

## 2. Szelektív- és polaritáshangolás a gázkromatográfiában

### 2.1. Szelektív és polaritás

Mivel dolgozatom a szelektívhangolás (polaritáshangolás) témakörével foglalkozik, fontosnak tartom, hogy röviden tisztázzam a gázkromatográfiában (és általában a kromatográfiában) elterjedten alkalmazott *szelektív* és *polaritás* fogalmát.

Az állófázisok jellemzése és csoportosítása fontos kérdés a gázkromatográfiában [1–22]. Az állófázisok jellemzésekor sokszor alkalmazzák a polaritás és szelektív kifejezéseket, de nem mindig lehet tudni, hogy a szerző pontosan mit is ért polaritás, illetve szelektív alatt, ráadásul a két fogalmat sokan egymás szinonimájaként használják.

Az egyik legkorábbi szelektívdefiniciók közül való TENNEY megfogalmazása [1], aki szerint szelektív állófázisnak az tekinthető, amelyen két különböző molekulaszervezettel rendelkező, de azonos forráspontú vegyület jelentősen eltérő retenciával rendelkezik. POOLE és munkatársainak összefoglaló közleményében [13] tisztán különül el a POLARITÁS<sup>2</sup> és a SZELEKTIVITÁS fogalma: POLARITÁS (oldószererősség) az állófázisnak az a tulajdonsága, hogy a diszperziót, az indukciót, az orientációt és a komplexképzést (ez utóbbi tartalmazza a hidrogénhidképzés és a töltésviteli kölcsönhatást is) együttesen tekintve milyen erős kölcsönhatás kialakítására képes, míg a SZELEKTIVITÁS azt jellemzi, hogy a diszperziót, az indukciót, az orientációt és a komplexképzést külön-külön tekintve az állófázis milyen erős kölcsönhatásokat tud létrehozni valamilyen referencifázishoz képest. Ebből az is következik, hogy szemben a POLARITÁSSAL, amely elvileg egyetlen adattal jellemzi az állófázist, a SZELEKTIVITÁS megadásához több, karakterisztikus mennyiség szükséges. Míg a POLARITÁS meghatározására megfelelő tesztvegyület hiányában adekvát módszer nem áll rendelkezésre, addig a SZELEKTIVITÁS meghatározására számos rendszert javasoltak, amelyek közül legismertebb a ROHRSCHEIDER-féle rendszer [3, 4], amelyet később McREYNOLDS módosított [5]. Ezekben a rendszerekben kis számú (5, illetve 10), az egyes kölcsönhatásokat „megtestesítő” *próbagegyületet* alkalmaznak az állófázisok jellemzésére. Minden egyes próbagegyületre meghatározzák a vizsgált állófázisra és a szkvalánra (mint referencifázisra) vonatkozó retenciós index különbségét ( $\Delta I$ ), így egy állófázis jellemzésére 5, illetve 10 indexkülönbség-adatból álló indexkülönbség-vektor áll rendelkezésre.

---

<sup>2</sup> A könnyebb eligazodás érdekében a különböző definícióknak megfelelő polaritást és szelektivitást NAGYBETŰKKEL (KAPITÁLCHEN), illetve **kövér karakterekkel** szedtem.

Tekintettel arra, hogy a POLARITÁS definíciója a gyakorlatban nem igazán használható, sok szerző alkalmazza a **polaritás** megnevezést a SZELEKTIVITÁS értelmében [18], míg mások **szelektivitáson** az elválasztási tényezőt (relatív retenció,  $\alpha$ ) értik.

Dolgozatomban a *polaritáshangolás* kifejezést használom a gázkromatográfiás rendszer (keverékfázis, sorosan kapcsolt oszloprendszer stb.) **polaritása** (SZELEKTIVITÁSA) folyamatos változtathatóságának megnevezésére. Mivel a rendszer **polaritásának** változtatása általában maga után vonja két komponens elválasztási tényezőjének, azaz a **szelektivitásnak** a változását is, ezért a polaritáshangolás egyben szelektivitáshangolás is. Ilyen értelemben a *polaritáshangolás* és *szelektivitáshangolás* kifejezések a dolgozatban szinonimaként szerepelnek.

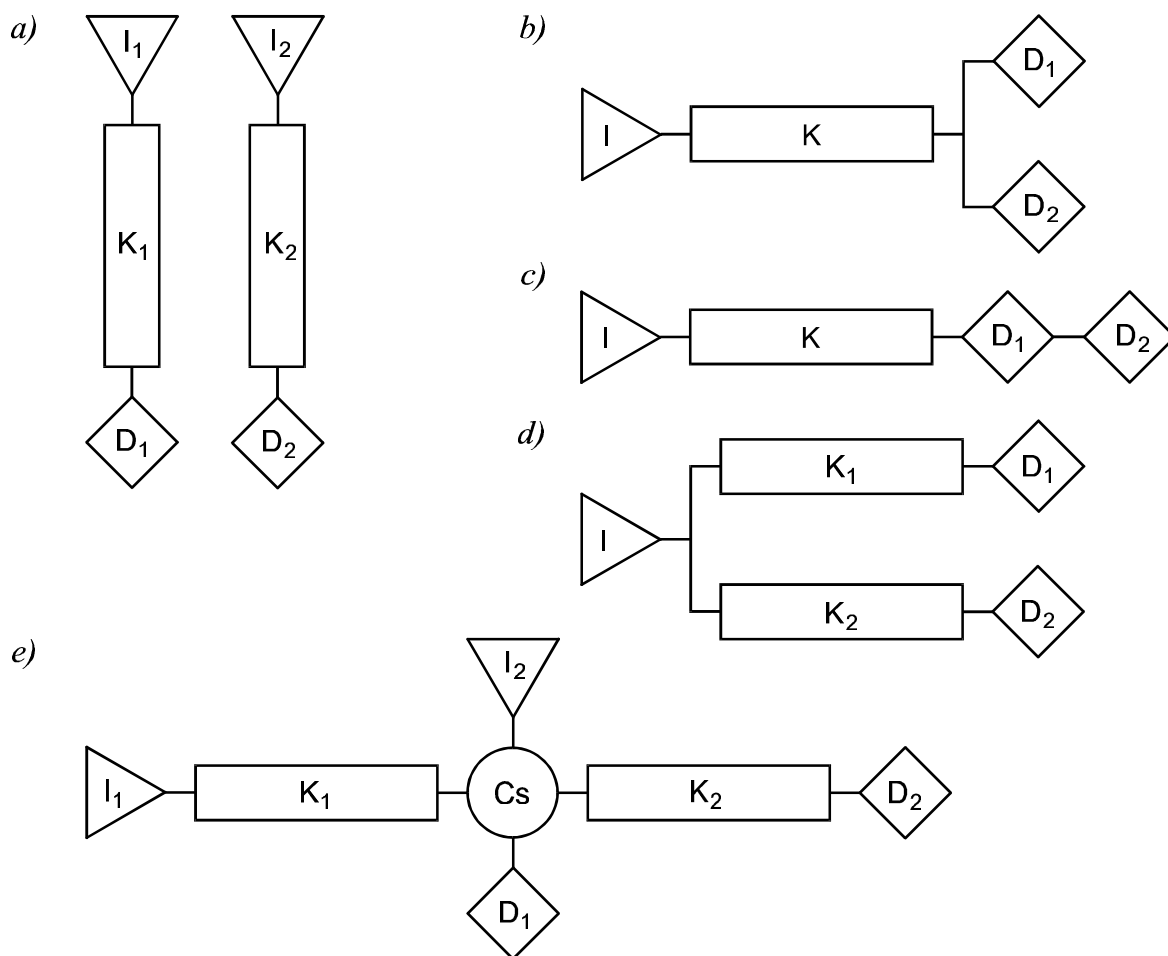
## 2.2. Szelektív gázkromatográfiás rendszerek megvalósításának lehetőségei

Az analitikai kémiában fontos a kimutatási, illetve meghatározási módszer minél nagyobb szelektivitásának<sup>3</sup> biztosítása, ami azt jelenti, hogy törekedni kell olyan módszer alkalmazására, amelynél a vizsgált komponens (komponensek) kimutatását, illetve meghatározását a mátrix többi komponense minél kevésbé zavarja.

A kromatográfiát alkalmazó analitikában a szükséges szelektivitás biztosításának fő eszköze maga a kromatográfiás elválasztás, de a megfelelően megválasztott mintavétel, minta-előkészítés és detektálási módszer is nagyban hozzájárul a szükséges szelektivitás eléréséhez. Sok esetben a minta-előkészítés és a kromatográfiás elválasztás nem különül el élesen egymástól. Gondoljunk csak arra, hogy már a minta-előkészítés során is alkalmazhatunk valamilyen kromatográfiás módszert (vékonyréteg-kromatográfia, szilárd fázisú extrakció stb.), illetve a kromatográfiás elválasztás bizonyos lépéseit is felfoghatjuk minta-előkészítésként (például a multidimenziós kromatográfiás eljárások előszeparációja [1]).

A gázkromatográfiás elválasztás szelektivitását, és ezzel összefüggésben a komponensazonosítás, illetve -meghatározás megbízhatóságát növelhetjük több, különböző polaritású oszlop használatával. Ennek megvalósításához vagy egy-egy oszloppal felszerelt két független készülékre (triviális megoldás), vagy párhuzamosan, illetve sorosan kapcsolt oszlopokkal (ideértve a multidimenziós rendszereket is) felépített gázkromatográfiás rendszerre van szükség. A komponensazonosítás megbízhatósága tovább fokozható a vizsgált komponensekre nézve szelektív detektor alkalmazásával, illetve több, különböző típusú detektor egyidejű alkalmazásával. A szelektivitás növelésére szolgáló alapvető módszereket BERTSCH kiváló munkája [2] alapján a **2-1. ábrán** foglaltam össze.

<sup>3</sup> Itt a *szelektivitás* a szokásos analitikai értelmében szerepel.



**2-1. ábra.** A gázkromatográfias elválasztás szelektivitásának növelésére szolgáló alapvető módszerek (I – injektor, K – kolonna, D – detektor, Cs – csatlakoztatóelem):

- a) független kromatográfias rendszerek eltérő polaritású oszlopokkal;
- b) két különböző típusú, párhuzamosan kapcsolt detektor;
- c) két különböző típusú, sorosan kapcsolt detektor;
- d) párhuzamosan kapcsolt oszloprendszer közös injektossal;
- e) sorosan kapcsolt oszloprendszer, illetve kétdimenziós rendszer

## 2.2.1. A gázkromatográfias elválasztás szelektivitása

### 2.2.1.1. A keresztazonosítás elve

Induljunk ki egy egykolonnás gázkromatográfias rendszerből, amely például polidimetilsziloxán (OV-1<sup>4</sup>, *apoláris*) nedvesítésű ürescsőkolonnát tartalmaz. A *Sadtler-féle* retenciós-index-könyvtárból [3] kimásolt, a **2-1. táblázatban** látható részlet mutatja, hogy a toluol körüli viszonylag szűk, mintegy 5 indexes környezetben 12 vegyület eluálódik (piros

<sup>4</sup> A kromatográfias állófázisokkal kapcsolatos gyakoribb márkaneveket, illetve az ezeknek megfelelő vegyületeket a Függelék 6.3. pontjában soroltam fel.

karakterekkel jelölve). Tekintetbe véve a retenciós index laboratóriumok közötti tipikus reprodukálhatóságát (1–2 index), továbbá azt, hogy a Sadtler-könyvtár csak néhány ezer vegyület adatait tartalmazza (ami a gázkromatografálható szerves vegyületeknek nyilvánvalóan csak töredéke), könnyen belátható, hogy egyetlen állófázison meghatározott retenciós index alapján végzett komponensazonosítás (jelen esetben a toluol azonosításának) megbízhatósága általában nem kielégítő, azaz nagy a tévedés lehetősége.

A gázkromatográfiás minőségi elemzésben jól ismert a *keresztazonosítás* (*keresztosztás*) elve. Ennek lényege, hogy egy komponenst akkor tekintünk azonosítottnak, ha legalább két, lényegesen eltérő polaritású állófázis esetén igaz az, hogy retenciója megegyezik valamely referenciavegyület retenciójával. A toluol példájánál maradva a **2-2. táblázat** a Sadtler-féle retenciósindex-könyvtár polietilén-glikol (Carbowax 20M, *poláris*) fázisra vonatkozó részletét tünteti fel a toluol környezetében. Az egymás mellett elhelyezett **2-1.** és **2-2. táblázat** egybevetésével megállapítható, hogy azok a komponensek, amelyek az *apoláris* oszlopon a toluol 5 indexes környezetében eluálódnak nem jelennek meg a *poláris* oszlopra vonatkozó listán az 5 indexes környezetben (a táblázatokban pirossal jelölve), a 10 indexes környezetben (a táblázatokban kézzel jelölve) pedig mindössze két komponens közös. Ebből következik, hogy a nevezett két oszlopon végzett mérések alapján lényegesen nagyobb megbízhatósággal lehet a toluolt azonosítani, mintha csak az egyik állófázist alkalmaztuk volna az azonosításhoz.

### 2.2.1.2. Párhuzamosan kapcsolt oszlopok

A keresztazonosítás elvének megfelelő komponensazonosítás legegyszerűbben úgy valósítható meg, hogy a mintát két, lényegesen különböző polaritású állófázissal készített oszlopon kromatografáljuk az alábbi lehetőségek valamelyikét alkalmazva:

- a) Egy gázkromatográfot alkalmazunk: először az egyik, majd – az oszlop kicserélése után – a másik kolonnán kromatografáljuk a mintát.
- b) Két gázkromatográfot alkalmazunk a megfelelő oszlopokkal felszerelve.
- c) Egy gázkromatográfot alkalmazunk két injektorral és két detektorral felszerelve (*két-csatornás* készülék) (**2-2. a) ábra**).
- d) Egy gázkromatográfot alkalmazunk közös injektorral és két detektorral (**2-2. b) ábra**).
- e) Egy gázkromatográfot alkalmazunk két injektorral és közös detektorral (**2-2. c) ábra**);
- f) Egy gázkromatográfot alkalmazunk közös injektorral és közös detektorral (**2-2. d) ábra**).

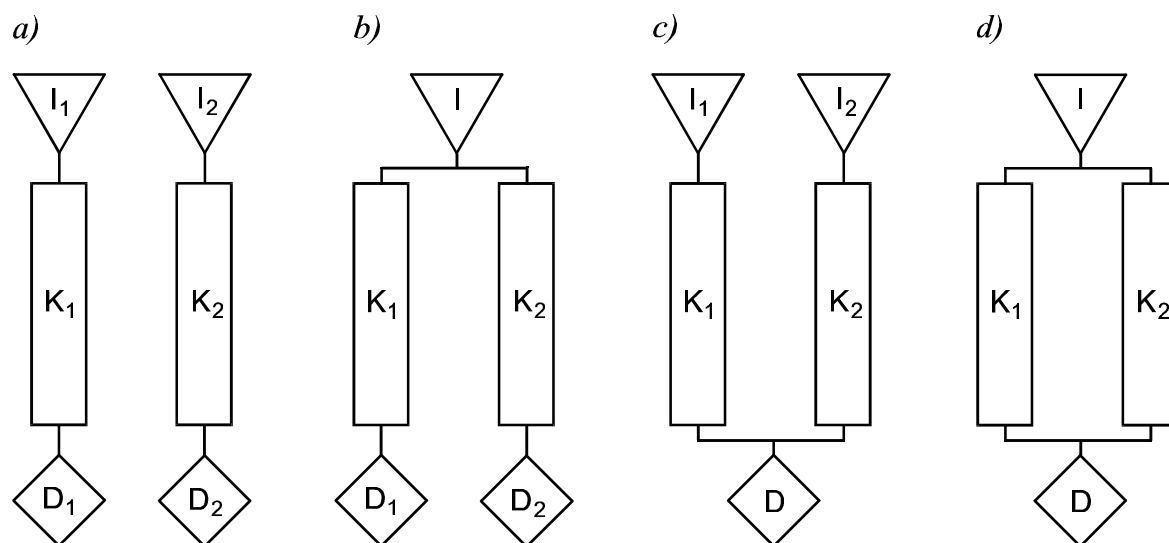
A *d)*, *e)* és *f)* esetben az injektor után, illetve a detektor előtt megfelelő alkatrész (például Y *press-fit* csatlakoztató) gondoskodik arról, hogy a minta mindkét oszlopba bejusson, illetve a két oszlopról érkező effluens ugyanabba a detektorba jusson.

**2-1. táblázat.** A Sadtler-féle indexkönyvtár  
OV-1 fázisra vonatkozó részlete

OV-1 (polidimetilsziloxán), 60 °C	
Ret. index	Vegyület
745,35	1,1,2-triklóretán
745,70	3-metoxipropiononitril
745,80	1,3-diaminopropán
746,26	4-metil-2-oxetanon
747,82	tiociánsav-etil-észter
747,95	2,2-diklóretanol
750,13	bróm-triklóretán
750,40	pentán-1-ol
751,44	hex-5-én-2-on
752,49	butánsav-vinil-észter
753,89	dipropil-amin
755,10	2-klór-2-nitropropán
755,62	2-bróm-1-klórpropán
755,92	1-bróm-3-klórpropán
756,49	<b>TOLUOL</b>
757,44	1,3-diklórpropán
757,65	ecetsav-izobutil-észter
757,96	2-metilpentán-3-ol
760,41	izobutánsav
760,51	ciklopentanon
761,30	izovaleriánsav-metil-észter
761,95	szénsav-dietil-észter
763,20	1,1-diklór-1-nitroetán
763,67	2-metilpent-1-én-3-ol
763,86	1,2:3,4-diepoxi-bután
763,88	kovasav-metil-észter
764,84	<b>hexán-3-on</b>
764,94	2-klórpropionsav-metil-észter
765,11	triklór-nitrometán
765,18	ciklopentanol
766,11	1-bróm-2,3-epoxipropán
766,29	2,4,6-trimetil-S-trioxán
766,45	2-metilheptán
767,29	m-fluortoluol
767,93	hexán-2-on
768,60	piruvaldehid-dimetil-acetál
768,91	1-jód-2-metilpropán

**2-2. táblázat.** A Sadtler-féle indexkönyvtár  
Carbowax 20M fázisra vonatkozó részlete

Carbowax 20M (polietilén-glikol), 60 °C	
Ret. index	Vegyület
1023,77	klóroform
1026,49	tetraklóretilén
1027,63	tiofén
1029,19	propiononitril
1029,47	klórciklopentán
1029,81	hangyasav-propil-észter
1031,48	2-metilbut-3-én-2-ol
1032,05	ecetsav-allil-észter
1032,44	o-difluorbenzol
1033,98	propán-1-ol
1034,14	2,5-dimetilhexa-2,4-dién
1036,53	butánsav-vinil-észter
1038,68	butánsav-etil-észter
1040,84	krotonaldehid
1044,74	dec-1-én
1045,03	<b>TOLUOL</b>
1046,59	propánsav-propil-észter
1046,88	1,2-diklórpropán
1047,20	1-klórhexán
1050,59	kovasav-metil-észter
1051,23	metakrilsav-etil-észter
1051,73	bróm-klórmetán
1052,21	<b>hexán-3-on</b>
1052,44	1-brómpentán
1052,71	2-terc-butil-4,4-dimetil-2-oxazolin
1052,84	2-etil-2-metil-1,3-dioxolán
1061,13	p-dioxán
1065,30	but-1-én-3-ol
1065,93	bróm-triklóretán
1066,64	1,2-diklóretán
1070,41	2-metilhexán-3-on
1070,83	4-metilmorfolin
1071,45	izovaleriánsav-etil-észter
1074,30	ecetsav-butyl-észter
1076,50	5-metilhexán-3-on



**2-2. ábra.** Párhuzamosan kapcsolt oszloprendszer megvalósítási lehetőségei (I – injektor, K – kolonna, D – detektor): *a)* két független kromatográfiai rendszer közös termosztátban (*kétszatornás* készülék); *b)* rendszer közös injektorral és két detektorral; *c)* rendszer két injektorral és közös detektorral; *d)* rendszer közös injektorral és közös detektorral

Párhuzamosan kapcsolt oszloprendszer használata esetén a keresztazonosítás elvét alkalmazó komponensazonosítás nehézségekbe ütközhet, amelynek oka, hogy a két állófázis közötti nagy polaritáskülönbség következtében a két oszlopon kapott csúcsprofil megfeleltetése – különösen nagy komponensszám esetén – nem mindig lehetséges, azaz nem tudjuk megmondani, hogy az egyik állófázison adott csúcsban eluálódó komponens a másik állófázishoz tartozó kromatogramon melyik csúcsnak felel meg. Ennek ellenére a párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek jól alkalmazhatók a legkülönbélebb elválasztási, illetve csúcsazonosítási problémák megoldására, amit a közlemények nagy száma is bizonyít. A „legnépszerűbbek” a közös injektorral és két azonos detektorral felszerelt rendszerek. Ezek számos alkalmazása közül mutat néhány példát az alábbi felsorolás:

- Környezetre, illetve élő szervezetekre veszélyes anyagok, így nitroaromás vegyületek [4], halogénezett és nitrált difenil-éter-származékok [5], halogénezett szénhidrogének [6, 7], növényvédő szerek és metabolitjaik [8–13], poliklórbifenilek [8, 13–20] meghatározása környezeti és biológiai eredetű mintákban, illetve élelmiszerekben, továbbá oldószerként használatos vegyületek meghatározása ipari eredetű hulladékokban [21] és  $C_1$ – $C_{16}$  szénatomszámú szénhidrogének elemzése kipufogógázokban [22].
- Oxigéntartalmú vegyületek (alkoholok, aldehidek, karbonsavak, metilészterek) meghatározása szénhidrogéneket is tartalmazó komplex elegyekben [23], illetve metil-*terc*-butil-éter és alkoholok (metanol, etanol, propil-alkoholok, butil-alkoholok) meghatározása motorhajtó benzinkben [24].
- Illóolajok szimultán elemzése polidimetilsziloxán és polietilén-glikol állófázison [25, 26].
- Semleges és bázikus karakterű [27], illetve semleges és savas karakterű kábítószerek meghatározása biológiai eredetű mintákban (vérben) [28].

- e) Növényi eredetű fehérjealkotó és nem fehérjealkotó aminosavak gázkromatográfiás elemzése (származékolt formában) [29–31].

DORAN és CROSS [32], valamint GUPTA és NIKELLY [33] közös injektorral és közös detektorral megvalósított rendszerről számolt be. Az ilyen rendszereknél például az oszlopok megfelelő méretezésével, illetve az oszlopok gázáramlásának független szabályozásával lehet biztosítani, hogy az egyes oszlopokat elhagyó komponensek egymást elkerülve, más-más időszakaszban jussanak a detektorba. A közös detektoros megoldás elsősorban nagy értékű detektor alkalmazása esetén kerülhet előtérbe. Így HOGGE és OLSON [34] metiloktadec-5-én, hexadecenal, illetve oktadecén geometriai és helyzet-izomereinek elválasztására alkalmazott párhuzamos oszloprendszert közös tömegszelektív detektorral. A vizsgálat konkrét célja egy szexferomon szerkezetazonosítási eredményének megerősítése volt. COOK és CLEARY [35] Fourier-transzformációs infravörösspektrométert alkalmazott párhuzamosan kapcsolt, eltérő polaritású oszlopokkal felépített gázkromatográfiás rendszer közös detektoraként. MARR és munkatársai [36] tömegszelektív detektorral kombinált párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek, illetve multidimenziós rendszerek alkalmazási lehetőségeit foglalták össze környezeti minták analízise esetén.

Kétdetektoros rendszerek<sup>5</sup> esetén az elúciós profilok csúcsmegfeleltetésének megbízhatóságát növelni lehet eltérő szelektivitású (adott vegyületre eltérő érzékenységgel rendelkező) detektorok alkalmazásával. Kialakíthatjuk a kromatográfiás rendszert úgy is, hogy a detektorok a kolonnák vonatkozásában (megfelelő kiegészítő gázrendszer segítségével) felcserélhetők legyenek, így két, egymást követő felvétellel elérhetjük, hogy a mintánkról négy olyan kromatogram álljon rendelkezésre, amelyek más-más oszlop-detektor kombinációnak felelnek meg. Különböző szelektivitású detektorokkal kialakított párhuzamosan kapcsolt oszloprendszereket sikeresen alkalmaztak – egyebek mellett – az alábbi feladatok megoldására:

- a) Atkairtó szerek meghatározása mézben elektronbefogásos és nitrogén-foszfor detektor alkalmazásával [37].
- b) Poliklórbifenilek és 110 növényvédő szer meghatározása élelmiszerekben, illetve vízmintákban elektronbefogásos és nitrogén-foszfor detektor alkalmazásával, kihasználva a detektorfelcserélés lehetőségét is [38].
- c) Poliklórbifenilek és klórtartalmú növényvédőszer meghatározása környezeti mintákban [39], illetve klórtartalmú növényvédőszer vizsgálata élelmiszerekben [40] elektronbefogásos és halogén-üzemmódú elektrolit-vezetőképességi detektor alkalmazásával.
- d) Vegyifegyvernek minősülő anyagok (ideggázok, hólyaghúzó vegyületek) meghatározása vízmintákban lángionizációs és nitrogén-foszfor detektor segítségével [41].
- e) Festékekhez alkalmazott oldószer (hígítók) komponens-összetételének meghatározása lángionizációs és hővezető-képességi detektor alkalmazásával [42].

---

<sup>5</sup> A többdetektoros rendszerekkel részletesebben a 2.2.2. pontban foglalkozok.

Két különböző polaritású állófázist tartalmazó oszlopból felépített párhuzamosan kapcsolt oszloprendszeren meghatározott retenciós indexek – a keresztazonosítás elvéből következően – jól felhasználhatók megbízható komponensazonosításra. ENQVIST és HESSO [43] a komponensazonosítás megkönnyítésére számítógépes programot dolgozott ki, és a módszert kétsatornás *retenciósindex-monitorozásnak* (*Retention Index Monitoring, RIM*) nevezte el. KIVIRANTA [44] környezeti, illetve élelmiszermintákban előforduló egészségre káros vegyületek (fenolok, klórfenolok, policiklusos aromás szénhidrogének, növényvédőszer-maradványok), továbbá cukrok, zsírsavak, aromaanyagok RIM-módszerrel történő azonosítására mutat be példákat. HÄKKINEN [45] vegyi fegyverek készítéséhez használt vegyületeket azonosított a RIM-módszer segítségével. RASANEN és munkatársai [46] gyógyszerek vérben történő meghatározására alkalmaztak párhuzamosan kapcsolt oszloprendszert, illetve retenciós indexen alapuló komponensazonosítást.

A közös injektorral, illetve közös detektorral kiépített párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek megépítésénél fontos szerepet játszanak az injektort elhagyó gázáram megosztására, illetve az egyes oszlopokat elhagyó effluens közösítésére szolgáló alkatrészek, technikai megoldások. Mivel ezek azonosak vagy nagyon hasonlóak a sorosan kapcsolt, illetve multidimenziós oszloprendszereknél alkalmazottakkal, így ezekről részletesebben a 2.6.5. pontban számolok be.

### 2.2.1.3. Polaritáshangolás (szelektivitáshangolás)

A gázkromatográfiás rendszer polaritását döntően az állófázis minősége határozza meg. A polaritás változtatása leggyakrabban az állófázis cseréjével (másik vegyület alkalmazásával), *diszkrét* módon történik, azaz az új fázis polaritása általában lényegesen eltér az előző fázisétól. Polaritáshangolást alkalmazva azonban lehetőségünk van a rendszer polaritásának *folytonos* változtatására is. Ennek megvalósítására az alábbi lehetőségek kínálkoznak:

- a) Töltetes és ürescsőkolonnák (kapilláriskolonnák) esetén egyaránt alkalmazható két vagy több állófázis fizikai összekeverésével létrehozható *keverékfázis*. Feltétel, hogy a fázisok – legalábbis makroszkopikus léptékben – elegyedjenek egymással, és az elegy a kolonna működési körülményei mellett is stabil maradjon. Töltetes oszlopok esetén *keveréktöltet* is alkalmazható, amely a „tisztá” állófázisokkal nedvesített hordozók összekeverésével kapott töltetet jelenti. Mind keverékfázis, mind keveréktöltet esetén az állófázisként alkalmazott vegyületek arányának folytonos változtathatósága biztosítja a polaritás folytonos hangolhatóságát.
- b) Eltérő polaritású állófázist tartalmazó kolonnákból *sorosan kapcsolt oszloprendszer* (*tandemrendszer*) hozható létre. A folytonos polaritáshangolás a rendszert alkotó oszlopok hosszúságának, fázisarányának, hőmérsékletének, vagy nyomásesésének változtatásával érhető el. Töltetes oszlop alkalmazása esetén a tandemrendszer úgy is megvalósítható, hogy a kolonnát megfelelő hosszúságban az egyik állófázissal, míg a fennmaradó részben a másik állófázissal nedvesített hordozóval töltjük meg (*kétszakaszú oszlop*).



- c) Kopolimer típusú állófázisok szintetizálása, amikor a szintézishez felhasznált monomerek arányának folytonos változtathatósága biztosítja a polaritás folytonos hangolhatóságát.

A c) pontban vázolt megoldás új vegyület szintetizálását teszi szükségessé, ami általában túlmutat egy kromatográfiás laboratórium lehetőségein, így ezzel a módszerrel elsősorban az állófázisok fejlesztésével foglalkozó laboratóriumok élnek, ha egy adott célfeladatra kell megfelelő szelektivitású állófázist előállítani (lásd még a 2.5. pontot is).

Az a) pontban említett módszer feltételezi, hogy a laboratórium jártas töltetes, illetve kapilláriskolonnák készítésében, hiszen ebben az esetben minden egyes polaritás megvalósítása egyben egy új kromatográfiás oszlop elkészítését is jelenti. A jó minőségű kapilláriskolonnák készítése speciális technológiát igényel, ami tovább nehezíti a keverékfázisú kapillárisoszlopok „házi” megvalósítását.

