

3. Saját kutatási eredmények

A sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfiás oszloprendszerek (tandemrendszerek) területén végzett, több mint 10 éves kutatómunkám célja a tandemrendszerek matematikai modellezhetőségének, gyakorlati megvalósíthatóságának, továbbá elválasztási és komponensazonosítási feladatokban történő alkalmazhatóságának vizsgálata. A munka során több, különböző elven működő tandemrendszert hoztam létre. Ezek időrendi sorrendben:

- sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel;
- hőmérséklettel hangolható tandemrendszer két termosztát felhasználásával, passzív csatlakoztatóelemmel;
- áramlással hangolható tandemrendszer közös termosztátban, aktív csatlakoztatóelemmel.

Mivel a dolgozatnak jelentős részét képezi a tandemrendszerekre érvényes matematikai modellek tanulmányozása, illetve elválasztás optimalizálási és csúcsazonosítási feladatok megoldása, ezért mielőtt az egyes rendszerek részletes ismertetésére rátérek, röviden összefoglalom a tárgyalásra kerülő rendszerekre általánosan érvényes matematikai összefüggéseket, valamint a tandemrendszerekkel megoldott elválasztás optimalizálási és csúcsazonosítási feladatok közös vonásait.

3.1. Sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfiás oszloprendszerek matematikai modellje

Az alábbiakban csak a dolgozat megértéséhez nélkülözhetetlen matematikai összefüggéseket ismertetem, a részletes levezetések a Függelék 6.2. pontjában találhatók.

A **3-1. ábrán** tipikus sorosan kapcsolt oszloprendszer sematikus vázlata látható. A rendszer matematikai leírásának alapja az a könnyen belátható tény, hogy időben állandó oszlop-hőmérsékletek és áramlási viszonyok (nyomáscsökkenések) mellett valamely vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós ideje ($t_{R,s}$) az első (injektor felőli) és a második (detektor felőli) oszlopon mérhető retenciós idő ($t_{R,1}$, illetve $t_{R,2}$) összege:

$$t_{R,s} = t_{R,1} + t_{R,2} \quad \{3.1-1\}$$

Mivel a holtidő az állófázisban „vissza nem tartódó” komponens retenciós ideje, a tandemrendszeren mérhető holtidőre ($t_{M,s}$) az alábbi összefüggés érvényes:

$$t_{M,s} = t_{M,1} + t_{M,2}, \quad \{3.1-2\}$$

ahol $t_{M,1}$, illetve $t_{M,2}$ az első, illetve a második oszlopra vonatkozó holtidő. A {3.1-1} és a {3.1-2} összefüggésből kiindulva levezethető, hogy valamely vegyület retenciós faktora a tandemrendszeren (k_s) a következő kapcsolatban áll az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorokkal (k_1 és k_2):

$$k_s = \Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2, \quad \{3.1-3\}$$

ahol Φ_1 , illetve Φ_2 a *relatív retentivitások*:

$$\Phi_1 = \frac{t_{M,1}}{t_{M,s}} \quad \{3.1-4\}$$

és

$$\Phi_2 = \frac{t_{M,2}}{t_{M,s}} \quad \{3.1-5\}$$

Mivel $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$, ezért {3.1-3} átalakítható az alábbi módon:

$$k_s = \Phi_1(k_1 - k_2) + k_2 \quad \{3.1-6\}$$

Az összetevő oszlopokra vonatkozó holtidőkre az alábbi összefüggések érvényesek:

$$t_{M,1} = \Psi_1 \frac{p_i^3 - p_j^3}{(p_i^2 - p_j^2)^2} \quad \{3.1-7\}$$

és

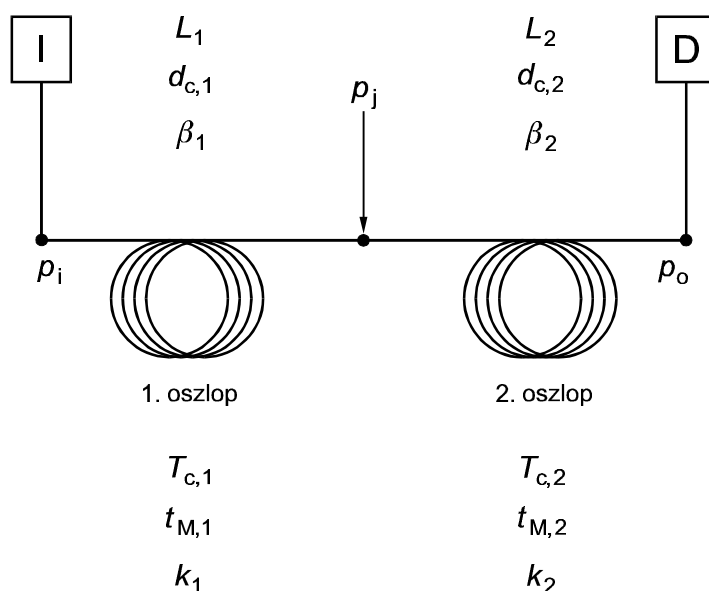
$$t_{M,2} = \Psi_2 \frac{p_j^3 - p_o^3}{(p_j^2 - p_o^2)^2}, \quad \{3.1-8\}$$

ahol kapillárisoszlopok esetén:

$$\Psi_1 = \frac{128}{3} \eta_1 \left(\frac{L_1}{d_{c,1}} \right)^2 \quad \{3.1-9\}$$

és

$$\Psi_2 = \frac{128}{3} \eta_2 \left(\frac{L_2}{d_{c,2}} \right)^2 \quad \{3.1-10\}$$



3-1. ábra. Sorosan kapcsolt oszloprendszer sematikus vázlata: I – injektor, D – detektor, p_i – az első oszlopba belépő vivőgáz nyomása, p_j – a csatlakozási ponthoz tartozó vivőgáznyomás, p_o – a második oszlopot elhagyó vivőgáz nyomása, L – oszlophossz, d_c – oszlopátmérő, β – fázisarány, T_c – kolonna-hőmérséklet, t_M – holtidő, k – adott komponens retenciós faktora

Az összefüggésekben p_i az első oszlopba belépő vivőgáz nyomása (röviden *belépő nyomás*), p_j a két oszlop csatlakozási pontjában kialakuló nyomás (röviden *csatlakozási nyomás*), míg p_o a második oszlopból kilépő vivőgáz nyomása (röviden *kilépő nyomás*, amely általában az atmoszferikus nyomás). L az oszlophosszat, d_c az oszlop belső átmérőjét jelöli, míg az 1, illetve 2 index az első, illetve második oszlopot különbözteti meg. η_1 , illetve η_2 a vivőgáz dinamikai viszkozitása a kolonnák $T_{c,1}$, illetve $T_{c,2}$ hőmérsékletén.

A {3.1-2}, {3.1-4}, {3.1-7} és {3.1-8} összefüggések alapján levezethető, hogy:

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{\Psi_2}{\Psi_1} \frac{p_j^3 - p_o^3}{p_i^3 - p_j^3} \left(\frac{p_i^2 - p_j^2}{p_j^2 - p_o^2} \right)^2} \quad \{3.1-11\}$$

A {3.1-6} összefüggésből következik, hogy adott vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktora (k_s) egyrészt a Φ_1 , áramlási viszonyokat figyelembe vevő tényezőn (*relatív retentivitáson*) keresztül, másrészt az összetevő kolonnákra vonatkozó k_1 és k_2 retenciós faktor révén befolyásolható.

A Φ_1 tényező befolyásolására az alábbi lehetőségek kínálkoznak:

- az oszlopdimenziók (hosszúság, belső átmérő) változtatása;
- a p_i, p_j, p_o nyomások változtatása;
- a kolonnák hőmérsékletének változtatása (a gázok viszkozitása jó közelítéssel négyzetgyökös összefüggés szerint változik az abszolút hőmérséklettel).

A retenciós faktorok (k_1 és k_2) változtatására adott vegyület és állófázisok esetén két mód áll rendelkezésre:

- Az összetevő kolonnák hőmérsékletének módosítása; a retenciós faktor (k) a jól ismert exponenciális összefüggés szerint változik a hőmérséklettel:

$$k = P_1 \exp\left(\frac{P_2}{T_c}\right), \quad \{3.1-12\}$$

ahol T_c a kolonna-hőmérséklet, P_1 és P_2 adott vegyület és kolonna esetén állandó.

- Az összetevő kolonnák fázisarányának változtatása; a retenciós faktor (k) és a fázisarány (β) közötti kapcsolat:

$$k = \frac{K}{\beta}, \quad \{3.1-13\}$$

ahol K a megoszlási hányados.

Bizonyos körülmények változtatása vagy csak a retenciós faktorokon (k_1, k_2), vagy csak a Φ_1 tényezőn keresztül hat az eredő retenciós faktorra (például a fázisarány változtatása csak a retenciós faktorra, a nyomásesés változtatása csak a Φ_1 -re hat), míg más körülmények megváltoztatása mindkettőt befolyásolja (például hőmérséklet, csőátmérő). Érdemes megjegyezni, hogy a kolonnák sorrendjének felcserélése – összetett hatásokon keresztül – szintén a tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktorok megváltozását eredményezi.

Egy i vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós indexe (Kováts-indexe) az alábbi képlettel számítható ki:

$$I_{s,i} = 100 \left[z + \frac{\log(k_{s,i} / k_{s,z})}{\log(k_{s,z+1} / k_{s,z})} \right], \quad \{3.1-14\}$$

ahol $k_{s,i}$ az i -edik vegyület, míg $k_{s,z}$ a z , illetve $k_{s,z+1}$ a $z + 1$ szénatomszámú normál alkán tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktora, továbbá $k_{s,z+1} \geq k_{s,i} \geq k_{s,z}$.

3.2. Elválasztás optimalizálás a tandemrendszeren

Adott elegy elválasztásának optimalizálása során általában az a feladat, hogy a legrosszabbul elváló csúcspárra a lehető legjobb elválasztást valósítsuk meg figyelembe véve a megadott korlátozó feltételeket is. Korlátozó feltétel lehet például az, hogy a kolonnák hőmérsékletét csak egy bizonyos hőmérséklet-intervallumon belül változtathatjuk, vagy az, hogy az elemzés időtartama nem lehet egy megadott értéknél hosszabb.

Az optimalizálást legtöbbször az elválasztandó komponensek retenciós adataiból (retenciós faktorok, retenciós indexek, félértékszélességek) képzett *adatházis* alkalmazásával, a tandemrendszert leíró matematikai összefüggések (modell) felhasználásával készített algoritmus alapján (számítógéppel) végezzük. Az *adatházist* vagy az összetevő oszlopokon, vagy a tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott retenciós adatok alkotják. Az előbbi esetben az optimalizálás általában a rendszer viselkedését mélységében megragadó, *elméleti* matematikai modellen alapul, míg az utóbbi esetben gyakran a komponensek retenciós viselkedését leíró empirikus összefüggéseket (polinomok, spline-ok stb.) alkalmazunk. Közvetlenül a tandemrendszeren végzett méréseken alapuló optimalizálás általában a gyakorlatban jobban használható eredményre vezet, azaz a számítások alapján beállított *optimális* körülmények mellett felvett kromatogram jobban megközelíti az elvártakat. Ugyanakkor az összetevő oszlopokon meghatározott retenciós adatokon alapuló optimalizáláshoz lényegesen kevesebb mérési adatra van szükség, ami nagyban csökkenti egy adott elválasztási feladat megoldásához szükséges időt, illetve költséget.

Az optimalizálás elvégzésére, illetve szemléltetésére jól alkalmazható az *ablakdiagram-módszer* (lásd a 2.4.1. pontot is). Ennek lényege, hogy az optimalizálás során változtatott *paraméter* (hőmérséklet, nyomás stb.) függvényében ábrázoljuk a legrosszabbul elváló komponenspár elválására jellemző mennyiséget (csúcspár felbontás, retenciósindex-különbség stb.). Ahogy a paramétert a vizsgált intervallumban folytonosan változtatjuk, egyes csúcspárok elválása javul, másoké romlik, így a legrosszabbul elváló komponenspárt is más-más vegyületpár képviseli. A paraméter változtatása során olyan helyzet is előállhat, amikor valamely két komponens relatív retenciója 1, illetve az elválást jellemző mennyiség értéke 0 (azaz a két komponens elvileg sem választható el egymástól). A teljes intervallumban több ilyen nulla értéken is áthaladhatunk. Két nulla érték közötti intervallumot nevezzük *ablaknak*. Az elválasztási feladat abszolút optimuma abban az ablakban található, ahol az elválasztást jellemző mennyiség a legnagyobb értéket veszi fel. Természetesen az

elválasztási feladat megoldása nem csak az abszolút optimumban képzelhető el, lehetséges, hogy több olyan ablak is van, amelyen belül a kívánalmaknak megfelelő elválasztás érhető el. Ilyen esetben más szempontok (például elemzési idő, robosztusság) alapján választhatunk a lehetőségek közül.

3.3. Komponensazonosítás az egykolonnás rendszereknél nagyobb megbízhatósággal

A gázkromatográfiás minőségi elemzésben jól bevált az a gyakorlat, hogy egy kérdéses komponens adott állófázison végzett, retenciós egyezésen alapuló azonosításának eredményét egy másik, az elsőtől lényegesen különböző polaritású (például a komponenssel specifikus kölcsönhatásba lépő) állófázison történő azonosítással erősítik meg. Az eljárást *keresztazonosításnak* nevezik. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy egy komponenst abban az esetben lehet – csupán a gázkromatográfiás elválasztásra hagyatkozva – nagy megbízhatósággal azonosítani, ha a kérdéses komponens retenciós adatai (például retenciós indexe) legalább két, a komponenssel különböző kölcsönhatásba lépő állófázison hibán belül egyeznek a referencia („hiteles”) vegyület megfelelő retenciós adataival.

Sokkomponensű, komplex elegyek esetén azonban a keresztaszékválasztás elvéből adódó komponensazonosítás nehézségekbe ütközhet, mivel a nagy polaritáskülönbség következtében a két oszlopon kapott csúcsprofil megfeleltetése többnyire nem lehetséges, azaz nem lehet eldönteni, hogy az egyik állófázison adott csúcsban eluálódó komponens a másik állófázishoz tartozó kromatogramon melyik csúcsnak felel meg. A feladatot nehezíti, hogy mindkét állófázishoz tartozó kromatogram esetén előfordulhat (és a gyakorlatban sűrűn elő is fordul), hogy egy csúcs több komponenst is takar.

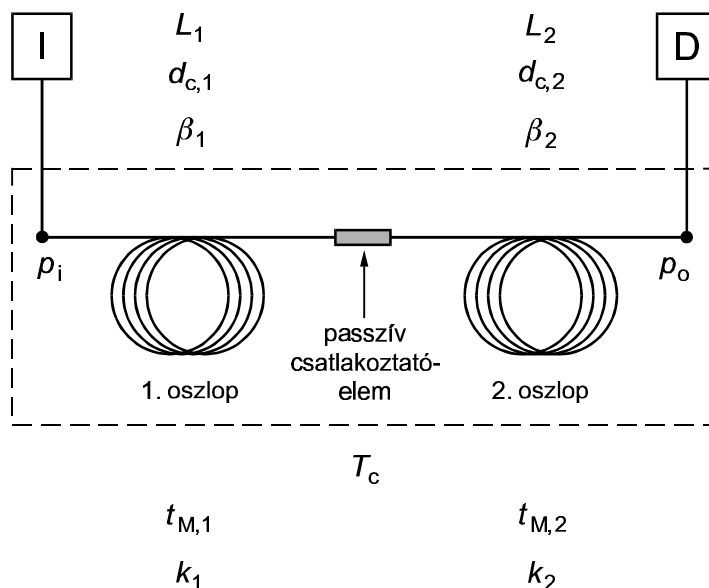
Tandemrendszerek esetén az eltérő polaritású (szelektivitású) rendszerek egész sora valósítható meg a rendszer hangolhatóságának köszönhetően. A polaritásskála elméletileg folytonosnak tekinthető, és átfedi a két összetevő oszlop által meghatározott intervallumot. Mivel a polaritás tetszőlegesen kis lépésekben változtatható, az egyes komponensek (csúcsok) kis polaritásváltoztatás hatására bekövetkező relatív (egymáshoz viszonyított) elmozdulása jól követhető. Ugyanakkor több ilyen kis lépés megtétele után az eredő polaritásváltozás már kellően nagy lehet ahhoz, hogy megbízható keresztazonosítást lehessen végezni.

A gyakorlatban a komponensazonosítást a 3.2. pontban említett adatbázisok felhasználásával végezhetjük el, célszerűen számítógép segítségével. Egy komponenst (csúcsot) akkor tekinthetünk azonosítottnak, ha az adatbázisban szerepel olyan vegyület, amelynek retenciója (amelyet például a retenciós index jellemezhet) a célszerűen kiválasztott polaritás-intervallum minden egyes pontjában (hibán belül) megegyezik a kérdéses komponens retenciójá. Valamely polaritást tekintve előfordulhat, hogy több vegyület is potenciális megoldásnak adódik, de más polaritásoknál felvett kromatogramok alapján ezen vegyületek többsége általában kizárható, és így csak egy vegyület „állja ki” a polaritáshangolás

próbáját. Természetesen az is előfordulhat, hogy egyetlen vegyület sem marad fent a „rostán”, ami azt jelenti, hogy az ismeretlen vegyület nem szerepel az adatbázisunkban. Az sem kizárható, hogy két vagy több vegyületet is „biztos” megoldásnak bizonyul, azaz a tandemrendszer nem eléggé szelektív a kérdéses vegyületek megkülönböztetésére. Rendszerint ilyen esetben az összetevő oszlopokon sem választhatók el a kérdéses komponensek, csodát pedig a tandemrendszertől sem várhatunk: azok a komponenspárok, amelyek sem az egyik, sem a másik összetevő oszlopon nem választhatók el, a tandemrendszeren sem különíthetők el egymástól.

3.4. Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel

Az elrendezés sematikus vázlata a 3-2. ábrán látható. A két eltérő polaritású oszlopot közös termosztátban helyeztem el, és *passzív csatlakoztatóelemmel* kötöttem össze. A passzív megnevezés arra utal, hogy a csatlakoztatóelem nem ad lehetőséget a csatlakozási nyomás közvetlen változtatására; a csatlakoztatóelem szerepe csupán az, hogy az első oszlopból kilépő gázáramot a második oszlopba vezesse.



3-2. ábra. Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel:

- I – injektor, D – detektor,
- p_i – az első oszlopba belépő vivőgáz nyomása,
- p_o – a második oszlopot elhagyó vivőgáz nyomása,
- L – oszlophossz,
- d_c – az oszlop belső átmérője,
- β – fázisarány,
- T_c – a kolonnák közös hőmérséklete,
- t_M – holtidő,
- k – retenciós faktor

3.4.1. Matematikai összefüggések

A 3.1. pontban tárgyalt matematikai összefüggések gyakorlati alkalmazásához ismerni kell a két oszlop csatlakozási pontjában kialakuló nyomást (p_j), ami esetünkben a *természetes csatlakozási nyomás*:

$$p_j = \left[\frac{\frac{L_2 \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4}{L_1 \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4} p_i^2 + p_o^2}{\frac{L_2 \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4}{L_1 \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4} + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \{3.4-1\}$$

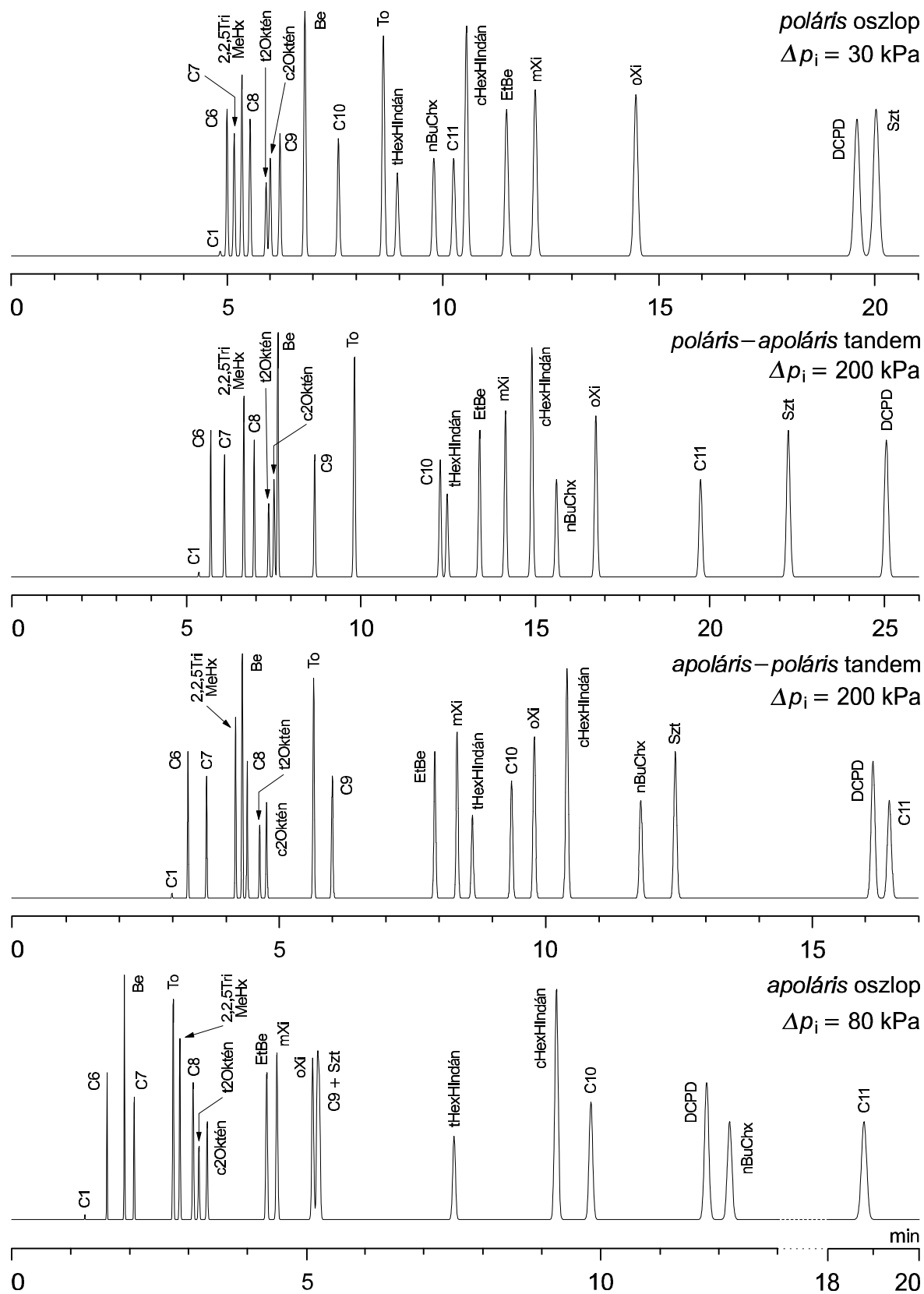
3.4.2. A rendszer felépítése

Az elhanyagolható holttérfogatú csatlakoztatóelemmel, ún. *butt connector*-ral összekötött, különböző polaritású állófázissal nedvesített ürescsőkolonnákat az alkalmazott gázkromatográf termosztátjában helyeztem el. A *poláris* (P) kolonna polietilén-glikol (Carbowax 20M), míg az *apoláris* (A) immobilizált fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán nedvesítésű volt. Az egyik elrendezésnél a *poláris* kolonnát kapcsoltam az injektorhoz, az *apoláris*at pedig a detektorhoz (PA-tandem), míg a másik elrendezésnél fordítva (AP-tandem). Mindkét elrendezésnél vizsgáltam a hőmérséklet-változtatás hatását az eredő polaritásra, míg a belépő nyomás módosítása esetén bekövetkező polaritásváltozást csak az AP-elrendezés esetén tanulmányoztam. Tesztelegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam.

