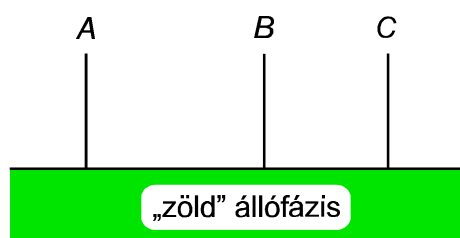
Adott vegyületek elválasztásához legmegfelelőbb, azaz a vegyületekre nézve szelektív¹ kromatográfiás rendszer megvalósításának egyik legcélravezetőbb módja a *szelektivitáshangolás*, melynek lényege az **1-1. ábrán** vázolt egyszerű elválasztási probléma megoldásán keresztül könnyen megérthető. Legyen három komponens: *A*, *B* és *C*. Ha mondjuk a *kék* kromatográfiás rendszeren (például gázkromatográfia esetében a *kék* állófázison) az *A* és a *B* komponens, a *sárga* rendszeren (*sárga* állófázison) pedig a *B* és a *C* komponens nem választható el, akkor a két rendszer (a két állófázis) megfelelő arányú *keverésével* kapható *zöld* rendszer (*zöld* állófázis) már megfelelő szelektivitással rendelkezik a három komponens elválasztására. A *hangolhatóság* azt jelenti, hogy a két összetevő rendszer (*kék* és *sárga* állófázis) részaránya folytonosan változtatható, amelynek révén elvileg végtelen számú, különböző szelektivitású rendszer hozható létre. A szelektivitáshangolás hasonlít ahhoz, ahogy a festő kék (pontosabban kékeszöld) és sárga festék segítségével zöld festéket készít, sőt a két festék arányának változtatásával módosítani tudja a zöld szín árnyalatát a kékeszöldtől a sárgászöldig.

¹ Egy kromatográfiás rendszer szelektivitása két vegyület tekintetében az elválasztási tényezővel (α) jellemezhető. Minél nagyobb az elválasztási tényező, a rendszer annál szelektívebb a két vegyületre nézve. Kettőnél több komponens esetében a rendszer szelektivitása jellemezhető például a vegyületpárookra vonatkozó elválasztási tényezők közül a legkisebbel.

Alapprobléma:



Megoldás:



1-1. ábra. (Gáz)kromatográfiás elválasztási alapprobléma megoldása szelektivitáshangolással

A szelektivitáshangolás speciális megoldásának tekinthetők az ún. *multidimenziós* (több-dimenziós) kromatográfiás rendszerek, amelyek célvegyületek szelektív elválasztását teszik lehetővé rendkívül sok, akár több ezer komponenst tartalmazó elegyek esetén is. Például multidimenziós gázkromatográfia alkalmazása során speciális *csatlakoztatóelem* segítségével két (vagy több) kromatográfiás oszlopot kapcsolnak össze, és a rendszert úgy működtetik, hogy az első oszlopon végzett elválasztás után a kiindulási elegynek csak a célkomponenst is tartalmazó szűk frakciója (például az első oszlopot elhagyó több komponensből álló csúcs) jusson a második kromatográfiás oszlopba. A folyamatot *vágásnak* (angol kifejezéssel *heart cutting*) nevezik. Ha a második oszlop (állófázis) szelektivitása az átjuttatott komponensekre nézve lényegesen eltér az elsőétől, akkor nagy az esély arra, hogy az átjuttatott frakcióban lévő célvegyület a frakcióban még jelen levő, általában kis számú mátrixkomponenstől megfelelően elváljon. Mivel az eljárás révén a mátrixot alkotó komponensek túlnyomó többsége nem jut a második kolonnába, ezért az első oszlopon végzett elválasztás a célkomponensre vonatkozó *szelektív minta-előkészítésnek* is tekinthető.

A multidimenziós rendszerekben ötvöztethetjük a különböző kromatográfiás módszereket [gázkromatográfia (GC), folyadékkromatográfia (LC), szuperkritikusfluid-kromatográfia (SFC) stb.]: LC-GC, SFC-GC stb., de alkalmazhatunk azonos „típusú” módszereket is: GC-GC, LC-LC stb.

A gázkromatográfiában a rendszer szelektivitása (polaritása) elsődlegesen az állófázis módosításával befolyásolható. Ennek megfelelően a *szelektivitáshangolásra* (*polaritáshangolásra*) az alábbi alapvető megoldások kínálkoznak:

- a) A megfelelő monomereket előre meghatározott arányban alkalmazva olyan polimer típusú állófázis (tipikusan polisziloxán) szintetizálása, amely a kívánt szelektivitás eléréséhez szükséges funkciós csoportokat a megfelelő arányban tartalmazza.
- b) Két vagy több állófázis megfelelő arányú keverékének alkalmazása (feltéve, hogy a fázisok nem lépnek kémiai reakcióba egymással és a kívánt arányban elegyednek).
- c) Különböző állófázissal rendelkező két (vagy több) oszlop sorba kapcsolása, azaz ún. *sorosan kapcsolt oszloprendszer* (*tandemrendszer*) létrehozása. A megfelelő szelektivitás az oszlopok hosszúságának, fázisarányának (átmérőjének és/vagy filmvastagságának), hőmérsékletének, valamint nyomásesésének változtatásával állítható be.