A kromatográfiás laboratóriumok számára – különösen kapillárisoszlopok alkalmazása esetén – igazán járható útnak a b) pontban vázolt lehetőség tűnik, mivel ebben az esetben a polaritáshangolást kész (kereskedelmi) oszlopok felhasználásával valósíthatjuk meg. A tandemrendszerek viszonylag könnyen felépíthetők, a legegyszerűbb esetben mindössze arra van szükség, hogy a két oszlopot megfelelő csatlakoztatóelemmel kössük össze.

A polaritáshangolás módszere a párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek (2.2.1.2. pont) tárgyalásánál már említett csúcsprofil-megfeleltetési problémára (amely az alkalmazott két állófázis nagy polaritáskülönbsége és a vizsgált minta nagy komponensszáma miatt állhat elő) is megoldást adhat. A polaritás folytonosan változtathatósága ugyanis megengedi, hogy a kromatográfis rendszer polaritását csak olyan kis mértékben változtassuk meg, ami még lehetővé teszi az egyes komponensek (csúcsok) egymáshoz képest történő elmozdulásának követését, ugyanakkor több kis polaritásváltoztatási lépés után az eredő polaritásváltozás már elegendően nagy lehet a megbízható keresztazonosításhoz.

A polaritáshangolás (szelektivitáshangolás) természetesen nem csak a gázkromatográfia privilégiuma, más halmazállapotú mozgófázis esetén is könnyen megvalósítható. Így a szakirodalomban is találhatunk olyan közleményeket, amelyek a nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfia [47–49], illetve a szuperkritikusfluid-kromatográfia [50–52] területén számolnak be a polaritáshangolás lehetőségeiről és alkalmazásairól.

### 2.2.1.3.1. POLARITÁSHANGOLÁS A VIVÓGÁZ-ÖSSZETÉTEL VÁLTOZTATÁSÁVAL

A gázkromatográfiában általában alkalmazott gázok (hélium, hidrogén, nitrogén stb.) olyan inert közegeként szerepelnek, amelyek feladata a komponensek „továbbítása” a kolonnában, és amelyeknek nincs számottevő hatása a kromatográfiás rendszer polaritására [53, 54]. Ezért speciális esetnek számít, amikor a gázkromatográfiás rendszer polaritását a vivógáz összetételének megváltoztatásával módosítják, hangolják. ANNINO és munkatársai [55] már 1971-ben vizsgálták, hogy mozgófázisként gázkeverékeket alkalmazva hogyan befolyásolható a kromatográfiás elválasztás. Azt találták, hogy *kritikus* vegyületepárok elválasztása sokszor jelentősen javítható, ha olyan keverékvivógázt használnak, amely tartalmazza

az elválasztandó vegyületpár egyikét. Így például propán és propilén elválasztására a hélium-propilén keverékvivőgázt találták alkalmasnak.

Sokszor a polaritás vivőgáz-összetételtől függő változása azzal magyarázható, hogy a vivőgáz egyik komponense kölcsönhatásba lép az állófázissal (vagy töltetes oszlopoknál a hordozóval), és az állófázis (hordozó) módosításán keresztül változtatja a gázkromatográfiás rendszer polaritását. Tipikus eset, amikor azért adagolnak valamilyen erősen poláris vegyületet (például vizet, hangyasavat, metanolt) a vivőgázba, hogy a vizsgált, szintén poláris komponensek nem kívánatos adszorpcióját csökkentsék [56, 57]. Kifejezetten a gázkromatográfiás rendszer polaritásának megváltoztatása a cél azokban az esetekben, amikor a vivőgázba juttatott „adalék” az oszlop hőmérsékletén kondenzálódik, és az állófázissal keverékfázist képez. Időegység alatt a vivőgázba juttatott „adalék” mennyiségének változtatásával befolyásolható az állófázis összetétele, és ezen keresztül polaritása. PRETORIUS [58] például vizgőzt, míg SIU és AUE [59] dodekánt kevert a vivőgázba az állófázis módosítására. A kromatográfiás rendszer polaritása a vivőgáz-összetételen keresztül akkor is módosítható – igaz kisebb mértékben –, ha az „adalék” nem kondenzál. Erről számoltak be ABDEL-REHIM és munkatársai is [57], akik azt vizsgálták, hogy alifás aminok, valamint diklórfenolok elválasztását hogyan befolyásolja a hélium-ammónia keverékvivőgáz összetételének változtatása.

Az állófázis polaritásának „elhangolódása” nem mindig kívánatos jelenség. GROB és HABICH [60] arról a megfigyelésükről adtak számot, hogy 60 °C-os, polietilénlikollal (Carbowax 1000) nedvesített kapillárisoszlopra nagy mennyiségű vizes oldatot injektálva (*splitless* mód) a vizsgált komponensek (bután-1-ol, heptán-2-on, valeronitril, tridekán) retenciója, illetve csúcssorrendje az injektált mintatér fogattól függ. Az effektust nem kívánatos, *in-situ* keverékfázis-képződéssel magyarázták: A viszonylag nagy mennyiségben injektált víz a 60 °C-os oszlophőmérsékleten kondenzálódik, és keverékfázist képez a polietilénlikollal. A keverékfázis összetétele és így polaritása (szelektivitása) függ az oszlopba jutó víz mennyiségétől, ami az egyes komponensek retenciójának változásához, szélsőséges esetben a csúcssorrendek megfordulásához vezet (jelen példában az bután-1-ol és a heptán-2-on csúcssorrendje változik). Később BEREZKIN és KOROLEV [61] is tanulmányozta a vizgőz hatását különféle funkciós csoporttal rendelkező vegyületek retenció indexére polietilénlikollal, illetve polidimetilsziloxánnal nedvesített kapillárisoszlop esetén.

Végül, de nem utolsó sorban LAUB közleményét [62] kell megemlítenem, aki termodinamikai összefüggések segítségével világította meg a vivőgáz összetételének és nyomásának hatását a gázkromatográfiás retencióra.

#### 2.2.1.4. Multidimenziós gázkromatográfia

Speciális tandemrendszernek tekinthetők a *multidimenziós* gázkromatográfiás rendszerek. A legegyszerűbb, *kétdimenziós* esetben a rendszer egy speciális csatlakoztatóelem segítségével sorba kapcsolt két oszlopból áll. A rendszer működésének lényege, hogy az elválasztási folyamat során az oszloprendszer első tagját (*előoszlop*) elhagyó „csúcspofilnak” csak

azt a szűk tartományát (például egy több komponensből álló csúcsot) juttatjuk a második, az elsőtől lényegesen eltérő polaritású oszlopba (*főoszlop* vagy *analitikai oszlop*), amely a célkomponenst (vagy célkomponenseket) tartalmazza. Az eljárást *vágásnak* (*heart cutting*) nevezzük. A vágás révén a mátrixot alkotó, az analízis szempontjából érdektelen komponensek döntő többsége nem jut az analitikai oszlopba, azaz az első oszlopon való elválasztás a célkomponensre vonatkozó szelektív minta-előkészítésnek is tekinthető. Mivel a célkomponenssel együtt már csak néhány mátrixkomponens jut a második oszlopba, továbbá az analitikai oszlop polaritása (szelektivitása) lényegesen eltér az előoszlop polaritásától (szelektivitásától), ezért a célkomponens mátrixkomponensektől történő megfelelő elválásának nagy a valószínűsége.

A szakirodalomban rendkívül sok olyan közlemény jelent meg, amely a multidimenziós gázkromatográfia elméletével, megvalósítási lehetőségeivel és gyakorlati alkalmazásaival foglalkozik. Most csak néhány összefoglaló munkára hívom fel a figyelmet: [63–78].

Ahogy azt a bevezetésben már említettem, nem szükségszerű, hogy az elválasztási folyamat első és második lépésében is gázkromatográfiát alkalmazzunk. Az igényeknek és lehetőségeknek megfelelően a különböző kromatográfiás módszerek kombinálhatók is. Így ha a második, analitikai elválasztás gázkromatográfiás módszerrel történik, akkor előszeparációként használhatunk például nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát (HPLC) [79, 80] vagy szuperkritikusfluid-kromatográfiát (SFC) [81, 82].

## 2.2.2. Szelektív detektálás

Napjainkban a gázkromatográfiában számos szelektív detektor alkalmazására nyílik lehetőség. A hagyományos szelektív detektorok mellett [elektronbefogásos detektor (ECD), nitrogén-foszfor detektor (NPD), lángfotometriás detektor (FPD), fotoionizációs detektor (PID) stb.] [83–86] fontos és egyre növekvő szerepet játszanak a komponens összetételre, illetve szerkezetre vonatkozó információt szolgáltató spektrometriás technikák<sup>6</sup>, mint a tömegspektrometria (MS) [86–89], az infravörösspektrometria (IR, FTIR) [86, 89–92], a különböző atomspektrometriás módszerek [atomemissziós spektrometria (AES), atomabszorpciós spektrometria (AAS), indukció csatolású plazma–tömegspektrometria (ICP-MS) stb.) [86, 93–99]. Ezek a kötőjeles technikák (GC-MS, GC-FTIR, GC-AES, GC-AAS stb.) ma már nélkülözhetetlenek a sokkomponensű, komplex elegyek, mint például a környezeti, biológiai eredetű, petrokémiai minták vizsgálatához. Rendkívül bonyolult feladatok nagy megbízhatóságú megoldása esetén nem ritka több spektrometriás detektálási módszer egyidejű alkalmazása sem (például GC-FTIR-MS, GC-AES-MS) [100–112], akár multidimenziós kromatográfiás rendszerrel kombinálva (például GC-GC-FTIR-MS) [89, 114–119].

---

<sup>6</sup> Nagy értékű spektrométerek alkalmazása esetén szemlélet kérdése, hogy a spektrométert tekintjük a kromatográf detektorának, vagy a kromatográfot tekintjük a spektrométer speciális mintabeeresztő rendszerének. „Rossz nyelvek” szerint ez attól is függ, hogy kromatográfus vagy spektroszkópus közelíti-e meg a kérdést.

A spektrometriás módszerek nagyban megkönnyítik az analitikus dolgát a komponensek megbízható azonosítása területén, még abban az esetben is, amikor az elválasztás a célvegyület tekintetében nem teljes. Nem szabad azonban megfelelőnek arról, hogy a spektrometria nyújtotta lehetőségek is kevésnek bizonyulhatnak a célvegyület megbízható azonosítására, illetve meghatározására például akkor, ha túl sok komponens eluálódik a vizsgálandó vegyülettel egy időben, vagy ha a célvegyületet „elfedi” egy jóval nagyobb koncentrációban jelen levő mátrixkomponens [120]. Helyesen akkor járunk el, ha mind a kromatográfiás elválasztás, mind a spektrometriás detektálás kínálta lehetőségeket egyaránt jól kihasználjuk az analitikai feladat megoldására [121–123].

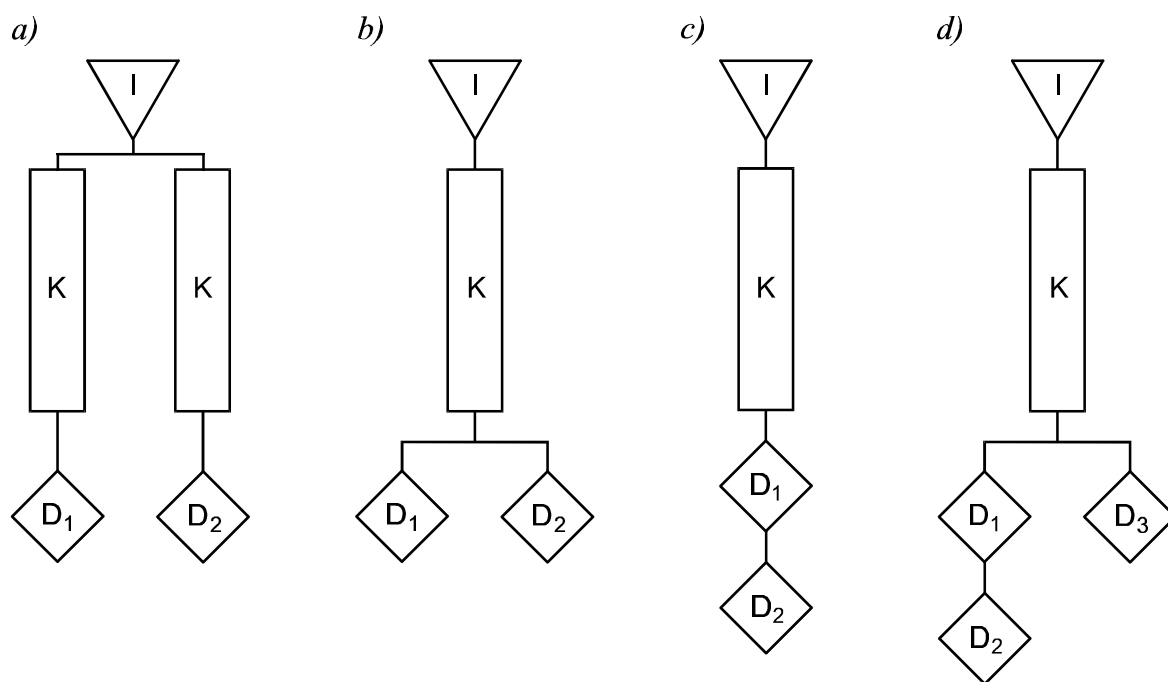
A kromatográfiás rendszer szelektivitása, illetve a komponensazonosítás megbízhatósága tovább fokozható több, különböző típusú detektor egyidejű alkalmazásával. Alkalmazhatunk két (vagy több) szelektív detektort, vagy univerzális detektort (például lángionizációs detektort) szelektív detektorral párosítva. Sokszor a két szelektív detektort úgy választják ki, hogy az egyikkel jól detektálható vegyületekre a másik ne legyen érzékeny, és megfordítva. Nagyban megkönnyítheti a komponensazonosítást olyan rendszer alkalmazása, amelyben mindkét detektor jelet ad a vizsgált vegyületekre, de eltérő érzékenységgel. Ilyenkor a két detektor által adott jel arányából következtetni lehet az eluálódó vegyület típusára, ami jól kiegészítheti a retenciós adatok (például retenciós index) nyújtotta információt [124, 125].

Több detektor egyidejű alkalmazására az alábbi elrendezések kínálkoznak:

- a) A két detektor két különálló, de egyébként teljesen azonos dimenziójú és nedvesítésű oszlophoz kapcsolódik (**2-3. a) ábra**) [126–129]. Ahhoz, hogy jól értékelhető kromatogramot kapjunk, biztosítani kell, hogy a két oszlopon az egyes komponensek ugyanabban az időben eluálódjanak, ami válogatott oszloppár alkalmazását, és a gázáramok precíz összehangolását igényli. Ezen nehézségek miatt ezt a megoldást ritkán alkalmazzák.
- b) A detektorokat megfelelő gázrendszerrel egymással párhuzamosan kapcsoljuk, azaz a kolonnát elhagyó effluens – megfelelően megválasztott arányban – azonos időben jut mindkét detektorba (**2-3. b) ábra**). A megoldás igen „népszerű”, számos közleményben számolnak be két- [130–138], illetve háromdetektoros [139–147] rendszerekkel megoldott feladatokról. BRUNER és munkatársai [148] sokkomponensű, bonyolult elegyek elemzésére tömegspektrométert és lángionizációs detektort kapcsoltak párhuzamosan saját tervezésű áramlásmegosztó segítségével. Igényes komponensazonosítási feladatok megoldására jól bevált a tömegspektrométer és az infravörösspektrométer párhuzamos kapcsolása [100–104, 106]. HOSHIKA és MUTO [149] olyan négydetektoros rendszert alkalmazott szaganyagok levegőben történő azonosítására, amelynél lángionizációs, elektronbefogásos, lángfotometriás és nitrogén-foszfor detektort kapcsoltak párhuzamosan. McLEOD és munkatársai [150] olyan ötdetektoros rendszerről számoltak be, amely elektronbefogásos detektort, elektrolit-vezetőképességi detektort, valamint szimultán háromcsatornás (lángionizációs, kénemissziós és foszforemissziós) üzemmódban működő lángfotometriás detektort tartalmazott.

c) A detektorokat sorba kapcsoljuk, azaz a kolonnát elhagyó effluens az első, nem destruktív detektoron (például elektronbefogásos detektor, fotoionizációs detektor, de lehet infravörös spektrométer is) áthaladva jut a második detektorba (2-3. c) ábra) [107–110, 112, 151–159]. SCHROERS és munkatársai [160] környezetvédelmi, illetve munkaegészségügyi szempontból fontos illékony szerves vegyületek (alkil-aromások, klórozott alifás és aromás szénhidrogének) vérben történő meghatározásánál három detektort, fotoionizációs, elektronbefogásos és lángionizációs detektort kapcsoltak sorba. Számolnunk kell azzal is, hogy a kromatográfiás csúcsok az első detektoron áthaladva számottevően szélesedhetnek, illetve torzulhatnak, ami a második detektorral regisztrált kromatogramon például a csúcspont felbontás romlásában mutatkozhat meg. Természetesen a sorosan kapcsolt detektorokkal párhuzamosan újabb detektorokat helyezhetünk el (2-3. d) ábra), tovább növelve ezzel a rendszer sokoldalúságát és a szolgáltatott információ mennyiségét [153, 157, 158]. Speciális esetnek tekinthető, amikor az első, destruktív detektor „égéstermékeit” vezetjük a második detektorba. Így például CHEN és LO [161] lángionizációs detektor után kén detektálására alkalmas kemilumineszcenciás detektort (*Sulfur Chemiluminescence Detector*, SCD) kapcsolt, ami lehetővé tette a vizsgált minta szén- és kénprofiljának egyidejű felvételét.

A párhuzamosan kapcsolt detektorokkal kiépített gázkromatográfiás rendszerekben fontos szerepet játszanak az oszlopot elhagyó effluens megosztására szolgáló alkatrészek, technikai megoldások. Mivel ezek azonosak, vagy nagyon hasonlóak a sorosan kapcsolt, illetve multidimenziós oszlop-rendszereknél alkalmazottakkal, így ezekről részletesebben a 2.6.5. pontban számolok be.



2-3. ábra. Több különböző típusú detektor egyidejű alkalmazásának lehetőségei (I – injektor, K – kolonna, D – detektor): a) a két detektor két különálló, de egyébként teljesen azonos dimenziójú és nedvesítésű oszlophoz kapcsolódik; b) közös kolonnához párhuzamosan kapcsolt detektorok; c) sorosan kapcsolt detektorok; d) az előző két eset kombinációja

## 2.3. Szelektivitáshangolás (polaritáshangolás) a gázkromatográfia hőskorában<sup>7</sup>

Az első gáz-folyadék kromatográfias elválasztás JAMES és MARTIN [1, 2] nevéhez fűződik, akik 1952-ben arról számoltak be, hogy illékony zsírsavakat választottak el fenil{25%}-metil{75%}-polisziloxán<sup>8</sup> (DC-550) állófázison, amelyhez sztearinsavat adagoltak a szimmetrikus csúcsalak biztosítására. Még ugyanebben az évben JAMES, MARTIN és SMITH [3] metilaminokat választott el undekán-1-ol és paraffinolaj keverékét alkalmazva állófázisként. Megállapították, hogy az elválasztás szelektivitása befolyásolható (*hangolható*) az állófázist alkotó komponensek arányának változtatásával. Így a szelektivitáshangolás (polaritáshangolás) lehetőségének felismerése egyidősnek tekinthető magával a gáz-folyadék kromatográfiával.

### 2.3.1. Keverékfázisok és keveréktöltetek

A keverékfázisok, illetve keveréktöltetek alkalmazásának népszerűségéről számos közlemény tanúskodik. Az alábbi összeállítással – a teljesség igénye nélkül – áttekintést szeretnék nyújtani az ilyen rendszerek felhasználási lehetőségeiről:

- a) Elsősorban olefinek, illetve olefineket is tartalmazó szénhidrogénelegyek elválasztására gyakran alkalmaztak olyan speciális keverékfázisokat, amelyek ezüst-nitrátot tartalmaztak valamilyen poláris vegyületben (mono-, di-, tri-, illetve tetraetilenglikol, polietilén-glikol, glicerin, benzil-cianid, 3,3'-oxidipropionitril stb.) feloldva [4–28].
- b) Helyzetizomer alkilbenzolok, így xilolok [29–33] és etiltoluolok [29] elválasztására sikeresen alkalmaztak Benton 34-et<sup>9</sup> valamilyen „hagyományos” állófázisban (polidimetilsziloxán, szkvalán, Apiezon L, dinonil-ftalát) diszpergálva. Beszámoltak dime-tilnaftalinok, dimetoxibenzolok, az aromás gyűrűn klórozott acetofenonok [31], továbbá diklórbenzolok, krezolok és xilenolok [32] Benton 34-et tartalmazó állófázisokon történő elválasztásáról is. MORTIMER és GENT [32] a diszpergáló fázis minőségének és a Benton 34 koncentrációjának szelektivitásra gyakorolt hatását is vizsgálta.

---

<sup>7</sup> A gázkromatográfia alkalmazásának kezdeti időszakának – némileg önkényesen – az 1952 és 1965 közötti időszakot tekintem. Ebben az időszakban elsősorban a polaritáshangolás „triviális” módszerének tekinthető fáziskeverést (keverékfázisok, keveréktöltetek) alkalmazták. Mivel 1965 a gázkromatográfia, illetve a polaritáshangolás történetében nem tekinthető éles választóvonalnak, ezért ebben a pontban 1965 után megjelent publikációkra is hivatkozok, ha ezek tartalmukat tekintve ebbe a pontba kívánkoznak.

<sup>8</sup> A dolgozatban a polisziloxánok megnevezésénél kapesos zárójelben tüntettem fel az egyes csoportok mennyiségére vonatkozó adatokat. A gázkromatográfias irodalomban szokásosnak megfelelően jelen esetben a 25% feniltartalom azt jelenti, hogy polidimetilsziloxánból (dimetil{100%}-polisziloxánból) kiindulva a metilcsoportoknak 25%-át (azaz minden 4. metilcsoportot) helyettesíti fenilcsoport.

<sup>9</sup> Benton 34: módosított bentonit (nagy montmorillonittartalmú szilikátkeverékek), amelyben a nátriumionok egy részét dimetil-dioktadecilammónium-ionokra cserélték (dimetil-dioktadecilammónium-betonit). Lásd még a 2.4.1.3.1. pontot.

- c) Szénhidrogének (paraffinok, olefinek, aromások) elválasztására a legkülönbélebb keverékfázisokkal készített töltetes oszlopokat alkalmaztak: polidimetilsziloxán–1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propán [34], 1-nitronaftalin–etilén-karbonát [35], nikotinsav–dinonil-ftalát [36], pikrinsav-fluorén [36], dibutil-maleát–3,3'-oxidipropionitril [37], Apiezon B–dibutil-maleát [38], kinolin-brucin [39], kinolin-kinin [39], *m*-bisz(*m*-fenoxifenoxi)benzol–szkvalán [40]. SCHWARTZ és BRASSEAU [41] hexadekán–Kel-F 10157 (klórt és fluort tartalmazó polimer), illetve hexadekán–hexadecén–Kel-F 3 (klórt és fluort tartalmazó polimer) keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopot készített szénhidrogének elválasztására. MIYAKE és MITOOKA [42] dibutil-maleát–3,3'-oxidipropionitril keverékével nedvesített kapillárisoszlopon  $C_1$ – $C_4$  szénatomszámú szénhidrogéneket választott el alacsony hőmérsékleten ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ), míg egy másik közleményükben [43] arról számoltak be, hogy dinonil-ftalát–2,4-dinitroklórbenzol 9 : 1 tömegarányú elegyével nedvesített kapillárisoszlopon sikeresen választottak el 35 alkilbenzolt.
- d) McFADDEN [44] mono- és dibromalkánok elválasztására alkalmazta a polaritáshangolás különféle módszereit polidimetilsziloxán (SF-96) és polioxietilén-szorbitán-monosztearát (Tween 60) állófázis felhasználásával. Tapasztalata szerint a vizsgált elegyre keverékfázis, keveréktöltet és tandemrendszer alkalmazásával egyaránt megfelelő (gyakorlatilag azonos) elválasztás érhető el, ha a rendszerben az állófázisok tömegaránya 9 : 1.
- e) NAIR és munkatársai [45]  $D_2$ - és  $D_3$ -vitamin biológiai mintákban történő meghatározására fenil{5%}-metil{95}-polisziloxán–2-cianoetil{50%}-metil{50%}-polisziloxán, illetve fenil{5%}-metil{95}-polisziloxán–2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60) keverékfázist választottak.
- f) GATRELL [46] lakkok hígítására alkalmazott oldószerkelegyek komponenseit választotta el didecil-ftalát–Ucon 50 HB 2000 (40% polietilén-glikol–60% polipropilén-glikol) keverékfázison.
- g) DUVALL és TULLY [47] mono-, di- és tri-*terc*-butilfenolok elválasztására alkalmazott fenil{25%}-metil{75%}-polisziloxán–polietilén-glikol (Carbowax 4000) keverékfázist.
- h) PARKER és munkatársai [48] barbiturátok elválasztásának tökéletesítésére polidimetilsziloxán (SE-30)–polietilén-glikol (Carbowax 20M) keverékfázissal végeztek kísérleteket.
- i) McCULLY és McKINLEY [49] klórtartalmú növényvédő szereket határozott meg zsírokban és olajokban. A növényvédőszerek elválasztására polidimetilsziloxán–3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (QF-1) keverékfázist alkalmaztak.
- j) ASCOLI és munkatársai [50] különféle alkoholok elválaszthatóságát vizsgálták penta-benzoil- $\alpha$ -glükóz–trikrezil-foszfát keverékfázison.

A kutatók hamar felismerték, hogy a gázkromatográfia a preparatív és az analitikai célú feladatok megoldása mellett jól alkalmazható fizikai-kémiai célú vizsgálatokra is. A keverékfázist tartalmazó gázkromatográfias rendszerek segítségével például jól tanulmányozhatók a folyadékelegyek tulajdonságai, a komplexképződés, továbbá könnyen meghatározható számos fizikai-kémiai mennyiség [51–55]. Így olefinek ezüstionnal kép-

zett komplexeinek tanulmányozására jól alkalmazhatók az ezüst-nitrátot tartalmazó keverékfázisok [51, 52, 54].

A keverékfázisokat alkalmazók nem mindig elégedtek meg az elválasztáshoz legmegfelelőbb állófázisarány próbálgatással történő megtalálásával, hanem egyszerű, általában grafikus optimalizálási módszereket hívtak segítségül. Például DUVALL és TULLY [47] mono-, di- és tri-*terc*-butilfenolok elválasztására a fenil{25%}-metil{75%}-polisziloxán–polietilén-glikol, míg MIYAKE és MITOOKA [43] 35 alkilbenzol elválasztására a dinonil-ftalát–2,4-dinitro-klórbenzol keverékfázis összetételét optimalizálta ilyen módon.

### 2.3.2. Sorosan kapcsolt oszloprendszerek (tandemrendszerek)

Elválasztási feladat megoldására sorosan kapcsolt oszloprendszert elsőként KEULEMANS és munkatársai javasoltak 1955-ben [56]. Megfigyelésük szerint *apoláris* fázison (transzformátorolajon) az izobutén a but-1-éntől nem, a propén az izobutántól viszont jól elválasztható. Ugyanakkor *poláris* fázison (*N,N*-dimetilformamidon) a helyzet pont fordított: az izobutén a but-1-éntől jól, míg a propén az izobutántól nem választható el. Feltételezésük szerint az elválasztási probléma megfelelően méretezett *apoláris* és *poláris* oszlop sorba kapcsolásával oldható meg, noha ezt kísérlettel nem támasztották alá. VAN DE CRAATS 1956-ban megjelent közleményében [57] ugyanezen elválasztási probléma kapcsán szintén megemlíti tandemrendszer alkalmazásának lehetőségét. Véleménye szerint az elválasztás 2,4-dimetilszulfolán, illetve *N,N*-dimetilformamid állófázist tartalmazó két oszlop sorba kapcsolásával valósítható meg.

Az első, kísérletileg is kipróbált sorosan kapcsolt oszloprendszerről számot adó közlemény 1956-ban jelent meg [58], amelyben FREDERICKS és BROOKS arról számolt be, hogy diizodecil-ftalátot és 2,4-dimetilszulfolánt tartalmazó oszlopok sorba kapcsolásával olyan tandemrendszert készítettek (az oszlophosszak aránya 3 : 8 a hordozók azonos mértékű nedvesítése mellett), amely alkalmas  $C_2$ – $C_5$  szénatomszámú szénhidrogénekből álló, olefineket is tartalmazó elegy elválasztására.

1958-ban BEDNAS és RUSSELL [59], majd 1959-ben BARNARD és HUGHES [60] tett sikertelen kísérletet könnyű szénhidrogének (etán, propán, etilén és propilén) elválasztására olyan tandemrendszeren, amelyet triizobutilént, illetve ezüst-nitrát etilén-glikolos oldatát tartalmazó két oszlop sorba kapcsolásával hoztak létre. Ugyanakkor az említett állófázisokkal nedvesített hordozók keverésével készített kolonnán (amely az állófázisokat a sorosan kapcsolt oszloprendszernek megfelelő arányban tartalmazta) megfelelő elválasztást értek el. PRIMAVESI kísérletesen cáfolta [61] BARNARD és munkatársának azon állítását, hogy a sorosan kapcsolt oszlopelrendezés alkalmatlan az elválasztási feladat megoldására. Megmutatta, hogy keveréktöltettel és sorosan kapcsolt oszloprendszerrel – kísérleti hibán belül – azonos elválasztás érhető el. Rámutatott, hogy BARNARD és HUGHES hibás következtetése valószínűleg abból adódik, hogy a hordozó nedvesítését a viszonylag



illékony triizobutilénnel nem eléggé körültekintően végezték, aminek következtében a triizobutilén nagy része elpárolgott.