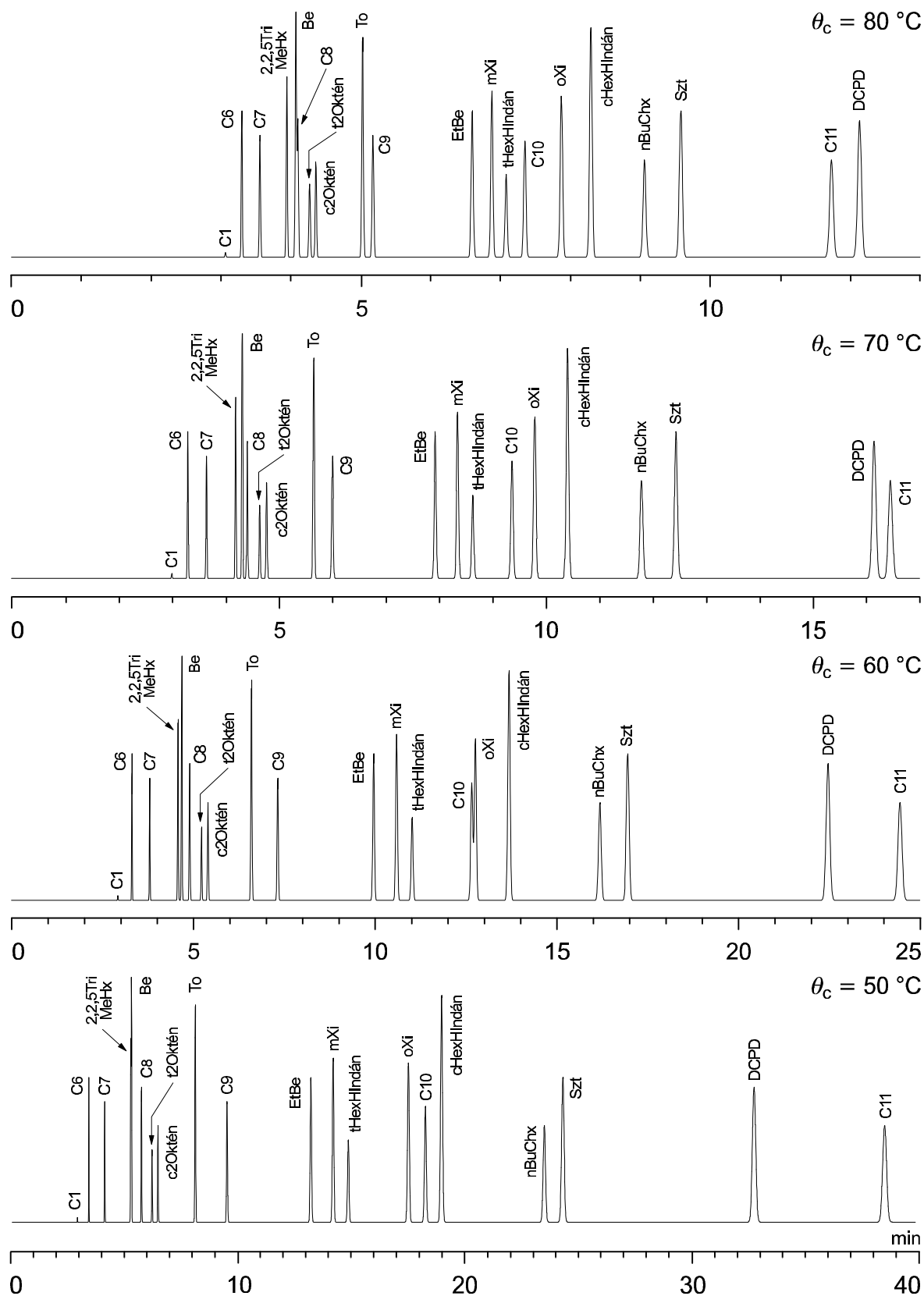
A **3-3. ábrán** bemutatott kromatogram-sor³⁰ a tandemet alkotó oszlopokon, valamint a PA- és az AP-tandemen kapott csúcspoilft mutatja be. A normál alkánokhoz viszonyított csúcspozíciókat megfigyelve megállapítható, hogy a PA-tandem polárisabb, mint az AP-elrendezés. (Például a sztirol a PA-elrendezésnél az undekán után, míg az AP-elrendezésnél az undekán előtt eluálódik). A kísérlet eredménye megfelel annak a megfigyelésnek (ami egyébként a matematikai modellből is következik), hogy csupán a kolonnák sorrendjének megváltoztatásával a rendszer eredő polaritása megváltozik, és mindig a PA-tandem a polárisabb.

³⁰ Kutatómunkám kezdetén a kromatogramok felvételekor nem volt lehetőségem az alapadatok (*raw data*) számítógépes gyűjtésére és tárolására, így csak a vonalíróval rögzített kromatogramok, valamint a csúcshoz tartozó retenciós idők és csúcsterületek álltak rendelkezésemre. Azért, hogy az így felvett kromatogramokat is jó minőségben, könnyen áttekinthetően mutathassam be, a dolgozat készítésekor a retenciós idők, csúcsterületek és félértékszélességek (elméleti tényérszám) felhasználásával számítógéppel *rekonstruáltam* azokat.

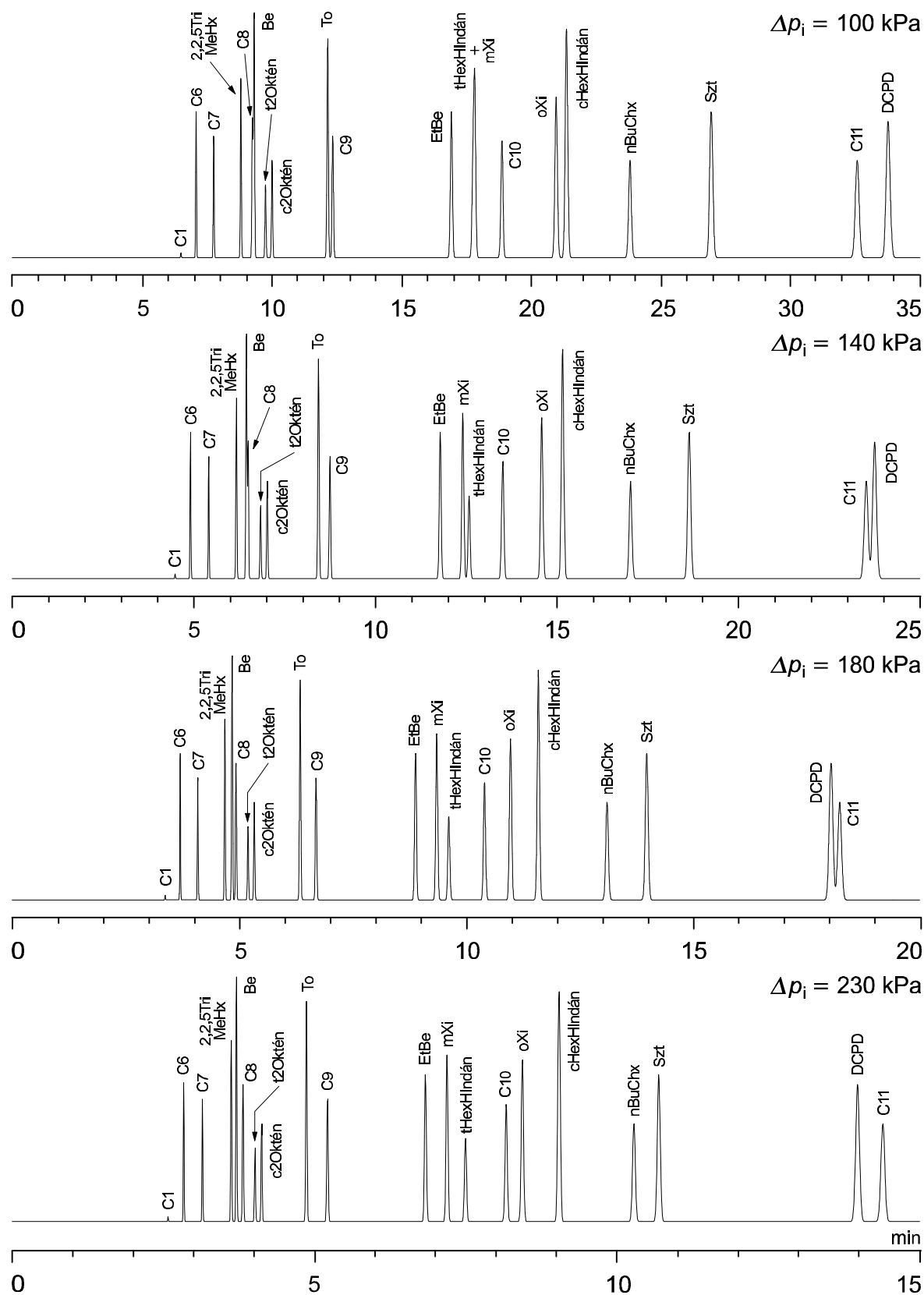
A kromatogramokon (grafikonokon, táblázatokban) alkalmazott vegyülete Rövidítések listája a Függelék 6.4. pontjában található.



3-3. ábra. A tesztelegy kromatogramja a *poláris* oszlopon, a *poláris-apoláris* tandemrendszeren, az *apoláris-poláris* tandemrendszeren, valamint az *apoláris* oszlopon (számítógépes rekonstrukció, $\theta_c = 70^\circ \text{C}$)

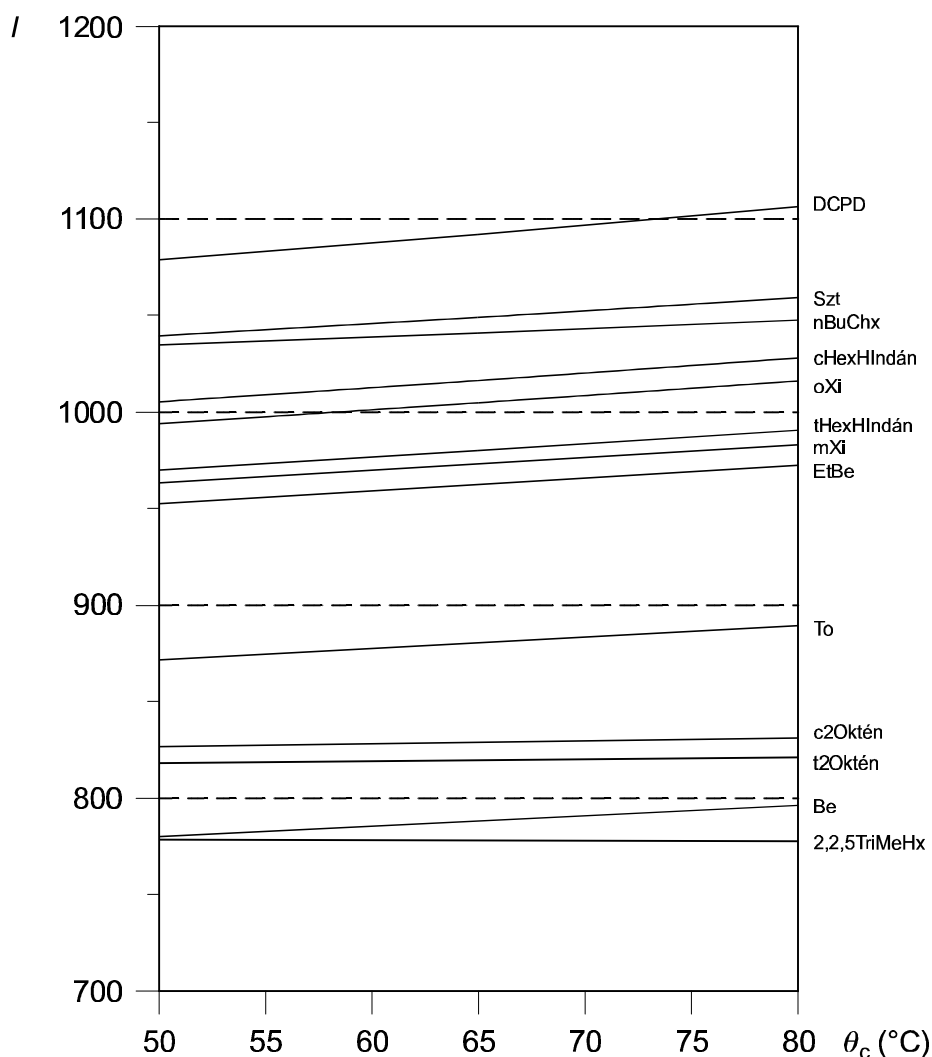


3-4. ábra. Az apoláris-poláris tandemrendszeren különböző kolonna-hőmérsékleteknél felvett kromatogramok (számítógépes rekonstrukció, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)



3-5. ábra. Az *apoláris-poláris* tandemrendszeren különböző belépő túlnyomásoknál felvett kromatogramok (számítógépes rekonstrukció, $\theta_c = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

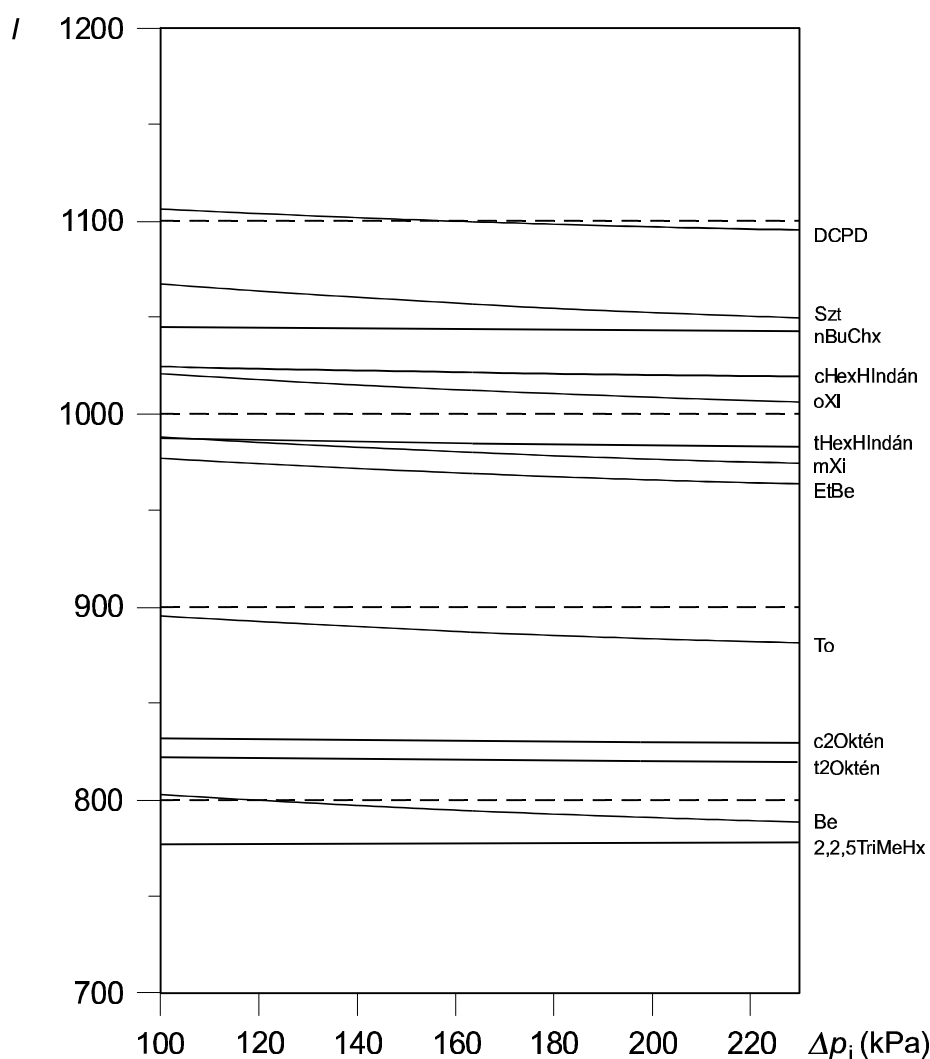
A 3-4., illetve a 3-5. ábrán bemutatott kromatogramsor különböző kolonna-hőmérsékletek, illetve belépő nyomások mellett szemlélteti a kialakuló csúcsprofilokat az AP-tandem esetén, míg a 3-6., illetve 3-7. ábrán a tesztvegyületek retenciós indexének változását követhetjük nyomon a kolonna-hőmérséklet, illetve a belépő túlnyomás függvényében. Megfigyelhető, hogy a rendszer polaritása az oszlophőmérséklet emelésével nő (állandó belépő nyomás esetén), amit például az *o*-xilol vagy a diciklopentadién retenciós indexének növekedése (e vegyületek normál alkánokhoz viszonyított elmozdulása) jól jelez. A belépő nyomás változtatása (állandó oszlophőmérséklet mellett) szintén hatással van a rendszer eredő polaritására. Ez annyit jelent, hogy ellentétben az egykolonnás rendszerekkel, ahol a retenciós index gyakorlatilag nem függ a kolonna nyomásesésétől (holtidejétől), tandem-rendszerek esetén a retenciós index számottevően változik az összetevő oszlopok nyomásesésének (holtidejének) módosítása esetén. Mindez azzal magyarázható, hogy a retenciós indexre vonatkozó {3.1-14} összefüggésben szereplő retenciós faktoriális módosulnak az összetevő oszlopok holtidejétől függő Φ_1 tényező változásakor. Az elmondottakat a 3-7. ábra is jól szemlélteti: a belépő nyomás csökkentésével az eredő polaritás nő, amit például az alkilbenzolok retenciós indexének növekedése jelez.