A szelektivitáshangolás a gázkromatográfiában (különösen a nagyhatékonyságú kapillárisgázkromatográfiában) tandemrendszerek alkalmazásával valósítható meg a legsokoldalúbban. A legegyszerűbb tandemrendszer a megfelelően kiválasztott állófázissal, csőátmérővel és filmvastagsággal rendelkező kromatográfiás oszlopok valamilyen egyszerű csatlakoztatóelemmel (például *press-fit* csatlakoztatóval) történő sorba kapcsolásával valósítható meg. A kívánt szelektivitás a két oszlop hosszúságarányának beállításával érhető el, ami a gyakorlatban azt jelenti, hogy az egyik oszlop hosszúságát változatlanul hagyva, a másik oszlopból pedig egy-egy darabot levágva, kísérletek sorozatát elvégezve haladnak a kívánt elválasztás (szelektivitás) felé, illetve matematikai modell segítségével számítják ki a szükséges oszlophosszúságokat. Mivel minden egyes új polaritás létrehozása a kromatográfiás rendszer szétszerelését, az oszlophosszak módosítását, majd a rendszer újbóli összeállítását igényli, az eljárás *off-line* szelektivitáshangolásnak is nevezhető.

A szelektivitáshangolás „intelligensebb” módja, amikor az alkalmazott oszlopok méreteit nem változtatják, hanem a két oszlop sorba kapcsolása után az összetevő oszlopok hőmérsékletének és/vagy nyomásesésének független változtatásával állítják be a kívánt szelektivitást. Mivel ebben az esetben csupán a hőmérsékletek, illetve a nyomásesések befolyásolása révén, a rendszer megbontása nélkül változtatják a rendszer szelektivitását, az eljárás *on-line* szelektivitáshangolásnak is nevezhető.

Az *on-line* módon hangolható tandemrendszerek kiválóan alkalmasak az alábbi feladatok megoldására:

- *tetszőleges eredő szelektivitás* (*polaritás*) beállítása az összetevő oszlopok által megszabott határokon belül;
- *csúcstisztaság* ellenőrzése, azaz annak eldöntése, hogy valamely tandempolaritás esetén kapott kromatogram adott csúcsa alatt több komponens „bújik-e meg”;
- csúcselválasztás kívánt célú *optimalizálása*;
- *komponensazonosítás* az egykolonnás rendszereknél nagyobb megbízhatósággal (kelesztazonosítás).

Az értekezés célja, hogy összefoglaljam mindazokat a kutatási eredményeket, amelyeket a sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfiás oszloprendszerek (tandemrendszerek) matematikai modellezése, gyakorlati megvalósítása, továbbá elválasztási és komponensazonosítási feladatokban történő alkalmazása terén az elmúlt 15 év során értem el.

A munkát dr. Tóth Tibor, az Eötvös Loránd Tudományegyetem docensének, a kromatográfia nemzetközileg is elismert szakemberének irányításával kezdtem el, de a kísérleteket már nélküle kellett befejeznem. Remélem, hogy ezzel a dolgozattal méltó módon tisztelgethetek fiatalon elhunyt Tanítómesterem emléke előtt. Az **1-2. ábrán** Magyarországon felvett első olyan kromatogramot mutatom be, amely két független termosztát (gázkromatográf) segítségével felépített hőmérséklettel hangolható tandemrendszeren készült.

1-2. ábra. Magyarországon felvett első olyan kromatogram, amely két független termosztát (gázkromatográf) segítségével felépített hőmérséklettel hangolható tandemrendszeren készült. ⇒

Az 1985-ből származó kromatogramon Tóth Tibor saját kezű feliratozása látható.

Készülékek: Packard 427 és Packard 439S típusú gázkromatográf, mindkettő *split* típusú injektorral és lángionizációs detektorral (FID) felszerelve (Packard Instrument B.V., Hollandia).

Első (poláris) oszlop: HP 20M, nagy molekulatömegű polietilénlikollal (Carbowax 20M) nedvesített kvarc kapillárisoszlop, $50\text{ m} \times 0,32\text{ mm } d_c \times 0,3\text{ }\mu\text{m } d_f$ (Hewlett–Packard, USA).

Második (apoláris) oszlop: HP ULTRA 2, immobilizált fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánnal nedvesített kvarc kapillárisoszlop, $25\text{ m} \times 0,20\text{ mm } d_c \times 0,33\text{ }\mu\text{m } d_f$ (Hewlett–Packard, USA).

Vivőgáz: hidrogén. *Belépő túlnyomás:* 180 kPa. *Oszlophőmérsékletek:* 70–70 °C.

A kromatogramon megjelenő komponensek elúciós sorrendben: 1 – metán, 2 – hexán, 3 – szén-diszulfid, 4 – heptán, 5 – *azonosítatlan*, 6 – 2,2,5-trimetilhexán, 7 – oktán, 8 – *transz*-okt-2-én, 9 – *cisz*-okt-2-én, 10 – benzol, 11 – nonán, 12 – toluol, 13 – dekán, 14 – *transz*-hexahidroindán, 15 – etilbenzol, 16 – *p*-xilol, 17 – *m*-xilol, 18 – *cisz*-hexahidroindán, 19 – butilciklohexán, 20 – izopropilbenzol és *o*-xilol, 21 – undekán, 22 – sztirol, 23 – diciklopentadién, 24 – dodekán