PRIMAVESI megállapításait erősítik meg McFADDEN kísérleti eredményei is [62], amely szerint mono- és dibromalkánok elválasztása polidimetilsziloxán (SF-96) és polioxietilén-szorbitán-monosztearát (Tween 60) állófázispár felhasználásával készített keverékfázis, keveréktöltet és tandemrendszer segítségével egyaránt jól megvalósítható, ha a rendszerben a két fázis tömegaránya 9 : 1.

ZORIN és munkatársai [63] butánt, butilénizomereket és butadiénizomereket tartalmazó elegy elválasztására etilén-glikolban oldott ezüst-nitrát ( $L = 1,5$  m)–furfurol ( $L = 3,0$  m) állófázispárt tartalmazó tandemrendszert alkalmaztak sikeresen.

Végül, de nem utolsósorban ZLATAKIS közleményét kell megemlítenem [64], aki egyebek mellett arról számolt be, hogy hexánizomerek elválasztására sikerrel alkalmazott olyan tandemrendszert, amelynek összeállításához 250 cm hosszú, izokinolin állófázisú oszlop (40% nedvesítés) elé 90 cm hosszú, szkvalánt tartalmazó oszlopot (3% nedvesítés) kapcsol.

### 2.3.3. Modellezés és optimalizálás; keverékfázisok és tandemrendszerek ekvivalenciája

Sorosan kapcsolt oszloprendszerek elválasztási sajátosságainak matematikai összefüggésekkel történő leírására elsőként ROHRSCHEIDER tett kísérletet 1959-ben [65], majd 1962-ben MAIER és KARPATY [66], 1964-ben pedig HILDEBRAND és REILLEY [67] foglalkozott behatóan a keverékfázisok és a tandemrendszerek kromatográfiai tulajdonságainak matematikai leírásával. A levezetett összefüggéseket felhasználva adott elválasztási feladatokra optimalizált rendszereket terveztek és valósítottak meg, igazolva ezzel az összefüggések helyességét, illetve gyakorlati alkalmazhatóságát.

Azt a tényt, hogy tandemrendszerek esetén az oszlopok sorrendje befolyásolja a rendszer eredő polaritását (szelektivitását), ami az elválasztott komponensek elúciós sorrendjének megváltozásában is megnyilvánulhat, először SINGLIAR és munkatársai [68], majd ZHUKHOVITSKII és munkatársai [69] írták le. A jelenséget HILDEBRAND és REILLEY [67] által levezetett matematikai összefüggések jól magyarázzák.

KELLER és STEWART [70] – jól kiegészítve HILDEBRAND és REILLEY [67] által közölt eredményeket – a polaritáshangolási módszerek (keverékfázisok, keveréktöltetek, tandemrendszerek) ekvivalenciájának tanulmányozásával foglalkozott részletesen. Megállapították, hogy a sorosan kapcsolt oszloprendszerek elvileg sem lehetnek ekvivalensek a kevertfázisú, illetve keveréktöltetű oszlopokkal. Ennek oka, hogy a gázok összenyomhatósága miatt a vivőgáz sebessége az oszlop hossza mentén változik, azaz a tandemrendszer első oszlopában az átlagos vivőgázsebesség kisebb, mint a második oszlopban. Ez magyarázatot ad arra is, hogy a két összetevő kolonna felcserélésével miért változik meg a tandemrendszer eredő polaritása. Kifejtették azt is, hogy ha két állófázis összekeverése

során az egyes fázisok megőrzik kromatográfiás sajátosságukat, azaz kémiai értelemben nem jön létre új entitás, illetve ha két fázis nem „zavarja” egymást a kölcsönhatások kialakításában, akkor a keverékfázisok és keveréktöltetek ekvivalensnek tekinthetők.

WAKSMUNDZKI, SUPRYNOWICZ, CZAJKOWSKA és munkatársaik több közleményben is foglalkoztak keverékfázisok [71–73] és sorosan kapcsolt oszloprendszerek [73, 74] matematikai modellezésével és az optimalizálás lehetőségeivel, továbbá összehasonlították a keverékfázisokkal (elegyedő és nem elegyedő fázisok) és tandemrendszerekkel elérhető elválasztásokat ( $\log V_g$  vs. fázisösszetétel görbék, ahol  $V_g$  a specifikus retenciós térfogat) [75]. Vizsgálták a hordozók adszorptív tulajdonságának változását a folyadék-összetétel és a nedvesítés függvényében [76–79]. Komponensazonosításra, illetve komponens típusának meghatározására olyan háromszögdiagramot alkalmazó módszert dolgoztak ki, amely kiindulási adatként kétkomponenses keverékfázisokon (három állófázispáron) meghatározott retenciós adatokat használ fel [80].

GIDDINGS 1963-ban megjelent közleményében [81] a kromatográfiás oszlop eredő hatékonyságának (tányérmagasságának) kiszámítására olyan általános összefüggést vezetett le, amely figyelembe veszi a vivőgáz áramlási sebességének változását az oszlop hossza mentén. Az általános összefüggés alkalmazható sorosan kapcsolt oszloprendszerre is, így olyan összefüggés vezethető le, amely kapcsolatot teremt a tandemrendszer eredő tányérmagassága és az összetevő oszlopok tányérmagassága között.

Szintén a sorosan kapcsolt oszlopok eredő hatékonyságával foglalkoztak KWOK és munkatársai [82]. Kimutatták, hogy az eredő tányérszám általában nem számítható ki az összetevő oszlopok tányérszámának egyszerű összegzésével még akkor sem, ha az oszloprendszeren a nyomásesés elhanyagolható mértékű, és az oszlopok kapcsolódási pontjainál sem lépnek fel extra csúcsszélesítő effektusok.

PORTER és munkatársai [83] algoritmust és Fortran nyelvű számítógépes programot dolgoztak ki két-, illetve háromkomponensű állófázisrendszerek adott elválasztási feladatra történő optimalizálására. Az alkalmazott matematikai modell a retenciós térfogatok additívításán alapul, így a program elsősorban keveréktöltetek optimalizálására alkalmazható.

LITTLEWOOD és WILLMOTT [84, 85] kísérleti és elméleti úton is vizsgálta azt, hogy keverékfázisok esetén a specifikus retenciós térfogat hogyan függ a fázisösszetételtől. A kísérletekhez különböző funkciós csoporttal rendelkező testvegyületeket és dodekán-1-ol–szkvalán, illetve lauronitril–szkvalán állófáziskeveréket alkalmaztak. Termodinamikai alapokon nyugvó összefüggéseket vezettek le a keverékfázison tapasztalható retenciós modellezésére. Megállapították, hogy valamely „tisztá” állófázis polaritása (szelektivitása) jól szimulálható olyan keverékfázis segítségével, amelyben a funkciós csoportok típusa és aránya megegyezik azzal, ami a „tisztá” állófázisra jellemző. Például a hexadékan-1-ol polaritása jól szimulálható dodekán-1-ol és szkvalán olyan arányú elegyével, amelyben a hidroxilcsoport a hexadékan-1-olnak megfelelő „koncentrációban” van jelen.

CARMICHAEL [86] tandemrendszer és keveréktöltet ekvivalenciáját vizsgálta elméleti megfontolások alapján. Arra a megállapításra jutott, hogy azonos csőátmérők és nem

összenyomható fluidum esetén a tandemrendszer bármely oszlopsorrend esetén ( $n!$  lehetőség, ahol  $n$  az oszlopok száma) azonos elúciós profilt eredményez, és ez megegyezik a keveréktöltet (az  $n$  db oszlop töltetének homogén keveréke) esetén kapható elválasztással.

YOUNG 1970-ben megjelent közleményében [87] elsősorban keverékfázisok (a szerző kifejezésével *homogén oszlopok*) és keveréktöltetek (*heterogén oszlopok*) ekvivalenciáját vizsgálta kinetikai és termodinamikai aspektusból. Kimutatta, hogy elvileg a két rendszer sem kinetikai, sem termodinamikai szempontból nem tekinthető ekvivalensnek, ugyanakkor azt is megállapította, hogy gyakorlati számításokhoz az ekvivalencia feltételezése sokszor megfelelő közelítés. Eredménye ellentétes KELLER és STEWART [70] azon állításával, miszerint a két rendszer bizonyos feltételek teljesülése esetén termodinamikai szempontból ekvivalensnek tekinthető. YOUNG ezt azzal magyarázta, hogy KELLER és STEWART indokolatlanul hanyagolt el egyes hatásokat.

VIGDERGAUZ és AFANAS'EV [88] keverékfázis, keveréktöltet és sorosan kapcsolt oszloprendszer elválasztási sajátosságait hasonlította össze dietilén-glikol–benzil-alkohol állófázispár esetén ciklohexánt és benzolt alkalmazva tesztvegyületnek. Összefüggést adtak meg, amelynek alapján a fázisösszetétel ismeretében a vizsgált komponensek retenciója (specifikus retenciós térfogata, retenciós faktora) kiszámítható a „tisztá” állófázisokon meghatározott adatokból.

HUBER és munkatársai [89] kétkomponensű keverékfázisok esetén vizsgálták számos tesztvegyület retenciós faktorának változását a fázisösszetétel függvényében. Kísérleteiket töltetes kolonnákkal végezték a következő állófázisok felhasználásával: polidimetilsziloxán (OV-1 és OV-101), fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17), 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225), polietilén-glikol (Carbowax 20M), poli(etilén-glikol-adipát). Tesztvegyületeknek polimetil-, illetve poliklórfenolokat, valamint származékolt aminosavakat alkalmaztak. Megállapították, hogy a retenciós faktor változása a fázisösszetétel (az egyik állófázis-összetevő tömegtörtje) függvényében sokszor nem lineáris, és ebben az esetben a görbe – a vizsgált esetekben – minimumon halad keresztül. A görbék alakjának magyarázatára termodinamikai összefüggéseket vezettek le. Véleményük szerint a sorosan kapcsolt oszloprendszerek a fáziskeverés egyik technikai megoldásának tekinthetők, és bizonyos feltételek megléte esetén a keverékfázisokkal ekvivalens megoldásnak számíthatnak. Ugyanakkor példát mutattak arra is, hogy tandemrendszert alkalmazva olyan elegy szétválasztása is megvalósítható, amelynek szeparációja keverékfázison – ugyanazt az állófázispárt alkalmazva – nem lehetséges.

## 2.4. Keverékfázisok és keveréktöltetek

A keverékfázisok, illetve keveréktöltetek népszerűségét jellemzi, hogy az elmúlt évtizedekben számos olyan közlemény jelent meg, amelyben az elválasztási probléma megoldására, illetve a fizikai-kémia területén végzett kutatáshoz ilyen gázkromatográfiás rendszereket alkalmaztak. Az alkalmazások sokrétűségét bizonyítja PRICE kiváló összefoglaló munkája is [1], amely 176 hivatkozást tartalmaz. Mivel a megjelent közlemények teljes áttekintése

– egyebek mellett terjedelmi okokból is – szinte lehetetlen, ezért az alábbiakban a keverékfázisokkal, illetve a keveréktöltetekkel foglalkozó fontosabb közleményekről teszünk csak említést.

### 2.4.1. Analitikai célú alkalmazások

Különösen töltetes oszlopok alkalmazása esetén a polaritáshangolás legegyszerűbben keverékfázisok, illetve keveréktöltetek felhasználásával valósítható meg. Ugyanakkor számos publikáció tanúskodik arról is, hogy keverékfázisok ürescsőkolonnák esetén is sikerrel alkalmazhatók.

Polaritáshangolás alkalmazása esetén a leggyakoribb feladat az adott elválasztási problémára optimális fázisösszetétel, illetve oszlopméret meghatározása. Az igényes megoldás előfeltétele, hogy ismerjük azokat az összefüggéseket (matematikai modellt), amely a vizsgált komponensek retencióját az állófázis-összetétel (és más, a kromatográfiás elválasztást befolyásoló mennyiségek) függvényében írja le. A matematikai modellek megalkotásához sokszor mélyebb fizikai-kémiai ismeretek is szükségesek, amit az is jelez, hogy számos olyan publikáció jelent meg, amely a keverékfázisú rendszerekre érvényes fizikai-kémiai összefüggésekkel, és erre építve az elválasztás optimalizálás kérdéseivel foglalkozik.

LAUB, PURNELL és munkatársaik hosszú éveken keresztül behatóan foglalkoztak a polaritáshangolás különböző módszereivel. Nevükhöz fűződik – egyebek mellett – a makroszkopikus méretekben keveredő, de mikroszkopikus méretekben nem elegyedő folyadékokból álló keverékfázisok elmélete (*mikromegoszlás, micro-partitioning*), amely szerint lineáris összefüggés van egy vegyület gáz-folyadék megoszlási együtthatója és a fázisösszetétel (az egyik komponens térfogattörtje) között [2–5]. Számos közleményben számoltak be keverékfázison, illetve keveréktölteten végzett gázkromatográfiás elválasztás termodinamikai alapokon nyugvó modellezésének és optimalizálásának lehetőségeiről [6–18], sőt számítógépes programok készítésére alkalmas algoritmusokat is készítettek [19, 20].

TILEY [21] a keverékfázisok gázkromatográfiás viselkedését a konvencionális termodinamika oldaláról közelítette meg, amely szerint egy vegyület gáz-folyadék rendszerben tapasztalható megoszlási együtthatója és a folyadékfázis összetétele között – szemben a *mikromegoszlási elmélettel* – nem lineáris a kapcsolat.

Szintén LAUB és PURNELL [6, 22] nevéhez fűződik a polaritáshangolás területén legelterjedtebben alkalmazott elválasztás optimalizálási eljárás, amely *ablakdiagram-módszerként* (*window diagram*) vált ismertté<sup>10</sup>. Az eredetileg grafikus módszer alapján könnyen készíthető olyan algoritmus, amely hatékony számítógépes program készítését teszi lehetővé kromatográfiás elválasztás optimalizálási feladatok megoldására [19, 20]. Az *ablak-*

---

<sup>10</sup> A kromatográfiában alkalmazott optimalizálási lehetőségekről és módszerekről részletes áttekintést nyújt SCHOENMAKERS kitűnő monográfiája [23].

*diagram-módszer* lényege – a keverékfázisok példájánál maradva –, hogy az állófázis-összetétel függvényében ábrázoljuk az  $n$  számú komponensből álló elegy elválasztásának „jóságára” jellemző mennyiséget, amelyet úgy kapunk, hogy az adott állófázis-összetételhez tartozó kromatogram szomszédos komponenspárjaira ( $n$  számú komponens esetén  $n - 1$  szomszédos pár) kiszámított csúcsfelbontások (elválasztási tényezők, retenciós-index-különbségek stb.) közül a legkisebbet választjuk. Ahogy az állófázis-összetételt, és ezzel a rendszer polaritását (szelektivitását) változtatjuk egyes komponenspárok elválása javul, másoké romlik. Több olyan állófázis-összetétel is lehetséges, amelynél két komponens elvileg sem választható el egymástól, azaz az elválasztási tényező 1, illetve a csúcsfelbontás 0. Két ilyen fázisösszetétel által közbezárt intervallumot nevezzük *ablaknak*. Az elválasztás „jóságát” jellemző mennyiségnek minden ablakban lokális maximuma van. A feladathoz legjobban megfelelő fázisösszetételt a lokális maximumok közül választjuk ki. Mivel az elválasztási feladat megoldása nem feltétlenül csak az abszolút maximumhoz tartozó fázisösszetételnél képzelhető el, lehetséges, hogy több olyan ablak is van, amelyen belül a feladatnak megfelelő elválasztás érhető el. Ilyen esetben egyéb szempontok (elemzési idő, a rendszer robusztussága stb.) alapján választhatunk a potenciális lehetőségek közül. Az ablakdiagram-módszer alkalmazhatósága nem korlátozódik csupán a gázkromatográfiás polaritáshangolás területére, így jól alkalmazható például a gázkromatográfiás elválasztás hőmérsékletének optimalizálására [24], a folyadékkromatográfia területén az eluens összetételének optimalizálására [25], de jól használható az elektrokémia és a spektroszkópia területén is [26, 27].

LYNCH és munkatársai [28] (MANN és PRESTON sejtéséből kiindulva [29]) azt vizsgálták, hogy polidimetilsziloxán (OV-101) és fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17) állófázisokkal készített keveréktöltetekkel előállíthatók-e a 0% és 50% közötti feniltartalmú poli(fenil-metilsziloxán)-oknak (OV-3, OV-7, OV-11) megfelelő polarítások. McReynolds-féle próbavegyületeket alkalmazva a „tisztá” polimereken és a megfelelő keveréktölteteken mért retenciós indexek eltérése általában csak néhány egység volt, és egyetlen esetben sem haladta meg a 10-et.

PARCHER és munkatársai [30] szintén a különböző (0% és 75% közötti) feniltartalmú poli(fenil-metilsziloxán)-ok (OV-101, OV-3, OV-7, OV-61, OV-11, OV-17, OV-22, OV-25) polaritását vizsgálták. A különböző molekuláris kölcsönhatásokat megtestesítő tesztvegyületekre vonatkozóan meghatározták a specifikus retenciós térfogat és a kölcsönhatást jellemző termodinamikai mennyiségek változását a feniltartalom függvényében. Az adatok alapján arra a következtetésre jutottak, hogy például polidimetilsziloxán (OV-101) és fenil{75%}-metil{25%}-polisziloxán (OV-25) állófázissal készített keveréktöltetekkel előállíthatók a közbenső feniltartalmú állófázisokra jellemző polarítások. A kísérleti adatok alapján megállapították, hogy az 50% feniltartalomnak megfelelő keveréktölteten és a fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxánon (OV-17) meghatározott retenciós indexek eltérése mindössze néhány indexegység (a legrosszabb esetben mintegy 20 egység), ugyanakkor a specifikus retenciós térfogatok lényegesen nagyobb, 10–20%-os eltérést mutatnak.

A 0% és 75% közötti feniltartalmú polisziloxán típusú állófázisok polaritásának „szimulációjával” CHIEN, LAUB és KOPECNI [14] is behatóan foglalkozott. Megmutatták, hogy polidimetilsziloxán (OV-101) és fenil{75%}-metil{25%}-polisziloxán (OV-25) megfelelő

arányú összekeverésével előállíthatók a közbenső polarítások (szelektivitások). Példaként a fenil{35%}-metil{65%}-polisziloxán (OV-11) polarításának megfelelő keveréktöltetet állították elő. Megállapították, hogy lehetőség van arra, hogy adott elegy különböző feniltartalmú poli(fenil-metilsziloxán)-okon való elválaszthatóságát a „tisza” OV-101, illetve OV-25 fázisokon meghatározott retenciós adatok alapján döntsük el, felhasználva a retenciót a keveréktöltet összetételének függvényében leíró matematikai összefüggéseket. A nevezett szerzők a különböző feniltartalmú poli(fenil-metilsziloxán)-ok polarításának „kikeverhetőségét” OV-101–OV-25 keverékfázissal készített kapillárisoszlopok esetén is vizsgálták [18].

MELNIKOV és AIVAZOV arról számolt be, hogy továbbfejlesztve a kétkomponenses keverékfázisok optimalizálására javasolt módszerüket [31] három- és négykomponenses keverékfázisok összetételének adott elválasztásra történő optimalizálására is alkalmas grafikus módszert dolgoztak ki [32]. Az eljáráshoz az elválasztandó vegyületek összetevő fázisokra vonatkozó relatív retencióját és a „standardnak” választott vegyület specifikus retenciós térfogatát alkalmazták kiindulási adatként. A számított és kísérleti adatok jó egyezést mutattak.

FITZGERALD és munkatársai [33] a keveréktöltetek használata során bekövetkező állófázistranszportra hívták fel a figyelmet. Ez a folyamat megváltoztathatja az oszlop polaritását, mivel nem kívánatos keverékfázis kialakulásához vezet. Kísérleteikhez poli-dimetilsziloxán (OV-101) és fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17) állófázispárt választottak, melyeket eltérő szemcseméretű hordozóra vittek fel. Tesztvegyületnek benzolt alkalmaztak. Az oszlopot 1000 órán át 250 °C-on üzemeltetve a benzol retenciós indexe gyakorlatilag nem változott. 10, 100, illetve 1000 óra használat után megvizsgálták az oszloptöltetet: szitálással elkülönítették az egyes állófázisokhoz tartozó szemcséket, majd ezeket külön-külön oszlopba töltötték, és meghatározták a benzol retenciós indexét. Az eredmények azt mutatták, hogy tartósan magas<sup>11</sup> hőmérsékletű használat esetén számolni kell az állófázisok kismértékű keveredésével, ami az állófázisok vivőgázzal történő vándorlásának következménye.

GARCIA DOMINGUEZ és munkatársai [34] a keverékfázisok „öregedését” tanulmányozták szkvalán és polietilén-glikol (PEG-1540) összetevők esetén. Tesztvegyületek retenciós indexének időbeli változását követve megállapították, hogy 100 °C-on 1700 óra alatt sem tapasztalható számottevő változás, míg 120 °C-on a szkvalán párolgása révén az állófázis összetételének jelentős változása következik be.

MOLERA és munkatársai arról számoltak be [35], hogy 2,2-dimetoxipropán, illetve 1,2-dimetoxietán pirolízis-termékeinek, valamint acetone fotolízisekor keletkező vegyületek elválasztására a szkvalán–polietilén-glikol (Carbowax 1500) keveréktöltetet alkalmazták sikeresen. Valószínűleg ez az elválasztási probléma készítette a szerzőket, hogy a polaritás-

---

<sup>11</sup> A dolgozatban a hőmérséklettel kapcsolatban a *kis*, illetve *nagy* jelző helyett – a hagyománynak megfelelően – az *alacsony*, illetve *magas* jelzőt alkalmazom. Az efféle szóhasználatot a *Műszaki helyesírási szótár* is megengedi (Fodorné Csányi Piroska, Dr. Fábrián Pál, Csengeri Pintér Péter: *Műszaki helyesírási szótár*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990).

hangolással, és ezzel összefüggésben optimalizálási kérdésekkel részletesen is foglalkoznak: a keverékfázisok összetételének optimalizálására készített algoritmusokról, illetve Fortran nyelvű programokról négy részes sorozatban számoltak be [36–39]. A programok a számítások elvégzésére izoterm, illetve hőmérséklet-programozott gázkromatográfiás körülmények esetén egyaránt alkalmasak, és akár négy állófázis keverékéből álló rendszerek összetételét is képesek optimalizálni.

DAHLMANN és munkatársai [40] faktoranalízis (főkomponens analízis) segítségével 23, a kromatográfiás gyakorlatban elterjedten alkalmazott állófázist vizsgáltak 30 tesztvegyület retenciós indexeit felhasználva. Négy faktor alapján polaritáskálát állítottak fel. Feltették a kérdést, hogy a két szélsőséges polaritásnak megfelelő szkvalán és 1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propán (TCEP) keverésével előállíthatók-e a közbenső polarítások. A kísérletek arra a nem túlzottan meglepő eredményre vezettek, hogy a szkvalán és a TCEP keverésével nem hozható létre az összes vizsgált állófázisra jellemző polaritás. A különböző összetételű szkvalán-TCEP keverékfázisok faktoranalízise arra is rávilágított, hogy ezek a keverékfázisok olyan „extra” polaritással (a vizsgált vegyületekre vonatkozó szelektivitással) is rendelkeznek, amely nincs „jelen” az összetevő állófázisokban.

YANG és munkatársai [41] Basic nyelvű programot készítettek kétkomponenses keverékfázisok optimalizálására. Az algoritmust, illetve a programot négy állófázis és 26 vegyület esetén tesztelték.

A keverékfázisok tanulmányozásának jeles hazai képviselői GRÖBLER és BÁLIZS, akik a retenciós index keverékfázis összetételétől való függését vizsgálták, és erről négyrészes közleményben számoltak be [42–45]. Megállapították, hogy az összefüggés – a várakozásnak megfelelően – nem lineáris. Gyakorlati számítási célokra háromparaméteres összefüggést vezettek le a retenciós index és a fázisösszetételt jellemző térfogattört között.

Szintén a retenciós index állófázis-összetételtől való függését vizsgálta, illetve erre vonatkozóan vezetett le matematikai összefüggést PECSOK és APFFEL [46]. Közleményükhöz később ACREE és RYTTING fűzött kiegészítéseket [47].

LAFOSSE és DURAND [48] keverékfázis és keveréktöltet polaritásának összehasonlításáról számol be szkvalán–1,3,5-tricianopentán állófázispár esetén. Az összehasonlításhoz számos tesztvegyületre vonatkozóan határozták meg a megoszlási hányadosokat.

LAFOSSE [49] metilpiridinek és metilciklohexanokok, valamint ketálok elválasztásának optimalizálására eredeti megoldást alkalmazott. Kihasználta, hogy töltetes oszlopok esetén a rendszer polaritása (szelektivitása) függ a hordozó nedvesítésének mértékétől<sup>12</sup>, így a hordozó nedvesítésének módosításával, illetve keveréktöltet alkalmazása esetén a különböző mértékben nedvesített hordozók arányának változtatásával a polaritás hangolható.

---

<sup>12</sup> Ennek oka, hogy a kromatográfiás folyamat közben a komponensek (elsősorban a poláris komponensek) adszorpciója nem elhanyagolható a hordozón, ami befolyásolja a komponensek retencióját. A hordozó befolyásának nagysága – egyebek mellett – függ a hordozó nedvesítésének mértékétől, azaz az egységnyi tömegű hordozóra felvitt állófázis mennyiségétől.

MIYAKE és MITOOKA [50–53], illetve MITOOKA [54–64] 15 részes sorozatban ismertette azokat az eredményeket, amelyeket keverékfázisokkal, illetve keveréktöltetekkel értek el a töltetes oszlopos és a kapilláris-gázkromatográfia területén. Részletesen foglalkoztak a keverékfázisok tulajdonságait leíró termodinamikai összefüggésekkel, a retenciós index és a fázisösszetétel kapcsolatával, az oszlophatékonyság kérdéseivel, továbbá a keverékfázisok összetételének optimalizálásával. Számos állófázispár esetén vizsgálták a különböző csoportokba tartozó vegyületek, így egyebek mellett a szénhidrogének (olefinek, cikloparaffinok, alkilbenzolok stb.), az oxigéntartalmú alifás vegyületek (alkoholok, észterek, ketonok, aldehidek, éterek stb.), az oxigén- és a nitrogéntartalmú aromás vegyületek (fenolok, anilinek, nitrobenzolok stb.) elválaszthatóságát.

ANNINO és McCREA [65] a polaritáshangolást rendkívül ötletes módon valósította meg. Azt használták ki, hogy ha két különböző olvadáspontú (és kromatográfias szelektivitású) vegyületből készített állófázis esetén a kolonna hőmérsékletét a két összetevő komponens olvadáspontja között változtatják, akkor a hőmérséklettel változik az olvadék összetétele, ami maga után vonja a szelektivitás változását. Gyakorlati példaként sztearinsav (olvadáspontja 69–70 °C) és nonándisav (olvadáspontja 105–107 °C) keverékével készített rendszert mutattak be, amelynél a hangolásra ténylegesen felhasználható hőmérséklet-tartomány 90 °C és 102 °C közé esik. A szerzők a viszonylag kis hőmérséklet-változtatással előidézhető nagy polaritásváltozást retenciós indexen, illetve indexkülönbségen alapuló komponensazonosításra (keresztazonosításra), illetve a vegyülettípus megállapítására használták fel.

Szintén eredeti megoldást alkalmaztak BEREZKIN és munkatársai [66] a polaritáshangolásra (fáziskeverésre), amikor olyan kapillárisoszlopot készítettek, amely egymásra felvitt, eltérő polaritású, immobilizált állófázisrétegeket tartalmazott.

Felhasználva a különféle optimalizálási módszereket, a gyakorlatban számos elválasztási problémát oldottak meg keverékfázisok, illetve keveréktöltetek segítségével, amelyekről az alábbi felsorolás nyújt (koránt sem teljes) áttekintést.