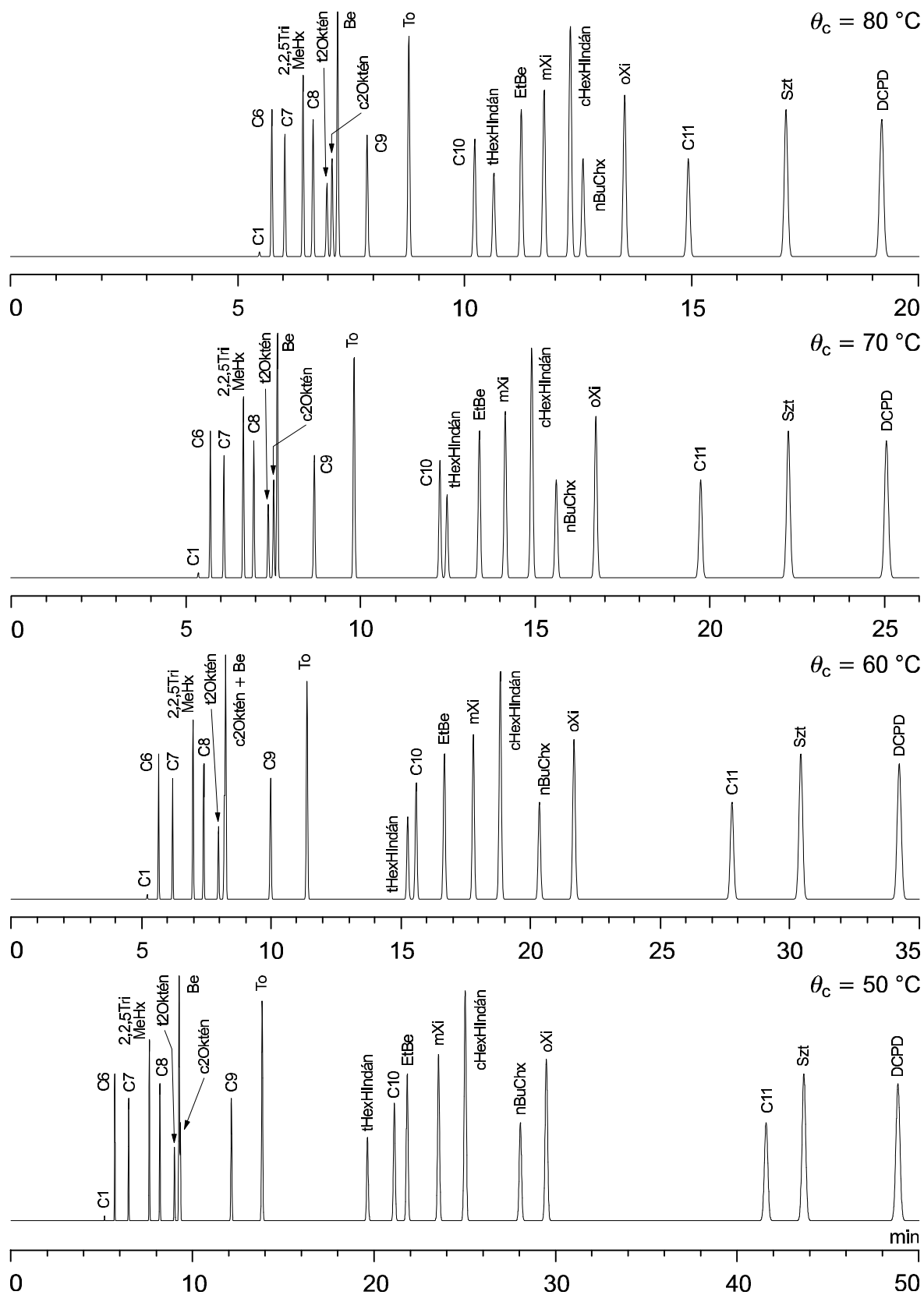
3-6. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása az *apoláris-poláris* tandemrendszeren a kolonna-hőmérséklet függvényében ($\Delta p_i = 200$ kPa)

A PA-tandemre vonatkozóan a **3-8. ábrán** mutatom be a különböző oszlophőmérsékletek esetén kialakuló csúcsprofilokat, míg a **3-9. ábrán** a retenciós indexek változását tüntetem fel a hőmérséklet függvényében. A hőmérséklet növelése – az AP-tandemhez hasonlóan – a rendszer eredő polaritásának növekedését eredményezi.

A **3-1. táblázatban** a különálló oszlopokon és a tandemrendszereken (AP- és PA-tandem) 40 °C hőmérséklet-változtatásra bekövetkező retenciósindex-változásokat foglaltam össze a tesztvegyületekre vonatkozóan. Jól megfigyelhető, hogy a tandemrendszereknél a retenciós index változása általában nagyobb, mint a különálló oszlopok esetén, továbbá a PA-tandemen nagyobb az effektus, mint az AP-tandemen. A két állófázis közötti polaritáskülönbség jellemzésére az egyes tesztvegyületekre vonatkozó retenciósindex különbségeket ($\Delta I = I_p - I_a$) tüntetem fel a táblázat utolsó oszlopában. Megállapítható, hogy az indexkülönbségek a két állófázis tekintetében jóval nagyobbak annál, mint amennyi a tandemrendszeren 40 °C hőmérsékletemeléshez tartozik. Ez annyit jelent, hogy a vizsgált tandemrendszer polaritásának változtathatósága az összetevő oszlopok által definiált polaritástartomáynak csak egy viszonylag szűk részére terjed ki.



3-7. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása az *apoláris-poláris* tandemrendszeren a belépő túlnyomás függvényében ($\theta_c = 70\text{ °C}$)

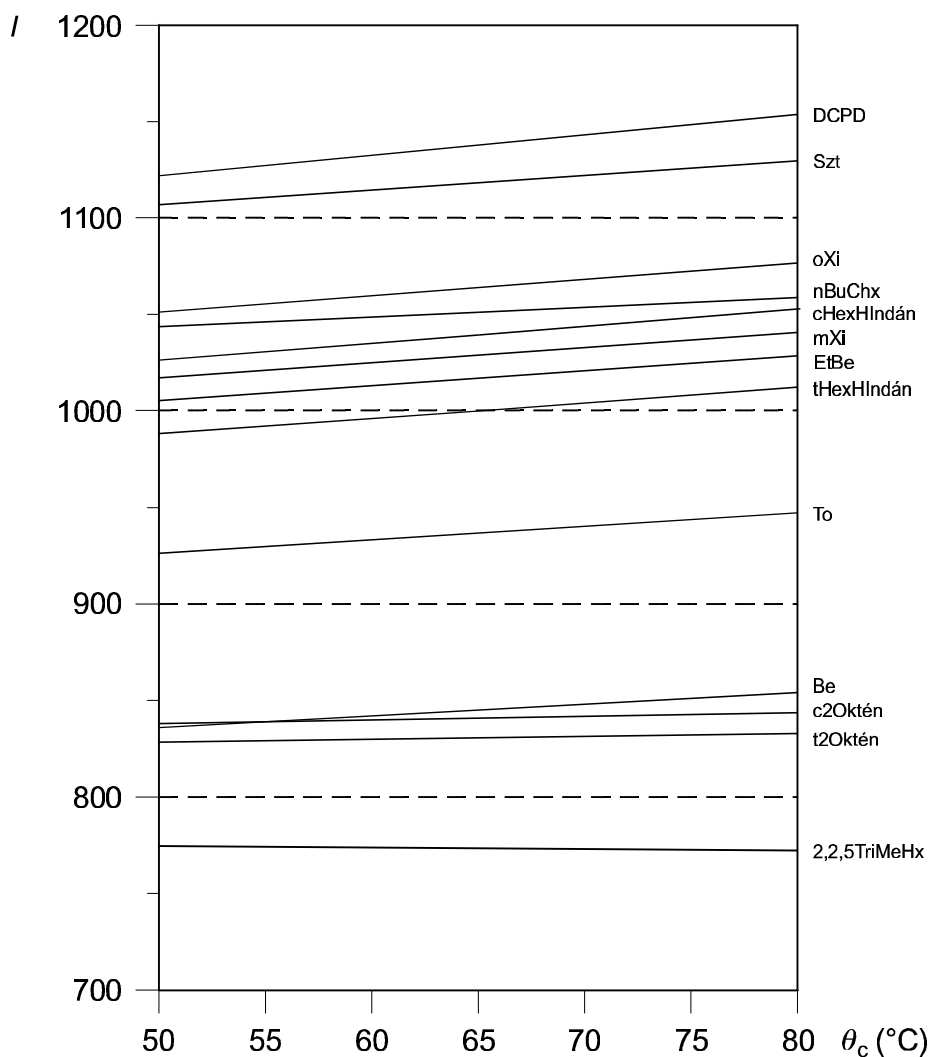


3-8. ábra. A poláris-apoláris tandemrendszeren különböző kolonna-hőmérsékleteknél felvett kromatogramok (számítógépes rekonstrukció, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

3.4.3. A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopok adataiból

A matematikai modell alapján lehetőség nyílik a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítására az összetevő oszlopokra vonatkozó adatok alapján. A {3.1-6} összefüggés segítségével az összetevő oszlopokon mért retenciós faktorok (k_1 , k_2) és a relatív retentivitás (Φ_1) ismeretében kiszámíthatók a tandemrendszerre érvényes retenciós faktorok, ezek alapján pedig – feltéve, hogy a normál alkánok megfelelő értékei is ismertek – a tandemrendszerre vonatkozó retenciós indexek már könnyen kalkulálhatók.

Φ_1 kiszámításához ismerni kell a kolonnák hosszát és belső átmérőjét. Tapasztalatom szerint az oszlopokra a gyártók által megadott névleges csőátmérők sokszor számottevően (5–10%) eltérhetnek a tényleges értékektől, ami a Φ_1 kiszámításánál számottevő hibát eredményez, tekintettel arra, hogy a {3.1-9}, illetve a {3.1-10} összefüggésben a csőátmérő



3-9. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása a kolonna-hőmérséklet függvényében a poláris-apoláris tandemrendszeren ($\Delta p_1 = 200$ kPa)

a négyzetben szerepel. A csőhosszúságnál ilyen nagymértékű eltérés nem tapasztaltam: a vizsgált esetekben a névleges és tényleges csőhossz nem különbözött 1%-nál jobban.

A felmerült „csőátmérő-probléma” megoldásának kulcsa a 3.1. pontban már megismert összefüggésben rejlik:

$$t_M = \Psi \frac{p_i^3 - p_o^3}{(p_i^2 - p_o^2)^2}, \quad \{3.4-2\}$$

ahol

$$\Psi = \frac{128}{3} \eta \left(\frac{L}{d_c} \right)^2 \quad \{3.4-3\}$$

A {3.4-2} összefüggésből következik, hogy ha egy kolonnán adott belépő nyomás mellett megmérjük a holtidőt, akkor a légköri nyomás ismeretében Ψ kiszámítható. A tandem-rendszert alkotó oszlopokra azonos hőmérsékleten meghatározott Ψ értékeket felhasználva

3-1. táblázat. A két összetevő oszlopon, illetve az AP- és a PA-tandemrendszeren 40 °C hőmérséklet-változtatásra bekövetkező retenciósindex-változások ($\Delta p_i = 200$ kPa), valamint a két állófázisra vonatkozó indexkülönbségek (ΔI)

Vegyület	Poláris fázis $I(80\text{ °C}) - I(50\text{ °C})$	Apoláris fázis $I(80\text{ °C}) - I(50\text{ °C})$	AP-tandem $I(80\text{ °C}) - I(50\text{ °C})$	PA-tandem $I(80\text{ °C}) - I(50\text{ °C})$	$\Delta I = I_p - I_a$ (50 °C)
2,2,5TriMeHx	-4,75	1,65	-0,68	-1,34	-22,04
nBuChx	15,42	8,69	12,65	20,15	50,92
t2Oktén	2,84	-0,19	2,40	3,37	53,50
c2Oktén	2,37	1,42	3,40	5,20	57,81
tHexHIndán	22,52	13,56	20,11	25,04	94,68
cHexHIndán	24,69	14,50	22,42	28,07	110,28
DCPD	25,77	14,14	25,99	33,09	213,30
EtBe	15,93	8,04	17,75	23,40	257,93
mXi	15,88	7,67	18,05	24,08	264,48
To	13,86	6,51	15,68	21,88	268,41
Be	11,37	9,34	17,97	18,13	276,86
oXi	17,79	7,98	20,28	26,34	283,22
Szt	14,23	8,97	17,43	24,20	350,78

a {3.1-11} összefüggésben szereplő Ψ_2/Ψ_1 konstans kiszámítható. A {3.1-9} és a {3.1-10} alapján a Ψ_2/Ψ_1 hányadosra az alábbi összefüggés vezethető le (a két oszlop azonos hőmérsékletű, így a kifejezésében a viszkozitás már nem szerepel):

$$\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = \left(\frac{L_2 d_{c,1}}{L_1 d_{c,2}} \right)^2 \quad \{3.4-4\}$$

A csatlakozási pontban kialakuló nyomás {3.4-1} alapján történő kiszámításához az L_2/L_1 hányados mellett ismerni kell $d_{c,1}/d_{c,2}$ értékét is. Ennek kiszámításához a {3.4-4} összefüggés átrendezésével kapható képlet használható fel:

$$\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} = \frac{L_1}{L_2} \sqrt{\frac{\Psi_2}{\Psi_1}} \quad \{3.4-5\}$$

Az összetevő oszlopokra vonatkozó Ψ_1 és Ψ_2 meghatározását több különböző belépő nyomás mellett is elvégeztem, minden esetben 7 párhuzamos mérést alkalmazva. Az eredményeket a **3-2. táblázatban** foglaltam össze. A Ψ variációs koefficiense minden esetben kisebb volt 1%-nál, és a különböző belépő nyomásokhoz tartozó átlagértékek eltérése sem haladta meg az 1%-ot.

A {3.4-3} átrendezésével olyan összefüggéshez juthatunk, amelynek segítségével az üres-csőkolonna belső átmérője számítható ki:

$$d_c = \sqrt{\frac{128}{3} \eta \frac{L^2}{\Psi}} \quad \{3.4-6\}$$

A névleges oszlophosszúságok felhasználásával számított belső kolonnaátmérőket a **3-2. táblázat** utolsó oszlopában tüntettem fel. A számított és a névleges csőátmérők – a Ψ pontosságához képest – számottevő eltérést (8%, illetve 6%) mutatnak, ami ebben a konkrét esetben is indokolja, hogy a tandemrendszert felépítő oszlopokra vonatkozó Ψ -ket nem a névleges értékekből, hanem kísérleti adatok alapján határoztam meg.

A kísérletileg meghatározott Ψ értékekből kiszámítható, hogy esetünkben:

$$\frac{\Psi_a}{\Psi_p} = 0,6740 \quad \{3.4-7\}, \quad \text{illetve} \quad \frac{\Psi_p}{\Psi_a} = 1,484 \quad \{3.4-8\}$$

A névleges oszlophosszúságokkal számolva:

$$\frac{L_p}{L_a} = 2,000 \quad \{3.4-9\}, \quad \text{illetve} \quad \frac{L_a}{L_p} = 0,500, \quad \{3.4-10\}$$

majd ezeket az adatokat felhasználva {3.4-5} alapján adódik, hogy:

$$\frac{d_{c,p}}{d_{c,a}} = 1,642 \quad \{3.4-11\}, \quad \text{illetve} \quad \frac{d_{c,a}}{d_{c,p}} = 0,6090 \quad \{3.4-12\}$$

3-2. táblázat. A tandemrendszert alkotó oszlopokra 70 °C-on, hidrogén vivőgáz esetén meghatározott Ψ értékek, névleges kolonnahosszúságok és kolonnaátmérők, továbbá a {2.4-6} alapján számított oszlopátmérők (a hidrogén viszkozitása 70 °C-on 9,865 μ Pas)

Oszlop	Ψ (Pas)	L névleges (m)	d_c névleges (mm)	d_c számított (mm)
<i>apoláris</i>	$7,792 \cdot 10^6$	25	0,20	0,184
<i>poláris</i>	$1,156 \cdot 10^7$	50	0,32	0,302

A Függelék **F-1.–F-12. táblázataiban** összehasonlítottam az összetevő oszlopokon végzett mérések alapján meghatározott retenciós adatokból a tandemrendszerre számított retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket a tandemrendszeren közvetlenül meghatározott adatokkal mind az AP-, mind a PA-oszlopsorrend esetén, különböző oszlophőmérsékletek és belépő nyomások mellett. Az adatokat egybevetve megállapítható, hogy a 0,5-nél nagyobb retenciós faktorral rendelkező vegyületek esetén a modell alapján számított és a „kísérleti” retenciós faktorok átlagos eltérése 1,6%, a maximális eltérés pedig 4,4%, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 0,5, a maximális eltérés pedig 4,5 indexegység. A számítások alapjául szolgáló $\lg k$ vs. $1/T_c$ egyenesek lineáris regresszióval becsült paramétereit a tandemet alkotó *apoláris*, illetve *poláris* oszlopra vonatkozóan a Függelék **F-13.**, illetve **F-14. táblázata** tartalmazza. A teljesség kedvéért a I vs. θ_c egyenesek paramétereit a Függelék **F-15.** és **F-16. táblázatában** adtam meg.

3.5. Tandemrendszer polaritásának hangolása a relatív oszlophosszak változtatásával

Noha kísérleteim nem irányultak az *off-line* módon hangolható tandemrendszerek tanulmányozására, a teljesség kedvéért mégis érdemesnek tartom az ilyen típusú rendszerekre vonatkozó alapvető ismeretek összefoglalását.

Hasonlóan a 3.4. pontban tárgyalt tandemrendszerhez, az alkalmazott két eltérő polaritású oszlopot ebben az esetben is közös termosztátban helyezzük el, és a két oszlopot *passzív csatlakoztatóelemmel* kötjük össze. A rendszer eredő polaritását most viszont úgy módosítjuk, hogy az összetevő oszlopok hosszúságarányát változtatjuk, ami annyit jelent, hogy a tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktorokat csak a Φ_1 tényezőn keresztül befolyásoljuk. Mivel az oszlopok hosszúságaránya tág határok között változtatható, ezért az összetevő oszlopok által definiált polaritástartomány jól kihasználható.

A gyakorlatban a polaritásmódosítás úgy történik, hogy az egyik oszlop hosszúságát állandó értéken tartva a másik oszlop hosszúságát változtatjuk. Minden egyes új polaritás létrehozásához a meglévő rendszerünket szét kell szednünk, és az egyik oszlopból egy darabot le kell vágnunk, ami a rendszert a polaritásváltoztatás tekintetében rugalmatlanná teszi (nem is beszélve arról, hogy az ember sajnálja feldarabolni a drága kapillárisoszlo-

pait). Ezekből következik, hogy ez a polaritáshangolási módszer nem igazán „versenytes” az *on-line* módon hangolható rendszereknek. Viszont lehetőség van arra, hogy az *on-line* módon hangolható rendszereken már kidolgozott elválasztási módszert (például sorozatmérések számára) „átültessük” megfelelő hosszúságú oszlopokból felépített, a célfeladatra optimalizált, „egyszerű” tandemrendszerre. Az „átültetésben” nagy segítség, hogy jól használható matematikai modell áll rendelkezésre a szükséges oszlophosszak kiszámítására, így némi „finomhangolás” után a tandemrendszer általában tökéletesen alkalmas a kitűzött feladat megoldására.

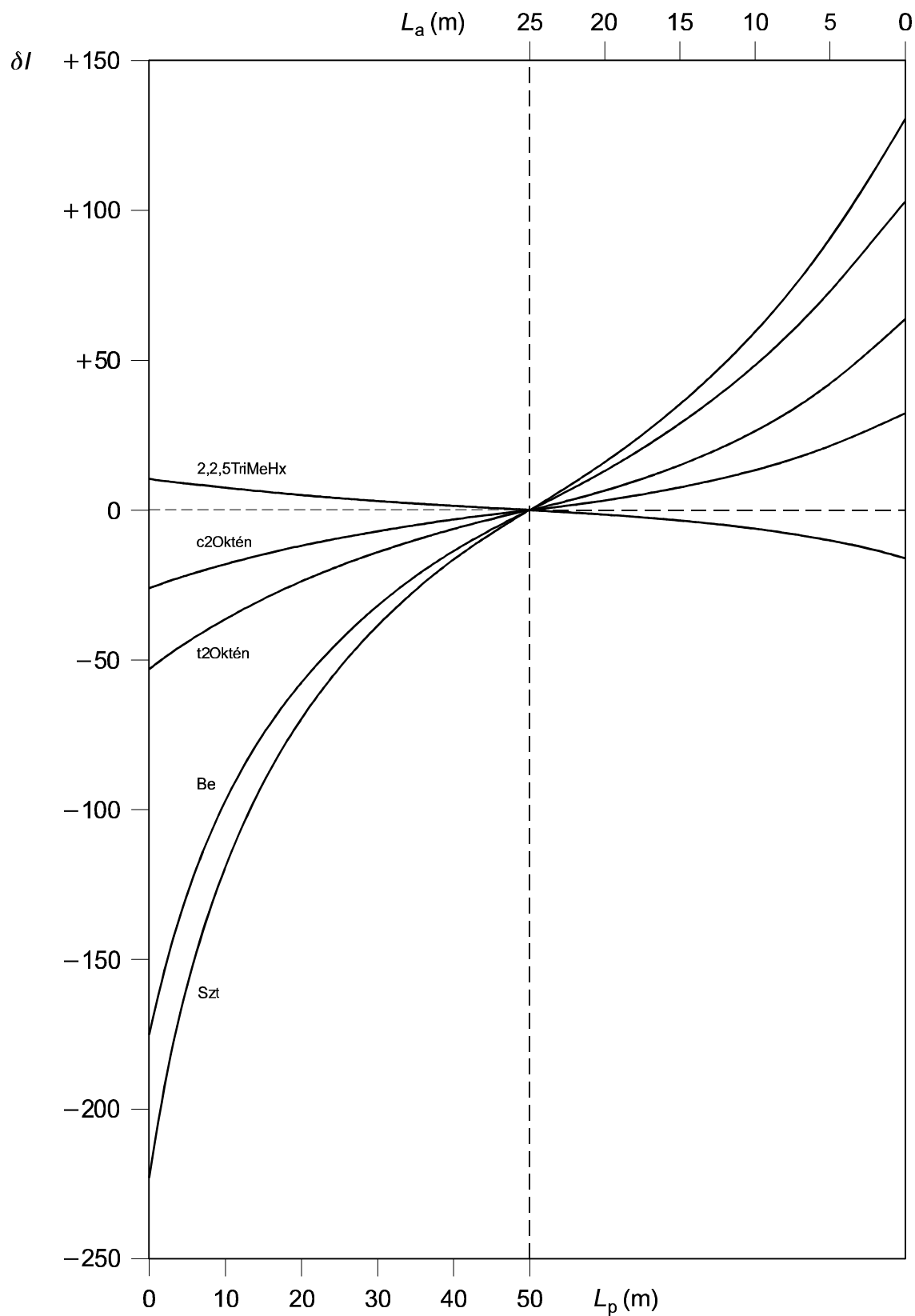
A **3.10. ábrán** öt szénhidrogén retenciós indexének változását követhetjük nyomon *off-line* módon hangolható tandemrendszer esetén. A számítások alapjául a 3.4. pontban bemutatott oszlopokon meghatározott retenciós faktorok (lásd a Függelék **F-13** és **F-14. táblázatát**), valamint a 3.1., illetve a 3.4. pontban ismertetett matematikai modell szolgált. Referenciarendszernek ($\delta I = 0$) az 50 m hosszú *poláris* (polietilénlikol) és a 25 m hosszú *apoláris* (fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán) kolonnából álló tandemrendszert választottam (a *poláris* kolonna kapcsolódik az injektorhoz). A grafikon bal oldala a retenciós index változását mutatja abban az esetben, amikor a *poláris* kolonnát rövidítjük állandó, 25 m-es apoláriskolonna-hosszúság esetén, míg a jobb oldalon a retenciós index alakulását követhetjük nyomon akkor, amikor az *apoláris* kolonnát rövidítjük állandó, 50 m-es poláriskolonna-hosszúság esetén. Az oszlophosszak változtatásával gyakorlatilag a két oszlop által kijelölt teljes polaritástartomány átfogható, hiszen a polaritást módosító oszlop nagyon rövid is lehet.