#### 2.4.1.1. Töltetes oszlopokkal megvalósított elválasztások

- a) Tokoferolizomerek és oxidációs termékeik elválasztása fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán–2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60) állófázison [67].
- b) Fenol, krezolok és xilenolok elválasztása diizodecil-ftalát–tri-*p*-krezil-foszfát állófázison [68].
- c) Fenol-formaldehid polikondenzátumok pirolízisekor keletkező polimetilfenolok elválasztása bisz(3,3,5-trimetilciklohexil)-*o*-ftalát–trisz(2,4-xilenil)-foszfát állófázison [69].
- d) 11-deoxi-17-keto-szteroidok meghatározása vizeletből szililszármazék formájában polidimetilsziloxán–neopentilglikol-szukcinát állófázison [70].
- e) DARBRE és BLAU [71] aminosavak származékolt formában történő elválasztására több állófázispárral is kísérletezett. Egyebek mellett 2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60)–MS-550 (valószínűleg fenil{25%}-metil{75%}-polisziloxán)



- és 3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (QF-1)–MS-710 (valószínűleg fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán) keveréktöltetekkel valósítottak meg sikeres elválasztásokat. Később DARBRE és ISLAM arról is beszámolt [72, 73], hogy három állófázis, 2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60), 3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (QF-1) és MS-200 (valószínűleg polidimetilsziloxán) 46 : 27 : 27 tömegarányú keverékén 22 aminosavat választottak el *N*-trifluoracetil-*O*-metil-származék formájában.
- f) ANDERSONS és munkatársai [74] alifás és heterociklusos aminok elválasztását vizsgálták olyan keverékfázisokon, amelyek *apoláris* komponense kis tenziójú szénhidrogén (Apiezon-zsír) vagy polidimetilsziloxán, míg *poláris* komponense polietilén-glikol vagy benzidin volt. Egyszerű lineáris összefüggés alapján számításokat végeztek az optimális fázisösszetétel meghatározására.
- g) Szteroidok szabad és származékolt formában történő elválasztása polidimetilsziloxán (SE-30)–poli(tetrametilciklobutándiol-adipát) állófázison [75].
- h) DI MUCCIO és munkatársai [76] hexaklórbenzol, valamint  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - és  $\delta$ -hexaklórciklohexán egymástól és néhány más gyakori klórtartalmú növényvédő szertől való elválasztására három állófázis [polidimetilsziloxán (DC-200), 3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (QF-1) és 2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60)] felhasználásával készített keveréktöltetet alkalmaztak. Később hasonló elválasztás megvalósítására RUS és munkatársai [77] fenil{35%}-metil{65%}-polisziloxán–(OV-11)–QF-1–XE-60 háromkomponenses keverékfázist javasoltak.
- i) Barbiturátok (nyugtatók) vérszérumból való gyors meghatározása polidimetilsziloxán (SE-30)–2-cianoetil{25%}-metil{75%}-polisziloxán (XE-60) állófázison [78].
- j) Természetes eredetű fenolok és aromás alkoholok trimetilszililszármazék formájában történő elválasztása polidimetilsziloxán (SE-30)–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SE-52) 1 : 1 arányú keverékén [79].
- k) Szteroidok elválasztása hőmérséklet-programozott körülmények között 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225)–2-cianoetil{100%}-polisziloxán (OV-275) állófázison [80].
- l) ONO [81] xilenolok (dimetilfenolok) elválasztását vizsgálta számos fázison, köztük keverékfázisokon is (KF-54–FL-100, PEG-1540–TCEP, PEG-1540–dioktil-ftalát). ONO egy másik közleményében [82] pedig arról számolt be, hogy a nevezett vegyületek elválasztására fluorén nitroszármazékai is alkalmasak. Számos olyan keverékfázist próbált ki, amelynek egyik komponense 2-nitrofluorén, másik komponense pedig dulcít (hexán-1,2,3,4,5,6-hexol), paraffinolaj, dioktil-ftalát, szorbit, inozitol (ciklohexán-1,2,3,4,5,6-hexol), vagy 1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propán volt.
- m) ZOCCOLILLO és munkatársai [83] származékolatlan barbiturátokat választottak el polidimetilsziloxán (E-301)–módosított polietilén-glikol (FFAP) keveréktölteten. A hordozó folyamatos dezaktiválására (a nemkívánatos adszorpció csökkentésére) a vivőgázt hangyasavval telítették.
- n) DAFT [84] növényvédőszer-maradványok élelmiszerekben történő meghatározására polidimetilsziloxán (OV-101), illetve 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225) állófázissal 5%-ban, illetve 3%-ban nedvesített hordozó 1 : 1

arányú keverékét alkalmazta. Ezen a keveréktölteten 16 növényvédő szert választott el alapvonalig. Vizsgálta, hogy a két állófázis arányának változtatása hogyan hat az elválasztásra, valamint összehasonlította a keveréktöltet és a gyakorlatban növényvédő szerek elválasztására elterjedten alkalmazott állófázisok szelektivitását.

- o) Alkánok és izoprenoid szénhidrogének, illetve policiklusos aromás szénhidrogének elválasztása kálium-, nátrium- és lítium-nitrát eutektikus (545 : 182 : 273 tömegarányú) elegyén [85].
- p) Kis szénatomszámú klórozott szénhidrogének elválasztására CZELAKOWSKI és munkatársai [86] Apolán 87<sup>13</sup>–SP-1200<sup>14</sup> keveréktöltetet, míg CASTELLO és GERBINO [87] polidimetilsziloxán (OV-1)–módosított polietilén-glikol (SP-1000) keverékét találták alkalmasnak. Mindkét közleményben arról számoltak be, hogy az optimális fázisösszetételt *ablakdiagram-módszerrel* határozták meg.
- q) BULANOVA és VIGDERGAUZ [88] *apoláris* fázissal (például Apiezon L) hígított D-szorbitolt alkalmazott hidrogénkötés kialakítására képes vegyületek elválasztására. Tapasztalatuk szerint az állófázis összetételével befolyásolni lehet a hidrogénkötésre képes komponensek elúciós sorrendjét.
- r) Rákkeltő nitrozovegyületek képzésére hajlamos pirrolidin és piperidin meghatározása halkonzervekben fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17)–módosított polietilén-glikol (FFAP) 10 : 1 arányú keverékén [89].
- s) Gömbaölő szerként használatos klórtalonil (teraklórizoftalonitril) meghatározása munkahelyi levegőben *fluorogum* (fluortartalmú polisziloxán)–poli(propilén-glikol-adipát) 5 : 4 tömegarányú keverékén [90].
- t) POLANUER [91, 92] vízben jól oldódó poláris vegyületek (alkoholok, aminok, ketonok) meghatározására alkalmazott olyan keverékfázist, amelynek egyik komponense kálium-fluorid (KF · 2 H<sub>2</sub>O), míg a másik valamilyen „hagyományos” állófázis (Triton X-305, szkvalán) volt. Az ilyen fáziskeverék előnye, hogy vizes oldatok elemzésére közvetlenül alkalmas, továbbá a poláris komponensek szimmetrikus csúcs formájában eluálódnak. (A kálium-fluorid egyik szerepe, hogy a hordozó felületét dezaktiválja.)
- u) MANGAS és munkatársai [93] illékony vegyületek (alkoholok és észterek) koncentrációját hasonlították össze különböző technológiával készített almaborok esetén. A gázkromatográfiás meghatározáshoz bisz(2-etilhexil)-szebacát–polietilén-glikol (Carbowax 300) keverékfázist alkalmaztak.
- v) ANDERSON és munkatársai [94] három, elterjedten alkalmazott herbicid biodegradációját vizsgálták herbicidekkel szemben ellenálló növények esetén. A gázkromatográfiás meghatározáshoz polidimetilsziloxán (SE-30)–3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán keverékfázist alkalmaztak.
- w) Koleszterinészterek meghatározása vérplazmában polidimetilsziloxán (SP-2100) és 3-cianopropil{100%}-polisziloxán (SP-2340) keverékén [95].

<sup>13</sup> 87 szénatomos, többszörösen elágazó láncú, telített szénhidrogén (Kováts-féle fázis). Kisebb tenziója miatt magasabb hőmérsékletig használható mint a szkvalán.

<sup>14</sup> A Supelco által kifejlesztett kis polaritású, savas karakterű, poliészter alapú állófázis.

- x) Repcemag zsírsavösszetételének metilészterszármazék formájában történő meghatározása 3-cianopropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (SP-2300)–3-cianopropil{55%}-metil{45%}-polisziloxán (SP-2310) 2 : 3 arányú keverékén [96].

Ha lenne a keverékfázisok esetén népszerűségi lista, akkor két állófázispár, a polidimetilsziloxán (OV-1, OV-101, SP-2100, SE-30, DC-200, SF-96, L-45 stb.)–3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-210, OV-202, QF-1, SP-2401 stb.) [97–126] és a fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17, SP-2250)–3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán [101–103, 119, 127–168] biztosan dobogós helyen szerepelne. A „népszerűségük” oka, hogy a nevezett állófázisokat megfelelő arányban<sup>15</sup> tartalmazó oszlopokon (keverékfázisok, keveréktöltetek) kitűnő szelektivitással lehet bizonyos növényvédő szereket elválasztani, de ezek az állófázispárok alkalmazhatók poliklórbifenilek [106], szteroidok [98, 104, 105], származékolt aminosavak [128] elválasztására is.

#### 2.4.1.2. Keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopok és analitikai alkalmazásaik

LEVEQUE [169] C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> szénatomszámú szénhidrogéneket tartalmazó, petrolkémiai elegyket választott el hexadékan–Fluorolube LG-160 (fluortartalmú polimer) 4,35 : 1 arányú keverékével nedvesített saválló acél kapillárison. MERCHANT [170] szkváln és Kel-F 40 (klórt és fluort tartalmazó polimer) különböző arányú keverékeit vizsgálta szénhidrogénelegyek elválasztására szintén saválló acél kapillárisoszlopokat alkalmazva. MATHEWS és munkatársai [171] üvegapillárist nedvesítettek hexadékan–Kel-F 10157 (klórt és fluort tartalmazó polimer) keverékfázissal. A mintegy 90 m hosszú oszloppal 25 perc alatt 39 komponenses (28–114 °C forráspont-tartományú) szénhidrogénelegyet választottak el. Az elemzéshez hidrogént alkalmaztak vivőgáznak.

SANDRA és ROELENBOSCH [172] polidimetilsziloxán (OV-1)–polietilén-glikol (Carbowax 20M) keverékfázissal készített hatékony, 250 °C-ig alkalmazható kapillárisoszlopot. Vizsgálták az oszlop polaritásának (szelektivitásának) változását a fázisösszetétel függvényében. BADINGS és DE JONG [173] tej és tejtermékek illékony komponenseinek elválasztására alkalmazott OV-1–Carbowax 20M keverékfázissal nedvesített kapilláris-kolonnát.

CZAJKOWSKA [174] fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SE-52) és polietilén-glikol (Carbowax 20M) keverékével nedvesített kapilláris-kolonnák polaritásának és hatékonyságának fázisösszetételtől való függését vizsgálta behatóan. HORKA és munkatársai [175] 300 °C-ig stabil, immobilizált, polietilén-glikol alapú (Carbowax 20M–SE-54) keverékfázissal készített kapillárisoszlopról számoltak be, amely kiválóan alkalmas karbonsavak és aminok gázkromatográfiás elemzésére.

<sup>15</sup> Például THOMPSON és munkatársai [103] az említett keverékfázisok összetételét klórtartalmú növényvédő szerek elválasztására optimalizálták (2 : 3, illetve 1,5 : 1,95 tömegarány).

VIGH és munkatársai [176], illetve PÖRSCHMANN és munkatársai [177] származékoltalan zsírsavak elválasztására polidimetilsziloxán (OV-1)–nitrotereftálsavval terminált polietilén-glikol (FFAP) keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopot alkalmaztak. Nagy hatékonyságot biztosító, ugyanakkor 260 °C-ig termikus stabil keverékfázisnak a 2 : 1 tömegarányú OV-1–FFAP elegy bizonyult. SANZ és munkatársai [178] sajtokban előforduló illékony vegyületek (karbonsavak, észterek, ketonok) elválasztására szintén polidimetilsziloxán (OV-1)–módosított polietilén-glikol (SP-1000) keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopot választottak. A kromatográfiás retenció és a hőmérséklet közötti összefüggés eddig szokatlan paraméterezésével a kromatográfiás elválasztás optimalizálásának újszerű lehetőségét mutatták be [179].

OI és munkatársai [180] származékolt (*N*-trifluoracetyl-*O*-izopropil) aminosavak enantio-merelválasztására olyan keverékfázissal nedvesített kapillárisoszlopot alkalmaztak, amely 1,1'-dinaftil-2,2'-bisz(*N*-decilkarboxamid)-ot (axiálisan királis vegyületet) tartalmazott fenil {50%}-metil {50%}-polisziloxánban oldva.

OELERT és munkatársai [181] szervesetlen sókeverékeket (kalcium-, lítium-, kálium-nitrát) találtak alkalmasnak magas forráspontú szénhidrogénelegyek, valamint fenol-formaldehid oligomerek elválasztására.

### 2.4.1.3. Speciális keverékfázisok

#### 2.4.1.3.1. MÓDOSÍTOTT AGYAGÁSVÁNYOKAT TARTALMAZÓ ÁLLÓFÁZISOK

Különösen a kis hatékonyságú töltetes oszlopok korszakában a pozícióizomerek (elsősorban a *meta*- és a *para*-helyzetű szubsztituensekkel rendelkező benzolszármazékok) elválasztásában nagy jelentősége volt az olyan keverékfázisoknak, amelyek úgy készültek, hogy valamilyen szerves kationnal (legtöbbször tetraalkilammóniumionokkal) módosított agyagásványokat (montmorillonitfélék, vermikulitok) szuszpendáltak kis tenziójú (általában gázkromatográfiás állófázisnak használatos) folyadékokban [182–189]. Az egyik legismertebb, kereskedelemben is beszerezhető módosított agyagásvány a Benton 34, amelynél a szilikát náriumionjainak egy részét dimetil-dioktadecilammónium-kationok helyettesítik. Szerves kationnal módosított agyagásványokat tartalmazó keverékfázisok alkalmazásáról számos közleményben számoltak be. Az 1965 után megjelent lényegesebb közleményeket időrendi sorrendben sorolom fel az alábbiakban<sup>16</sup>:

- a) Pozícióizomer aromás szénhidrogének (xilolok, trifenilek, naftalinszármazékok) elválasztása polisziloxánban diszpergált Benton 34-en [190].
- b) MATOUSEK [191] benzol, etilbenzol, xilolok, etiltoluolok és sztírol elválasztására olyan kapillárisoszlopot készített, amelyet Benton 34 tartalmú állófázissal nedvesített. A Benton 34 szuszpendálására fenantrén hidrogénezésével előállított folyadékot alkalmazott. A kapillárisoszlop elválasztóképességét olyan töltetes oszlopéval hasonlította össze, amely Benton 34-et tartalmazott dinonil-ftalátban szuszpendálva.

<sup>16</sup> Az 1965 előtti közleményeket a 2.3.1. pontban már részleteztem.

- c) Xilolok elválasztása Benton 34–dionil-ftalát állófázison, illetve klórsztirolok szeparálása Benton 34–bisz(fenoxifenil)-éter állófázison [192].
- d) 23 aromás szénhidrogén elválasztása olyan keverékfázison, amely Benton 34-et és lanolint tartalmazott fenil{25%}-metil{75%}-polisziloxánban (DC-550) diszpergálva, illetve oldva [193].
- e) Halogénezett benzolszármazékok (dibrómbenzolok, diklórbenzolok, bróm-klórbenzolok, triklórbenzolok) elválasztása Benton 34–polidimetilsziloxán (DC-200) állófázison [194–197].
- f) DEUR-SIFTAR és SVOB [198] benzol, toluol, etilbenzol, xilolok és kumul elválasztását tanulmányozta különböző Benton 34 tartalmú állófázisokon. A legjobb elválasztást akkor kapták, amikor dinonil-ftaláttal, illetve polidimetilsziloxánnal (SF-96) készített szuszpenzióval nedvesített hordozók megfelelő arányú keverékével töltött, 5,6 m hosszú oszlopot alkalmaztak.
- g) GRANT [199] fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxánban (OV-17) szuszpendált Benton 34-gyel készített kolonna hatékonyságát ( $H$  vs.  $\bar{u}$  összefüggés) vizsgálta a Benton 34 különböző koncentrációi mellett, különböző funkciós csoporttal rendelkező tesztvegyületek esetén. A vizsgálat kiterjedt a hordozó szemcseméretének és a nedvesítés mértékének hatására is. A szerző egy másik közleményében [200] olyan kolonnák hatékonyságát tanulmányozta, amelyek Benton 34-et tartalmaztak poli(fenil-éter)-ben, illetve *trimeracidban* (54 szénatomos trikarbonsavban) szuszpendálva. Tesztvegyületnek fluorént használt.
- h) CHITOUR és VERGNAUD [201] Benton 34–szkvalán keverékfázis szelektivitását vizsgálta alkilbenzolok (különösen xilolok) elválasztása esetén. Tanulmányozták a Benton 34 részarányának és a kolonna-hőmérséklet, továbbá a szilikát előkezelésének (hőkezelésének) hatását a szelektivitásra. Megállapították, hogy 7,5% Benton 34-gyel és 20% szkvalánnal nedvesített hordozó tekinthető optimálisnak a xilolizomerek elválasztására.
- i) OTTENSTEIN és munkatársai [202] a sztirolt választották el xiloloktól, propilbenzoltól és izopropilbenzoltól SP-1200-ban diszpergált Benton 34-et alkalmazva. Hasonló összetételű állófázist alkalmazott levegőmintá elemzése során KAWATA és FUJIEDA [203]  $C_6$ – $C_9$  szénatomszámú alkilbenzolok egymástól és alifás szénhidrogénektől való elválasztására.
- j) Diszubsztituált benzolszármazékok (szubsztituensek: F, Cl, Br, I és ezek vegyesen, továbbá metil-, nitro- és cianocsoport a halogénekkal párban) és diasztereomer viszonyban álló halogénezett alkánok elválasztása 6% Benton 38<sup>17</sup>–20% polidimetilsziloxán (DC-200) állófázison [204].
- k) HOLDERITH, TÓTH és VÁRADI [205, 206] alkilbenzolok Benton 34-et tartalmazó keverékfázison történő elválasztását optimalizálta (ideértve az elemzési idő minimalizálását is) szimplex módszer segítségével.

<sup>17</sup> Benton 38: dimetil-dioktadecilammónium-kationokkal módosított, nagy tisztaságú montmorillonit.

- l) BEREZKIN és GAVRICHEV [207] különböző szerves folyadékokban (dinonil-ftalát, dibutil-tetraklórftalát, diizooktil-szebacát, ásványolaj) diszpergált szerves kvaterner ammóniumionokkal módosított vermikulit (egyfajta montmorillonit) fizikai-kémiai sajátságait és kromatográfiás szelektivitását vizsgálta telített szénhidrogéneket és alkilbenzolokat alkalmazva tesztvegyületeknek.
- m) VERNON és KHAKOO [208] xilolok, klórtoluolok és metilanizolok esetén hasonlította össze a Benton 34 tartalmú keverékfázisok szelektivitását folyadékkristályok, illetve ezek eutektikus elegyeinek szelektivitásával.
- n) Piridin, metilpiridinek és 2,6-dimetilpiridin elválasztása 2% Benton 34–30% diglicerin állófázison [209].
- o) Aromásszénhidrogén-elegy (etilbenzol, xilolok, propilbenzolok, sztirol stb.) elválasztása magas forráspontú (nagy szénatomszámú) alkilbenzolok elegyében szuszpendált Benton 34-en [210].
- p) NARDILLO és munkatársai [211] fenol és krezolok elválasztására számos Benton 34-et tartalmazó szuszpenziót próbáltak ki apoláris és poláris hígítófázisokat alkalmazva. A legmegfelelőbbnek a 4,7% Benton 34–7,5% Castrowax (hidrogénezett ricinusolaj) keveréket találták.
- q) Technikai 1,2-diklóretán szennyezéseinek elválasztása PFMS-4-ben [egyfajta poli(fenil-metilsziloxán)] szuszpendált céziumionnal, illetve cetilpiridinium-kationnal módosított montmorilloniton [212].
- r) CHEN és munkatársai [213] élelmiszerek csomagolására alkalmazott polimerekből származó vinil-kloridot, 1,1-diklóretént és 1,1-diklóretánt határoztak meg gőztérana-lízissel. A nevezett komponensek elválasztására olyan oszlopot alkalmaztak, amely módosított bentonit (valószínűleg Benton 34) dinonil-*o*-ftalátos szuszpenzióját tartalmazta.

#### 2.4.1.3.2. FOLYADÉKKRISTÁLY-ÁLLÓFÁZISOK

Számos „nehéz” elválasztási feladat, így például pozícióizomerek elválasztása oldható meg folyadékkristály-tulajdonságokat mutató állófázisok segítségével. Speciális keverékfázisnak tekinthető két (vagy több) folyadékkristály-tulajdonságot mutató vegyület elegye [214–219]. Az ilyen elegyek az eutektikus összetételnél – a gázkromatográfiás felhasználásnak kedvezően – az összetevő komponensek olvadáspontjánál lényegesen alacsonyabb olvadáspontot mutat. A keverék további előnyös tulajdonsága, hogy a folyadékkristályos állapot általában nagyobb hőmérséklet-tartományban jelentkezik, mint az összetevő vegyületek esetén.

LAUB, JANINI, FINKELMANN és munkatársaik [220–225] folyadékkristály-állófázisokkal készített kapillárisoszlopok esetén megfigyelték, hogy „inert” hígítófázist (például polidimetilsziloxánt) alkalmazva az oszlop hatékonysága jelentősen javul a szelektivitás számottevő romlása nélkül. Hasonló megállapításra jutottak HAHNE és munkatársai is [226].

KONG és munkatársai [227] szénleparlaskor keletkező kéntartalmú policiklusos vegyületek kapilláris-gázkromatográfiás elválaszthatóságát vizsgálták. A háromgyűrűs vegyületeket sikerrel választották el fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SE-52)–polietilén-glikol (Carbowax 20M) keverékfázison, míg a 4 és 5 gyűrűt tartalmazó vegyületek elválasztása egyetlen oszlop segítségével sem volt lehetséges. Ugyanakkor megállapították, hogy azok a vegyületek, amelyek az SE-52 fázison nem választathatók el, jól szeparálhatók a folyadék-kristály-tulajdonságot mutató *N,N'*-bisz(*p*-butoxibenzilidén)- $\alpha,\alpha'$ -bi-*p*-toluidin (BBBT) és SE-52 1 : 1 arányú keverékén.

KLAUE és KRAUS [228] fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánnal (SE-52) hígított bifenil-4,4'-bisz(4-butoxibenzoát)-ot találta legalkalmasabb állófázisnak az általuk vizsgált klórtartalmú növényvédő szerek poliklórbifenilektől való elválasztására.

### 2.4.1.3.3. KOMPLEXÁCIÓS GÁZKROMATOGRÁFIA

Speciális keverékfázisnak tekinthetők azok az állófázisok is, amelyek úgy készülnek, hogy valamilyen komplexképző tulajdonsággal rendelkező vegyületet oldanak „hagyományos” állófázisnak számító folyadékban. A komplexképző általában nehézfémion, vagy nehézfémion szerves ligandummal képzett komplexe. Az ilyen jellegű állófázisokon alapuló elválasztási módszerekre a *komplexációs gázkromatográfia* elnevezést használják. A terület kiváló áttekintését találhatjuk GUHA és JANÁK [229], valamint SCHURIG [230] összefoglaló közleményében, illetve CAGNIANT szerkesztésében megjelent monográfiában [231].

Főként olefinek elválasztására alkalmazott ezüstion-tartalmú állófázisok népszerűségét jelzi a számos megjelent publikáció [232–236]<sup>18</sup>. Az ezüstvegyületet (általában ezüst-nitrátot) valamilyen poláris oldószerben (mono-, di-, tri-, illetve tetraetilén-glikol, poli-etilén-glikol, glicerin, benzil-cianid, 3,3'-oxidipropiononitril stb.) oldják fel. Az ezüst-nitráttal készített állófázisok nagy hátránya, hogy az ezüst-nitrát bomlékonysága miatt csak alacsony hőmérsékleten használhatók, ami meggátolja magasabb forráspontú komponensek elemzését.

A magasabb elemzési hőmérséklet elérésére BANTHORPE [237] tallium-nitrátos állófázist javasolt. Tapasztalata szerint a tallium-nitrát dietilén-glikolos, illetve polietilén-glikolos oldatával olefinek tekintetében hasonló elválasztás érhető el, mint az ezüst-nitrátot tartalmazó állófázisokkal.

SOTO és munkatársai [238] 150 °C-ig használható tölteteket készítettek úgy, hogy ezüst-trifluoracetátot, illetve ezüst-trifluorometánszulfonátot oldottak fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxánban.

WASIK és TSANG [239, 240] ezüst- és higany(II)-nitrátot tartalmazó állófázis paraffinokat, olefineket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó elegy elválasztására való alkalmasságát vizsgálta. A nehézfém-sók feloldására (poláris hígítófázisként) vizet alkalmaztak.

<sup>18</sup> A 1965 előtt megjelent publikációkat a 2.3.1. pontban soroltam fel.

Szintén vizes oldatot, lítium-, alumínium-, cink-, illetve ezüst-nitrát, valamint ezek keverékének vizes oldatát alkalmazták BEREZKIN és munkatársai [241, 242] nagy szénatomszámú olefinek, illetve poláris, telítetlen vegyületek elválasztására. Mozgófázisként vizgőzt használtak.

ZLATKIS és DE ANDRADE 1969-ben megjelent közleményében [243] olyan ezüst-nitrátot tartalmazó kapillárisoszlopról számolt be, amelynek elméleti tányérszáma elérte a 18 000-et. Számos kis tenziójú, poláris vegyületet próbáltak ki hígítófázisként, amelyek közül az etilén-glikol-bisz(2-cianoetil)-éter bizonyult a legalkalmasabbnak.

PECSOK és VARY [244] ftalocianin fémkomplexeinek (Al-, Cr-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-komplex) polidimetilsziloxános (DC-200) oldatát alkalmazta állófázisnak.

CASTELLS és CATOGGIO [245] kalcium-, nikkell-, kadmium- és cink-sztearátot oldott *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroxi-propil)-etilén-diaminban (Quadrolban). Az állófázis segítségével alifás aminokat választottak el, illetve különböző rendűségű aminok komplexképzési sajátosságait tanulmányozták. TITON és NARDILLO [246] az előbb említett fémsztearátok *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroxi-etil)-etilén-diaminos oldatát alacsony forráspontú piridinszármazékok (piridin, metilpiridinek, dimetilpiridinek stb.) elválasztására alkalmazta sikerrel. Egy későbbi közleményükben [247] arról számoltak be, hogy az állófázis termikus stabilitásának, illetve szelektivitásának növelésére a fémsztearátokat Quadrolban, illetve Quadrol és *o*-(2-hidroxi-etil)rezorcinnal elegyében oldották fel.

BHATTACHARJEE és BHAUMIK [248] rubidium-benzolszulfonát–polietilén-glikol (Carbowax 20M)–aszcorbinsav keverékfázist alkalmazott fenolok, krezolok és xilenolok elválasztására, míg GUHA és BHAUMIK [249] kadmium-klorid polietilén-glikolos (Carbowax 20M) oldatát találta alkalmasnak policiklusos aromás vegyületek (fenantrén, antracén, karbazol) szeparálására.

A modern gázkromatográfiás gyakorlatban a komplexációs gázkromatográfia elsősorban enantiomerek származékképzés nélküli elválasztásában jut szerephez. Ilyen jellegű elválasztásokhoz nehézfémion ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^+$  stb.) királis szerves ligandummal képzett komplexét [például  $\beta$ -diketonátok, így 3-trifluoracetil-1*R*-kamforát, 3-(heptafluorbutanoil)-1*R*-kamforát stb.] alkalmazzák valamilyen apoláris vagy közepesen poláris polisziloxánban (például polidimetilsziloxán, fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán) feloldva. SCHURIG és munkatársai számos közleményben számoltak be ilyen típusú keverékfázisokkal készített nagyhatékonyságú kapillárisoszlopok sikeres alkalmazásáról az enantiomerválasztás területén [250–254]. Az érdekesség kedvéért említem meg, hogy GOLDING és munkatársai [255] a lantanoidák csoportjába tartozó európiumot és prazeodímiiumot alkalmazta komplex formájában racém epoxidelegyek szétválasztására.

A komplexációs kromatográfiához szükséges állófázis nem csak keverék formájában állítható elő. Példa erre, amikor gázkromatográfiás töltetnek alkalmas méretű szilikaszemcsékhez (például Porasil C, 80–100 mesh) kémiai úton kötnek nehézfémion-tartalmú csoportokat [256–259], vagy amikor olyan polisziloxán típusú állófázisokat alkalmaznak, amelyek szintén kémiaiilag kötött formában tartalmazzák a fémkompleket (lásd a 2.5. pontot).



#### 2.4.1.3.4. CIKLODEXTRINT, ILLETVE CIKLODEXTRINSZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ ÁLLÓFÁZISOK

A 6, 7, illetve 8 D-glükopiranozegységből felépülő ciklikus oligoszacharidok, azaz a ciklodextrinek ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, illetve  $\gamma$ -ciklodextrin) speciális térszerkezetű, királis molekulák. A ciklodextrineket az analitikai kémia számos területén, így a kromatográfia területén is alkalmazzák [260–262]. A ciklodextrinmolekulák közepén kialakuló határozott méretű apoláris üreg, a molekulák külsejét „borító” poláris hidroxilcsoportok, valamint a királis sajátság különösen alkalmassá teszi ezeket az anyagokat pozícióizomerek és sztereoizomerek, különösen enantiomerek elválasztására [263]. A ciklodextrinek szelektivitását a hidroxilcsoportok származékolásával lehet befolyásolni [264].

Az alkalmazások egy részében a ciklodextrint vagy annak származékát oldatban, keverékfázis formájában használják. Oldószerként legtöbbször közepesen poláris polisziloxánt [például 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (OV-1701)] alkalmaznak [264]. Az oldat készítésének elsődleges célja az, hogy a kromatográfias elválasztásnál alkalmazható alsó hőmérsékletet csökkentsék, de kutatások kimutatták, hogy az ilyen fázisok szelektivitásának alakulásában a hígító fázisnak is jelentős szerepe van [265–275].

A ciklodextrint tartalmazó keverékfázisokkal nagy hatékonyságot biztosító kapillárisoszlopok is készíthetők. Az első ilyen típusú kolonnák elkészítéséről és alkalmazásáról SCHURIG, NOWOTNY és munkatársaik [276–278] számoltak be<sup>19</sup>.

KEIM és munkatársai [280] különböző ciklodextrinszármazékok alkalmasságát tesztelték számos pozícióizomer és optikai izomer (mintegy 250 vegyület) elválasztása esetén. Megállapították, hogy bizonyos elválasztási feladatok megoldásában fontos szerepe lehet a különböző ciklodextrinszármazékokból készített keverékfázisoknak. Példaként az 1,3-ciklohexadién dimerizációjakor keletkező vegyületek, illetve enantiomereik szimultán elválasztását mutatták be permetil- $\alpha$ -ciklodextrin és permetil- $\beta$ -ciklodextrin 4 : 1 tömegarányú keverékének 10%-os polisziloxános oldatával nedvesített kapillárisoszlopon.

JING és munkatársai [281] ciklodextrinszármazékokat oldottak folyadékkristály jellegű, illetve koronaéter-oldalláncot tartalmazó polisziloxánokban, és az így készített keverékfázisok szelektivitását vizsgálták pozícióizomerek (brómtoluolok, dibrómbenzolok, krezolok, xilenolok, nitrotoluolok, dinitrotoluolok) elválasztása tekintetében.

Megjegyzem, hogy a ciklodextrint tartalmazó keverékfázisok helyett egyre gyakrabban alkalmaznak olyan polisziloxán típusú állófázisokat, amelyek a ciklodextrinmolekulákat kémiaiilag kötött formában tartalmazzák (lásd a 2.5. pontot).

---

<sup>19</sup> Ciklodextrinnel (nem keverékfázissal) nedvesített kapillárisoszlopot először magyar kutatók, név szerint Juvancz Zoltán, Alexander Gábor és Szejtli József készítettek 1987-ben [279].

#### 2.4.1.3.5. KIS TENZIÓJÚ FOLYADÉKKAL NEDVESÍTETT ADSZORBENSEK

Különleges „keverékfázisnak” tekinthető, amikor adszorbens (tipikusan grafitált szén) felületét nedvesítik (módosítják) valamilyen kis tenziójú folyadékkal (például polietilén-glikollal, glicerinnel, szkvalánnal) [282–293]. Az így előállított állófázis elválasztási tulajdonságainak kialakításában mind az adszorbens, mind a módosító folyadék szerepet játszik (gáz-folyadék-szilárd kromatográfia), ami sokszor előnyösen használható ki „hagyományos” állófázisokkal nehezen megoldható elválasztási problémák esetén (például pozícióizomerek szelektív elválasztása). A módosított adszorbenssel nem csak töltetes kolonnák, hanem kapillárisoszlopok is készíthetők (*Carbon Layer Open Tubular column*, CLOT).

#### 2.4.2. Keverékfázisok a fizikai-kémiai kutatásban

Annak ellenére, hogy a gázkromatográfiát döntő mértékben analitikai és preparatív célokra alkalmazzák, nem szabad megfeledkeznünk azokról a módszerekről sem, amelyekben a gázkromatográfia mint a fizikai-kémiai kutatás eszköze szerepel. A gázkromatográfia ilyen célú alkalmazása speciális tudást igénylő, külön szakterületnek számít, ezért analitikai kémiai tárgykörű dolgozatomban csak néhány fontosabb területet említek a gázkromatográfia keverékfázisokhoz kapcsolódó fizikai-kémiai jellegű alkalmazásai közül. Ugyanakkor felhívom a figyelmet néhány összefoglaló munkára, amelyből a terület mélyebben is megismerhető [294–303].

A gázkromatográfia jól alkalmazható módszer polimerek, illetve polimerkeverékek tanulmányozására is. Az eljárást *inverz gázkromatográfiának* nevezték el, mivel a „hagyományos” gázkromatográfiával szemben, ahol jól definiált állófázisokat alkalmaznak a vizsgálandó elegyek szétválasztására, ebben az esetben jól definiált tesztvegyületeket használnak arra, hogy az állófázisról, azaz a vizsgálandó polimerről, illetve annak átalakulásáról (például degradációjáról), vagy két polimer kölcsönhatásáról információkhoz jussanak [304–324].

Lényeges szerepe van a gázkromatográfiának és a keverékfázisoknak a folyadékelegyek tulajdonságainak vizsgálatában, így a vegyületek aktivitási és megoszlási együtthatóinak gáz-folyadék rendszerekben történő meghatározásában. Számos publikáció közül példaként most csak PURNELL és munkatársainak négyrészes közleményét említem meg [2–5], amelyben – egyebek mellett – a makroszkopikus méretekben keveredő, de mikroszkopikus méretekben nem elegyedő folyadékokkal kapcsolatos, sok vitát kiváltott elméletüket (*micro-partitioning*) fejtették ki.

A fizikai-kémiai kutatások másik területe, ahol a gázkromatográfia és a keverékfázisok jól alkalmazhatók, a komplexképződés tanulmányozása. A módszer lényege, hogy állófázisként a vizsgálni kívánt komplexképző vegyület híg, a komplexképződés szempontjából általában indifferens vegyülettel készült oldatát alkalmazzák, majd ezen az állófázison a komplexképzővel feltehetően kölcsönhatásba lépő tesztvegyületek retencióját mérik.

Az állófázis-összetétel és egyéb kromatográfias körülmények ismeretében a retenciós adatokból következtetni lehet az asszociáció létrejöttére, illetve ki lehet számítani a képződött komplex bizonyos fizikai-kémiai jellemzőit (például a komplex stabilitási állandóját).

## 2.5. Fázisszintézis

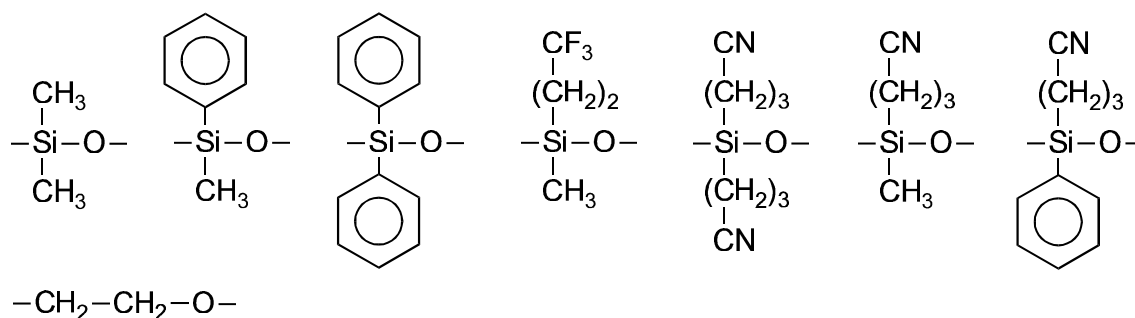
A modern polimerkémia lehetővé teszi, hogy a „kis” molekulákból készített keverékfázisok helyett a kívánt polaritást (szelektivitást) biztosító molekulákat kémiaiilag kötött formában tartalmazó polimereket (tipikusan polisziloxánokat) alkalmazzanak. A polimerfázisok vitathatatlan előnye a keverékfázisokkal szemben a nagyobb kémiai stabilitás, a magasabb alkalmazható kolonna-hőmérséklet és a hosszabb élettartam, hogy csak a fontosabbakat említsem.

Amíg a keverékfázisoknál az összetevő komponensek arányának folytonos változtathatósága biztosítja a polaritás (szelektivitás) hangolhatóságát, addig a polisziloxán típusú állófázisok esetén a polisziloxánvázhoz kapcsolódó csoportok arányának (szintézis során történő) beállításával történik a polaritáshangolás. Persze nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy alkalmas polimer szintetizálása általában túlmutat egy átlagos kromatográfias laboratórium lehetőségein, ezért a fázisszintézis útján történő polaritáshangolást elsősorban az állófázis-fejlesztéssel foglalkozó laboratóriumok alkalmazzák, ha egy adott, a mindennapi kromatográfias gyakorlatban sűrűn előforduló elválasztási feladathoz kell megfelelő szelektivitású állófázist kifejleszteni.

Ürescsőkolonnákkal felépített gáz-folyadék kromatográfias rendszerek esetén a polaritás tekintetében öt *alappázist* különböztethetünk meg [1, 2]:

- metil{100%}-polisziloxán (polidimetilsziloxán),
- fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán,
- 3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán,
- 3-cianopropil{100%}-polisziloxán,
- nagy molekulatömegű polietilénlikol,

amelyek a szintézis szempontjából a **2-4. ábrán** bemutatott „építőköveket” jelentik.



**2-4. ábra.** Gázkromatográfias állófázisként alkalmazott polisziloxánok, illetve polietilénlikolok szintetizálásához alkalmazott „építőkövek”

Az alapfázisokat, illetve „építőköveket” (monomereket) felhasználva a polaritáshangolás módszerével a közbelső polarítások *kikeverhetők*. Így a „klasszikus” állófázisok (ide nem értve az optikailag aktív csoportokat tartalmazó állófázisokat, a folyadékkristály-tulajdonságot mutató állófázisokat stb.) nagy része visszavezethető az alapfázisokra [3–5].

Az alapfázisok gondolata egyébként már a 70-es években, a töltetes oszlopok alkalmazásának fénykorában felvetődött [6–10]. Akkoriban több száz (egy ASTM-kiadvány szerint több mint 700 [8]) vegyületet alkalmaztak gázkromatográfiás állófázisként, noha a McReynolds-féle állandók alapján nyilvánvaló volt, hogy ezek közül számos nagyon hasonló polaritással (szelektivitással) rendelkezik. A standardizálás, illetve a retenció adatbázisok létrehozása megköveteli, hogy a kromatográfiás gyakorlatban csak néhány (10 és 30 közötti) „független” polarítású állófázist alkalmazzanak.

Visszatérve a polisziloxán típusú állófázisokra, az alapfázisoknak megfelelő csoportokból történő építkezésre számos példa található az irodalomban: ROTZSCHE már 1962-ben megmutatta [11], hogy az állófázis polaritása (szelektivitása) hogyan változtatható (hangolható) a 3-cianopropilcsoportok részarányának változtatásával. Másik példa a fáziszintézissel történő polaritáshangolásra a manapság oly népszerű 3-cianopropil{6,8%}-fenil{6,8%}-metil{86,4%}-polisziloxán (OV-1701) előállítására, amely BUYTEN és munkatársainak nevéhez fűződik [12]. Az OV-1701 állófázis immobilizálásáról, illetve szelektivitásának részletes vizsgálatáról SANDRA és munkatársai számoltak be [13].

Az irodalmat figyelve megállapítható, hogy az állófázisok fejlesztése területén egyre nagyobb igény mutatkozott és mutatkozik ma is olyan módszerek iránt, amelyek segítségével jól reprodukálható módon, egyenletes minőségben szintetizálhatók a legváltozatosabb funkciócsoportokkal rendelkező polisziloxánok, figyelembe véve a hosszú élettartam, illetve a magas hőmérsékleten való termikusan stabilitás szükségességét is [14–22].

A célfeladatot ellátó állófázisok kifejlesztésénél az optimális funkciócsoport-összetétel megállapításához jól használhatók a polaritáshangolás egyéb módszerei, így a keverékfázisok és a sorosan kapcsolt oszloprendszerek, illetve a polaritáshangolással kapcsolatos matematikai modellek [23]. Az *on-line* módon hangolható tandemrendszerek polaritásának (szelektivitásának) egyszerű és gyors változtathatósága lehetővé teszi, hogy rövid idő alatt számos különböző polarítású rendszert teszteljenek, illetve a tandemrendszer jó modellezhetőségét kihasználva az optimális polaritást számítások révén határozzák meg. A tandemrendszerrel végzett kísérletek alapján megállapított optimális funkciócsoport-arány alapján elkészíthető az új polisziloxán. Természetesen az új állófázis szelektivitása kismértékben eltérhet a tandemrendszer esetén kapottól, de az összetevő monomerek arányának kismértékű változtatásával, „finomhangolással” általában elérhető a kívánt szelektivitás.

Tandemrendszer segítségével kifejlesztett állófázisra jó példa a kereskedelmi forgalomban DB-1301 (J&W Scientific) néven megtalálható fázis (3-cianopropil{3%}-fenil{3%}-metil{94%}-polisziloxán), illetve kapilláriskolonna, amelyet környezetvédelmi szempontból kiemelten kezelt illékony komponensek (USEPA<sup>20</sup> 624-es módszerében felsorolt vegyü-

<sup>20</sup> USEPA: *United States Environmental Protection Agency*

letek: benzol, toluol, etilbenzol és 28 halogénezett szénhidrogén) elválasztására optimalizáltak MAHRAN és munkatársai [24]. További példák tandemrendszer segítségével kifejlesztett állófázisokra az USEPA 502.2-es módszerére optimalizált polisziloxán típusú állófázisok [például Rtx-502.2, (Restek, Co.), DB-502.2 (J&W Scientific), VOCOL (Supelco, Inc.)] [23], valamint TIERNAN és munkatársai [25, 26] által szintetizált DB-Dioxin (J&W Scientific) állófázis [polietilén-glikol szegmenseket is tartalmazó 3-cianopropil{x%}-fenil{y%}-metil{z%}-polisziloxán], amelyet arra optimalizáltak, hogy a 2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-*p*-dioxint és a 2,3,7,8-tetraklór-dibenzofuránt elválassza a többi tetraklórizomertől.

Az öt alapfázis, illetve az ezekre visszavezethető fázisok mellett olyan polisziloxán típusú állófázisok is ismeretesek, amelyeknél polisziloxánvázhhoz kapcsolt „különleges” molekulákkal biztosítják az elválasztáshoz szükséges speciális kölcsönhatások kialakulását. Ezeket a fázisokat elsősorban sztereoizomerek (különös tekintettel az enantiomerekre), valamint pozícióizomerek (alakjukban különböző, de egyébként nagyon hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező molekulák) elválasztására alkalmazzák. A legfontosabb ilyen fázistípusok:

- a ciklodextrinszármazékot tartalmazó polisziloxánok [27–31],
- a királis ligandumú fémkomplexet tartalmazó polisziloxánok [31],
- a királis aminosavcsoportot tartalmazó polisziloxánok [31, 32],
- a folyadékkristály jellegű polisziloxánok (a polisziloxánvázhhoz folyadékkristály-tulajdonságot mutató molekulákat „kapcsolnak”) [33–36],
- a koronaéter-oldalláncot tartalmazó polisziloxánok [37].

## 2.6. Sorosan kapcsolt oszloprendszerek (tandemrendszerek)

A gázkromatográfia kezdeti, főleg töltetes oszlopokat alkalmazó időszakában a polaritáshangolás fő eszköze az állófázisok, illetve a megfelelő állófázisokkal nedvesített hordozók keverése volt (keverékfázisok, illetve keveréktöltetek). A *sorosan kapcsolt oszloprendszerek (tandemrendszerek)* jelentősége az ürescsőkolonnák (kapilláriskolonnák), illetve a kvarc kapillárisoszlopok megjelenésével növekedett meg. Ebben nagyban közrejátszott a kvarckolonnák könnyű kezelhetősége (flexibilitása), a modern polimer típusú állófázisok kémiai, illetve termikus stabilitása, hosszú élettartama és jó reprodukálhatósága, továbbá az, hogy a kapillárisoszlopokkal elérhető nagy tányérszám (amely akár két nagyságrenddel is nagyobb lehet, mint a töltetes oszlopok esetén) következtében különösen jól kihasználhatóvá váltak a polaritáshangolás nyújtotta lehetőségek.

A legegyszerűbb tandemrendszer esetén két, különböző polaritású állófázissal rendelkező oszlopot kapcsolunk sorba valamilyen egyszerű csatlakoztatóelem (például kvarc kapillárisoszlopok esetén *press-fit* csatlakoztató) segítségével, és a kívánt polaritást a két összetevő oszlop hosszúságarányának megfelelő beállításával érjük el. A gyakorlatban ez annyit jelent, hogy az egyik oszlop hosszúságát változtatlanul hagyva, a másik oszlopból egy-egy darabot levágva fokozatosan haladunk a kívánt elválasztás (szelektivitás) megvalósulása

felé. Lehetőség van arra is, hogy matematikai modellek segítségével számítsuk ki a szükséges oszlophosszúságokat. Mivel minden egyes új polaritás létrehozása a gázkromatográfiai rendszer megbontását, az oszlophosszak módosítását és a készülék újbóli összeállítását igényli, a rendszert *off-line* módon hangolható tandemrendszerek is nevezhetjük.

A polaritáshangolás „kifinomultabb” módja, amikor az alkalmazott oszlopok geometriáját (csőhosszakat) a hangolás során nem változtatjuk, hanem a két oszlop sorba kapcsolása után az összetevő oszlopok hőmérsékletének és/vagy az oszlopokon fellépő nyomásesés változtatásával állítjuk be a kívánt polaritást. Mivel ebben az esetben csupán a hőmérsékletek, illetve nyomásesések változtatásával (a rendszer megbontása nélkül) folytonos polaritásváltoztatásra van lehetőség, a rendszert *on-line* módon hangolható tandemrendszerek is nevezhetjük.

A hőmérséklettel hangolható tandemrendszer esetén a két összetevő kolonna egy-egy függetlenül szabályozható termosztátban foglal helyet, ami vagy két független gázkromatográf, vagy ún. *ikertermosztátos* készülék alkalmazását teszi szükségessé. Nem túl elegáns módon, de a feladat megoldható úgy is, hogy az egyik oszlop hőmérsékletének szabályozására folyadéktermosztátot alkalmazunk. Az oszlopok összekötésére szolgáló elem feladata, hogy az első oszlopot elhagyó effluent a második oszlopba vezesse (*passzív csatlakoztatóelem*). A csatlakoztatóelemmel szemben elvárás, hogy minél kisebb holtterefogattal, továbbá a vizsgált komponensekkel szemben megfelelő inertséggel rendelkezzen.

Az áramlással hangolható tandemrendszer esetén nincs szükség a viszonylag költséges második termosztátra, viszont a hangolás megvalósítására – ami a gyakorlatban a összetevő oszlopok nyomásesésének független változtathatóságát jelenti – speciális csatlakoztatóelemre (*aktív csatlakoztatóelem*) és kiegészítő gázrendszerre van szükség. Aktív csatlakoztatóelemként jól alkalmazhatók például a multidimenziós gázkromatográfiában használatos Deans-elvű elemek (lásd a 2.6.5.2. pontot).

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 (keresztazonosítás).

### 2.6.1. Összefoglaló közlemények

A polaritáshangolás módszereivel, és ennek kapcsán tandemrendszerekkel is foglalkozó első összefoglaló közlemény PILGRIM és KELLER nevéhez fűződik [1]. Az 1973-ban megjelent közleményükben megfogalmazódik az *alapfázisok* alkalmazásának gondolata

(lásd a 2.5. pontot is), miszerint a gázkromatográfiában alkalmazott több száz, polaritás és szelektivitás tekintetében redundáns állófázis helyett célszerű lenne csupán néhány, jól megválasztott („független” polaritást biztosító) állófázist alkalmazni, és a „közbenső” polaritásokat (szelektivitásokat) a fázisok kombinálásával (keverékfázisok, keveréktöltetek, sorosan kapcsolt oszloprendszerek) előállítani. A fáziskombinálás alkalmazása lehetőséget teremtene az adott elválasztáshoz legmegfelelőbb állófázis-összetétel számításokkal történő meghatározására is. A szerzők a fáziskombinálási módszerek közül a keveréktöltet-módszert tartják a legalkalmasabbnak az egyszerű matematikai modell (a retenció és a fázisösszetétel lineáris összefüggése) miatt. Véleményük szerint tandemrendszereknél a retenciós adatok kiszámítása nehézségekbe ütközhet a vivőgáz áramlási sebességének a kolonna hossza mentén bekövetkező számottevő változása miatt, míg keverékfázisok esetén a keverék-összetétel és a retenció sokszor nem lineáris összefüggése jelenthet akadályt.

Az alapfázisokkal kapcsolatos gondolatokat, továbbá a szelektivitáshangolás lehetőségeit (keverékfázis, tandemrendszer, tervezett fázisszintézis) a nagyhatékonyságú kapilláris-gázkromatográfia területén SANDRA és munkatársai összegezték [2, 3]. Egyebek mellett kitértek a tandemrendszerek polaritáshangolási lehetőségeire (oszlophosszak, oszlophőmérsékletek, oszlopok nyomásesésének változtatása), valamint a hőmérséklet-programozás hatására. Polidimetilsziloxán (OV-1) és nagy molekulatömegű polietilénlikol (Superox 20M) állófázispárt, valamint Grob-féle tesztelegyet alkalmazva számos kromatogram és diagram segítségével szemléltették a polaritáshangolás „drámai” hatását a szelektivitásra.

A polaritáshangolás témakörén belül a sorosan kapcsolt kapillárisoszlop-rendszerekkel kapcsolatos elméleti és gyakorlati ismereteket foglalta össze HINSHAW és ETTRE rendkívül gazdag irodalomjegyzéket tartalmazó munkájában [4].

KAISER és RIEDER nyolcrészes, német nyelvű sorozatban [5–12] összegezte a sorosan kapcsolt oszloprendszerekkel (*multikromatográfia*) és a multidimenziós rendszerekkel kapcsolatos eredményeket.

MAURER és ENGEWALD összefoglaló munkája [13] áttekintést ad a kapilláris-gázkromatográfiában alkalmazható különféle kolonnapcsolási lehetőségekről (párhuzamosan és sorosan kapcsolt oszloprendszerek, multidimenziós oszloprendszerek). Külön szakaszban foglalkoztak a tandemrendszerek szerepével a szelektivitáshangolás területén. Hangsúlyozták, hogy a komponensekről spektrális információt adó detektorok (MS, FTIR, AES) alkalmazása esetén is érdemes a retenciós adatokat (például retenciós indexeket) a komponensek azonosításánál felhasználni, mivel ezzel a komponensazonosítás megbízhatósága növelhető. Mindezeket alátámasztandó, egy későbbi kétrészes közleményükben [14, 15] részletesen ismertették a Kováts-féle koncepción alapuló retenciósindex-rendszer alkalmazhatóságát tandem- és multidimenziós rendszerek esetén. A közlemény második részében könnyűbenzin elemzésén keresztül mutatták be az ilyen rendszerek alkalmasságát bonyolult komponensazonosítási feladatok megoldására.

VILLALOBOS és PEARSON [16, 17], majd később CLAUSS, MAHLER és MAURER [18] a kapillárisoszlopok *on-line gázkromatográfiában*<sup>21</sup> (vegyipari folyamat-ellenőrzési és -irányítási célokra alkalmazott gázkromatográfia) betöltött szerepét tekintette át, kitérve a sorosan kapcsolt oszloprendszerek, illetve a multidimenziós rendszerek kínálta lehetőségekre is. VILLALOBOS egy másik közleményében [20] az *on-line gázkromatográfia* módszerfejlesztési lehetőségeit foglalta össze. Megállapította, hogy az *on-line gázkromatográfia* területén a tandem- és a multidimenziós rendszerek jól alkalmazhatók az analízis megbízhatóságának növelésére és az analízisidő csökkentésére. Az ilyen rendszerek adott elválasztási feladatra történő optimalizálásához, illetve az *on-line gázkromatográfia* esetén kulcsfontosságú elemzési idő minimalizálásához nélkülözhetetlenek a jól kidolgozott modellek, illetve algoritmusok (számítógépes programok).

## 2.6.2. *Off-line* módon hangolható tandemrendszerek

### 2.6.2.1. Töltetes oszlopokból összeállított rendszerek

Az első sorosan kapcsolt oszloprendszereket töltetes oszlopokkal valósították meg (lásd a 2.3.2. pontot). A tandemrendszereket kezdetben a fáziskeverés egyik, nem éppen a legszerencésebb megvalósításának tartották [1]. A kolonnák hosszának megfelelő arányát általában próbálgatással határozták meg, és nagy előrelépést jelentett, amikor a tandemrendszereket leíró alapvető matematikai összefüggések ismeretében a szükséges oszlophosszak kiszámításával már tervezett módon hozták létre az elválasztáshoz szükséges polaritást. Az alábbiakban azokat az 1965 után megjelent fontosabb közleményeket ismertetem, amelyekben töltetes oszlopokból összeállított tandemrendszereket alkalmaztak különféle elválasztási feladatok megoldására<sup>22</sup>:

- a) DORAN és CROSS [21] oxigén, nitrogén, szén-monoxid, szén-dioxid és kis szénatom-számú szénhidrogének meghatározására olyan párhuzamosan kapcsolt oszloprendszert alkalmazott, amelynek egyik ágában 5 Å-ös molekulaszitával töltött oszlopot, míg másik ágában 2,4-dimetilszulfolán–hexadekan tandemrendszert helyeztek el. Az áramlási viszonyokat úgy állították be, hogy a tandemrendszerről a komponensek csak akkor jussanak a közös detektorba, amikor a másik oszlopról eluálódó komponensek már elhagyták azt.
- b) CASTELLO [22] tetrametil- és tetraetil-ólm aromás szénhidrogénektől való elválasztására olyan háromtagú, sorosan kapcsolt oszloprendszert javasolt, amely rövid, Apiezon L tartalmú oszlopból (4 cm hosszú, 20% nedvesítésű), 1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propánt tartalmazó kolonnából (4 m hosszú, 10% nedvesítésű) és szintén rövid, ezüst-nitrátot tartalmazó oszlopból (15 cm hosszú) állt. Az elektronbefogásos detek-

<sup>21</sup> Az *on-line gázkromatográfiával* kapcsolatos ismerteket ANNINO és VILLALOBOS monográfiája [19] tárgyalja részletesen.

<sup>22</sup> Azokat a közleményeket, amelyek főként a tandemrendszerek elméletével, matematikai modellezésével és az elválasztás optimalizálásával foglalkoznak a 2.6.2.3. pontban ismertetem.



- torral felszerelt gázkromatográfias rendszert sikeresen alkalmazták nagy aromásszénhidrogén-tartalmú motorhajtó benzinek minőség-ellenőrzésére.
- c) RAVEY [23] bisz(2-pirrolidon-1-il)metán és metilén-bisz-kaprolaktám keverékét, valamint polidimetilsziloxánt (OV-101) tartalmazó két kolonnát kapcsolt sorba négyszénatomos alkánokból és alkénekből álló elegy elválasztására. Az OV-101 nedvesítésű kolonna alkalmazása javította a buta-1,3-dién–pentán elválasztást.
  - d) CASTELLO és munkatársai kis szénatomszámú halogénezett szénhidrogének (köztük trihalometánok) elválasztására alkalmazott módosított polietilén-glikol (SP-1000) (30 cm hosszú, 10% nedvesítésű)–polidimetilsziloxán (OV-1) (350 cm hosszú, 10% nedvesítésű) tandemrendszert izoterm [24] és hőmérséklet-programozott [25] körülmény mellett. Az elválasztás optimalizálását ablakdiagram-módszerrel, az oszlophoszszak változtatásával végezték el. Összehasonlítva a tandemrendszerrel és a megfelelő keveréktöltetű oszloppal elérhető elválasztást, a tandemrendszert találták alkalmasabbnak a feladat megoldására.
  - e) FUNAZO és munkatársai [26] 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225) (2,5 m hosszú, 5% nedvesítésű)–3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-210) (1,5 m hosszú, 5% nedvesítésű) tandemrendszerrel szeretlen anionokat (bromid-, jodid-, cianid-, rodanid-, nitrit-, nitrát-, szulfid-, kloridion) választottak el pentafluorbenzil-származék formájában.
  - f) KORENMAN és FOKIN [27] fenol, krezolok és xilenolok ivóvízben, illetve természetes vizekben történő meghatározására polietilén-glikol (Carbowax 20M)–3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225) tandemrendszert alkalmazott.
  - g) ANDRONIKASHVILI és munkatársai [28, 29] pozícióizomerek (xilolok, klórtoluolok, diklórbenzolok) elválaszthatóságát vizsgálták olyan tandemrendszereken, amelyek első tagja valamilyen molekulaszitát (gáz-szilárd kromatográfia), míg második tagja 1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propánt vagy poli(etilén-glikol-adipát)-ot tartalmazott.
  - h) CHUPALOV és munkatársai [30] polidimetilsziloxán (SE-30)–polietilén-glikol (Carbowax 20M) tandemrendszert alkalmaztak olefinkötést tartalmazó vegyületek diklórkarbénnel történő reakciója során keletkező 1,1-diklóropropénszármazékok elválasztására, illetve ezek retenciós indexének meghatározására. A tandemrendszert úgy alakították ki, hogy egy 3 m-es oszlopot adott hosszban (84%) az *apoláris*, a fennmaradó hosszúságban (16%) pedig a *poláris* fázissal nedvesített hordozóval töltötték meg.

#### 2.6.2.1.1. MÓDOSÍTOTT AGYAGÁSVÁNYOK ALKALMAZÁSA TANDEMRENDSZEREKBE

- a) GUPTA és KUMAR [31] alkilbenzolok elválasztását (különös tekintettel a *p*-xilol–*m*-xilol és az *o*-xilol–etilbenzol komponenspárra) tanulmányozta olyan tandemrendszereken, amelynek első tagja Benton 34-et tartalmazott dinonil-ftalátban diszpergálva (5-5% nedvesítés), míg a második oszlopban az állófázis 3,3'-oxidipropionitril, 1,2,3-trisz(2-cianoetoxi)propán, polietilén-glikol (Carbowax 1500), 50% polietilén-glikol–50% polipropilén-glikol (UCON 50 HB 5100), trikrezil-foszfát, Apiezon L, illetve szkvalán volt. Tapasztalatuk szerint a vizsgált komponensekre nézve az egyik legjobb

- elválasztás (vegyipari benzin esetén) 5 m Benton 34 tartalmú oszlop és 1 m trikrezilfoszfátot tartalmazó oszlop (15%-os nedvesítés) sorba kapcsolásával érhető el.
- b) TARAMASSO és munkatársai [32, 33] dimetil-dioktadecilammónium-ionokkal módosított nontronit (a montmorillonitfélékhez tartozó agyagásvány) és Benton 34 szelektivitását hasonlították össze alkilbenzolok esetén. A módosított nontronittal készített oszlopot sorba kapcsolva a Benton 34 tartalmú kolonnával olyan tandemrendszert készítettek, amellyel etilbenzol, xilolok, izopropilbenzol és propilbenzol közel alapvonalig választható el.
- c) DEUR-SIFTAR és SVOB [34] benzol, toluol, etilbenzol, xilolok és kumul elválasztását tanulmányozta különböző Benton 34 tartalmú állófázisokon. Kísérleteik szerint megfelelő elválasztást lehet biztosítani olyan tandemrendszer alkalmazásával, amelynél az egyik oszlop Benton 34 dinonil-ftaláttal, míg a másik oszlop Benton 34 polidimetilsziloxánnal (SF-96) készített szuszpenzióját tartalmazza. A legjobb elválasztást az említett szuszpenziókkal nedvesített hordozók megfelelő arányú keverékével töltött, 5,6 m hosszú oszloppal érték el.
- d) GEHRING és munkatársai [35] az ózonkárosító Freon-12 (difluor-diklórmétán) kiváltására szolgáló HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoretán) tisztaságának vizsgálatánál használták ki a Benton 34 biztosította speciális szelektivitást a különböző klórfluorkarbonok elválasztására. A meglehetősen „egzotikus” gázkromatográfiás rendszert négy oszlop sorba kapcsolásával hozták létre, amelyek a következő állófázisokat tartalmazták: Benton 34 SP-1200-ban diszpergálva (1,8 m hosszú, 5-5% nedvesítésű), Carbopack B 5% Krytox nedvesítéssel (6 m hosszú), SP-1000 (4,8 m hosszú), Porapak T (0,3 m hosszú).