3.6. Hőmérséklettel hangolható tandemrendszerek

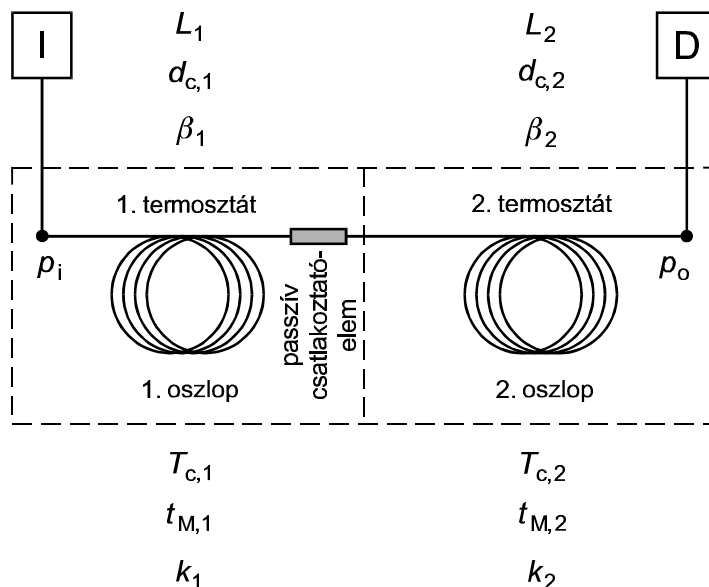
Két termosztáttal és passzív csatlakoztatóelemmel megvalósítható sorosan kapcsolt oszloprendszer (röviden *hőmérséklettel hangolható tandemrendszer*) sematikus vázlatát látható a **3-11. ábrán**. A két eltérő polaritású oszlop külön termosztátban helyezkedik el, így a két oszlop hőmérséklete függetlenül változtatható. Gondoskodni kell arról, hogy a két termosztát között megfelelően fűtött átvezetés (*interface*) legyen, amely biztosítja, hogy az első oszlopot elhagyó effluensben lévő komponensek csapdázódás nélkül jussanak a második oszlopba. Az egyik termosztát praktikusán a gázkromatográf termosztátja, míg a másik lehet egy második gázkromatográf légtermosztátja, de lehet folyadéktermosztát is. Kísérleteim során mindkét elrendezést megvalósítottam.

3.6.1. Matematikai összefüggések

A hőmérséklettel hangolható tandemrendszer polaritását vagy csak egyik, vagy mindkét oszlop hőmérsékletének megváltoztatásával módosíthatjuk. A {3.1-3} összefüggés ($k_s = \Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2$) alapján gondoljuk végig, hogyan reagál a rendszer az egyes oszlopok hőmérsékletének megváltoztatására. Első közelítésben tételezzük fel, hogy Φ_1 és Φ_2 nem függ a hőmérséklettől. Így ha az első kolonna hőmérsékletét ($T_{c,1}$) növeljük, akkor k_1



3-10. ábra. Néhány szénhidrogén retenció indexének változása a *poláris*, illetve az *apoláris* oszlop hosszának (L_p , illetve L_a) változtatásakor polietilén-glikol–fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxán tandemrendszer esetén ($\theta_c = 70^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$; az oszlopok jellemzőit lásd a 4.1. pontban)



3-11. ábra. Sorosan kapcsolt oszloprendszer két független termosztáttal és passzív csatlakoztatóelemmel:

I – injektor, D – detektor, p_i – az első oszlopba belépő vivőgáz nyomása,
 p_o – a második oszlopot elhagyó vivőgáz nyomása, L – oszlophossz, d_c – az oszlop belső átmérője,
 β – fázisarány, T_c – kolonna-hőmérséklet, t_M – holtidő, k – retenciós faktor

csökken, ami egyben azt is jelenti, hogy a {3.1-3} összefüggés első tagja csökken, tehát a tandemrendszerben az első kolonna „súlya” kisebb lesz. Ha viszont az első kolonna hőmérsékletét ($T_{c,1}$) csökkentjük, akkor k_1 és a {3.1-3} összefüggés első tagja nő, tehát a tandemrendszerben az első kolonna „súlya” nagyobb lesz. Hasonló megállapítások tehetők a második oszlop hőmérsékletének változtatása esetén is. Az is könnyen belátható, hogy ha az egyik oszlop hőmérsékletét kellően magasra állítjuk, akkor – legalábbis elméletileg – a másik oszlop által képviselt „tisza” polaritást érjük el.

Valójában Φ_1 és Φ_2 nem független a hőmérséklettől. Ennek oka, hogy a gázok viszkozitása változik a hőmérséklettel, így a tandemet alkotó oszlopok hőmérsékletének megváltoztatása befolyásolja a vivőgáz áramlási sebességét, aminek következtében módosulnak az egyes oszlopokhoz tartozó holtidők. Tehát hőmérséklettel hangolható tandemrendszereknél a kolonna-hőmérsékletek változtatása nem csupán a retenciós faktorokon (k_1 , k_2) keresztül alakítja az eredő polaritást. Szerencsére a retenciós faktor megváltozásához képest (exponenciális hőmérsékletfüggés) a Φ_1 , illetve a Φ_2 változása lényegesen kisebb mértékű (a gázok viszkozitása jó közelítéssel az abszolút hőmérséklet négyzetgyökével arányos), így a hőmérséklettel hangolható tandemrendszer polaritását döntő mértékben a retenciós faktorkok (k_1 , k_2) változása befolyásolja.

Esetünkben a természetes csatlakozási nyomás (p_j) az alábbi összefüggéssel számítható ki:

$$p_j = \left[\frac{\frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{T_2}{T_1} \frac{L_2}{L_1} \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4 p_i^2 + p_o^2}{\frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{T_2}{T_1} \frac{L_2}{L_1} \left(\frac{d_{c,1}}{d_{c,2}} \right)^4 + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \{3.6-1\}$$

3.6.2. Két légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

3.6.2.1. A rendszer felépítése

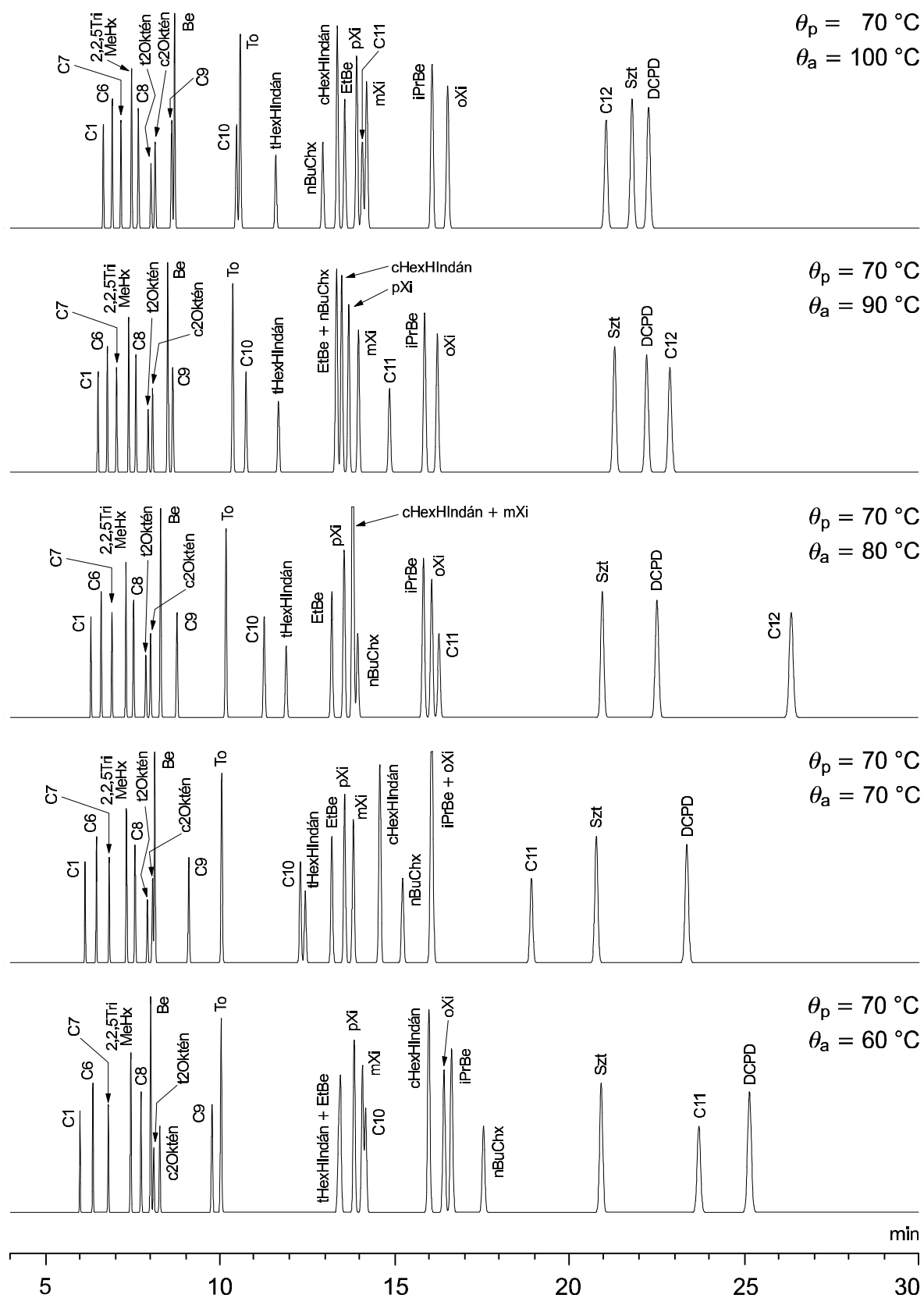
A polietilén-glikol (Carbowax 20M) nedvesítésű *poláris* kolonnát az 1. termosztátban, míg az immobilizált fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* oszlopot a 2. termosztátban helyeztem el. Tesztelegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam.

A **3-12. ábrán** a teszteleggyel az *apoláris* kolonna 5 különböző hőmérsékleténél kapott csúcsprofilt mutatom be, miközben a *poláris* kolonna állandó, 70 °C hőmérsékletű. Az aromás szénhidrogének normál alkánokhoz viszonyított csúcspozíciói alapján megállapítható, hogy az *apoláris* kolonna hőmérsékletének növelésével az *apoláris* kolonna súlya csökken, azaz a rendszer eredő polaritása nő. Ezt támasztja alá a **3-13. ábra** is, amelyen a kromatogramsornak megfelelő hőmérséklet-tartományban (60–100 °C) ábrázoltam a vizsgált komponensek retenciós indexének változását az *apoláris* kolonna hőmérsékletének függvényében. A hőmérséklet emelésével (a *poláris* oszlop súlyának növekedésével) a retenciós indexek általában növekednek. Ez alól csak a 2,2,5-trimetilhexán a kivétel, amelynél kismértékű csökkenés figyelhető meg. Szigorúan véve egy rendszer polaritásáról csak egy megadott tesztvegyület esetén van értelme beszélni (lásd a 2.1. pontot), hiszen ez az eset is mutatja, hogy 2,2,5-trimetilhexánra nézve a *poláris* oszlop súlyának növekedése a rendszer polaritásának csökkenését eredményezi. Mivel a vizsgált vegyületek körében ezt az esetet tekinthetjük kivételnek, némi „pongyolasággal” állíthatjuk, hogy a tandemrendszer polaritása a *poláris* oszlop súlyának növekedésével nő.

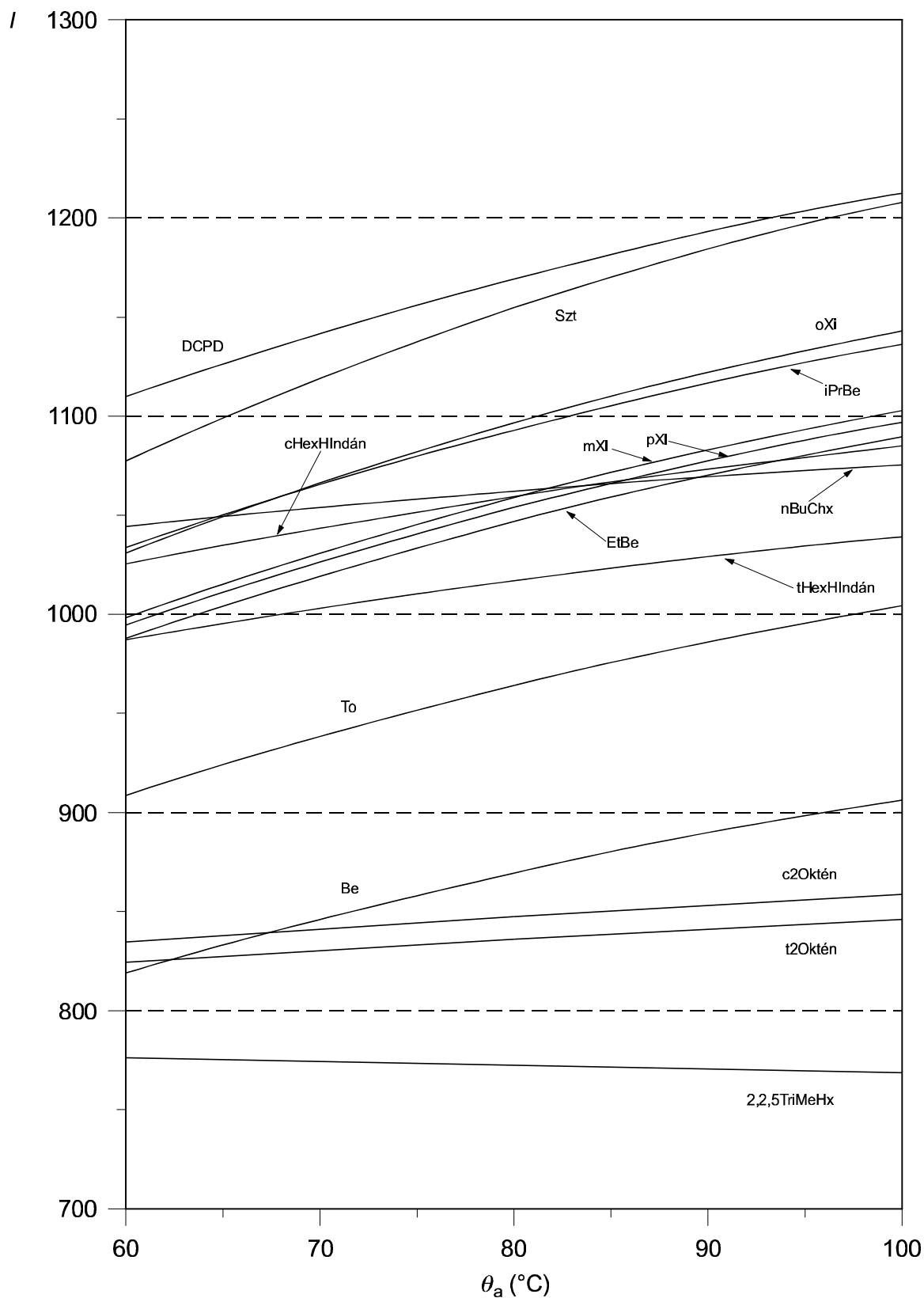
3.6.2.2. A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopokon meghatározott adatokból

A matematikai modell alapján lehetőség nyílik a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítására az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. Így a {3.1-6} összefüggést felhasználva az összetevő oszlopokon meghatározott retenciós faktorok (k_1 , k_2), valamint Φ_1 ismeretében kiszámíthatók a tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktorok, ezek alapján pedig – feltéve, hogy a normál alkánok megfelelő értékei is ismertek – a tandemrendszerre vonatkozó retenciós indexek is kalkulálhatók.

A hőmérséklettel hangolható tandemrendszer felépítéséhez ugyanazt az oszloppárt alkalmaztam, mint a közös termosztátban létrehozott rendszernél (lásd a 3.4. pontot), így a modellezéséhez a {3.4-7} – {3.4-12} összefüggésekkel megadott mennyiségeket használtam fel. Mivel jelen esetben az oszlopok eltérő hőmérsékletűek, ezért a *természetes* csatlakozási nyomás kiszámításához ismerni kell a két kolonna-hőmérsékletre vonatkozó vivőgáz-viszkozitás arányát $[\eta(T_2)/\eta(T_1)]$. A vivőgáz (hidrogén) viszkozitásának kiszámítására alkalmazott összefüggést a Függelék 6.2.9.1. pontjában ismertetem.



3-12. ábra. A két légtermosztáttal megvalósított tandemrendszeren az *apoláris* kolonna 5 különböző hőmérsékleténél felvett kromatogram (számítógépes rekonstrukció, $\theta_p = 70^\circ\text{C}$, $\Delta p_1 = 200\text{ kPa}$)



3-13. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása az *apoláris* kolonna hőmérsékletének függvényében a két légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer esetén ($\theta_p = 70$ °C, $\Delta p_i = 200$ kPa)

A Függelék **F-17.–F-21. táblázataiban** összehasonlítottam az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós adatokból a modell alapján számított és a tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket, amikor a *poláris* oszlop hőmérséklete 70 °C, míg az *apoláris* kolonna hőmérséklete 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, illetve 100 °C. A rendszer nyomásesését állandó, 200 kPa értéken tartottam. A táblázatok adatai alapján megállapítható, hogy a 0,3-nél nagyobb retenciós faktorral rendelkező vegyületek esetén a számított és a „kísérleti” retenciós faktorok átlagos eltérése 0,7%, a maximális eltérés pedig 2,9%, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,1, a maximális eltérés pedig 3,7 indexegység. A számítások alapjául szolgáló $\lg k$ vs. $1/T_c$ egyenesek paramétereit a tandemrendszert alkotó *apoláris*, illetve *poláris* oszlopra vonatkozóan a Függelék **F-13.**, illetve **F-14. táblázata** tartalmazza.

A matematikai modell felhasználásával széles hőmérséklet-intervallumban is kiszámítható a vegyületek retenciós indexe. Példaként a **3-14. ábrán** a benzolra mutatom be a retenciós index változását: A folytonos vonallal jelzett görbe estén a *poláris* kolonna hőmérséklete 70 °C, míg az *apoláris* oszlopé –200 °C és +400 °C között változik (a számítógép mindent „kibír”), míg a szaggatott vonallal jelzett görbe a *poláris* oszlop hőmérsékletének változtatása esetén mutatja a retenciós index alakulását, mialatt az *apoláris* oszlop hőmérséklete 70 °C. A két görbe találkozásánál mindkét oszlop 70 °C hőmérsékletű. Megfigyelhető, hogy magas hőmérsékletek esetén a retenciós index állandósul, mivel ekkor a magas hőmérsékletű kolonna súlya gyakorlatilag nulla, így a benzol retenciós indexét csak a 70 °C-os oszlop határozza meg. Alacsony hőmérsékletek esetén a retenciós index nem válik állandóvá, hanem lassú csökkenést mutat. Ebben az esetben a 70 °C-os kolonna súlya tekinthető 0-nak, azaz a retenciós indexet csak az alacsony hőmérsékletű kolonna határozza meg, a lassú változást pedig az magyarázza, hogy a retenciós index csökken az állófázis hőmérsékletének csökkenésével (mint az az egykolonnás rendszerek esetén közismert).

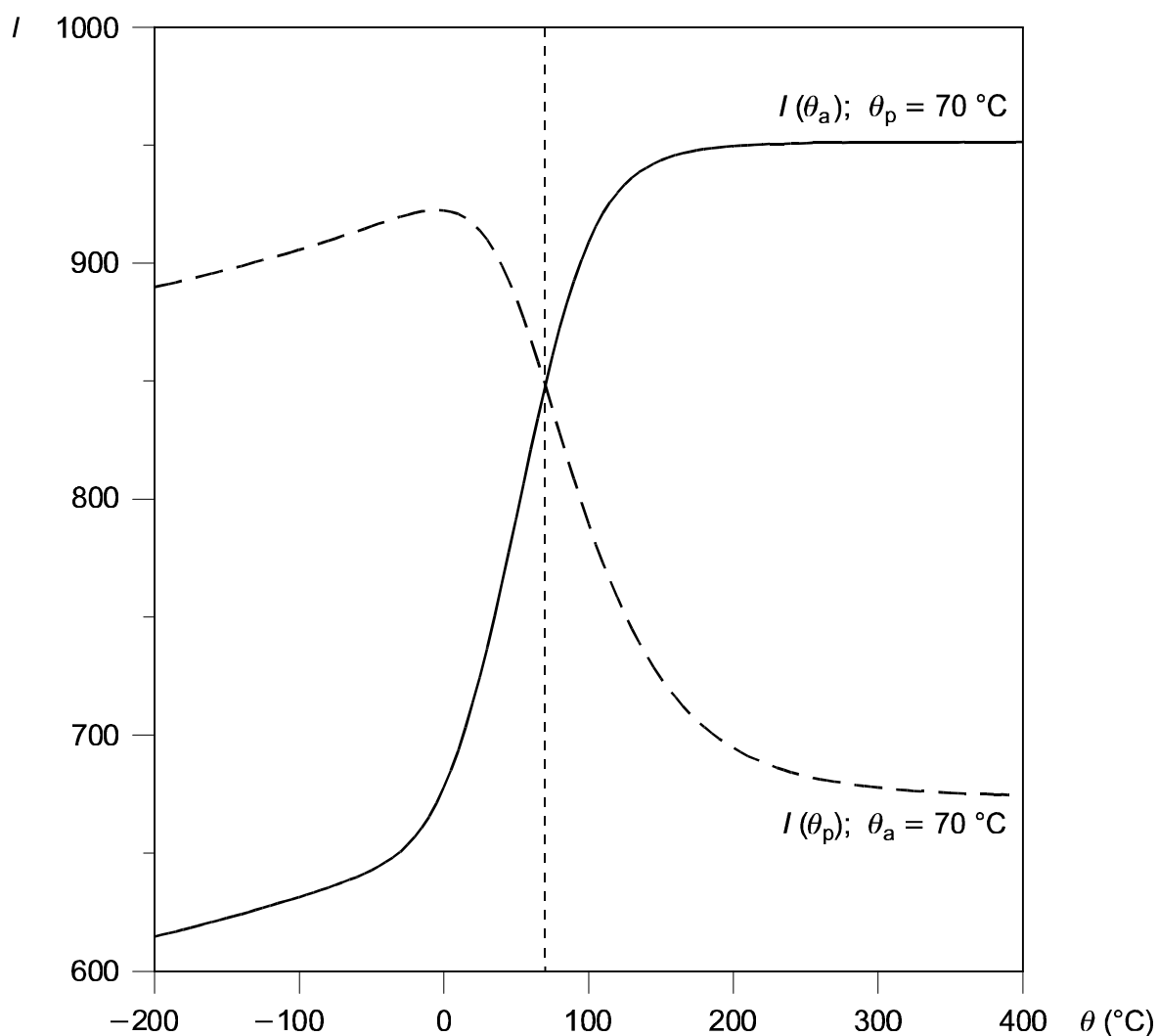
3.6.2.3. Komplex elegy elválasztásának optimalizálása

A sokkomponensű, komplex elegyek tipikus képviselői az iparban és a háztartásban alkalmazott szerves keverékdőszerek (festékhígítók, lakkhígítók stb.). A komplex jelző arra utal, hogy az elegyben különböző funkciós csoporttal rendelkező vegyületek (észterek, alkoholok, ketonok stb.) fordulnak elő. Az ilyen elegyek komponenseinek egyidejű elválasztása sokszor nehéz feladatot jelent, amelyről számos közlemény is tanúskodik [1–14]. A továbbiakban a tandemrendszer képességeit 33 komponenses elegy elválasztásának optimalizálásán keresztül mutatom be. Az elegyet alkotó vegyületek nagy része az iparban, illetve a háztartásban használatos keverékdőszerekben is gyakori komponens.

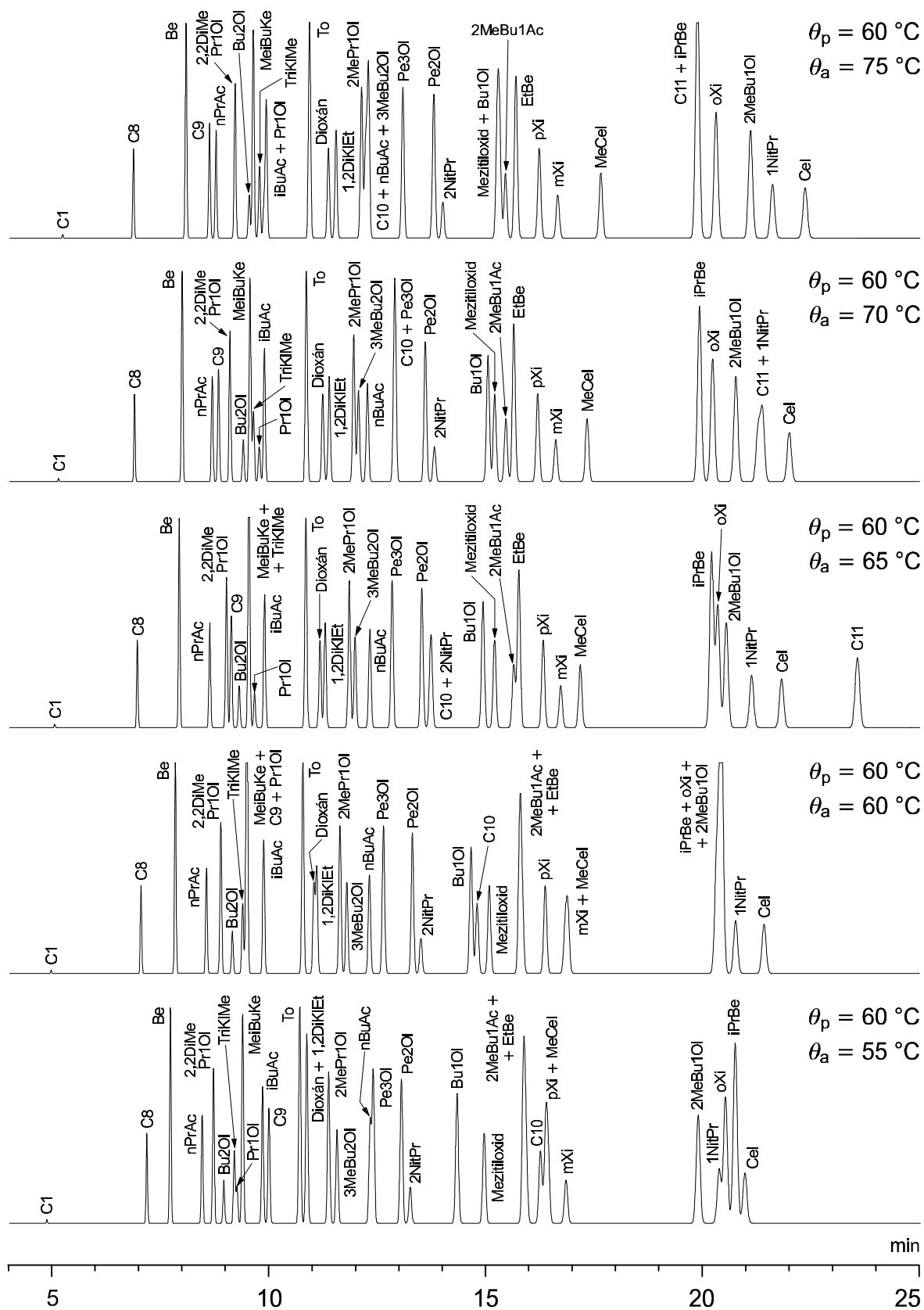
A **3-15. ábra** kromatogramsora a 33 komponenses teszteleggyel kapott csúcsprofilt szemlélteti az *apoláris* kolonna 5 különböző hőmérsékleténél, miközben a *poláris* kolonna állandó, 60 °C hőmérsékletű. A retenciós indexek alakulását az *apoláris* oszlop hőmérsékletének függvényében a **3-16. ábrán** követhetjük nyomon.

3.6.2.3.1. AZ ADATBÁZIS LÉTREHOZÁSA

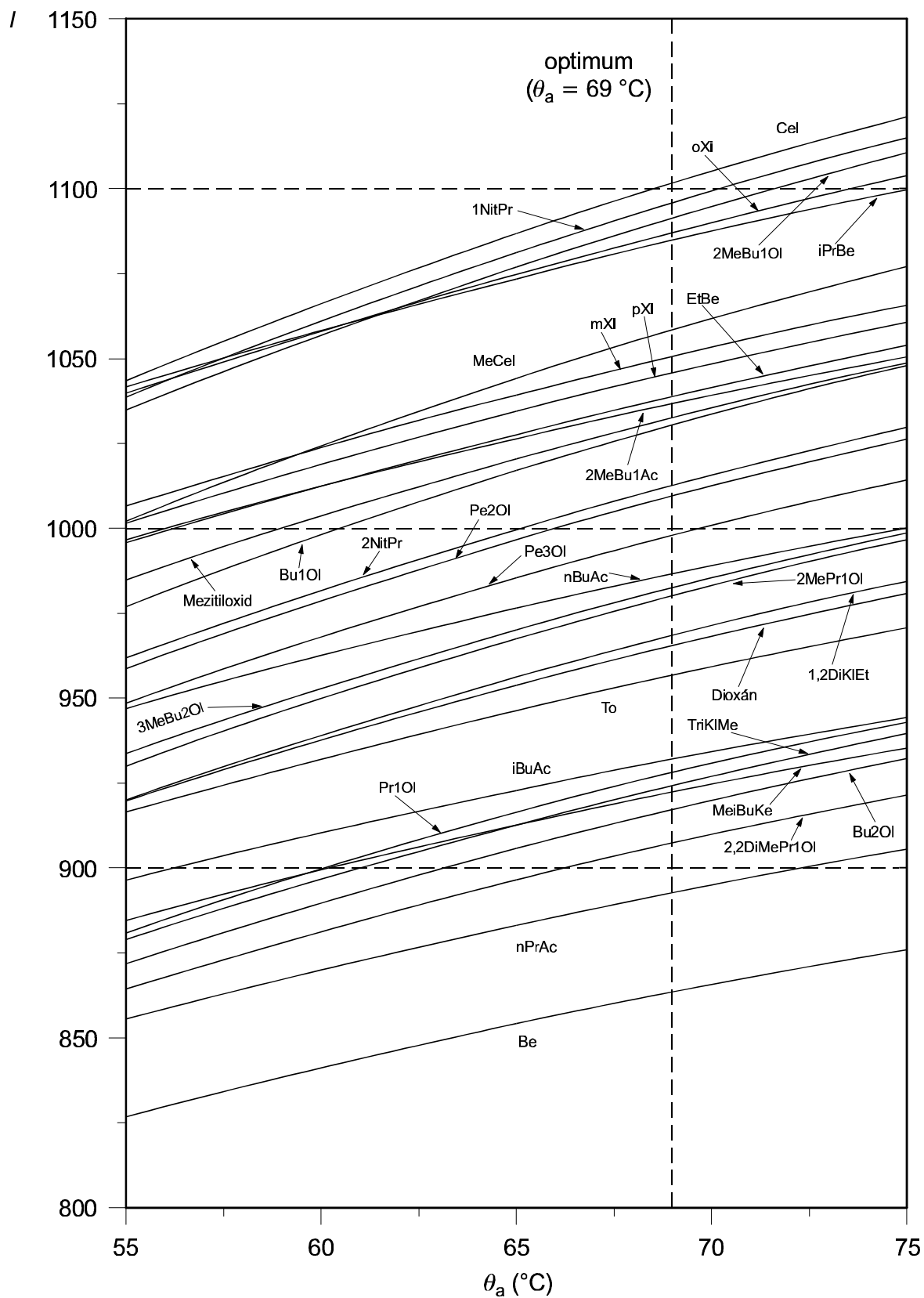
Az elválasztás optimalizálásához létrehoztam a 33 vegyületekre vonatkozó retenciósfaktor- és retencióindex-adatbázist. Ehhez állandó, 60 °C-os polárisoszlop-hőmérséklet mellett, az *apoláris* oszlop hat különböző hőmérsékleténél (55 °C, 60 °C, 62 °C, 65 °C, 70 °C és 75 °C) meghatároztam a vegyületek retenciósfaktorait, illetve retencióindexeit. Az adatpontokra a legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem (lásd a Függelék **F-22.**, illetve **F-23. táblázatát**). A polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy az 55–75 °C intervallumban a retenciósfaktorokat, illetve retencióindexeket tetszőleges hőmérsékleten kiszámítsam. Az így számítható retenciósfaktorok eltérése a kiindulási (a paraméterbecsléshez felhasznált) adatoktól valamennyi vegyület esetén olyan kicsi volt, hogy a további számításokat a polinomok alapján számított retenciósfaktorokra alapozhattam anélkül, hogy ez számottevő hibát okozott volna.



3-14. ábra. A benzol retencióindexének változása az *apoláris*, illetve a *poláris* kolonna hőmérsékletének függvényében, miközben a másik oszlop hőmérséklete 70 °C (két légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\Delta p_1 = 200$ kPa)



3-15. ábra. A 33 komponenses teszteleggyel az *apoláris* kolonna különböző hőmérsékleteinél felvett kromatogramok (kétlégtermosztátos tandemrendszer, számítógépes rekonstrukció, $\theta_p = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)



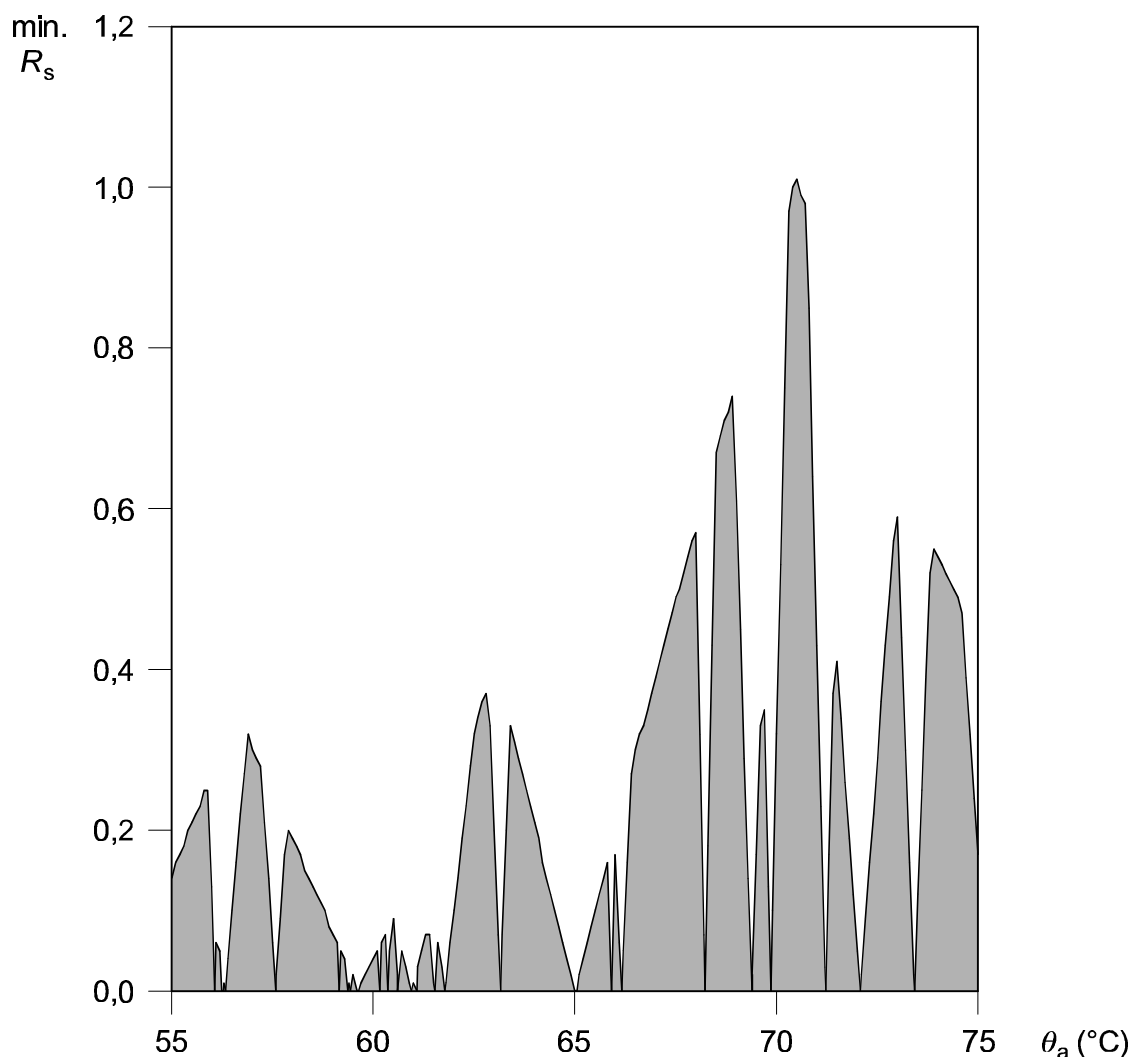
3-16. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása az *apoláris* kolonna hőmérsékletének függvényében a két légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer esetén ($\theta_p = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

3.6.2.3.2. ELVÁLASZTÁSOPTIMALIZÁLÁS

A 3-17., illetve a 3-18. ábrán a tesztvegyületek elválasztásának optimalizálása során kapott *ablakdiagramokat* mutatom be abban az esetben, amikor a kritikus pár (legrosszabbul elváló komponenspár) elválasztásának „jóságát” a csúcsfelbontás, illetve a retenciósindex-különbség jellemzi. Az optimalizálás során az *apoláris* oszlop hőmérsékletét az 55–75 °C intervallumban változtattam, míg a *poláris* oszlop hőmérséklete 60 °C volt.

A csúcsfelbontások kiszámítását a retenciós faktorok és a tandemrendszerre nézve konstansnak feltételezett elméleti tányérszám (a tányérszám független a komponens minőségétől és a hőmérséklettől; értéke jelen esetben 210 000) ismeretében az alábbi összefüggés alapján végeztem:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{2} \frac{k_n - k_m}{k_n + k_m + 2}, \quad \{3.6-2\}$$

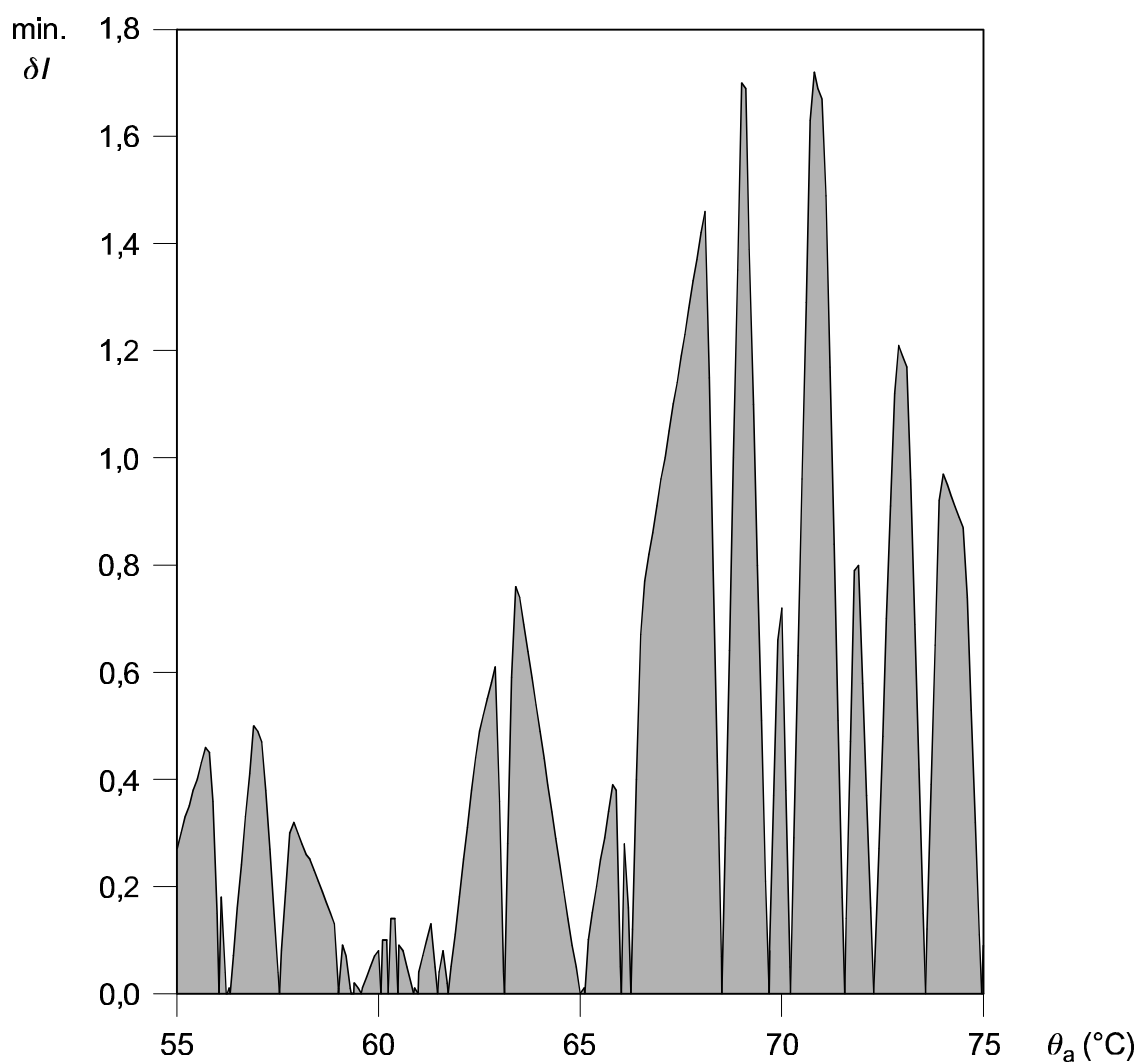


3-17. ábra. A 33 komponenses teszteleg elválasztásának optimalizálása ablakdiagram-módszerrel. A kritikus pár elválasztását a csúcsfelbontás jellemzi. (Kétlégtermosztátos tandemrendszer, $\theta_p = 60$ °C, $\Delta p_i = 200$ kPa)

ahol R_s egymáshoz közel eluálódó két komponens (m és n) csúcsfelbontása, N az elméleti tányérszám, k_m és k_n a két komponens retenciós faktora ($k_n \geq k_m$).