#### 2.6.2.1.2. PORÓZUS POLIMEREK ALKALMAZÁSA TANDEMRENDSZEREKBE

- a) WILHITE és HOLLIS [36] a Mars atmoszférájában potenciálisan előforduló gázok (16 vegyület) elválasztására alkalmazott porózus polimerekkel, nevezetesen Porapak Q-val (180 cm hosszú) és Porapak R-rel (5 cm hosszú) töltött oszlopokból felépített sorosan kapcsolt oszloprendszert. A rövid, Porapak R töltetű oszlop szerepe, hogy a tandemrendszeren a hidrogén-szulfid–víz komponenspárra is megfelelő elválasztást érjenek el.
- b) LIEBMAN és munkatársai [37, 38] vegyületek elemi összetételének (C, H, N, O) meghatározására alkalmazható speciális gázkromatográfiás detektort fejlesztettek ki. A detektor egy oxidációs-redukciós reaktorpárból és a reakciótermékeket (szén-dioxid, szén-monoxid, víz, hidrogén, nitrogén, metán, etán, etilén a reaktor üzemi körülményeitől függően) elválasztó, hővezető-képességi cellával felszerelt gázkromatográfiás rendszerből állt. A reakciótermékek elválasztására porózus polimereket tartalmazó oszlopokból összeállított tandemrendszereket alkalmaztak: Porapak T (15 cm hosszú)–Porapak Q (330 cm hosszú)–Porapak T (15 cm hosszú), illetve Porapak Q (240 cm hosszú)–Porapak R (240 cm hosszú).
- c) CASTELLO és D'AMATO [39] kis szénatomszámú szénhidrogének (elsősorban etán, etilén, acetilén) elválaszthatóságát tanulmányozta különböző porózus polimerek (Porapak-sorozat) keverékén. Összehasonlították a polimergyöngyök homogén keverékével

töltött oszlop, a polimerekkel rétegesen megtöltött oszlop, valamint a „tisza” polimereket tartalmazó, sorosan kapcsolt oszloprendszer elválasztóképességét. Megállapították, hogy valamennyi esetben a komponensek retenciója, illetve relatív retenciója lineáris összefüggés alapján számítható ki az összetevő fázisokon meghatározott megfelelő adatokból, de a tandemrendszer esetén korrekcióba kell venni, hogy az első oszlop a mozgófázis összenyomhatósága miatt viszonylag nagyobb „súlyal” rendelkezik.

- d) HUBER [40] Porapak Q (150 cm hosszú)–Porapak T (30 cm hosszú) tandemrendszert alkalmazott földgáz szerves (nitrogén, szén-dioxid) és szerves összetevőinek ( $C_1$ – $C_8$  szénatomszámú szénhidrogének) meghatározására. A Porapak T-vel töltött oszlop szerepe, hogy a tandemrendszer megfelelő metán–szén-dioxid elválasztást biztosítson a nagy koncentrációban jelen lévő metán esetén is.

### 2.6.2.2. Kapillárisoszlopokból összeállított rendszerek

A sorosan kapcsolt oszloprendszerek igazi „népszerűsége” az ürescsőoszlopok elterjedésével tettek szert. Ennek fő oka, hogy a kapillárisoszlopokkal elérhető nagyobb hatékonyság következtében különösen jól kiaknázhatóvá váltak a tandemrendszerek azon kedvező tulajdonságai, amelyeket a sokkomponensű, komplex elegyek elválasztása területén lehetett jól kamatoztatni. Az alábbiakban azokat az 1965 után megjelent fontosabb közleményeket ismertetem, amelyekben kapillárisoszlopokból összeállított tandemrendszereket alkalmaztak különféle elválasztási problémák megoldására<sup>23</sup>.

#### 2.6.2.2.1. KÖRNYEZETANALITIKAI ALKALMAZÁSOK

- a) LIGON és MAY [41, 42] 2,3,7,8-tetraklórdibenzofurán többi tetraklórdibenzofurán-izomertől való elválasztására alkalmazott sorosan kapcsolt oszloprendszert. Vizsgálták a 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (DB-1701)–Apolan 87 (87 szénatomos elágazó láncú szénhidrogén), valamint a fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (DB-17)–3-cianopropil{95%}-fenil{5%}-polisziloxán (SP-2330) tandemrendszer alkalmazását az elválasztási feladat megoldására. Az oszlophosszak és a fázisarányokat KRUPCIK és munkatársai [101] által kidolgozott algoritmus alapján készített számítógépes program segítségével optimalizálták.
- b) LIGON és MAY eredményeit [41, 42] felhasználva SWEREV és BALLSMITTER [43, 44] poliklórdibenzo-*p*-dioxinok és poliklórdibenzofuránok elválaszthatóságát vizsgálta 3-cianopropil{95}-fenil{5}-polisziloxán (SP-2331)–fenil{50}-metil{50}-polisziloxán (DB-17) állófázispárral, különböző oszlophosszakkal felépített tandemrendszereken. Későbbi közleményeikben BALLSMITTER és munkatársai [45, 46] arról számoltak be, hogy „alakszelektív” tulajdonságokat mutató SB-Smectic (folyadék-kristály jellegű polisziloxán) és 3-cianopropil{100%}-polisziloxán (SP-2331) állófázispárral

<sup>23</sup> Azokat a közleményeket, amelyek főként a tandemrendszerek elméletével, matematikai modellezésével és az elválasztás optimalizálásával foglalkoznak a 2.6.2.3. pontban ismertetem.

létrehozott tandemrendszert sikerrel optimalizálták 2,3,7,8-tetraklórdibenzofurán többi izomertől való elválasztására.

- c) HARDEN és munkatársai [47] hat állófázist (DB-5, DB-225, SP-2401, SP-2250, DB-1701, DB-WAX), illetve az ezekből létrehozható tandemrendszereket hasonlították össze tetraklórdibenzo-*p*-dioxinok (TCDD) és tetraklórdibenzofuránok (TCDF) elválaszthatósága szempontjából. Ablakdiagram-optimalizálással megállapították, hogy a fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5) és a 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (DB-225) állófázis segítségével létrehozható olyan tandemrendszer, amely alkalmas a 2,3,7,8-TCDF elválasztására a többi TCDF-izomertől, de a TCDF- és a TCDD-izomereket együtt tartalmazó elegy esetén egyik állófázispárral sem érhető el, hogy a 2,3,7,8-TCDD és a 2,3,7,8-TCDF is „tisztá” csúcsként eluálódjon. A kutatás folytatásáról TIERNAN és munkatársai számoltak be [48]. Olyan háromtagú sorosan kapcsolt oszloprendszert hoztak létre, amellyel sikeresen választható el mind a 2,3,7,8-tetraklórdibenzo-*p*-dioxin, mind a 2,3,7,8-tetraklórdibenzofurán a többi tetraklórizomertől. A 0,25 mm belső átmérőjű és 0,25  $\mu\text{m}$  filmvastagságú oszlopokból felépített tandemrendszer a következő tagokból állt: polietilén-glikol (DB-WAX, 6,5 m hosszú)–3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil-polisziloxán (DB-225, 30,0 m hosszú)–fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (SP-2250, 13,5 m hosszú). A kutatás végső célja, hogy a tandemrendszerrel végzett optimalizálási kísérletek alapján olyan immobilizálható, polimer típusú állófázist szintetizáljanak, amely a nevezett komponensek elválasztására alkalmas. Az új állófázissal nedvesített kapillárisoszlop DB-Dioxin (J&W Scientific) néven került kereskedelmi forgalomba (lásd még a 2.5. pontot).
- d) BØVADT, LARSEN és munkatársaik [49–53] a legtoxikusabb (*orto*-helyzetben nem szubsztituált) poliklórbifenilek többi izomertől (kongenertől) való elválaszthatóságát vizsgálták. Legalkalmasabbnak a fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (CP SIL 8, 50 m  $\times$  0,25 mm  $d_c \times$  0,26  $\mu\text{m}$   $d_f$ ) – 1,7-dikarba-*klozo*-dodekarborán-dimetil-polisziloxán (HT-5, 25 m  $\times$  0,22 mm  $d_c \times$  0,10  $\mu\text{m}$   $d_f$ ) tandemrendszert találták. Beszámoltak arról is, hogy poliklórbifenilek, illetve klórtartalmú növényvédő szerek halhúsból történő meghatározására [54–56], valamint ipari poliklórbifenilelegyek (17 különböző klórozottsági fokú *Aroclor*-elegy) kromatográfiás vizsgálatára [57] a fent említett tandemrendszert olyan párhuzamosan kapcsolt oszlopeggyüttes tagjaként alkalmazták, amelyben a másik oszlop fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (DB-17) volt.
- e) KONG és munkatársai [58] PMMS (folyadék-kristály jellegű polisziloxán) szelektivitását vizsgálták policiklusos aromás vegyületek esetén. A közleményben – egyebek mellett – metilkrizének sikeres elválasztásáról is beszámoltak. Ehhez olyan sorosan kapcsolt oszloprendszert alkalmaztak, amely PMMS–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SE-52) nedvesítésű kolonnapárt tartalmazott. Megfigyelték, hogy az oszlopsorrend megváltoztatása kismértékben módosítja a komponensek elválását.
- f) CASTELLO és munkatársai [59] környezet- és egészségvédelmi szempontból veszélyes halogénezett szénhidrogéneket (39 komponens) határoztak meg vízmintákban tandemrendszer segítségével. A meghatározáshoz a töltetes oszlopok után [24, 25] a lényegesen jobb inertséggel és nagyobb hatékonysággal rendelkező, ugyanakkor a töltetes oszlopok befogadására alkalmas készülékekbe is beszerelhető 0,75 mm belső

átmérőjű, ún. *wide-bore*<sup>24</sup> kolonnából felépített rendszert alkalmaztak. A *poláris* kolonna polietilénlikol (Supelcowax 10), míg az *apoláris* oszlop polidimetilsziloxán (SPB-1) nedvesítésű volt. Tanulmányozták, hogy a rendszer hogyan optimalizálható az oszlophosszak, illetve a hőmérsékletprogram felfűtési sebességének változtatásával. McReynolds-féle próbavegyületek, illetve homológ sorok (1-brómalkánok, 1-jódalkánok, alkán-1-olok, normál alkánok) segítségével vizsgálták az oszlopsorrend felcserélésének hatására bekövetkező polaritásváltozást.

- g) GAINES és munkatársai [60] az atmoszférában előforduló kéntartalmú vegyületek (kén-dioxid, hidrogén-szulfid, szén-diszulfid, szén-oxi-szulfid, metil-merkaptán, dimetil-szulfid, dimetil-diszulfid) elválasztására polidimetilsziloxán (DB-1)–polietilénlikol (DB-Wax) tandemrendszert alkalmaztak. A vegyületek detektálását két, párhuzamosan kapcsolt detektorral, nevezetesen kénüzemmódban működő lángfotometriás detektorral (FPD) és kemilumineszcenciás detektorral (*Sulfur Chemiluminescence Detector*, SCD) végezték.
- h) CLAIR és munkatársai [61] a lélegzés útján bekövetkező munkahelyi expozíciót, pontosabban a kilélegzett levegő összetételének expozíció utáni időbeli változását tanulmányozták. A vizsgált illékony szerves vegyületek elválasztására módosított polietilénlikollal (CP Wax 57) és fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánnal (CP Sil 8) nedvesített kapilláriskolonnából felépített tandemrendszert alkalmaztak hőmérséklet-programozott körülmények között.
- i) HAMILL és KEE [62] tandemrendszer segítségével aeroszolos flakonokban hajtógázként alkalmazott halogénezett szénhidrogéneket határozott meg testnedvekben és szövetekben. Detektorként tömegspektrométert alkalmaztak.
- j) YAMAGUCHI és NISHI [63] a kiűzés és csapdázás (*purge & trap*) módszerével végzett dúsítás után diklóretilénizomereket határozott meg vízmintákban 3-cianopropil{3%}-fenil{3%}-metil{96%}-polisziloxán (DB-624) és 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (OV-1701) állófázispárral felépített tandemrendszeren. A detektor tömegspektrométer volt.
- k) TANZER és HEUMANN [64] illékony szerves kén- és szelénvegyületek (dimetil-szulfid, dimetil-diszulfid, szén-diszulfid, dimetil-szelen), valamint metil-jodid tengervízben történő meghatározására alkalmazott fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SE-54)–3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (OV-1701) tandemrendszert. Az 1–100 ng/dm<sup>3</sup> koncentrációtartományban jelen levő vegyületek dúsítására a kiűzés és csapdázás (*purge & trap*) módszerét, detektálásra lángfotometriás, illetve elektronbefogásos detektort alkalmaztak.
- l) LAI és munkatársai [65] C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> szénatomszámú szénhidrogének (paraffinok, olefinek, alkilbenzolok) városi levegőben történő meghatározására alkalmas gázkromatográfias módszert fejlesztettek ki. Az elválasztást polidimetilsziloxán (SPB-1)–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5) állófázispárral, 0,53 mm belső átmérőjű *wide-bore*

<sup>24</sup> A kromatográfias gyakorlatban *wide-bore* típusú kolonnáknak a 0,4 mm vagy ennél nagyobb belső átmérőjű ürescsőoszlopokat nevezik. A kereskedelemben a 0,53 mm és 0,75 mm névleges belső átmérőjű kolonnák szerezhetők be. A 0,53 mm-es oszlopok általában kvarcból, míg a 0,75 mm-esek kizárólag üvegből készülnek.

kolonnákkal felépített tandemrendszeren, hőmérséklet-programozott körülmények között végezték.

- m) ABRAHAMSSON és EKDAHL [66] kis szénatomszámú halogénezett szénhidrogéneket és poliklórfenolokat határozott meg felszíni vizekben, illetve üledékekben. A halogénezett szénhidrogének elválasztására 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (DB-1701)–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5) tandemrendszert alkalmaztak hőmérséklet-programozott körülmények között.
- n) LATTANZI és munkatársai [67, 68] olyan grafitált szénnel (Carbograph 1) borított kapillárisoszlopokkal (*Graphite Layer Open Tubular column*, GLOT) végeztek kísérleteket, amelyeknél az adszorbenst különböző polietilén-glikolokkal (FFAP, Carbowax 20M, Carbowax-1500) módosították. Vizsgálták a különböző kolonnáparosításokkal kapható tandemrendszerek alkalmasságát halogénezett és aromás szénhidrogének (60 kiemelt, potenciális környezetszennyező vegyület), továbbá ólmozatlan motorbenzin komponenseinek elválasztására.
- o) GIACHETTI és munkatársai [69] ipari oldószerkezegekben alkalmazott glikolétereket és glikoléter-acetátokat határoztak meg biológiai mátrixokban. A nevezett komponensek elválaszthatóságát több gázkromatográfias rendszeren, így polidimetilsziloxán (DB-1)–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5) sorosan kapcsolt oszloprendszeren is vizsgálták.

#### 2.6.2.2.2. ANTIPÓDOK ELVÁLASZTÁSA

- a) KEIM és munkatársai [70] számos pozícióizomer és optikai izomer (mintegy 250 vegyület) elválaszthatóságát vizsgálták különböző ciklodextrinszármazékokon. Megállapították, hogy bizonyos elválasztási feladatok megoldásában fontos szerepe lehet a különböző ciklodextrinszármazékokkal készített keverékfázisoknak, illetve sorosan kapcsolt oszloprendszereknek. Példaként a 2-hidroximetil-5-metiltetrahidrofurán enantiomereinek és diasztereomereinek elválasztását mutatták be permetil- $\alpha$ -ciklodextrinnel, illetve permetil- $\beta$ -ciklodextrinnel (minkét esetben 10%-os polisziloxános oldat) nedvesített kapillárisoszlopokból álló tandemrendszeren (50 m, illetve 25 m hosszú oszlopok, azonos belső csőátmérő és nedvesítés). Felhívták a figyelmet az oszlop-sorrend fontosságára is. További érdekessége a bemutatott elválasztásnak, hogy a két kolonna nem azonos hőmérsékletű: 80 °C, illetve 100 °C (ikertermosztátos gázkromatográf), ami már némileg emlékeztet a hőmérséklettel *on-line* módon hangolható tandemrendszerekre, noha a szerzők erről ilyen értelemben nem beszéltek.
- b) KARL és munkatársai [71] 2-metilbutánsav, 2-metilbutánsav metil- és etil-észtere, valamint 2-metilbután-1-ol enantiomerarányát vizsgálták aromákban. Az elválasztáshoz olyan kétdimenziós gázkromatográfias rendszert alkalmaztak, amelynél az előoszlop polidimetilsziloxánnal (PS-255) nedvesítették, míg az analitikai elválasztásra legalkalmasabbnak a 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (DB-1701)–permetil- $\beta$ -ciklodextrin (33%-os oldat OV-1701-ben) tandemrendszert találták.
- c) KUTTER és CLASS [72] piretroid típusú rovarölő szerek, így alletrin és cipermetrin izomereinek (köztük enantiomerek) folyadékromatográfias és gázkromatográfias elválaszthatóságát tanulmányozta. Számos elválasztási eredményt közöltek, amelyek között

azt is megemlítették, hogy permetil- $\beta$ -ciklodextrin (Cyclodex B, 10%-os oldat OV-1701-ben)–3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (DB-1701) tandemrendszert alkalmazva el tudták választani (részleges csúcsbefűződéssel) a *transz*-alletrin négy optikai antipódját.

- d) OEHME és munkatársai [73] klórtartalmú rovarölő szerek (klórdan, nonaklór, heptaklór, *o,p'*-DDT stb.), illetve metabolitjaik geometriai izomereinek és enantiomereinek elválasztására olyan sorosan kapcsolt oszloprendszert alkalmaztak, amelynek egyik tagja királis állófázissal rendelkezett. A tandemrendszerben a királis, dimetil-*terc*-butilszilil- $\beta$ -ciklodextrint (2,5%-os oldat PS-086-ban) tartalmazó oszlopot megelőzte a 3-cianopropil{95%}-fenil{5%}-polisziloxánnal (Rtx-2330) nedvesített kolonna. A vizsgálatok célja az volt, hogy az említett, biológiai rendszerekben könnyen akkumulálódó vegyületek biodegradációjának esetleges enantioszelektivitására fényt derítsen.
- e) SHI és munkatársai [74] bisz(1-metilpropil)-éter deuterált származékainak, illetve ezek optikai izomereinek elválasztására olyan tandemrendszert alkalmaztak, amelynek egyik tagja fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5), míg másik tagja permetil- $\beta$ -ciklodextrin (Cyclodex B, 10%-os oldat OV-1701-ben) nedvesítésű volt.

### 2.6.2.2.3. AROMA- ÉS ILLATANYAGOK ELEMZÉSE

- a) CARTONI és munkatársai [75, 76] fenil{5%}-metil{5%}-polisziloxán (SE-54)–polietilén-glikol (PEG-20M) tandemrendszert alkalmaztak különböző illóolajok (citrom-, levendula-, bergamottolaj stb.) komponenseinek elválasztására. Az elválasztást az oszlopsorrend és a hőmérsékletprogram felfűtési sebességének változtatásával optimalizálták. Az ablakdiagramokon a legrosszabbul elváló komponenspár elválasztási tényezőjét ábrázolták a felfűtési sebesség függvényében.
- b) CHANEGRIHA és BAALIOUAMER [77] algériai ciprus illóolaj-komponenseinek elválaszthatóságát tanulmányozta polidimetilsziloxán (CP SIL 5)–módosított polietilén-glikol (CP WAX 57) tandemrendszeren. Különböző kiindulási hőmérsékletű és felfűtési sebességű hőmérsékletprogramok esetén vizsgálták az elválasztható komponensek számát, illetve az elválasztás szempontjából kritikus komponenspárokat. Egy későbbi közleményükben [78] arról adtak számot, hogy a kísérleteket négy állófázis, polidimetilsziloxán (CP SIL 5), fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (CP SIL 8), polietilén-glikol (BP-20) és módosított polietilén-glikol (CP WAX 57) bevonásával folytatták. Azt vizsgálták, hogy a különböző fázispárosításokkal, oszlophosszúságokkal, illetve oszlopsorrendekkel hogyan javítható az illóolajok gázkromatográfias elemzése során az elválaszthatóság szempontjából kritikus párokat képző mintegy 13 vegyület elválasztása.
- c) MILLER, JAYATILAKA és munkatársaik [79, 80] fahéj közepesen illékony aromaanyagainak elválasztására fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5)–3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil-polisziloxán (DB-225) tandemrendszert alkalmaztak. Az elválasztás különlegessége, hogy a tandemrendszert alkotó egyes oszlopokat külön termosztátban helyezték el (SiCHROMAT 2 ikertermosztátos gázkromatográf, Siemens AG), így az egyes kolonnáknál eltérő, az alkalmazott állófázisoknál megengedett maximális hőmérsékletet figyelembe vevő hőmérsékletprogramot tudtak alkalmazni.

- d) MARTI és GEORGES [81] égetett szeszesitalok illékony komponenseinek (alkoholok, észterek és acetaldehid) meghatározására alkalmazott *wide-bore* oszlopokból összeállított sorosan kapcsolt oszloprendszereket: fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SPB-5, 60 m  $\times$  0,53 mm  $d_c \times$  5  $\mu$ m  $d_f$ )–polietilén-glikol (DB-Wax, 10–30 m  $\times$  0,53 mm  $d_c \times$  1  $\mu$ m  $d_f$ ). A tandemrendszer polaritását a *poláris* oszlop hosszának 10 m és 30 m közötti változtatásával hangolták.
- e) ANTONELLI és MOTTA [82], illetve ANTONELLI és GALLI [83] szintén szeszesitalok (brandy, whisky, rum, grappa) illékony komponenseinek (22 komponens, elsősorban alkoholok és észterek) vizsgálatára 3 tagból álló tandemrendszert alkalmazott, amelynek érdekessége, hogy a rendszer egyik oszlopát keverékfázissal nedvesítették: polietilén-glikol (CP Wax 52, 6 m  $\times$  0,32 mm  $d_c \times$  1,2  $\mu$ m  $d_f$ )–polidimetilsziloxán és polietilén-glikol 1 : 1 arányú keveréke (OV-1 és Carbowax 20M, 12 m  $\times$  0,32 mm  $d_c \times$  0,25  $\mu$ m  $d_f$ )–PS-264 (valószínűleg kis polaritású polisziloxán) (30 m  $\times$  0,32 mm  $d_c \times$  5  $\mu$ m  $d_f$ ). A tandemrendszer segítségével megoldható a polietilén-glikolon nem elválasztható 2-metilbután-1-ol–3-metilbután-1-ol, illetve etil-acetát–acetaldehid-dietil-acetát, valamint az *apoláris* kolonnán nem elválasztható metanol-acetaldehid pár szimultán szeparációja.

#### 2.6.2.2.4. ÜZEMANYAG-ELEMZÉS

- a) PAULS és munkatársai [84] benzol petrokémiai eredetű elegyekben (különös tekintettel motorhajtó benzinekre) történő meghatározására alkalmas gázkromatográfiás módszereket hasonlították össze. Megállapították, hogy a polidimetilsziloxán (Petrocol DH)–3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (DB-225) tandemrendszer jól alkalmazható a benzol–1-metilciklopentén kritikus vegyület-pár elválasztására, így az ilyen rendszeren meghatározott benzolkoncentráció szükség esetén jól felhasználható a polidimetilsziloxán állófázison végzett „klasszikus” benzinelemzés eredményének megerősítésére.
- b) Minőségellenőrzési szempontból fontos a motorhajtó benzinek metil-*terc*-butil-éter-tartalmának meghatározása. FELDMAN és ORCHIN [85] a feladatra foszforsavas extrakción és gázkromatográfiás meghatározáson alapuló módszert javasolt. A gázkromatográfiás elválasztáshoz *wide-bore* oszlopokból összeállított, polidimetilsziloxán (Petrocol 3710, 10 m  $\times$  0,75 mm  $d_c \times$  5  $\mu$ m  $d_f$ )–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (SPB-5, 30 m  $\times$  0,53 mm  $d_c \times$  5  $\mu$ m  $d_f$ ) tandemrendszert alkalmaztak.
- c) RUBEY és munkatársai [86] kerozin termikus stabilitását befolyásoló, nyomokban jelen levő oldott gázok (elsősorban oxigén) meghatározására dolgoztak ki többkolonnás gázkromatográfiás rendszert. A tandemrendszer két töltetes és egy kapilláris-oszlopból épült fel: szililezett diatómaföld (töltetes)–Porapak Q (töltetes)–5 Å molekulaszita (*wide-bore* PLOT-oszlop<sup>25</sup>). A töltetes oszlopok feladata a gázok (oxigén, nitrogén, metán) elválasztása az üzemanyag magas forráspontú komponenseitől, míg a PLOT-oszlop az egyes gázok szeparációjára alkalmas. A töltetes oszloppárra adagolt nagy

<sup>25</sup> PLOT: adszorbesréteget tartalmazó ürescsőkolonnák jelölésére alkalmazott rövidítés (*Porous Layer Open Tubular column*).



mennyiségű szénhidrogén nem haladhat végig a teljes kromatográfiai rendszeren, mert tönkretenné a PLOT-oszlopot, ezért a szénhidrogénektől úgy „szabadulnak meg”, hogy megfelelő időpontban a töltetes oszloppáron a vivőgáz áramlási irányát megfordítják (*backflush*), és az oszlopot felmelegítik.

#### 2.6.2.2.5. EGYÉB ALKALMAZÁSOK

- a) WILKINS és munkatársai [87] sokkomponensű, bonyolult elegyek vizsgálatára olyan (1982-ben „nagyágyúnak” számító) gázkromatográfiai rendszert hoztak létre, amelyben detektorokként Fourier-transzformációs infravörös spektrométert és tömegspektrométert alkalmaztak párhuzamos, illetve soros kapcsolásban. A rendszer képességeit borsmentaolaj és lakkok hígítására alkalmazott oldószerkelet vizsgálatán keresztül mutatták be. A lakkhígító komponenseinek elválasztására polidimetilsziloxán (DB-1)–polietilén-glikol (Carbowax 20M) tandemrendszert alkalmaztak.
- b) HWANG és munkatársai [88] trifluoroszfánligandumot is tartalmazó fémkarbonil-komplexek elválasztására polidimetilsziloxán (DB-1)–3-cianopropil {7%}-fenil {7%}-metil {86%}-polisziloxán (DB-1701) állófázispárral felépített tandemrendszert alkalmaztak. Vizsgálták a tandemrendszer szelektivitásának változását az oszlopsorrend felcserélése, illetve különböző felfűtési sebességű hőmérsékletprogramok alkalmazása esetén.
- c) CASTELLANI és munkatársai [89] bételextraktum elemzésére alkalmaztak fenil {5%}-metil {95%}-polisziloxán (SE-54)–polietilén-glikol (Carbowax 600M) tandemrendszert. A extraktum komponenseit hőmérséklet-programozott körülmények mellett választották el.

#### 2.6.2.3. Matematikai modellek és optimalizálás

PURNELL és munkatársai hosszú éveken keresztül behatóan foglalkoztak a polaritáshangolás különböző módszereivel, és számos közleményben számoltak be a keverékfázisokon, keveréktölteteken és sorosan kapcsolt oszloprendszereken történő elválasztás matematikai modellezéséről, valamint a különböző optimalizálási megoldásokról (például *ablakdiagram-módszer*). A keverékfázisok és keveréktöltetek területén elért eredményeiről, illetve az *ablakdiagram-optimalizálásról* a 2.4.1. pontban számoltam be. A tandemrendszerekkel foglalkozó közlemények szerzői közül, PURNELL mellett feltétlenül meg kell említenem WILLIAMS, RODRIGUEZ és WATTAN nevét. Dolgozataikban elsősorban a polaritáshangolás *off-line* módszereivel, azaz a polaritásnak az oszlophosszak változtatásával történő hangolásával foglalkoztak mind töltetes [90–95], mind kapilláris-kolonnákkal [96–99] felépített rendszerek esetén. Megállapításuk szerint a töltetes és kapillárisrendszerekre nagyon hasonló összefüggések érvényesek, és a leírt eljárások (például optimalizálási módszerek) mindkét típusra érvényesek [93]. Összefüggéseket vezettek le a sorosan kapcsolt oszloprendszerek hatékonyságának, valamint egy adott elválasztás megvalósításához minimálisan szükséges elemzési időre vonatkozóan [100]. Matematikai összefüggéseket felhasználva, illetve kísérleti adatok alapján összehasonlították a keverék-

töltetekkel készített oszlopokat a töltetes oszlopokból felépített tandemrendszerekkel [95, 100]. Arra a következtetésre jutottak, hogy elméletileg mindkét rendszer egyformán alkalmas adott elválasztás megvalósítására, és a két típus közötti választás olyan megfontolások alapján történhet, amely figyelembe veszi a rendszer időbeli tartósságát („illékony” állófázisok vándorlása), a rendszer hatékonyságát, az elemzési időt stb. Véleményük szerint töltetes oszlopok esetén a keveréktöltet alkalmazása általában jobb megoldás, mint a tandemrendszer, míg kapillárisoszlopok esetén egyértelműen a tandemrendszer bizonyul a jobb választásnak [93, 95].