A pontosabb számításokhoz a kromatográfiás csúcsok félmagasságban vett szélességét kellene figyelembe venni. Az egyszerűsítésre azért volt szükség, mert az alkalmazott adatgyűjtő és -feldolgozó rendszerek nem szolgáltatottak ilyen adatokat, az elektromechanikus rekorderek által rögzített kromatogramokról a félértékszélességek meghatározása pedig rendkívül időigényes, és az így kapható adatok meglehetősen pontatlanok.

A retenciósindex-különbség alkalmazása a komponensek elválásának jellemzésére szintén némi egyszerűsítést jelent, mivel ugyanaz a retenciósindex-különbség kisebb retenciós faktor esetén kisebb csúcsfelbontásnak felel meg. Szerencsére a nagyobb retenciós faktorok felé haladva ez a befolyás egyre inkább elhanyagolhatóvá válik.



3-18. ábra. A 33 komponenses teszteleg elválásának optimalizálása ablakdiagram-módszerrel. A kritikus pár elválását az indexkülönbség jellemzi.
(Kétlégtermosztátos tandemrendszer, $\theta_p = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

A csúcsfelbontást, illetve a retenciósindex-különbséget feltüntető ablakdiagramokat összehasonlítva megállapítható, hogy kisebb eltérésektől eltekintve a két módszer azonos eredményre vezetett. Megfigyelhető továbbá, hogy az *apoláris* kolonna hőmérsékletének néhány tized fokos módosítása is „drámai” változásokat idézhet elő a csúcsfelbontásban. Az általam alkalmazott kromatográfokon a kolonna-hőmérsékletet csak 1 °C-os lépésekben lehetett változtatni, így előfordulhatott, hogy a diagramokról leolvasott, abszolút optimumnak megfelelő hőmérsékletet a készüléken nem lehetett beállítani. Ez a technikai probléma az újabb készülékek esetén már nem jelentkezik, hiszen ezeknél a hőmérséklet általában 0,1 °C-os, vagy ennél is kisebb lépésekben állítható. Meg kell azonban azt is jegyezni, hogy ha egy ablakban a görbe fel- és lefutása nagyon meredek, akkor kellően nagy maximum esetén sem biztos, hogy a gyakorlatban is sikeresen választható el a kritikus komponenspár, mivel az elválasztás nagyon érzékeny lesz a hőmérséklet kismértékű megváltozására (az elválasztási módszer nem eléggé robusztus). Így sokszor kisebb maximummal rendelkező, de kellően „széles” ablakban található meg a gyakorlatban is megfelelő elválasztást biztosító körülmény (jelen esetben kolonna-hőmérséklet).

θ_a (°C)	min. R_s	1. csúcs	2. csúcs	max. k
55	0.14	Dioxán	1,2DiKlEt	5.1908
56	0.13	2MeBulAc	C10	5.0033
57	0.30	EtBe	2MeBulAc	4.8230
58	0.19	EtBe	2MeBulAc	4.6499
59	0.07	EtBe	2MeBulAc	4.4840
60	0.04	2MeBulAc	EtBe	4.3252
61	0.01	iPrBe	oXi	4.1736
62	0.10	oXi	2MeBulOl	4.0291
63	0.20	Bu2Ol	C9	3.8919
64	0.21	TriKlMe	MeiBuKe	3.7617
65	0.00	MeiBuKe	TriKlMe	3.6388
66	0.17	2,2DiMePr1Ol	C9	3.5230
67	0.39	MeiBuKe	TriKlMe	3.4144
68	0.57	Ce1	C11	3.3130
69	0.61	Pe3ol	C10	3.2879
70	0.32	C11	1NitPr	3.2838
71	0.43	2MeBulOl	C11	3.2793
72	0.05	nPrAc	C9	3.2744
73	0.59	oXi	C11	3.2693
74	0.54	Bulol	Mezitoloxid	3.2638
75	0.17	nBuAc	C10	3.2579

A legjobb 10 találat:

θ_a (°C)	min. R_s
69.0	0.61
73.0	0.59
68.0	0.57
74.0	0.54
71.0	0.43
67.0	0.39
70.0	0.32
57.0	0.30
64.0	0.21
63.0	0.20

3-19. ábra. Számítógépes lista a 33 komponenses elegy csúcsfelbontáson alapuló ablakdiagram-optimalizálásáról (kétlégtermosztátos tandemrendszer, $\theta_p = 60$ °C, $\Delta p_i = 200$ kPa)

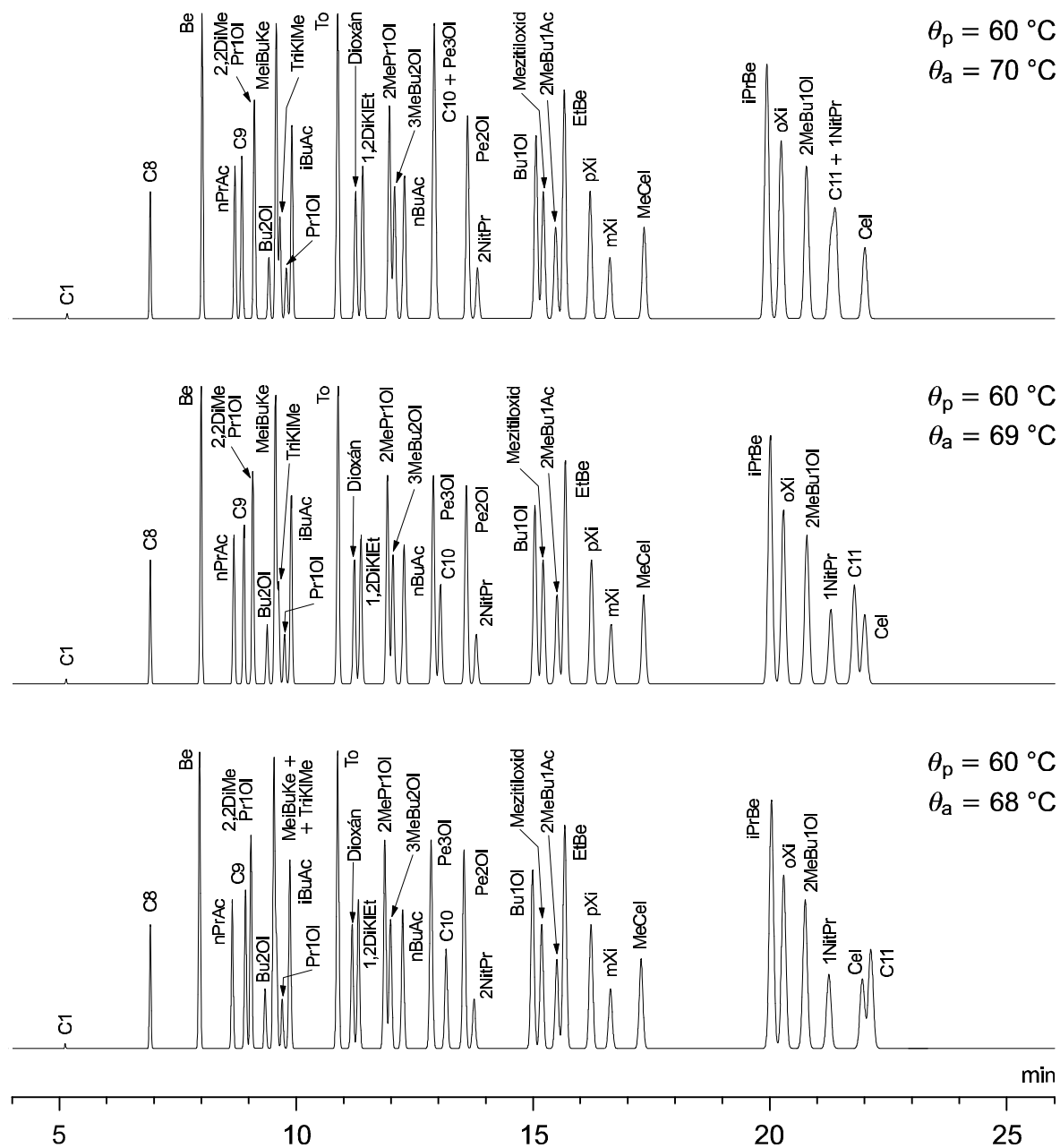
A bemutatott ablakdiagramok esetén a számításokat úgy végeztem, hogy az 55–75 °C intervallumban 0,1 °C-os lépésközzel határoztam meg a minimális csúcsfelbontást, illetve a minimális indexkülönbséget, az *ablakhatároknál* (ahol a legkisebb csúcsfelbontás nulla) tovább csökkentve a lépésközt. Tekintettel arra, hogy az alkalmazott kromatográfokon a kolonna-hőmérséklet csak fokenként állítható, gyakorlati szempontból elegendő az 1 °C-os lépésköz. Ezt figyelembe véve a csúcsfelbontáson, illetve a retenciósindex-különbségen alapuló optimalizálás részletes numerikus adatait, továbbá a 10 „legjobb” hőmérsékletet a **3-19.**, illetve a **3-20. ábrán** mutatom be. Mindent összevetve a 69 °C-os kolonna-hőmérséklet ígérkezett az elválasztás szempontjából legmegfelelőbbnek. Az optimálisnak ítélt hőmérsékleten felvett kromatogramon (lásd a **3-21. ábrát**) mindössze a kloroform és a metil-izobutil-keton elválása nem kielégítő. Az összehasonlítás kedvéért a **3-21. ábrán** a 68 °C-on és a 70 °C-on felvett kromatogramokat is bemutatom. Jól megfigyelhető a csúcsfelbontások, illetve a csúcssorrendek 1 °C hőmérséklet-változtatás hatására bekövetkező módosulása például az undekán–1-nitropropán, illetve az undekán–2-etoxietanol (cellosolv) vegyülepár esetén.

θ_a (°C)	min. δI	1. csúcs	2. csúcs	max. I
55	0.27	Dioxán	1,2DiKlEt	1100.00
56	0.15	2MeBulAc	C10	1100.00
57	0.49	EtBe	2MeBulAc	1100.00
58	0.30	EtBe	2MeBulAc	1100.00
59	0.01	C10	Mezitoloxid	1100.00
60	0.08	2MeBulAc	EtBe	1100.00
61	0.04	iPrBe	oXi	1100.00
62	0.18	oXi	2MeBulOl	1100.00
63	0.36	Bu2Ol	C9	1100.00
64	0.49	TriKlMe	MeiBuKe	1100.00
65	0.00	MeiBuKe	TriKlMe	1100.00
66	0.05	Pe2Ol	C10	1100.00
67	0.96	MeiBuKe	TriKlMe	1100.00
68	1.42	MeiBuKe	TriKlMe	1100.00
69	1.70	C11	Cel	1101.70
70	0.72	1NitPr	C11	1105.18
71	1.67	BulOl	Mezitoloxid	1108.57
72	0.58	nPrAc	C9	1111.86
73	1.19	BulOl	Mezitoloxid	1115.07
74	0.97	BulOl	Mezitoloxid	1118.18
75	0.09	C10	nBuAc	1121.20

A legjobb 10 találat:

θ_a (°C)	min. δI
69.0	1.70
71.0	1.67
68.0	1.42
73.0	1.19
74.0	0.97
67.0	0.96
70.0	0.72
72.0	0.58
57.0	0.49
64.0	0.49

3-20. ábra. Számítógépes lista a 33 komponenses elegy retenciósindex-különbségen alapuló ablakdiagram-optimalizálásáról (kétlégtermosztátos tandemrendszer, $\theta_p = 60$ °C, $\Delta p_1 = 200$ kPa)



3-21. ábra. A 33 komponenses elegy kromatogramja az optimális hőmérsékleten ($\theta_a = 69^\circ\text{C}$), illetve annak közelében ($\theta_a = 68^\circ\text{C}$, illetve $\theta_a = 70^\circ\text{C}$) (kétlégtermosztátos tandemrendszer, számítógépes rekonstrukció, $\theta_p = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

3.6.3. Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

3.6.3.1. A rendszer felépítése

A polietilén-glikollal (Carbowax 20M) nedvesített *poláris* kolonnát a gázkromatográf légtermosztátjába helyeztem (injektorhoz csatlakoztatva), míg az immobilizált fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* kolonna 0,1 °C pontossággal termosztált folyadékba (vízbe) merült (detektorhoz csatlakoztatva). Az alkalmazott tesztelegy 14, a különböző vegyületcsaládokat képviselő komponenst tartalmazott. A **3-22. ábra** 7 különböző *poláris* kolonna-hőmérséklet esetén mutatja a csúcsprofil alakulását, miközben az *apoláris* oszlop állandó, 60 °C hőmérsékletű. A vegyületek kiválasztásában és az oldat elkészítések során alkalmazott koncentrációjukban némi játékosság is megfigyelhető: a vegyületek csúcsai a kromatogramokon két, 7-7 komponensből álló csoportot alkotnak. Az egyik csoport 60 °C-os hőmérsékleten rendeződik csúcsmagasság szerint alakzatba, míg a másik csoport 90 °C-on teszi ugyanezt. A retenciós indexek változását a *poláris* kolonna hőmérsékletének függvényében a **3-23. ábrán** mutatom be.

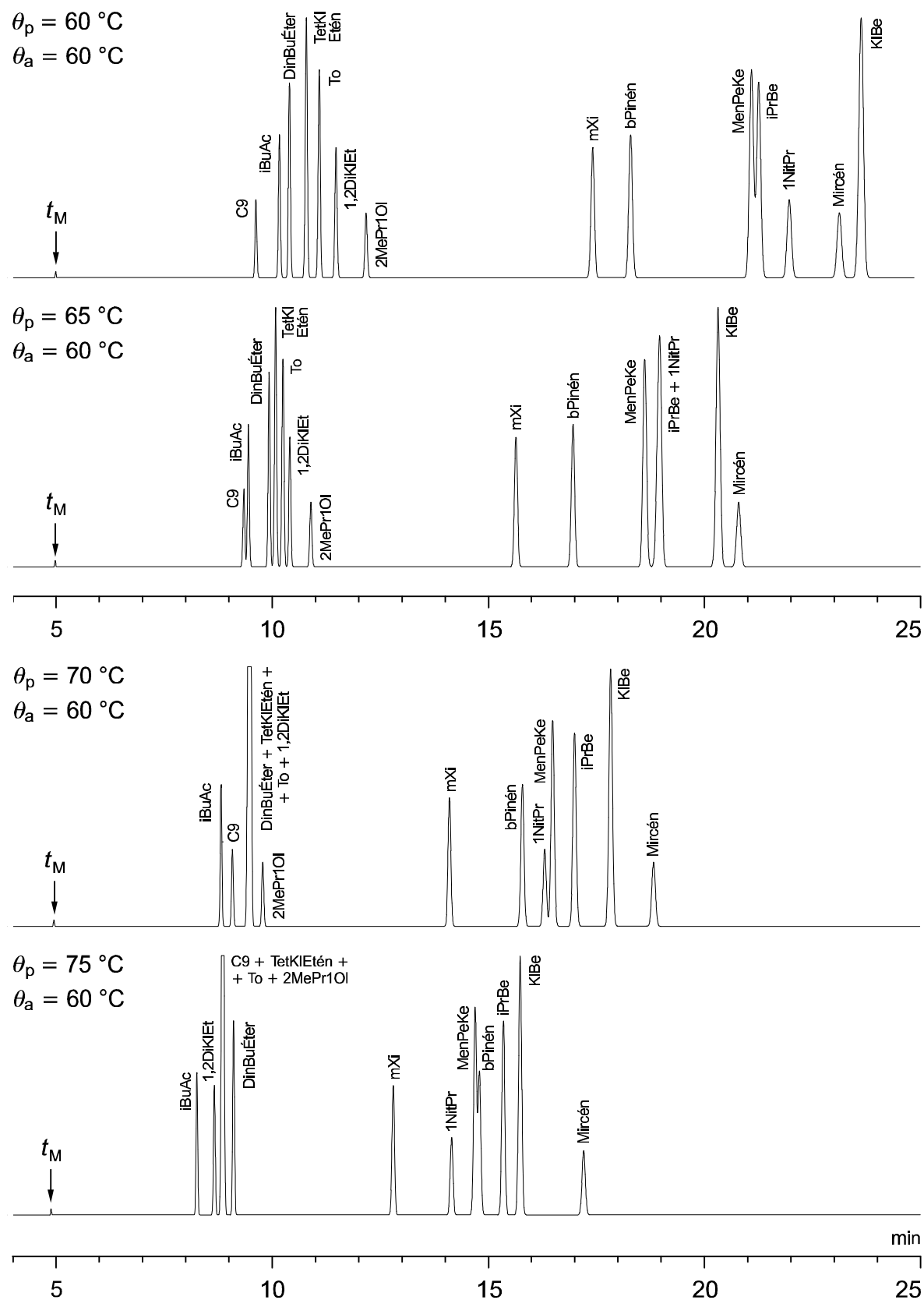
A **3-24. ábrán** olyan „próbagegyületek” (köztük a McReynolds-féle vegyületek) retenciós indexének változását követhetjük nyomon, amelyek az állófázissal különböző kölcsönhatások kialakítására képesek, és ennek révén jellemzik az állófázis polaritását (lásd a 2.1. pontot). Jól megfigyelhető, hogy a butil-alkohol görbéje változik a legmeredekebben, ami az alkoholos hidroxilcsoport és a polietilén-glikol közötti erős kölcsönhatás (hidrogénkötés) következménye.

3.6.3.2. C₆–C₁₀ szénatomszámú alkilbenzolokat tartalmazó elegy elválasztásának optimalizálása

Az alábbiakban egy „nehéz” elválasztási feladat tandemrendszerrel történő megoldását mutatom be. Az elválasztandó elegy a tetrametilbenzolok kivételével³¹ az összes C₆–C₁₀ szénatomszámú, telített oldalláncú rendelkező alkilbenzolt tartalmazta. Az elválasztási probléma „komolyságát” jelzi, hogy hasonló elegyek elválasztásával kapcsolatban számos közlemény jelent meg [15–25]. A **3-25. ábrán** az *apoláris* oszlop állandó, 60 °C-os hőmérséklete mellett, 4 különböző *poláris* kolonna-hőmérséklet esetén mutatom be a 33 alkilbenzolt tartalmazó eleggyel kapott kromatogramokat, míg a retenciós indexek változását a 60–90 °C hőmérséklet-intervallumban a **3-26. ábrán** követhetjük nyomon.