KRUPCIK, GUIOCHON és SCHMITTER [101] azonos belső átmérőjű kapillárisoszlopokkal felépített, *off-line* módon hangolható tandemrendszerekre érvényes matematikai összefüggést vezetett le 1981-ben. Az összefüggés alapján kiszámítható egy vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktora, ha ismerjük az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorokat, a csőhosszakat, valamint az első oszlopba belépő és a második oszlopból távozó vivőgáz nyomását. Az összefüggés magyarázza a korábbi kísérleti tapasztalatokat is, miszerint a belépő nyomás megváltoztatásakor, továbbá az oszlopok felcserélésekor a retenciós faktorok megváltozása következik be. A levezetett összefüggés helyességének kísérleti bizonyítására – egyebek mellett – Apiezon L (*apoláris*)–polietilén-glikol (Carbowax 20M, *poláris*) tandemrendszert alkalmaztak. A kísérletek során az *apoláris* kolonna hosszát (93 m), az oszlophőmérsékletet és a vivőgáz átlagos lineáris sebességét állandó értéken tartották, míg a *poláris* oszlop hosszúságát változtatták (15,5 m, 29,8 m, 44,5 m és 56,6 m). Tesztvegyületeknek normál alkánokat és poliklór-bifenileket alkalmaztak. 3,4,4'-triklór-bifenil esetén a modell alapján számított és a kísérletileg meghatározott retenciós faktor eltérése kisebb volt mint 5%. A szerzők azt is megállapították, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények mellett a vizsgált poliklór-bifenilek (mintegy 40 vegyület) retenciós indexe kísérleti hibán belül lineárisan változik a *poláris* kolonna hosszával (ami általánosságban nem igaz), valamint az egyenesek meredeksége a klóratomok számától és pozíciójától függ. Az összefüggések lehetőséget teremtenek az elválasztás adott célú optimalizálására is.

Egy másik közleményünkben KRUPCIK és munkatársai [102] újszerű optimalizálási algoritmus kidolgozásáról számoltak be. Az algoritmus alapján készített Fortran nyelvű program segítségével poliklór-bifenileket tartalmazó elegy (*Aroclor* 1242) mintegy 40 komponensének izoterm körülmények közötti elválasztását optimalizálták Apiezon L–polietilén-glikol (Carbowax 20M) tandemrendszeren. Az optimalizálás során a második (*poláris*) oszlop hosszát és a kolonna-hőmérsékletet tekintették paraméternek, míg az első oszlop hosszúságát, valamint a vivőgáz átlagos sebességét állandó értéken tartották. Az optimalizálás célja, hogy a lehető legtöbb komponenspár váljon el egy megadott csúcselembontásnál (*küszöbértéknél*) jobban. Levezetések szerint – bizonyos feltételek teljesülése esetén – két szomszédos csúcsként eluálódó komponens csúcselembontása arányos a két komponens retenciósindex-különbségének és az effektív tányérszám négyzetgyökének szorzatával. Megállapították továbbá, hogy a komponensek retenciós indexének oszlophossztól és hőmérséklettől való függése jól leírható négyparaméteres, paramétereiben lineáris összefüggéssel. A vizsgált vegyületekre az összefüggés paraméterei kísérleti adatok alapján határozhatók meg, így a 40 poliklór-bifenil retenciós indexe kiszámíthatóvá válik tetszőleges második oszlophossz és termosztát-hőmérséklet esetén. Az optimalizálás krité-

riumát úgy fogalmazták meg, hogy a lehető legtöbb szomszédos komponenspár esetén legyen az indexkülönbség egy megadott küszöbértéknél nagyobb, azaz a lehető legkisebb számú komponenspár esetén legyen csak csúcseyebesés. Ha több olyan oszlophossz, illetve oszlophőmérséklet is van, amelynél ez a feltétel teljesül, akkor ezek közül az tekinthető optimumnak, amelynél a legkisebb előforduló indexkülönbség a legnagyobb. A küszöbérték a megkívánt csúcsfelbontás, továbbá a rendszertől minimálisan elvárható effektív tényérszám ismeretében állapítható meg. A gyakorlatban a számításokat úgy végezték el, hogy a második oszlop hosszúságát, illetve az oszlophőmérsékletet meghatározott intervallumon belül, megfelelően kis lépésekben változtatva (diszkrét pontok) határozták meg az optimum helyét. Az optimalizált körülmények mellett kromatografálva a poliklórbifenileket tartalmazó elegyet azt tapasztalták, hogy a számításokkal összhangban mindössze egyetlen komponenspár nem vált el, ami az algoritmus jó alkalmazhatóságát bizonyítja.

Az előzőekben ismertetett kritériumot és algoritmust alkalmazva KRUPCIK és munkatársai [103] nyolcszénatomos cikloparaffinokat és alkilbenzolokat (közel 30 vegyületet) tartalmazó elegy elválasztását is optimalizálták szkvalán-4-pentilacetofenon-(4-heptilbenzil)-oxim (folyadékkristály-jelleget mutató vegyület) tandemrendszeren. Az optimalizálást 60 °C-os, rögzített kolonna-hőmérséklet mellett, az oszlophosszúság-arányt a [0; 1] intervallumban változtatva végezték el.

Szintén a szlovák iskolát képviselő MATISOVA és munkatársai [104] sorosan kapcsolt oszloprendszer összetevő oszlopainak hosszúságarányát és a kolonna-hőmérsékletet optimalizálták alkilbenzolokból, valamint normál alkánokból álló elegy elválasztására az ablakdiagram-módszer segítségével. A tandemrendszer két összetevő oszlopát polidimetilsziloxánnal (OV-101) és 2-[4-(4-pentilbenzoiloxi)fenil]-5-hexilpirimidinnel (PBHP; folyadékkristály-jelleget mutató vegyület) nedvesítették. A kétdimenziós ablakdiagram-optimalizáláshoz meghatározták a szomszédos komponenspárokra vonatkozó elválasztási tényezők ( $\alpha$ ) közül a legkisebb (pontosabban ennek logaritmusának) változását a relatív oszlophosszak és az oszlophőmérséklet függvényében. Az összefüggés alapján kiszámított maximumhelyek közül úgy választották ki az elválasztás gyakorlati megvalósítására is alkalmas optimumot (az egyik lokális maximumot), hogy az ennek megfelelő körülmények (oszlophosszak és hőmérséklet) mellett működtetett rendszer esetén a kérdéses komponensek mindegyike jól elkülönülő csúcs formájában eluálódjon, továbbá a kromatográfiai körülmények kismértékű megváltozása minél kevésbé befolyásolja a csúcsfelbontásokat (robosztusság). A számítások helyességét az optimális elválasztást biztosító tandemrendszer megvalósításával igazolták.

VILLALOBOS és ANNINO [105, 106] olyan ablakdiagram-módszeren alapuló számítógépes „oszloptervező” programot fejlesztett ki, amely alkalmas mind a hagyományos egykolonnás rendszerek, mind *off-line*, illetve *on-line* módon hangolható tandemrendszerek adott elválasztási feladatra történő optimalizálására. Az optimalizálás *off-line* módon hangolható rendszerek esetén az oszlophosszarányra, a teljes oszlophosszra és a belépő nyomásra (a vivőgáz áramlási sebességére), míg áramlással hangolható tandemrendszerek esetén a belépő és a csatlakozási nyomásra terjed ki. Az optimalizálás eredményének áttekintését, elemzését nagyban megkönnyíti, hogy lehetőség van az optimális elválasztást

szemléltető, számítógéppel generált kromatogram megjelenítésére. A program teljesítő-képességének bemutatására polidimetilsziloxán-polietilén-glikol tandemrendszert és olyan tesztelegyet választottak, amelynek valamennyi komponense az összetevő oszlopok egyikén sem választható el. A program a kísérletileg meghatározott retenciós adatokkal jól egyező eredményeket szolgáltatott mind az *off-line*, mind az *on-line* módon hangolható tandemrendszer esetén. VILLALOBOS és ANNINO a számítógépes oszloptervezési, illetve számítógéppel segített optimalizálási módszerét számos további példán keresztül is bemutatta [107, 108]. Így egyebek mellett szennyvizekben potenciálisan előforduló illékony szerves komponensek elválasztására alkalmas polidimetilsziloxán-polietilén-glikol tandemrendszer tervezéséről is beszámoltak [107].

A vegyipari folyamat-ellenőrzési és -irányítási célokra alkalmazott *on-line gázkromatográfiában* (lásd a 2.6.1. pontot is) a vizsgált elegy elválasztásának optimalizálása során az elemzés gyorsasága, illetve gyakorisága sokszor fontosabb kritérium, mint az elegy valamennyi komponensének elválasztása, ugyanakkor mindenképpen biztosítani kell a folyamatszabályozás szempontjából kulcsfontosságú komponensek megfelelő elválasztását ("*must separate*" components). VILLALOBOS a számítógépes oszloptervezés, illetve számítógéppel segített optimalizálás ilyen szempontok szerinti alkalmazását tárgyalta sorosan kapcsolt oszloprendszerek esetén [109, 110]. Megállapítása szerint egy tandemrendszer adott elválasztási feladat megoldására való alkalmassága olyan ablakdiagram segítségével is meghatározható, amelynél az egyik állófázis részarányának függvényében a szomszédos komponenspárok retenciósindex-különbségét (pontosabban ezek közül a legkisebbet) ábrázoljuk, feltételezve, hogy a retenciós index az állófázis részarányának függvényében lineárisan változik. Az ilyen ablakdiagram előnye, hogy létrehozásához felhasználhatók az irodalomban közölt retenciós adatok, így kísérletek végzése nélkül is lehetőség van adott tandemrendszer alkalmazhatóságának gyors megállapítására. Ugyanakkor az irodalmi retenciós indexek alapján konstruált ablakdiagram általában nem alkalmas az elválasztáshoz szükséges oszlophosszarány megfelelő pontosságú meghatározására.

INGRAHAM és munkatársai [111] szintén tandemrendszert és ablakdiagram típusú optimalizálást választottak ipari szempontból lényeges – mindaddig nehézséget jelentő – elválasztási feladat megoldására. Optimalizált hosszúságú szegmensekből összeállított polidimetilsziloxán (DB-1)–poli-etilén-glikol (Carbowax) tandemrendszeren sikeresen választották el az élesztővel végzett alkoholos fermentációkor keletkező illékony komponenseket (kis szénatomszámú alkoholokat és aldehideket), illetve élelmiszerek csomagolására használt polimerfilm gyártásakor alkalmazott oldószerkelet komponenseit (14 vegyület). A számításokat Basic nyelven írt program segítségével személyi számítógépen (Apple II.) végezték. Egy másik, ugyanezen műhelyből származó közleményben TAKEOKA és munkatársai [112] illóolajok vizsgálata során elválasztási problémát jelentő komponensek szeparálását végezték el polidimetilsziloxán (DB-1) és 3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (DB-1701) állófázispárt tartalmazó, ablakdiagram-módszerrel optimalizált tandemrendszeren. A szerzők azt is bemutatták, hogyan lehet az optimalizálás során kiszámított oszlophosszakból összeállított rendszer elválasztását „finoman behangolni” a megfelelő oszlop kis darabjainak eltávolításával, minden egyes oszloprövidítés után teszteleggyel ellenőrizve a rendszert. Stratégiát fejlesztettek ki arra is, hogy a feladatnak megfelelő elválasztást biztosító rendszerek közül hogyan lehet a minimális elemzési időt

biztosítót kiválasztani, felhasználva egyebek mellett az oszlopok arányos megrövidítésének, valamint a vivógázáramlás felgyorsításának lehetőségét is.

MEHRAN és munkatársai [113] – alkalmazva az előző bekezdésben említett eredményeket – ablakdiagram-módszerrel optimalizáltak polidimetilsziloxán (DB-1)–3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polixiloxán (DB-1701) állófázispárral felépített tandemrendszert környezet- és egészségvédelmi szempontból megkülönböztetett figyelmet igénylő 18 halogénezett szénhidrogén (*priority pollutants*) elválasztására. A tandemrendszer fázisösszetételét alapul véve új, az említett elválasztásra optimalizált, polisziloxán típusú állófázist (3-cianopropil{3%}-fenil{3%}-metil{96%}-polisziloxán) szintetizáltak, amely DB-1301 (J&W Scientific) néven került kereskedelmi forgalomba (lásd a 2.5. pontot is) [114].

YAMAOKA és munkatársai [115] a kromatográfiai csúcs alakjára jellemző statisztikai momentumokon (1–4 momentum) alapuló *momentumvektort* vezettek be. Bizonyították, hogy sorosan kapcsolt oszloprendszerek esetén az eredő momentumvektor az összetevő oszlopokra vonatkozó momentumvektorok összegeként számítható ki. A levezetés helyességét kísérleti adatokkal is alátámasztották.

WILLIAMS és MITCHELL [116] táblázatkezelő program (Lotus 1-2-3) alkalmazását mutatta be tandemrendszer optimális oszlophosszainak és oszlophőmérsékletének meghatározására. A közleményben bemutatott matematikai összefüggések alapján kidolgozott optimalizálási algoritmus csak azt feltételezi, hogy az alkalmazott oszlopok hőmérséklete, továbbá a vivógáz tömegárama az oszloprendszer bármely keresztmetszetében azonos és időben állandó. Így az algoritmus megengedi két (vagy több), különböző belső átmérőjű oszlop alkalmazását is. A többdimenziós, ablakdiagram típusú optimalizálás a szomszédos csúcspárokra vonatkozó csúcsfelbontások legkisebbikének maximalizálására törekszik az oszlophosszak és a termosztát-hőmérséklet bizonyos peremfeltételek közötti változtatásával. A számításokhoz szükség van az alkalmazott oszlopok belső átmérőjének pontos ismeretére, a vizsgált komponensek esetén a retenciós faktor vs. hőmérséklet összefüggésre minden egyes összetevő oszlopra vonatkozóan, továbbá a csúcsfelbontások pontos kiszámításához az oszlopok elméleti tányérmagasságára (vegyületektől függetlenül tételezik fel) és a kolonnától független (*extra column*) csúcscsúszéledést figyelembe vevő tényezőre. Az eljárást úgy tesztelték, hogy polidimetilsziloxán (DB-1)–polietilén-glikol (DB-Wax) tandemrendszert optimalizáltak 24 komponenset tartalmazó elegy elválasztására.

GERBINO és CASTELLO polidimetilsziloxán (DB-1), illetve polietilén-glikol (Supelco-wax 10) nedvesítésű *wide-bore* (0,75 mm belső átmérőjű) kapillárisoszlopból felépített tandemrendszer ablakdiagram-optimalizálásáról számolt be ipari oldószerkelepekben alkalmazott vegyületek (mintegy 25 komponens) [117, 118], illetve poliklórbenzolok (klórbenzoltól hexaklórbenzolig) [119] elválasztása kapcsán.

LOU és munkatársai [120] az egyed életkorának meghatározásában fontos szerepet játszó D-aszparaginsav megbízható meghatározására optimalizált tandemrendszert alkalmaztak. A D-aszparaginsav gázkromatográfiai meghatározásánál az L-hidroxiprolintól történő elválasztás jelent nehézséget, mivel e két komponens *N*-trifluoracetil-*O*-izopropil-származéka

az aminosavenantiomerek elválasztásához használatos L-valin-*terc*-butilamid királis molekularészletet tartalmazó állófázisokon gyakorlatilag nem választható el. A szerzők a származékolt D- és L-aszparaginsav, valamint L-hidroxi-prolin elválasztására olyan tandemrendszert hoztak létre, amelynek egyik oszlopát a nevezett királis fázissal, míg a másikat polietilén-glikollal (Carbowax 20M) vagy polidimetilsziloxánnal (OV-101) nedvesítették. Az optimális oszlophosszúság-arányt iterációs algoritmus alapján készített Basic nyelvű program segítségével határozták meg. Az optimalizálás sikerességét valós minták elemzésével bizonyították.

MURPHY és munkatársai [121] a kolonna mintakapacitásának és hatékonyságának változását vizsgálták olyan speciális tandemrendszer esetén, amelynél mindkét oszlop azonos állófázissal rendelkezik, de a csőátmérő és/vagy a fázisarány eltérő. Megállapították, hogy a kapacitás és a hatékonyság csak egymás rovására növelhető, ugyanakkor különböző fázisarányú oszlopok sorba kapcsolásával lehetőség van olyan kolonnarendszer létrehozására, amely jó kompromisszumot jelent a mintakapacitás és a hatékonyság tekintetében.

### 2.6.3. *On-line* módon hangolható tandemrendszerek

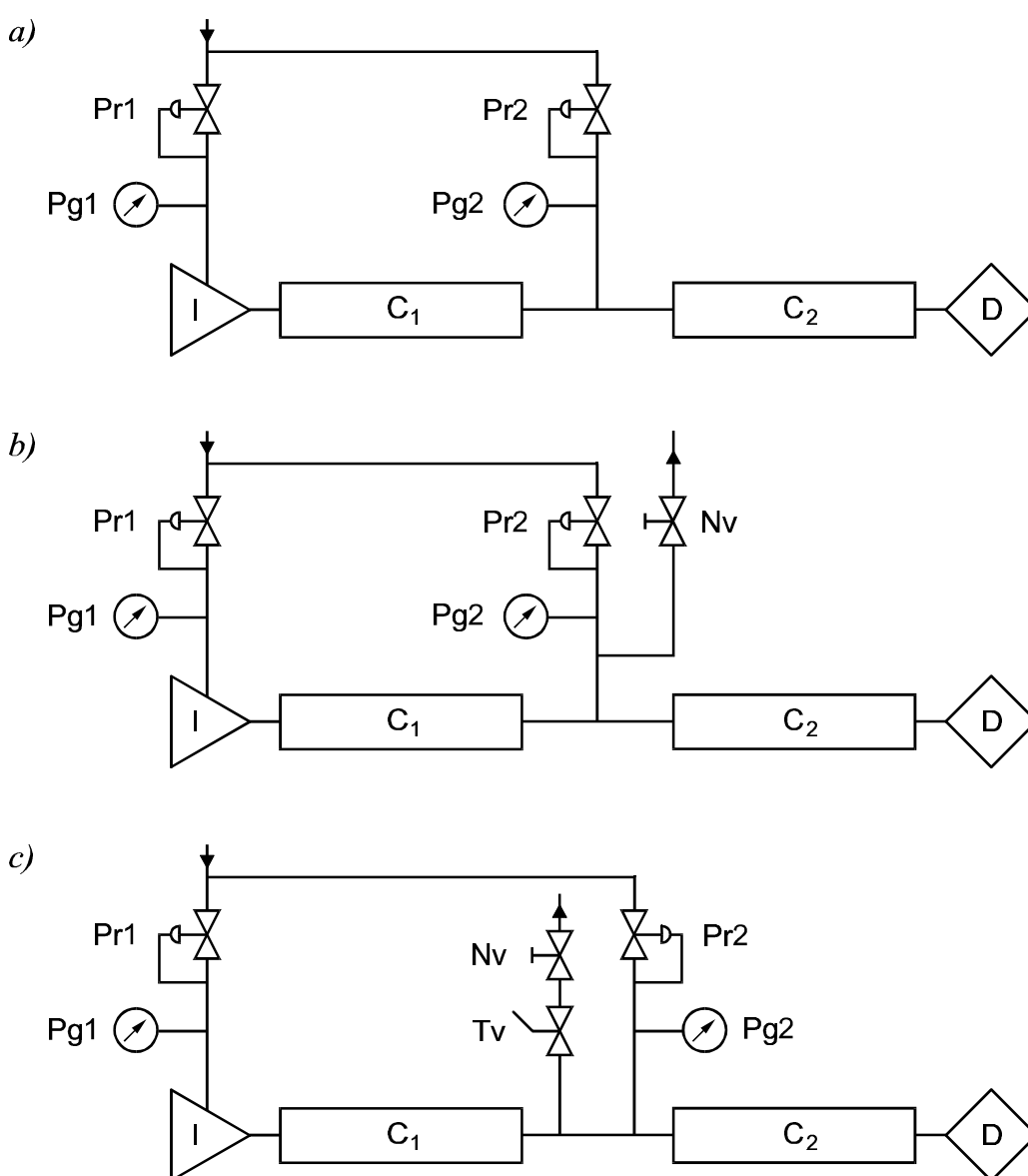
#### 2.6.3.1. Töltetes oszlopokból összeállított rendszerek

A két összetevő oszlop nyomásesésének független változtatásával (*áramlással*) hangolható, töltetes oszlopokból összeállított tandemrendszerről először DEANS és SCOTT tett említést 1973-ban<sup>26</sup> [122]. A **2-5. ábrán** azokat a kolonnakapcsolásokat láthatók, amelyeket áramlással hangolható tandemrendszerek, illetve multidimenziós rendszerek (*heart cutting* technika) megvalósítására javasoltak. *Természetes csatlakozási nyomásnak* nevezték el a két összetevő oszlop csatlakozási pontjában kialakuló nyomást abban az esetben, amikor a Pr2 jelű nyomásszabályozón keresztül (**2-5. a) ábra**) nem áramlik gáz a rendszerbe. Ennek megfelelően a **2-5. a) ábrán** vázolt gázrendszer azt teszi lehetővé, hogy a csatlakozási nyomást a természetes nyomásnál nagyobbra állítsuk, míg a **2-5. b) ábrán** látható rendszer esetén, a beiktatott tűszelep (Nv) révén, a csatlakozási nyomás a természetes nyomásnál kisebbre és nagyobbra is állítható. DEANS és SCOTT matematikai összefüggést vezetett le annak a kísérleti ténynek a magyarázatára, hogy két különböző polaritású állófázissal nedvesített oszlopból összeállított tandemrendszer eredő polaritása (szelektivitása) az egyes oszlopokon átáramló vivőgáz sebességének (az egyes oszlopokon kialakuló nyomásesés, illetve az egyes oszlopokhoz tartozó holtidő) független változtatásával módosítható. Az áramlással hangolható tandemrendszer, illetve a multidimenziós rendszer gyakorlati alkalmazhatóságának demonstrálására alkilbenzolokat határoztak meg C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub> szénatomszámú szénhidrogéneket tartalmazó elegyben, illetve négy-szénatomos szénhidrogéneket (paraffinokat és olefineket) választottak el.

<sup>26</sup> DEANS pneumatikus módon vezérelhető csatlakoztatóelemet tartalmazó multidimenziós rendszeréről egy jóval korábbi, 1968-ban megjelent közleményében beszámolt be [123]. A gázkromatográf termosztátjában elhelyezett *Deans-elvű* csatlakoztatóelem nem tartalmaz mozgó alkatrészeket, a működtetéshez szükséges elemek a termosztáton kívül, szobahőmérsékleten vannak.

1977-ben szovjet kutatók, EZRETS és VIGDERGAUZ [124] tettek említést arról, hogy eltérő polaritású állófázist tartalmazó kolonnák sorba kapcsolásával kialakított oszloprendszer esetén az első oszlop belépő nyomásának, illetve a csatlakozási nyomás változtatásával a rendszer polaritása változtatható (hangolható).

Az összetevő oszlopok hőmérsékletének független változtatásával (*hőmérséklettel*) hangolható, töltetes oszlopokból felépített tandemrendszerekről a legkorábbi közlemények 1978-ból származnak. PRETORIUS, SMUTH és MONCRIEFF [125], valamint KAISER és RIEDER [126] gyakorlatilag egyidőben számolt be rövid közlemény formájában ilyen rendszer megalkotásáról.



**2-5. ábra.** DEANS és SCOTT [122] által javasolt áramlással hangolható tandemrendszer [a) és b)], valamint multidimenziós rendszer [c)] vázlata. I – injektor, C – kolonna, D – detektor, Pr – nyomásszabályozó, Pg – nyomásmérő, Nv – túszelep, Tv – elzáró szelep

1980-ban BOSHOFF és SMUTH [127] alkalmazott hőmérséklettel hangolható tandemrendszert klór-, illetve foszfortartalmú növényvédő szerek elválasztására 3,3,3-trifluorpropil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-210)–fenil{50%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-17), illetve 3-cianopropil{25%}-fenil{25%}-metil{50%}-polisziloxán (OV-225)–OV-17 nedvesítésű oszloppárt szerelve saját készítésű kéttermosztátos gázkromatográfba. A szelektivitás változásának szemléltetésére, illetve az elválasztás optimalizálására olyan grafikonokat alkalmaztak, amelyeken a vizsgált komponensek retenciós idejét ábrázolták az oszlophőmérsékletek függvényében. BOSHOFF [128] tanulmányozta a fent említett tandemrendszerek szelektivitásának változását abban az esetben is, amikor az egyik kolonna hőmérséklete állandó, míg a másiké adott hőmérsékletről kiindulva állandó felfűtési sebességgel emelkedik (lineáris felfűtési hőmérsékletprogram). A szelektivitás változásának szemléltetésére retenciós idő vs. felfűtési sebesség grafikonokat alkalmazott.

### 2.6.3.2. Kapillárisoszlopnakból összeállított rendszerek

Kapillárisoszlopkból felépített, hőmérséklettel hangolható tandemrendszerről elsőként KAISER és RIEDER számolt be 1979-ben [129, 130]. Az ilyen rendszerrel megvalósított polaritáshangolást *SECAT-technikának* nevezték el. Kísérleti elrendezésükben a tandemrendszer egyik tagját a gázkromatográf termosztátjába szerelt, függetlenül fűthető kazettában [131] helyezték el. A kazetta belsejének hőmérséklete csak pozitív irányban térhetett el a gázkromatográf termosztátjának hőmérsékletétől, ami némileg korlátozta a két oszlop hőmérsékletének független beállíthatóságát. Polidimetilsziloxán (OV-101)-polietilén-glikol állófázispárt tartalmazó tandemrendszer polaritásának hangolhatóságát különböző funkcióscsoportokkal rendelkező tesztvegyületek segítségével vizsgálták. Az oszlopok hőmérsékletének változtatásával előidézett polaritásváltozást a vegyületek retenciósindex-változásával jellemezték.

KAISER, LEMING, BLOMBERG és RIEDER nevéhez fűződik az első kapillárisoszlopokat tartalmazó, áramlással hangolható tandemrendszer létrehozása, amelyről 1985 elején megjelent rövid közleményükben számoltak be [132]. A *multikromatográfiának* elnevezett technikát részletesebben későbbi közleményeikben ismertették [133, 134]. Megállapították, hogy az áramláshangolás „elegáns” megoldást kínál *on-line* módon hangolható tandemrendszer megvalósítására. Szemben a hőmérséklettel hangolható rendszerekkel ez a technika nem igényel két független termosztátot, ugyanakkor az oszlopok nyomásesésének független változtathatóságához kiegészítő gázrendszer szükséges. Mivel a vívőgáz áramlási sebességének viszonylag kis mértékű módosítása a tandemrendszer eredő polaritásának „drámai” megváltozását eredményezi, ezért csak megfelelően precíz áramlásszabályozás (nyomásszabályozás) esetén lehet jól kihasználni a polaritáshangolás kínált lehetőségeket (például adott elválasztáshoz optimális tandempolaritás beállítása). Polidimetilsziloxán (SE-30)–polietilén-glikol (Carbowax 1000) állófázispárral megvalósított tandemrendszerrel vizsgálták a polaritás hangolhatóságát tesztvegyületek retenciósindex-változását követve. Megállapították, hogy a retenciós index változása az egyik oszlop holtidejének (térfogatóáramának, nyomásesésének) függvényében jól leírható másodfokú polinommal.



A szerzők arra is felhívták a figyelmet, hogy a tandemrendszerekre érvényes viszonylag bonyolult matematikai modellek miatt a különböző számítások végzéséhez (például optimalizálás) nélkülözhetetlenek a számítógépek és a megfelelő algoritmusok (programok).

TÓTH és munkatársai 1985-ben [135] (KAISER és munkatársai közleményének [132] megjelenésével egyidőben) áramlással és hőmérséklettel egyaránt hangolható tandemrendszer megvalósításáról számoltak be. Összefüggést közöltek, amelynek segítségével tetszőleges tandempolaritás esetén kiszámítható valamely vegyület retenciós indexe az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok és holtidők ismeretében. A szerzők egy másik közleményükben sokkomponensű, petrokkémiai eredetű minták elemzési példáján keresztül újszerű, retenciós indexen alapuló, az *on-line* polaritáshangolás lehetőségeit kiaknázó komponensazonosítási módszert mutattak be [136].

HINSHAW és ETTRE kétrészes közleményben [137, 138] ismertette az áramlással hangolható tandemrendszerekre érvényes matematikai összefüggéseket és ezek érvényességének kísérleti ellenőrzésekor kapott eredményeket. *Relatív retentitásnak (relative retentivity)* nevezték el azt a mennyiséget, amely megmutatja, hogy a két összetevő oszlop milyen „súllyal” vesz részt a tandemrendszer eredő polaritásának kialakításában. A két oszlop relatív retentivitását ( $\Phi_1, \Phi_2; \Phi_1 + \Phi_2 = 1$ ) alkalmazva valamely vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktora ( $k_s$ ) az alábbi rendkívül egyszerű összefüggés segítségével számítható ki az összetevő oszlopokon meghatározott retenciós faktorokból ( $k_1$  és  $k_2$ ):

$$k_s = \Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2 \quad \{2-1\}$$

A szerzők foglalkoztak a tandemrendszer hatékonyságának kérdésével is. Összefüggéseket vezettek le, amelyek alapján az összetevő oszlopokon meghatározott adatokból kiszámítható a tandemrendszer elméleti tényérszáma (elméleti tényérmagassága), illetve meghatározható két komponens tandemrendszerre vonatkozó elválasztási tényezője, valamint csúcselfbontása. A tandemrendszer elválasztóképességének (szelektivitásának) vizualizálására, illetve optimalizálásra jól alkalmazhatónak találták a  $k_s$  vs.  $\Phi_1$  grafikont, amelyen az egyes vegyületek tandemrendszerbeli „viselkedését” – izoterm körülmények esetén – egyenesek határozzák meg. A  $k_s$  vs.  $\Phi_1$  grafikon alapján könnyen megszerkeszthető az ablakdiagram-optimalizálásra alkalmas  $\alpha$  vs.  $\Phi_1$  grafikon is. Szemben a rendkívül egyszerű  $k_s$  vs.  $\Phi_1$  lineáris összefüggéssel, a retenciós index változását a relatív retentitás függvényében bonyolult, nem lineáris összefüggés írja le. Vizsgálták a hőmérséklet-programozás elválasztásra (szelektivitásra) gyakorolt hatását is, abban az esetben, amikor mindkét oszlopot azonos hőmérsékletprogram szerint fűtik fel. A multikromatográfia területén elért eredményeikről az analitikai kémia és az alkalmazott spektroszkópia tárgykörében megrendezett 37. Pittsburgh-i Konferencián is beszámoltak [139].

Áramlással hangolható tandemrendszer gyakorlati alkalmazására több példát is mutatott KAISER és RIEDER. Az egyik közleményükben bor dietilénlikoltartalmának<sup>27</sup> meghatá-

<sup>27</sup> A borhamisítók a dietilénlikolt 1985 táján „előszeretettel” alkalmazták a bor minőségének „javítására”, így szükség volt a dietilénlikol gyors és megbízható meghatározására alkalmas analitikai módszer kifejlesztésére.

rozására alkalmas módszert mutattak be [140]. A bort minta-előkészítés nélkül juttatták egy rövid, polidimetilsziloxánnal (OV-1) nedvesített töltetes előoszlopra, amelynek feladata, hogy a borban lévő, magas forráspontú komponenseket ne engedje az analitikai oszlopra jutni. Az előoszlopot a mintabejuttatás után a vivőgázáramlás megfordításával (*backflush*) tisztították meg a nem kívánatos komponensektől. A polietilén-glikol (DB-Wax)–polidimetilsziloxán (DB-1) állófázispárból felépített tandemrendszer polaritását a csatlakozási nyomás állításával mérésről mérésre könnyen tudták módosítani (a dietilén-glikol retenciós indexét 1400-tól 1800-ig tudták változtatni), így viszonylag gyorsan tudtak olyan tandem-polaritást találni, amely megfelelően szelektív elválasztást biztosított a dietilén-glikolra nézve. Egy másik közleményükben [141, 142] olyan gázkromatográfiás elrendezésről számoltak be, amelyben az áramlással hangolható tandemrendszer (multikromatográfiás rendszer) egy multidimenziós (*heart cutting*) rendszer analitikai oszlopaként szerepelt. Az elválasztástechnikai szempontból „nagyágyúnak” számító rendszert sikerrel alkalmazták etilén-glikol borokban történő meghatározására 10 mg/dm<sup>3</sup>-nél kisebb koncentrációk esetén is.

BARINAGA és FARWELL [143] kéntartalmú gázok (7 vegyület) gyors (5 perces) elválasztására polidimetilsziloxán (DB-1)–polietilén-glikol (DB-Wax) állófázispárt tartalmazó, *wide-bore* oszlopokból felépített tandemrendszert alkalmazott. Ahhoz, hogy szobahőmérsékleten is megfelelő elválasztást (nagy effektív tányérszámot) érjenek el kis fázisarányú oszlopokat alkalmaztak.

ENGEWALD és munkatársai [144] olyan kétkolonnás gázkromatográfiás rendszert építettek, amelynek első oszlopa polidimetilsziloxánnal (OV-1) nedvesített kapillárisoszlop, míg második oszlopa grafitált szénrel töltött mikrotöltetes kolonna volt. A rendszert sokkomponenses szénhidrogénelegyek elválasztására alkalmazták, egyidejűleg kihasználva mind a multidimenziós (*heart cutting*) technika, mind a polaritáshangolás nyújtotta lehetőségeket. Mivel a grafitált szén lényegesen eltérő mechanizmus szerint lép kölcsönhatásba a szénhidrogénekekkel mint a polidimetilsziloxán (ami a két oszlopon mutatkozó elúciós sorrendek lényeges eltéréseiben mutatkozik meg), így *on-line* hangolhatóságú tandemrendszerben alkalmazva azokat jó az esély olyan szelektivitás „kikeverésére”, amely a kérdéses komponensek elválasztását biztosítja. Mindezeket benzinekben előforduló nyolcszénatomos szénhidrogének (izoparaffinok és cikloparaffinok) elválasztásával demonstrálták.

ENGEWALD, REINHARDT és STEINBORN [145, 146] geometriai izomerek, diasztereomerek, illetve enantiomerek hatékony elválasztására hőmérséklettel és áramlással is hangolható olyan tandemrendszert (illetve multidimenziós rendszert) alkalmazott, amelynek egyik tagja ciklodextrinszármazékot tartalmazó kapillárisoszlop volt. Így módosított polietilén-glikol (CP WAX 58)–OV-1701-ben oldott permetil- $\beta$ -ciklodextrin (CP Cyclo-dex B 236M) állófázispárt alkalmaztak triciklo[10.4.0.0<sup>4,9</sup>]hexadekán, 2,3-dimetilciklohexanol, valamint 3,4-dimetilciklohexanol geometriai izomereinek, illetve enantiomereinek elválasztására, továbbá a komponensek retenciós viselkedésük alapján történő azonosítására. A polidimetilsziloxán (BP-1)–CP Cyclo-dex B 236M tandemrendszert ciklotrideka-1,5,9-trién geometriai izomereinek elválasztására és azonosítására találták alkalmasnak.

Kínai szerzők, LIN és LI [147, 148] kapillárisoszlopokból felépített, áramlással hangolható tandemrendszert építettek. Egyebek mellett vizsgálták a belépő és a csatlakozási nyomás, valamint a kolonna-hőmérséklet és az oszlopsorrend változtatásának hatását a rendszer eredő polaritására. Figyelembe véve a számítógépes elválasztástervezés lehetőségét is, a szerzők az áramlással hangolható tandemrendszert különösen jól alkalmazhatónak tartják adott elválasztási feladatra optimalizált gázkromatográfiás rendszer gyors létrehozására.

EFER és munkatársai [149] lángfotometriás detektor érzékenységének változását vizsgálták olyan esetekben, amikor a kéntartalmú vegyülettel egyidejűleg ként nem tartalmazó, de számottevő koncentrációban jelen levő komponens is jut a detektorba (*quenching effect*). A vizsgálatokhoz áramlással hangolható tandemrendszert alkalmaztak, mivel a csatlakozási nyomás változtatásával könnyen tudtak olyan polaritást beállítani, amelynél a vizsgálni kívánt komponens pár egy csúcsban eluálódott.

BUDA és munkatársai [150, 151] a ciklodextrinszármazékot tartalmazó keverékfázisokra vonatkozó, az enantiomerpárok relatív retencióját a fázisösszetétel függvényében leíró (JUNG és munkatársai [152] által publikált) összefüggés érvényességét vizsgálták. A kísérletek során permetil- $\beta$ -ciklodextrin–3-cianopropil{7%}-fenil{7%}-metil{86%}-polisziloxán (OV-1701) keverékfázison és a megfelelő „tisztá” állófázisokat tartalmazó oszlopokból összeállított tandemrendszeren meghatározott retenciós adatokat hasonlították össze. Megállapították, hogy a királis ciklodextrinszármazék koncentrációjával a vizsgált enantiomerpárok relatív retenciója nem mutat lineáris összefüggést, ami bonyolult kölcsönhatásokra enged következtetni. Kísérleti tapasztalataikra építve a linearitástól való eltérést jobban figyelembe vevő retenciós modellt javasoltak.

BENICKA és munkatársai [153] *N*-trifluoracetyl-*O*-alkil aminosavak enantiomereleválasztását tanulmányozta heptakis[6-*O*-(*terc*-butil-dimetilszilil)-2,3-di-*O*-acetyl]- $\beta$ -ciklodextrin (TBDMS, 50%-os oldat OV-1701-ben) és polisziloxánvázhoz kötött permetil- $\beta$ -ciklodextrin (Chirasil Dex) állófázisokon. A szerzők egyebek mellett megállapították, hogy a nevezett két fázissal nedvesített kapillárisoszlopokból összeállított *on-line* hangolhatóságú tandemrendszer (hőmérséklet-hangolás és áramláshangolás) tág lehetőségeket biztosít a rendszer enantiomerpárokra vonatkozó szelektivitásának változtatására. A „drámai” szelektivitásváltozást származékolt D- és L-alanin példáján mutatták be: a TBDMS-oszlop hőmérsékletének 10 °C-os megváltoztatására (a Chirasil Dex kolonna állandó hőmérséklete mellett) az enantiomerpár elúciós sorrendje megfordult. Egy későbbi közleményben KRUPCIK és munkatársai [154] a fent említett királis oszlopokból felépített tandemrendszer matematikai modellen és újszerű *küszöbkritériumon* (célfüggvényen) alapuló optimalizálását mutatták be származékolt alanin, valin, 2-aminobutánsav és prolin enantiomereinek elválasztására.

BULANOVA és BEZRUKOVA [155] olyan áramlással hangolható tandemrendszerrel folytatott kísérleteket, amelynél a második oszlop kimenetét vákuum alá helyezték. A szerzők által *vákuum barokromatográfiának* elnevezett módszerrel túlzottan nagy abszolút nyomások alkalmazása nélkül is viszonylag nagy nyomáseséseket lehet létrehozni a tandemrendszert alkotó oszlopokon, ami a rendszer polaritásának tág határok közötti változtathatóságát teszi lehetővé.

### 2.6.3.3. Matematikai modellek és optimalizálás

BUYS, SMITH és munkatársaik [156–160] a retenció (retenciós idő, retenciós faktor) kiszámítására alkalmas összefüggéseket vezettek le *on-line* módon hangolható tandemrendszerekre, különös tekintettel a hőmérséklettel hangolható, töltetes oszlopokból felépített rendszerekre. Az összefüggéseket általános formában, kettőnél több oszlopot is megengedve vezették le, minden oszlopra más-más hőmérsékletet feltételezve. Részletesen kitértek azoknak az eseteknek a tárgyalására, amikor a tandemrendszer a vivőgáz állandó nyomásesése, illetve állandó tömegárama mellett üzemel. A matematikai összefüggések helyességét kísérletekkel is igazolták.

TÓTH, GARAY és munkatársaik [161–174] számos közleményben, illetve előadáson számoltak be hőmérséklettel, illetve áramlással hangolható tandemrendszerek építése, alkalmazása és matematikai modellezése terén elért eredményeikről. Kutatásaik különösen arra irányultak, hogy hogyan lehet kiaknázni az *on-line* polaritáshangolás kínálta lehetőségeket sokkomponensű, bonyolult elegyek (például ipari keverékoldószer) keresztazonosítás elvén alapuló megbízható komponensazonosítására, illetve az elválasztás adott célú optimalizálására.

KRUPCIK, REPKA, BENICKA és munkatársaik nem csak az *off-line* módon hangolható tandemrendszerek optimalizálása területén végeztek átfogó kutatásokat (lásd a 2.6.2.3. pontot), hanem az *on-line* módon hangolható, kapillárisoszlopokból felépített rendszerek számítógéppel segített optimalizálásának kérdéseivel is behatóan foglalkoztak, amiről az e tárgykörben megjelent számos közleményük tanúskodik [175–183]. Így vizsgálták a tandemrendszer optimalizálásának lehetőségét adott elválasztási feladat (egyebek mellett 33 komponenses szénhidrogénelegy elválasztásának) megoldására közös termosztátban elhelyezett oszloppár esetén a csatlakozási nyomás [178], illetve a csatlakozási nyomás és a termosztát-hőmérséklet változtatásával [179], valamint két független termosztátban elhelyezett oszloppár esetén a csatlakozási nyomás [180], illetve az oszlophőmérsékletek változtatásával [175–177, 181]. Kettőnél több tagú, különböző belső átmérőjű kapillárisoszlopokból felépített tandemrendszer optimalizálására (oszlophosszak és oszlopsorrend) is alkalmas módszert dolgoztak ki [182, 183]. Az alkalmazott matematikai modell helyességét háromtagú, kapilláriszólónákból felépített (polidimetilsziloxán–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán–polietilén-glikol) tandemrendszer segítségével ellenőrizték. A különböző oszlopsorrendeknél kapott kísérleti retenciós idők és a modell alapján számított adatok jó egyezést mutattak.

MAURER és munkatársai [184] a redukált retenciós idő ( $t'_R$ ) és a normál alkánok szénatomszáma ( $z$ ) közötti kapcsolatra vezettek le tandemrendszerekre érvényes összefüggést. Ennek alapján a  $\log t'_R$  vs.  $z$  kapcsolat – szemben az egykolonnás rendszerekkel – nem lineáris. Állításaikat kísérleti adatokkal is alátámasztották.

ENGWALD és munkatársai kétrészes közleményükben [185, 186] behatóan foglalkoztak a retenciós indexen alapuló komponensazonosítás lehetőségeivel tandemrendszerek, illetve multidimenziós rendszerek esetén. Algoritmust dolgoztak ki, amely lehetővé teszi valamely vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós idejének kiszámítását a vegyület

összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexeinek felhasználásával. Egy komponens akkor tekintettek azonosítottnak, ha a számított és a tandemrendszeren mért retenciós ideje legalább két lényegesen eltérő tandempolaritásnál mutatott egyezést. Az algoritmus alapján készített számítógépes program felhasználásával a módszert sikerrel alkalmazták lucfenyő túleveléből kivont illóolaj olyan komponenseinek azonosítására, amelyeknél a gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) sem szolgáltatott egyértelmű eredményt [187].

Az *on-line* módon hangolható, kapilláriskolonnákkal felépített tandemrendszerek elméletével foglalkozik MAYFIELD és CHESLER [188, 189], valamint JIANYING [190] munkája is, némileg más megközelítésben tárgyalva optimalizálás kérdéseit.

GUIOCHON és GUTIERREZ [191] kapillárisoszlopokból összeállított sorosan kapcsolt oszloprendszer eredő elméleti tényérmagasságának kiszámítására vezetett le matematikai összefüggést. A modell alapján számított és a kísérleti adatok eltérése 10–25% volt, míg a kiindulási adatok (az összetevő oszlopokra vonatkozó tényérmagasságok) meghatározásának bizonytalansága mintegy 10–15%-ra tehető. A rendszer hatékonyságára vonatkozó adatokat szolgáltató összefüggések jól felhasználhatók a csúc felbontás-maximalizáláson alapuló elválasztás optimalizálási számítások során.

WRIGHT és WALLING [192] közös termosztátban elhelyezett tandemrendszerre érvényes olyan összefüggést vezetett le, amelynek segítségével hőmérséklet-programozott körülmények esetén számítható ki a vegyületek retenciós ideje. Az összefüggés az oszloprendszer belépési és kilépési pontjának állandó nyomása mellett, valamint az injektálás pillanatában indított, állandó felfűtési sebességű hőmérsékletprogram esetén érvényes. A levezetett összefüggés kísérleti ellenőrzésére 23 komponenset tartalmazó elegyet és polidimetilsziloxán (DB-1)–3-cianopropil{3%}-fenil{3%}-metil{94%}-polisziloxán (DB-624) kolonnapárt alkalmaztak. Megállapították, hogy a vizsgált felfűtési sebességeknél a számított és a kísérletileg meghatározott retenciós idők eltérése egyetlen vegyület esetén sem haladta meg az 5%-ot, és általában kisebb volt mint 3%.

Szintén hőmérséklet-programozott körülmények között működő tandemrendszerek modellezésével foglalkozott GERBINO és CASTELLO [193, 194]. Olyan matematikai összefüggéseket vezettek le, melyek lehetővé teszik, hogy az összetevő oszlopokon több különböző hőmérsékleten, de izoterm körülmények között meghatározott retenciós adatok (retenciós idők) alapján kiszámítsák a tandemrendszerre érvényes retenciós időket, illetve relatív retenciókat állandó felfűtési sebességű hőmérsékletprogram esetén. Megállapításuk szerint az így számított adatok (különösen a relatív retenciók) jól alkalmazhatók optimalizálási számítások elvégzésére.

FOUGNION és munkatársai [195] hőmérséklettel hangolható tandemrendszer esetén ötparaméteres *ablakdiagram-módszert* alkalmaztak az elválasztás és az elemzési idő együttes optimalizálására, amelynek során az oszlopok hőmérsékletét, a vivőgáz áramlási sebességét és a két összetevő oszlop hosszát változtatták. Kísérleti elrendezésük két független termosztátban elhelyezett töltetes oszloppárból állt, amelyek polietilén-glikollal (Superox 20M), illetve fenil{75%}-metil{25%}-polisziloxánnal (OV-25) nedvesített töltetet tartalmaztak.

AKARD és SACKS [196–201] a kapillárisoszlopokkal felépített, áramlással hangolható tandemrendszereket a nagyon rövid (akár néhány másodperces) elemzési időt biztosító gyors (*high-speed*) gázkromatográfia területén alkalmazta sikerrel. A lényegesen eltérő polaritású állófázisokkal (például polidimetilsziloxánnal és polietilénlikollal) nedvesített, néhány méter hosszú és kis belső átmérőjű (0,25 mm-nél kisebb) oszlopokkal megvalósított tandemrendszerek polaritásának tág határok közötti hangolására ideális lehetőséget kínál az egyes oszlopokon átáramló vivőgáz sebességének változtatása. A szerzők bevezették a *relatív csúcsfelbontás* fogalmát, amely a nagy sebességű gázkromatográfia esetén gyakran előforduló kis retenciós faktorok (kisebb mint 1) esetén a csúcsfelbontásnál alkalmasabb az optimalizálási számítások (például *ablakdiagram-optimalizálás*) elvégzésére. Kísérleti eredményeik egyértelműen alátámasztották a *relatív csúcsfelbontás* alkalmazásának célszerűségét.

BAKEAS és SISKOS [202] közös termosztátban elhelyezett, hőmérséklet-programozott körülmények között működő, áramlással hangolható tandemrendszer szimplexmódszerrel végzett optimalizálásáról számolt be. Az optimalizálást 15 komponenses szénhidrogén-elegy és polidimetilsziloxán (BP-1)– $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (PLOT-oszlop) állófázispárral felépített tandemrendszer példáján mutatták be. Az optimalizálás során a kolonnák kezdeti hőmérsékletét, a kezdeti izoterm szakasz időtartamát, a felfűtési sebességet és a csatlakozási nyomást tekintették paraméternek. Célfüggvényként KRUPCIK és munkatársai [203] által bevezetett  $C_p$ -kritériumot alkalmazták. Egy másik közleményükben [204] tanulmányozták az optimalizálási számítások során figyelembe vett négy paraméter változtatásának hatását az elválasztási számra és az elméleti tényérmagasságra.

SMITH és SACKS [205] olyan újszerű matematikai modellt dolgozott ki, amely alkalmas két vagy több eltérő polaritású állófázist tartalmazó (*multifázisú*) rendszerek elválasztási sajátosságainak leírására. A *vektormodell* jól használható módszerfejlesztési, illetve elválasztás-optimalizálási feladatok megoldására sorosan kapcsolt oszloprendszerek, keverékfázisok és párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek esetén egyaránt. A *vektormodell* lehetőségeit áramlással hangolható tandemrendszeren, 14 komponenses tesztelegy elválasztásának példáján mutatták be. Egy másik közleményükben [206] a korszerű elektronikus nyomásszabályozás (*Electronic Pressure Control*, EPC) alkalmazásának előnyeit emelték ki gyors mérésekre alkalmas, áramlással hangolható tandemrendszerek esetén. Az EPC révén a tandemrendszer polaritása precízen és hosszú távon is jól reprodukálható módon állítható a kívánt értékre. Az alkalmazott szabályozó esetén 0,7 kPa-os lépésekben lehetett a csatlakozási nyomást változtatni, ami a vizsgált fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán (DB-5, 6,0 m  $\times$  0,25 mm  $d_c$   $\times$  0,25  $\mu\text{m}$   $d_f$ )–polietilénlikol (DB-Wax, 5,25 m  $\times$  0,25 mm  $d_c$   $\times$  0,25  $\mu\text{m}$   $d_f$ ) tandemrendszer esetén 37 különböző polaritás beállítását tette lehetővé.

## 2.6.4. Multidimenziós rendszerek a két oszlop közötti fókuszálás nélkül

Azok a multidimenziós (kétdimenziós) gázkromatográfias rendszerek, amelyeknél az analitikai oszlopba juttatás előtt a komponenseket nem fókuszálják<sup>28</sup> olyan speciális tandemrendszereknek tekinthetők, amelyeknél az első oszlopba injektált komponensek közül nem mindegyik jut a második oszlopba. A Deans-elven működő csatlakoztatóelemmel megvalósított multidimenziós rendszerek esetén az analitikai oszlopba juttatott komponensek elválasztásának optimalizálására jól kihasználható a rendszer eredő polaritásának könnyű változtathatósága [207–211]. RIJKS és munkatársai [212] a kétdimenziós rendszerben és a polaritáshangolásban együttesen rejlő lehetőségeket aknázták ki retenciós indexen alapuló keresztazonosítás megvalósítására sokkomponensű elegyek esetén, egyfajta megoldást kínálva ezzel a 2.2.1.2. pontban említett csúcsmegfeleltetési problémára.

## 2.6.5. Sorosan kapcsolt oszloprendszerek technikai megvalósításának lehetőségei (oszlopcsatlakoztató elemek) kapillárisoszlopok esetén<sup>29</sup>

A kapillárisoszlopokból felépített sorosan kapcsolt oszloprendszerek megépítésénél fontos szerepet játszanak az oszlopok csatlakoztatására szolgáló elemek. Az *off-line* módon hangolható, valamint a hőmérséklettel hangolható tandemrendszerek esetén a két összetevő oszlop összekötése viszonylag „egyszerű” csatlakoztatóelemmel is megvalósítható, hiszen ebben az esetben a csatlakoztatóelem feladata a két oszlop szívárgásmentes, alacsony holtterefogatú, továbbá a vizsgált komponensek szempontjából inert összekötése. A hőmérséklettel hangolható tandemrendszerek esetén természetesen két független termosztátra (például két gázkromatográfra) is szükség van, amelyeket egyenletesen fűthető *interface* köt össze. Az áramlással hangolható tandemrendszerek csak egy termosztátot igényelnek, viszont az oszloprendszer csatlakozási nyomásának szabályozásához viszonylag bonyolult csatlakoztatóelem, továbbá kiegészítő gázrendszer szükséges.

A Deans-elven működő multidimenziós rendszereknél alkalmazott csatlakoztatóelemek és gázrendszerek alkalmasak („felülről kompatibilisek”) áramlással hangolható tandemrendszerek megvalósítására, vagy másképpen fogalmazva, az ilyen multidimenziós rendszerek működtethetők olyan üzemmódban, amely áramlással hangolható tandemrendszernek felel meg.

---

<sup>28</sup> Fókuszálás (legtöbbször kriofókuszálás) alkalmazása esetén az analitikai oszlopba a komponensek azonos időben, impulzusszerűen jutnak, „elfelejtve” ezáltal az előoszlopon bekövetkezett elválasztást és csúcsszélesedést.

<sup>29</sup> Töltetes oszlopok esetén a tipikus térfogatáramok egy nagyságrenddel nagyobbak, mint kapillárisoszlopok esetén, így a töltetes oszlopokból kialakított tandemrendszerek létrehozásánál jól alkalmazhatók a hagyományos csőkötő elemek. Ezek ismertetésére dolgozatomban nem térek ki.

A párhuzamosan kapcsolt oszloprendszerek és a többdetektoros rendszerek megépítésénél is fontos szerepet játszanak a gázáramok megosztására, illetve közösítésére szolgáló alkatrészek, technikai megoldások. Ezek azonosak, illetve nagyon hasonlóak a sorosan kapcsolt, valamint multidimenziós oszloprendszereknél alkalmazottakkal.

### 2.6.5.1. Oszlopösszekötő elemek és effluensmegosztók

Számos közlemény jelent meg, amelyben olyan eszközök készítéséről, illetve alkalmazásáról számoltak be, amelyek lehetővé teszik kapillárisoszlopok összekapcsolását, illetve alacsony térfogatú gázáramok megosztását vagy közösítését elhanyagolható holtterefogat mellett. A megfelelő inertség biztosítása alapvető szempont, ezért az alkalmazható anyagok köre korlátozott.

Kezdetben *platinából*, illetve *platina-irídium ötvözetből* készített eszközöket alkalmaztak [213, 214], de többen is rámutattak arra, hogy ezek inertsége nem minden vegyület szemben kielégítő, azaz a vizsgált komponensek kémiaiilag átalakulhatnak, illetve műtermékek keletkezhetnek [215, 216]. SLOVER [217] a platina-irídium kapilláris belső felületének aranyozásával csökkentette az aktivitást. További problémát jelentett, hogy külső üvegbevonat nélkül a vékony fémkapillárisokkal való munka meglehetősen nehézkes. A nemesfém kapillárisok magas ára szintén hátráltatta az ilyen eszközök széleskörű elterjedését.

A megfelelő inertség eléréséhez olyan csatlakoztatókra, illetve effluensmegosztókra volt szükség, amelyeknél a komponensek csak megfelelően dezaktivált *üveg*-, illetve *kvarcfelülettel* érintkeznek. Ilyen elemek „házi” készítéséről számos közlemény jelent meg [133, 134, 142, 218–222]. Külön problémát jelent a kis holtterefogatú csatlakoztatók megfelelő gáztömörségének biztosítása. Ennek egyik megoldása a hőálló ragasztók, mint például az ezüst-klorid [223, 224] vagy a poliimid [225] alkalmazása. Ragasztó helyett sokszor jól alkalmazhatók a hőre zsugorodó *PTFE-csövek (zsugorteflon)* is [226, 227].

Az üvegből készített kapillárisoszlopok nagy hátránya törékenyséjük, ami különösen az oszlop injektorhoz és detektorhoz való csatlakoztatását nehezíti meg. A beszerelhetőség lényegesen megkönnyíthető, ha egy-egy rövid kvarckapillárist csatlakoztatunk az üvegoszlop két végéhez. Így üveg- és kvarckapilláris egymáshoz való csatlakoztatásának biztonságos megoldása különösen fontos feladattá vált [225, 228–232]. GROB 1985-ben megjelent közleményében [233] rendkívüli alaposággal és kritikai szemlélettel tekintette át az üveg- és kvarckapillárisok csatlakoztatási lehetőségeit.

SANDRA és munkatársai [234] poliimidból olyan kis holtterefogatú effluensmegosztót készítettek, amely üveg- és kvarckapillárisok csatlakoztatására egyaránt alkalmas. ROERAADE és munkatársai [235] olyan rendkívül kis holtterefogatú, különböző átmérőjű kvarckapillárisok összekötésére is alkalmas csatlakoztatóról számoltak be, amelynél az oszlopok gondosan levágott végei egymással összeérnek (*butt connector*).

ROHWER, PRETORIUS és APPS nevéhez fűződik [236] az üvegből készített ún. *press-fit* csatlakoztató bevezetése, amelyek segítségével rendkívül elegáns módon lehet kvarc



kapillárisoszlopokat nagy megbízhatósággal egymáshoz fűzni. A gáztömörséget a kvarc-oszlop poliimid bevonata biztosítja. A *press-fit* csatlakoztatók Y alakú változatban is készíthetők, és így effluensmegosztóként is alkalmazhatók. A *press-fit* csatlakoztatókkal kapcsolatban számos közlemény látott napvilágot, amelyek például az elemek magas hőmérsékleten és nagy nyomáson való alkalmazásával [237], tisztításával, ismételt felhasználásával [238], illetve újszerű előállítási lehetőségeivel [239] foglalkoznak. A sokoldalú felhasználhatóságot jellemzi, hogy az Y alakú *press-fit* csatlakoztatók kiválóan alkalmazhatók párhuzamosan kapcsolt kolonnarendszer esetén az injektor utáni, párhuzamos elrendezésű detektorokkal rendelkező rendszerek esetén pedig az oszlop utáni effluensmegosztásra. Több ilyen csatlakoztató felhasználásával akár multidimenziós rendszer is készíthető [240].

Kimondottan áramlással hangolható tandemrendszerek felépítésére alkalmas csatlakoztatóelemek készítésével, illetve kereskedelemben beszerezhető elemekből egyedileg összeépített tandemrendszerekkel is számos közlemény foglalkozik [133, 134, 137, 165, 170, 175, 180, 202].

### 2.6.5.2. Csatlakoztatóelemek Deans-elvű multidimenziós rendszerekhez

Deans-elvű, multidimenziós rendszerek készítéséhez alkalmas csatlakoztatóelemet, illetve komplett multidimenziós gázkromatográfiás rendszert számos cég forgalmaz, illetve forgalmazott, amelyek közül feltétlenül ki kell emelnem a Siemens *Live-switching* rendszerét, amelyet ikertermosztátos gázkromatográfba szerelve hoztak forgalomba [241–250], a Chrompack MUSIC (*MUltiple Switching Intelligent Controller*) rendszerét [251], a Scientific Glass Engineering (SGE) multidimenziós rendszerekhez kifejlesztett elemeit, illetve MDS2000 rendszerét [250, 252, 253], valamint a Gerstel GmbH MCS (*Multi Column Switching*) rendszerét [254]. Meg kell említenem, hogy az SGE kimondottan szelektivitáshangolásra alkalmas (nem multidimenziós) rendszert is gyárt [255], továbbá, hogy az IBM is kifejlesztett ikertermosztátos gázkromatográfot multidimenziós gázkromatográfiás célokra (IBM 9630) [250].

A kereskedelmi rendszerek alkalmazása mellett „házi” készítésű csatlakoztatóelemekről, illetve kereskedelemben beszerezhető elemekből egyedileg megépített multidimenziós rendszerekről is szép számban találhatunk közleményeket [142, 196, 256–264].