Az elválasztás optimalizálást a 3.6.2.3.2. pontban már ismertetett módon végeztem el. A felhasznált retenciós faktor-, illetve retenciós index-adatbázis, azaz a másodfokú polinomok paraméterei (egyéb vegyületek adataival együtt) a Függelék **F-25.**, illetve **F-28. tábláza-**

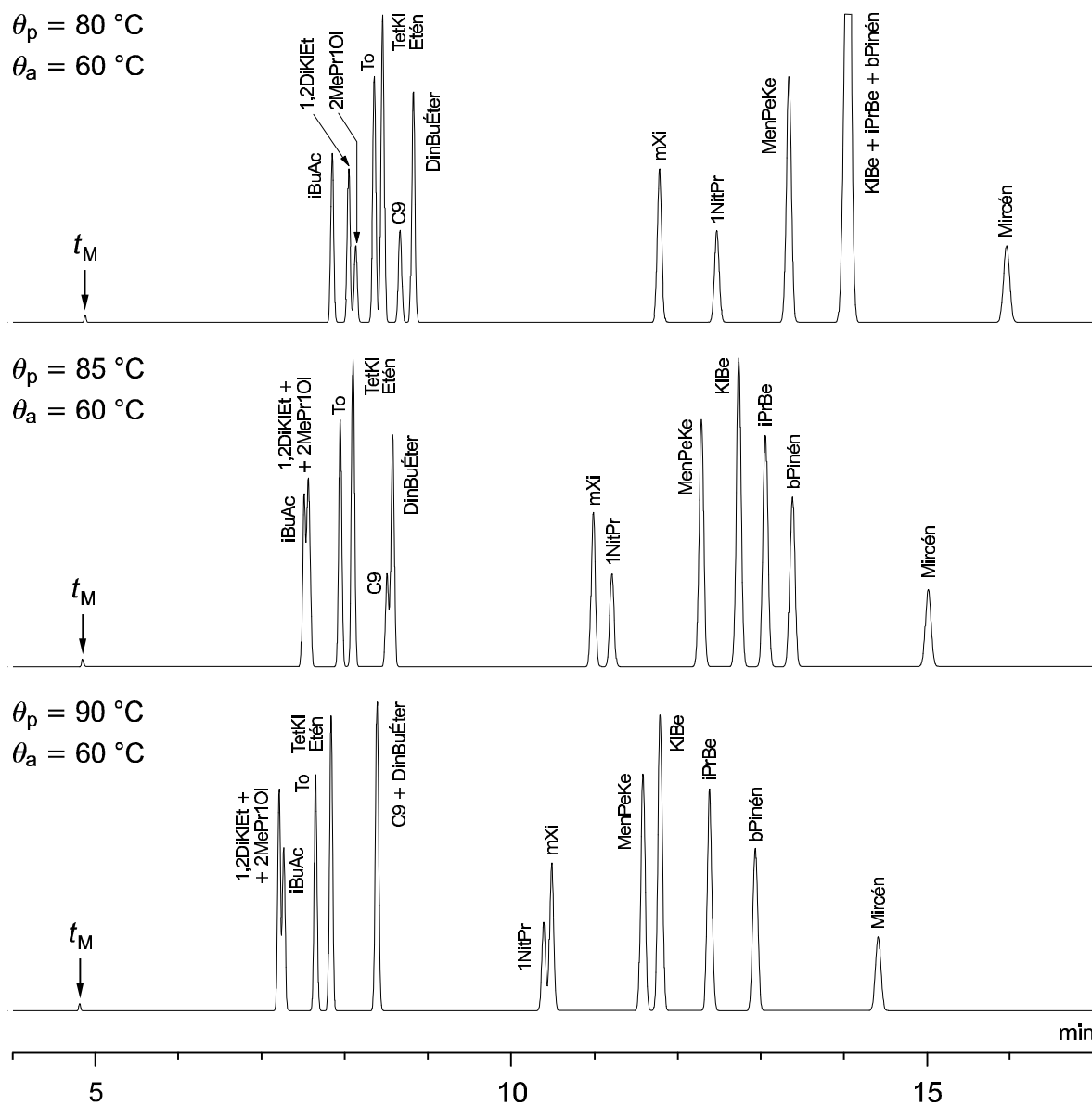
³¹ A tetrametilbenzolok elválasztása nem okoz nehézséget, ugyanakkor a vizsgált körülmények mellett túl hosszú idő alatt eluálódhatnak, ezért kihagytam azokat az elegyből.



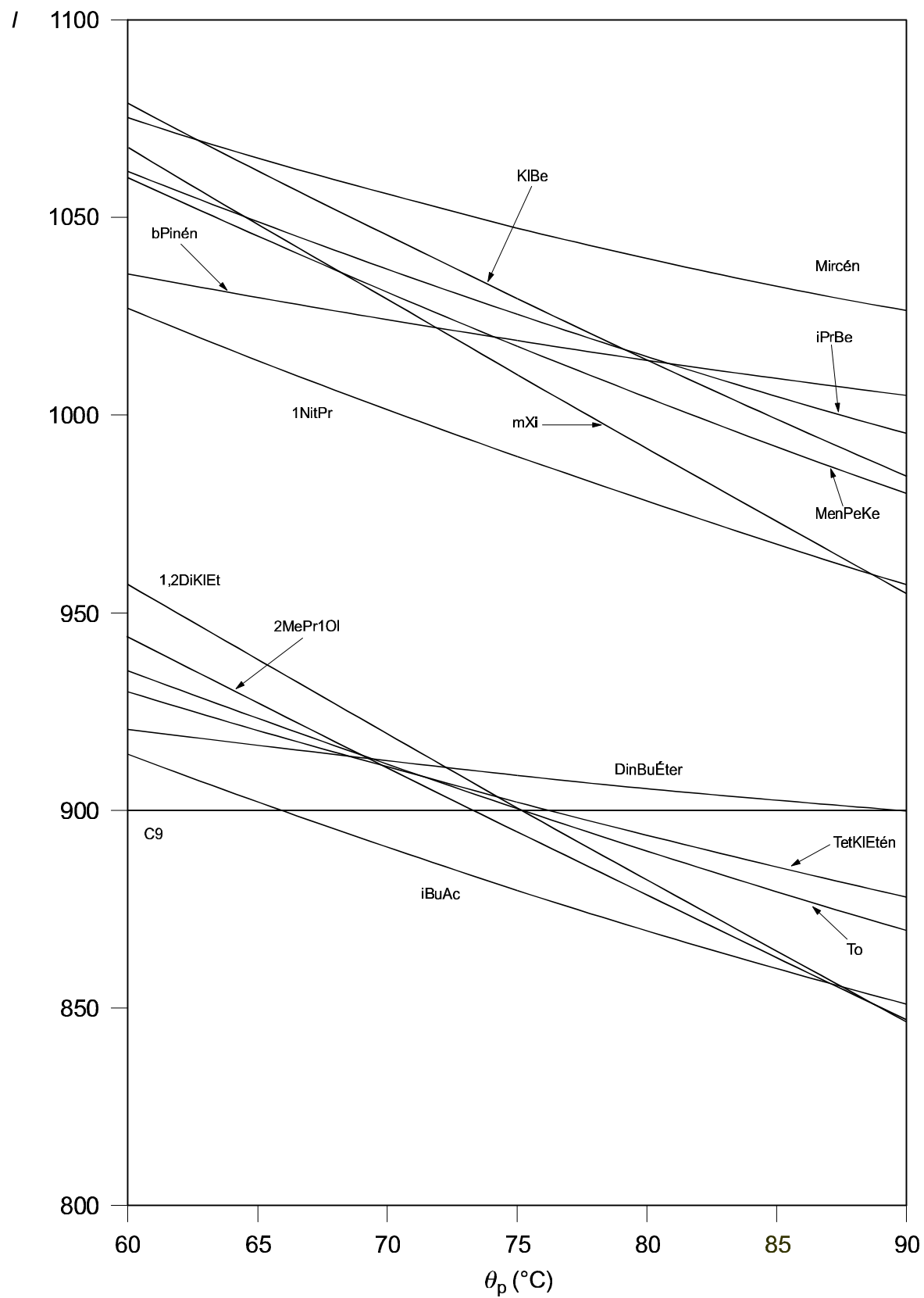
3-22. ábra. Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszeren a *poláris* kolonna különböző hőmérsékleteinél felvett kromatogramok (számítógépes rekonstrukció, $\theta_a = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p_1 = 200\text{ kPa}$)

tában találhatók. A 3-27., illetve a 3-28. ábra az aromás vegyületek elválasztásának optimalizálását szemlélteti abban az esetben, amikor a kritikus pár elválasztásának „jóságát” a csúcsebontás, illetve a retenciósindex-különbség jellemzi. A számítógépes optimalizálás részletes numerikus adatait és a 10 „legjobb” hőmérsékletet a 3-29., illetve a 3-30. ábrán mutatom be.

A számítások során a *poláris* oszlop hőmérsékletét a 60–90 °C intervallumban változtattam, míg az *apoláris* oszlop hőmérséklete 60 °C volt. A csúcsebontások kiszámítását a retenciós faktorok és a konstansnak feltételezett elméleti tányérszám ($N = 210\,000$) alapján végeztem. Az ábrákról ránézésre is megállapítható, hogy megfelelő elválasztás a legszélesebb ablakban, 65 °C és 70 °C között várható.

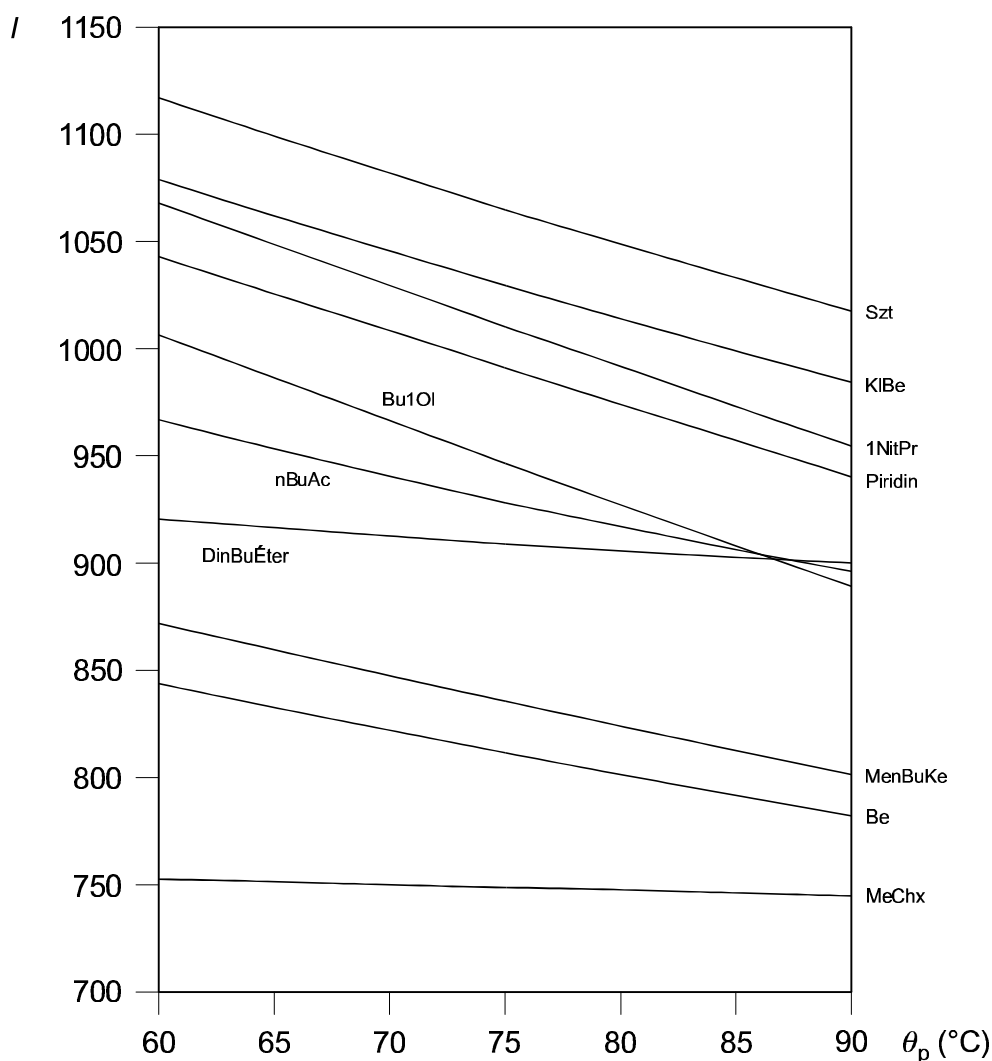


3-22. ábra (folytatás)

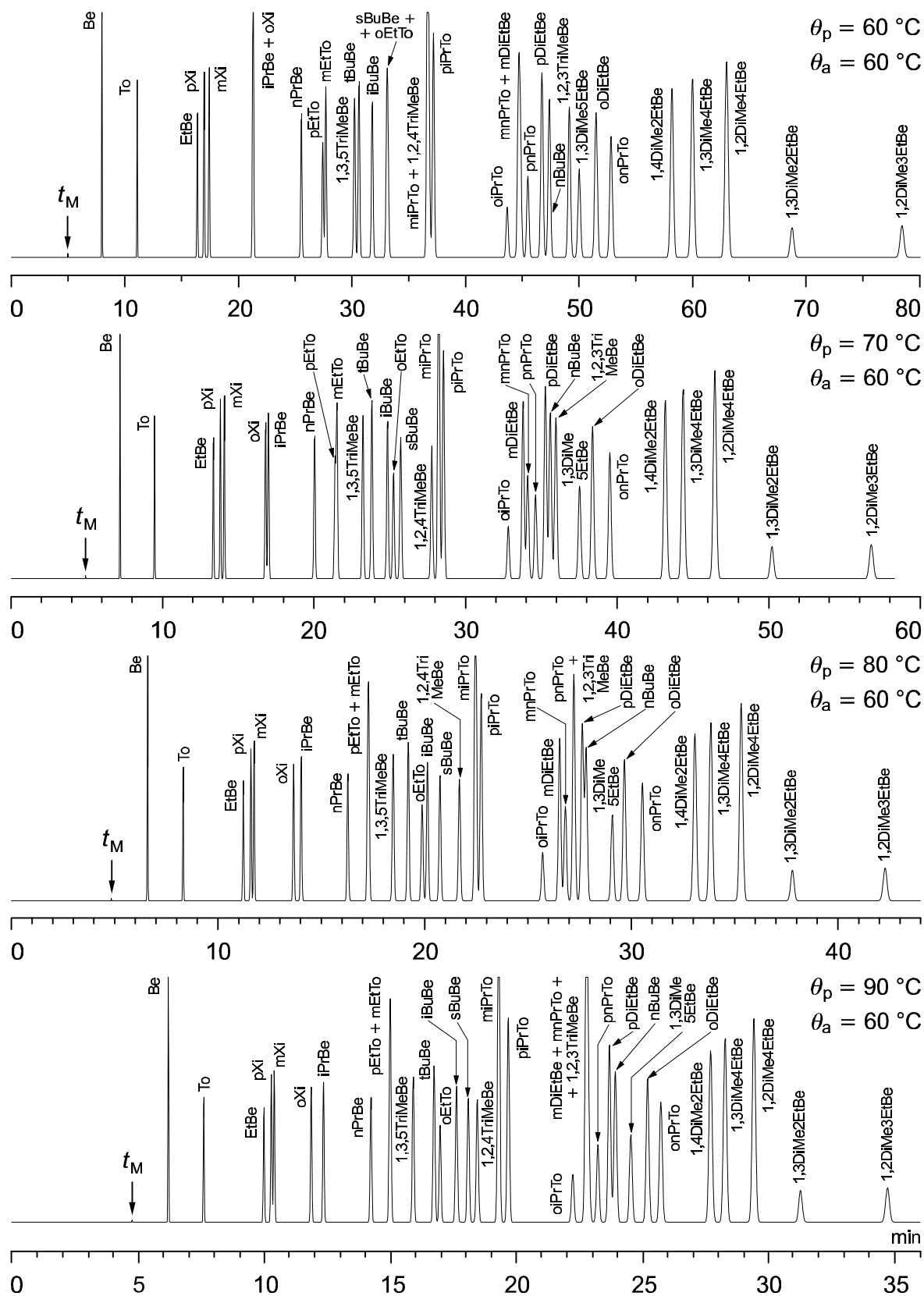


3-23. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása a *poláris* kolonna hőmérsékletének függvényében (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

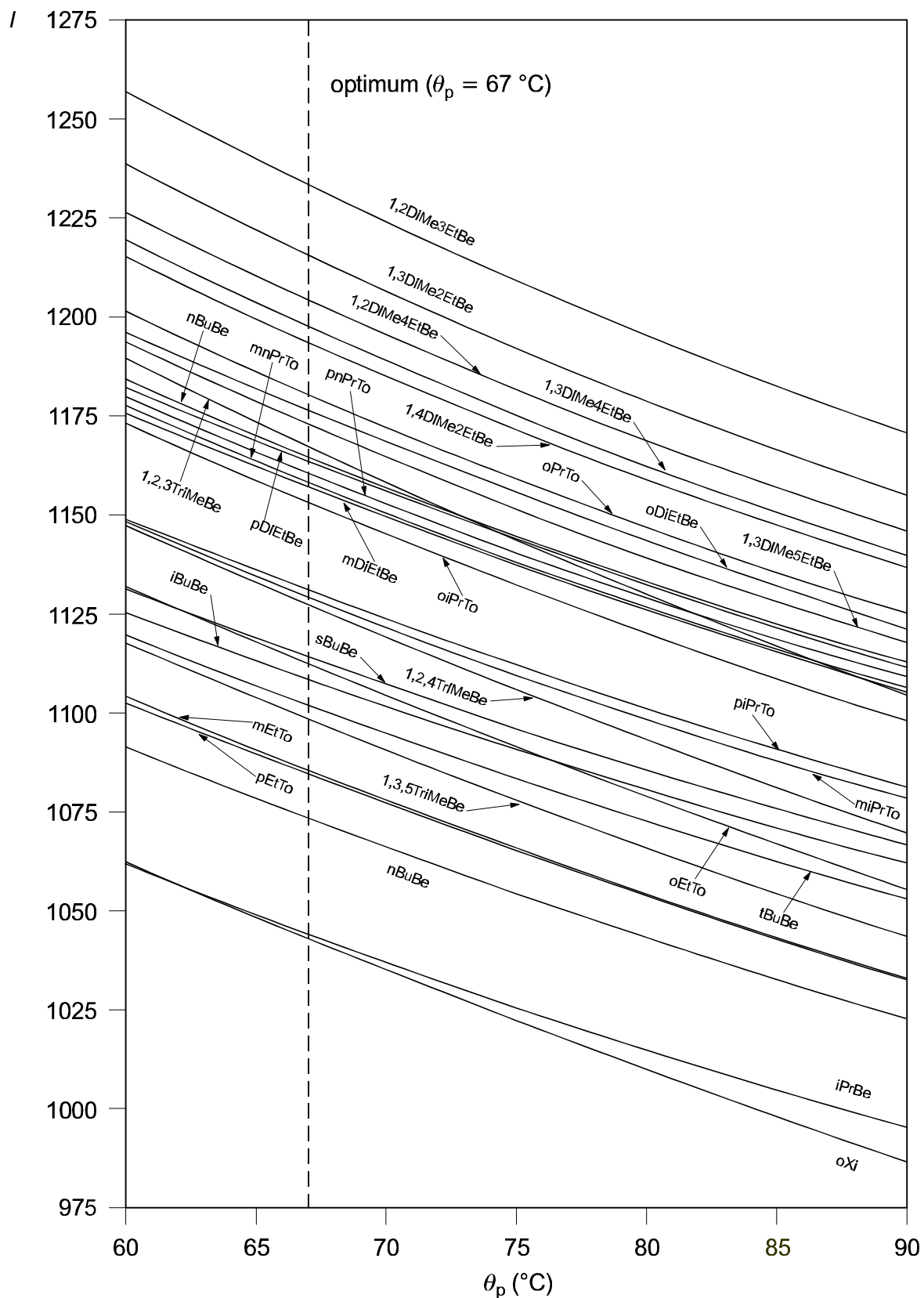
A 67 °C-os optimumban és környezetében felvett kromatogramokat a **3-31. ábrán** mutatom be. Jól megfigyelhető, hogy a kritikus párnak tekinthető *o*-xilol–izopropilbenzol elválasztása a *poláris* kolonna hőmérsékletének csökkenésével javul, míg a *p*-etiltoluol–*m*-etiltoluol pár elválasztása romlik. 67 °C az a hőmérséklet, ahol mindkét pár elfogadhatóan elválk, de egyik pár sem válik el alapvonalig (kompromisszum). Ha adott feladat kapcsán valamelyik komponenspárt feltétlenül alapvonalig kell elválasztanunk, akkor nem a globális optimumban célszerű dolgozni. A példa egyben arra is rávilágít, hogy sok esetben nincs olyan tandempolaritás, amelynél az összes kérdéses komponens megfelelően szeparálható, ugyanakkor több, megfelelően megválasztott tandempolaritásnál végzett elemzéssel elérhető, hogy minden kérdéses komponensre legyen legalább egy olyan polaritás, amely a kívánalmaknak megfelelő elválasztást biztosít.



3-24. ábra. A tandemrendszer polaritásának változása a *poláris* kolonna hőmérsékletének függvényében (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60\text{ °C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)



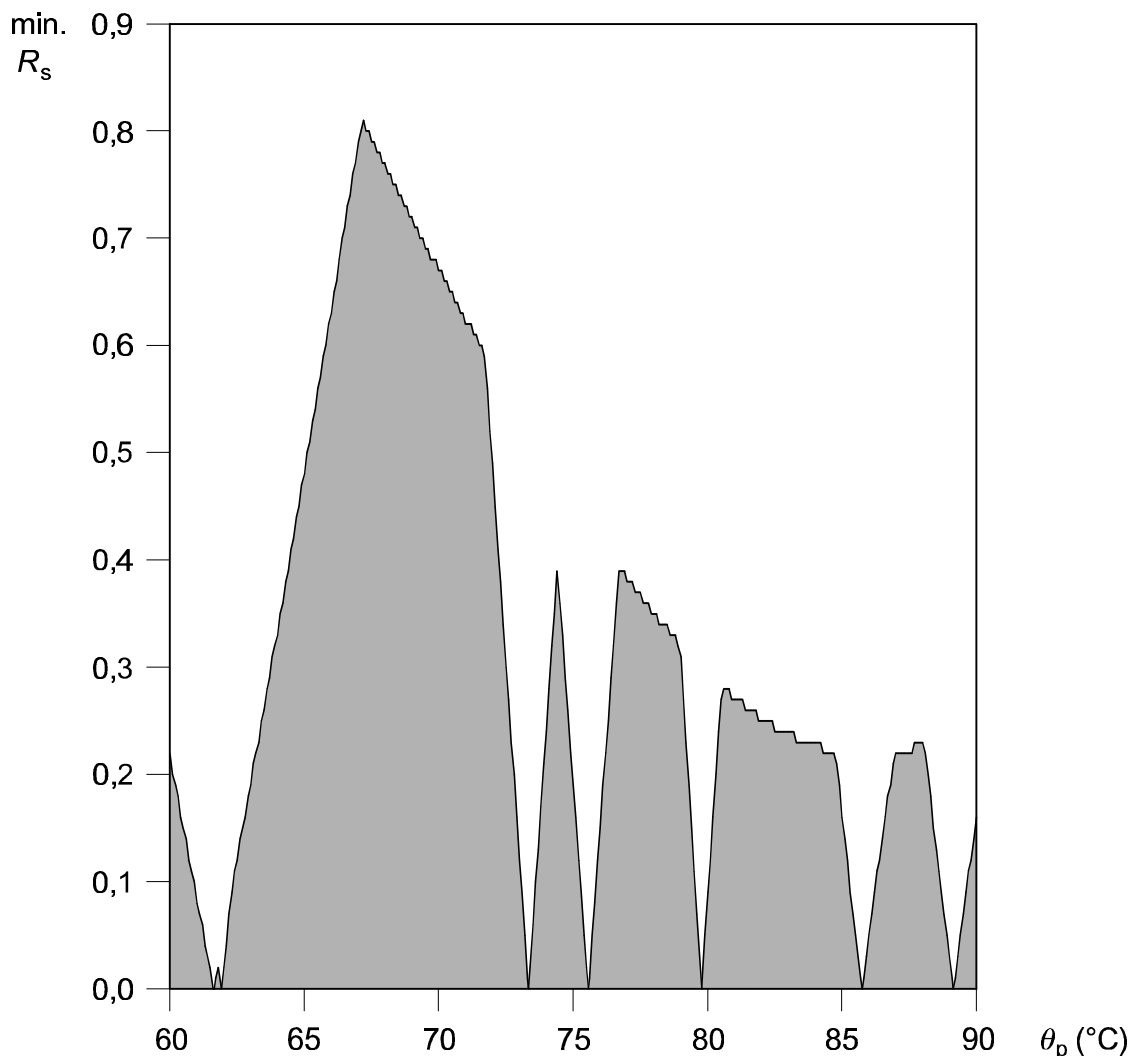
3-25. ábra. A 33 alkilbenzolt tartalmazó eleggyel a *poláris* kolonna különböző hőmérsékleteinél felvett kromatogramok (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, számítógépes rekonstrukció, $\theta_a = 60\text{ °C}$, $\Delta p_1 = 200\text{ kPa}$)



3-26. ábra. Alkilbenzolok retenciós indexének változása a poláris kolonna hőmérsékletének függvényében (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

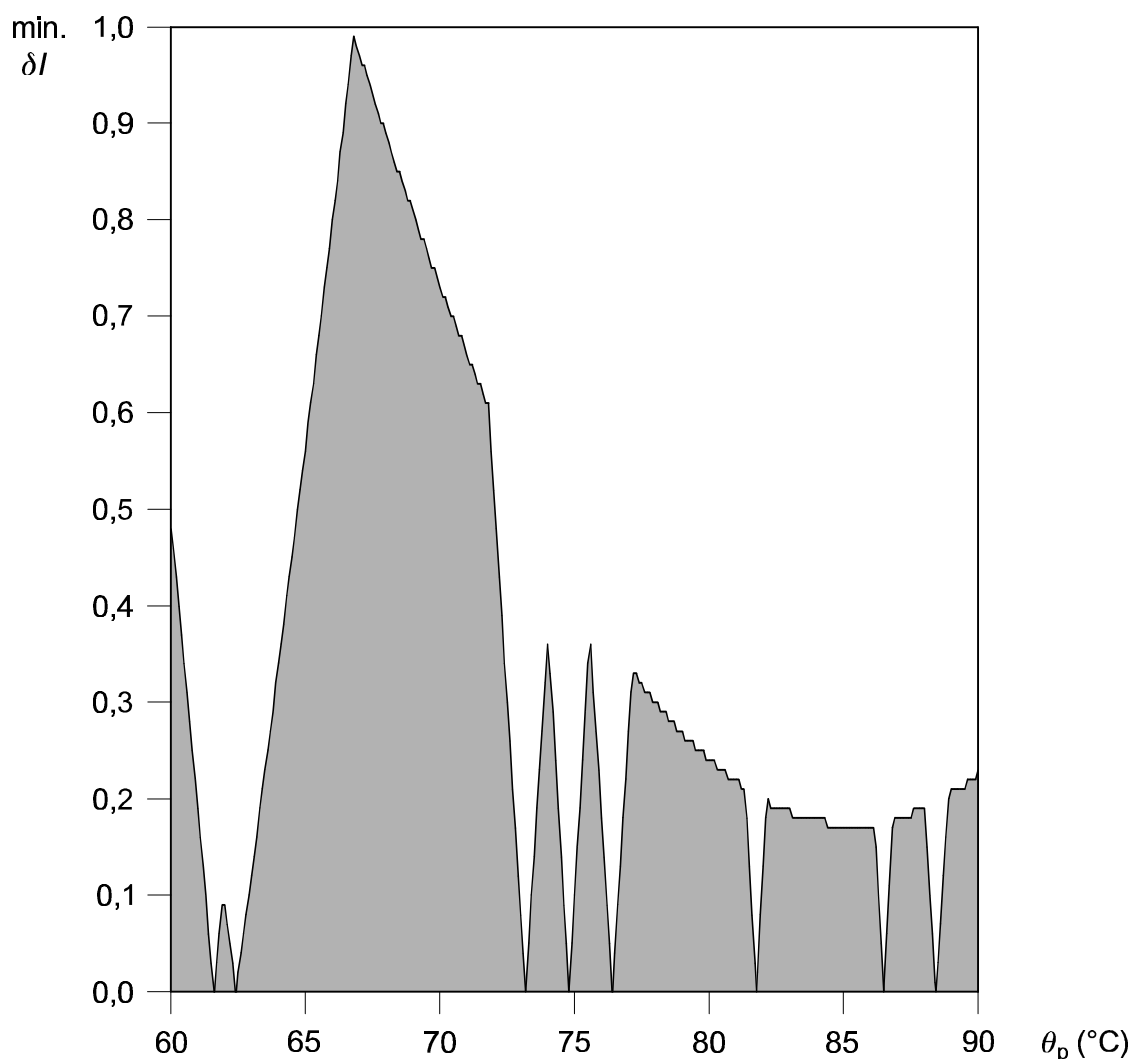
3.6.3.3. Ipari és háztartási keverékoldószer (hígítók) komponensazonosítása

A hőmérséklettel hangolható tandemrendszerrel tíz keverékoldószer komponensazonosítását is elvégeztem. Ennek eredményét a mennyiségi összetétel vonatkozásában tájékoztatást adó *területszázalékokal* együtt a **3-3. táblázatban** foglaltam össze. A keverékoldószerek közül az *észter* hígítóval kapott kromatogramsorozatot a **3-32. ábrán** mutatom be, míg a többi keverékoldószerre vonatkozó kromatogramsorozatok a Függelék **F-1. – F-10. ábráin** találhatók. Az azonosításhoz szükséges kromatogramok felvételéhez az *apoláris* oszlop hőmérsékletét állandó értéken (40 °C, 60 °C, illetve 80 °C) tartottam, és a *poláris* kolonna hőmérsékletének változtatásával legalább három tandempolaritást állítottam be úgy, hogy az átfogott hőmérséklet-intervallum legkevesebb 20 °C legyen, mivel ez a keresztazonosításhoz már megfelelő polaritáskülönbséget biztosít.



3-27. ábra. Alkilbenzolok elválasztásának optimalizálása ablakdiagram-módszerrel. A kritikus pár elválasztását a csúcsebontás jellemzi. (Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60\text{ °C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

A keverékoldószer komponensazonosítását mind retenciós faktorok, mind retenciós indexek felhasználásával elvégeztem. A retenciós faktorok alapján történő azonosításnál a keverékoldószer komponenseire meghatározott retenciós faktorokat a megfelelő adatbázisok (lásd a Függelék **F-24. – F-26. táblázatait**) alapján számított retenciós faktorokkal hasonlítottam össze. Analóg módon jártam el a retenciós indexek alapján történő azonosításnál, de ebben az esetben a retenciósindex-adatbázisokat (lásd a Függelék **F-27. – F-29. táblázatait**) alkalmaztam. Tapasztalatom szerint a „jól bevált” retenciós index esetén a csúcsazonosítás nagyobb biztonsággal volt elvégezhető. A teljesség kedvéért, illetve a tájékozódás megkönnyítésére a Függelék **F-30. – F-32. táblázataiban** a retenciósindex-adatbázisok alapján különböző oszlophőmérsékletekre kiszámított retenciós indexeket is megadtam.



3-28. ábra. Alkilbenzolok elválasztásának optimalizálása ablakdiagram-módszerrel. A kritikus pár elválasztását a retenciósindex-különbség jellemzi. (Folyadék- és léghőmérséklettel megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60$ °C, $\Delta p_1 = 200$ kPa)

A számítógéppel segített komponensazonosítás részletes menetét az *észter* hígító példáján mutatom be. A **3-33. ábrán** az alkalmazott 3 tandempolaritásnál kapott számítógépes listák láthatók. Az *indexablakkal* azt lehet beállítani, hogy a program milyen intervallumot alkalmazzon az adatbázisban végzett kereséshez. A program az adatbázisban szereplő valamely vegyületet akkor fogadja el *találatnak*, ha a kísérleti adatok alapján meghatározott [$I(\text{exp.})$] és az adatbázis adatai alapján számított index [$I(\text{ref.})$] eltérése abszolút értékben kisebb mint az indexablak. Az egyes tandempolaritásoknál jól megfigyelhető, hogy a viszonylag

θ_p (°C)	min. R_s	1. csúcs	2. csúcs	max. k
60	0.22	iPrBe	oXi	14.6836
61	0.08	iPrBe	oXi	14.2058
62	0.02	1,2,4TriMeBe	miPrTo	13.7415
63	0.19	oXi	iPrBe	13.2908
64	0.33	oXi	iPrBe	12.8536
65	0.48	oXi	iPrBe	12.4299
66	0.63	oXi	iPrBe	12.0198
67	0.79	oXi	iPrBe	11.6232
68	0.77	pEtTo	mEtTo	11.2401
69	0.72	pEtTo	mEtTo	10.8706
70	0.67	pEtTo	mEtTo	10.5145
71	0.62	pEtTo	mEtTo	10.1720
72	0.49	nBube	1,2,3TriMeBe	9.8431
73	0.12	nBube	1,2,3TriMeBe	9.5277
74	0.24	1,2,3TriMeBe	nBube	9.2257
75	0.19	iBuBe	oEtTo	8.9374
76	0.15	oEtTo	iBuBe	8.6625
77	0.38	pEtTo	mEtTo	8.4012
78	0.35	pEtTo	mEtTo	8.1534
79	0.31	pnPrTo	1,2,3TriMeBe	7.9192
80	0.09	1,2,3TriMeBe	pnPrTo	7.6984
81	0.27	pEtTo	mEtTo	7.4912
82	0.25	pEtTo	mEtTo	7.2976
83	0.24	pEtTo	mEtTo	7.1174
84	0.23	pEtTo	mEtTo	6.9508
85	0.16	mnPrTo	1,2,3TriMeBe	6.7977
86	0.05	1,2,3TriMeBe	mnPrTo	6.6582
87	0.22	pEtTo	mEtTo	6.5322
88	0.23	pEtTo	mEtTo	6.4197
89	0.03	mDiEtBe	1,2,3TriMeBe	6.3207
90	0.16	1,2,3TriMeBe	mDiEtBe	6.2353

A legjobb 10 találat:

θ_p (°C)	min. R_s
67.0	0.79
68.0	0.77
69.0	0.72
70.0	0.67
66.0	0.63
71.0	0.62
72.0	0.49
65.0	0.48
77.0	0.38
78.0	0.35

3-29. ábra. Számítógépes lista a 33 alkilbenzol elválasztásának csúcselektromos felbontáson alapuló ablakdiagram-optimalizálásáról (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60$ °C, $\Delta p_i = 200$ kPa)

nagy, 3 indexes ablak esetén a csúcsok nagy részénél több találatot is jelez a program. Az egyes tandempolaritásoknál kapott komponensazonosítási eredmények összevetésére szolgál a **3-34. ábrán** látható *konfirmációs lista*. Ennek lényege, hogy a program az egyes vegyületekhez *találati számokat* rendel. Esetünkben azok a komponensek (csúcsok), amelyekhez mind a 3 mérési ponton (a *poláris* kolonna 3 különböző hőmérsékleténél) egy-egy találat tartozik, nagy valószínűséggel azonosítottak tekinthetők. A 3-nál nagyobb találati szám azt jelzi, hogy van olyan hőmérséklet, amelynél a program az azonosítást tekintve

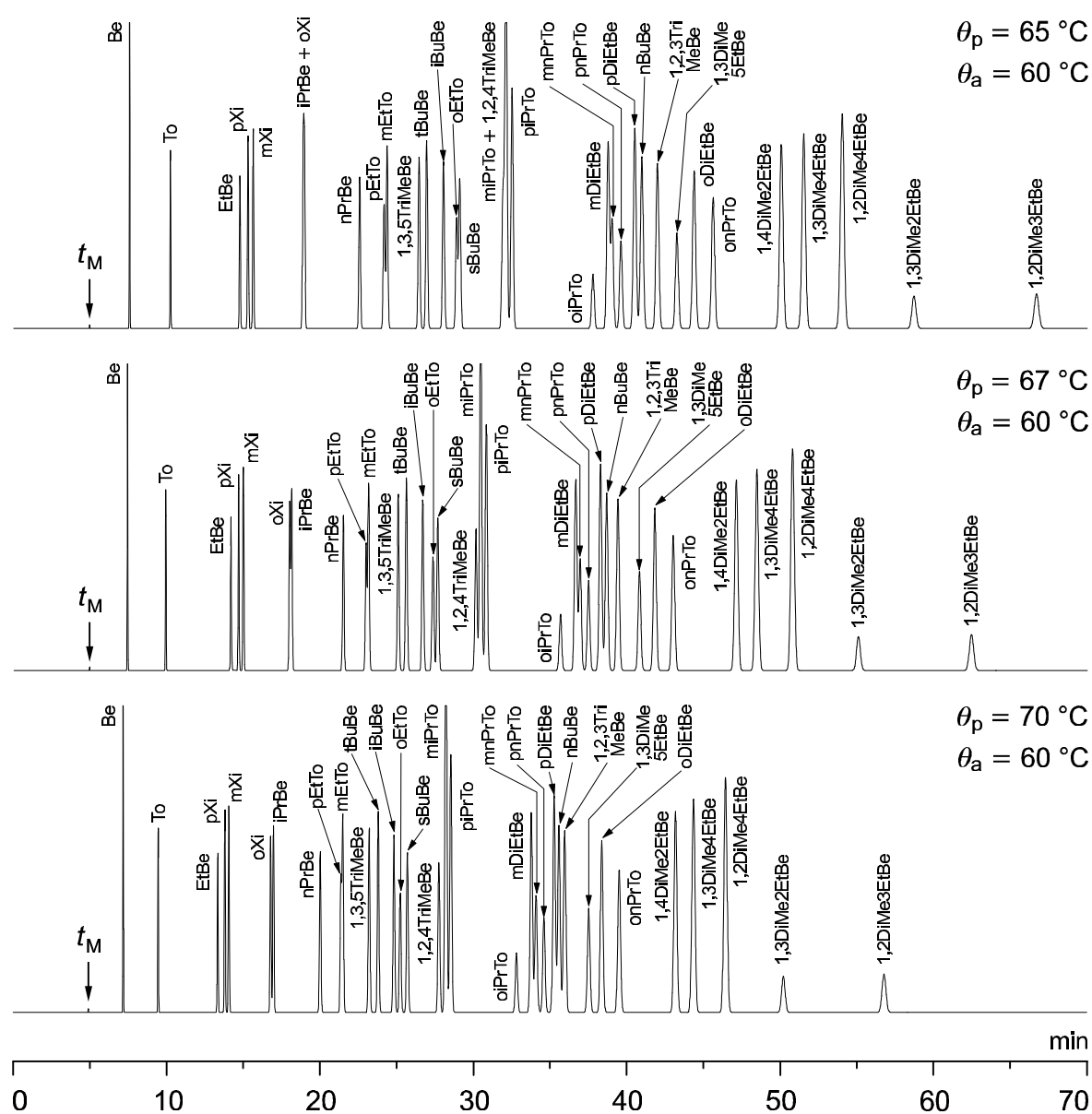
θ_p (°C)	min. δI	1. csúcs	2. csúcs	max. I
60	0.48	iPrBe	oXi	1256.85
61	0.19	sBuBe	oEtTo	1253.38
62	0.09	iPrBe	oXi	1249.95
63	0.12	oXi	iPrBe	1246.56
64	0.34	oXi	iPrBe	1243.21
65	0.56	oXi	iPrBe	1239.91
66	0.80	oXi	iPrBe	1236.64
67	0.97	pEtTo	mEtTo	1233.42
68	0.89	pEtTo	mEtTo	1230.23
69	0.81	pEtTo	mEtTo	1227.09
70	0.73	pEtTo	mEtTo	1223.99
71	0.66	pEtTo	mEtTo	1220.93
72	0.52	nBuBe	1,2,3TriMeBe	1217.92
73	0.08	nBuBe	1,2,3TriMeBe	1214.94
74	0.36	1,2,3TriMeBe	nBuBe	1212.00
75	0.10	1,2,3TriMeBe	pDiEtBe	1209.11
76	0.18	iBuBe	oEtTo	1206.26
77	0.27	oEtTo	iBuBe	1203.45
78	0.30	pEtTo	mEtTo	1200.68
79	0.27	pEtTo	mEtTo	1197.95
80	0.24	pEtTo	mEtTo	1195.26
81	0.22	pEtTo	mEtTo	1192.61
82	0.13	1,2,3TriMeBe	pnPrTo	1190.01
83	0.19	pEtTo	mEtTo	1187.44
84	0.18	pEtTo	mEtTo	1184.92
85	0.17	pEtTo	mEtTo	1182.44
86	0.17	pEtTo	mEtTo	1180.00
87	0.18	pEtTo	mEtTo	1177.60
88	0.19	pEtTo	mEtTo	1175.24
89	0.21	pEtTo	mEtTo	1172.93
90	0.23	pEtTo	mEtTo	1170.65

A legjobb 10 találat:

θ_p (°C)	min. δI
67.0	0.97
68.0	0.89
69.0	0.81
66.0	0.80
70.0	0.73
71.0	0.66
65.0	0.56
72.0	0.52
60.0	0.48
74.0	0.36

3-30. ábra. Számítógépes lista a 33 alkilbenzol elválasztásának retenciósindex-különbségen alapuló ablakdiagram-optimalizálásáról (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, $\theta_a = 60$ °C, $\Delta p_i = 200$ kPa)

„elbizonytalanodott”, és nem tudta eldönteni, hogy az adott csúchoz melyik vegyületet rendelje. Így például 70 °C-on a 10. illetve 11. csúcs esetén nem tudott dönteni az *o*-xilol és az izopropilbenzol között, vagy másképpen fogalmazva: az *o*-xilolt, illetve az izopropilbenzolt a 10. és a 11. csúchoz is hozzárendelte. Ilyen esetben a végső döntés a kromatográfus feladata, amelyhez segítséget nyújthatnak a mennyiségi adatok (csúcsterületek), a mintával kapcsolatos háttérinformációk (valamelyik vegyület esetleg kizárható) és a hosszú évek során megszerezhető kromatográfiai tapasztalat. Az alkalmazott tandempolaritások számánál kevesebb találattal rendelkező vegyületek jelenléte nagy valószínűséggel kizárható, persze nem szabad megfedkezünk arról, hogy túl kicsire választott indexablak hibás végeredményre vezethet, mivel olyan vegyületek is kikerülhetnek a program „látóköréből”, amelyek a vizsgált elegyben valójában jelen vannak.



3-31. ábra. 33 alkilbenzolt tartalmazó elegy kromatogramja az optimális hőmérsékleten ($\theta_p = 67^\circ\text{C}$), illetve annak közelében ($\theta_p = 65^\circ\text{C}$, illetve $\theta_p = 70^\circ\text{C}$) (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemszámítógépes rekonstrukció, $\theta_a = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

3-3. táblázat. Keverékoldószerek folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszeren végzett komponensazonosításának eredménye

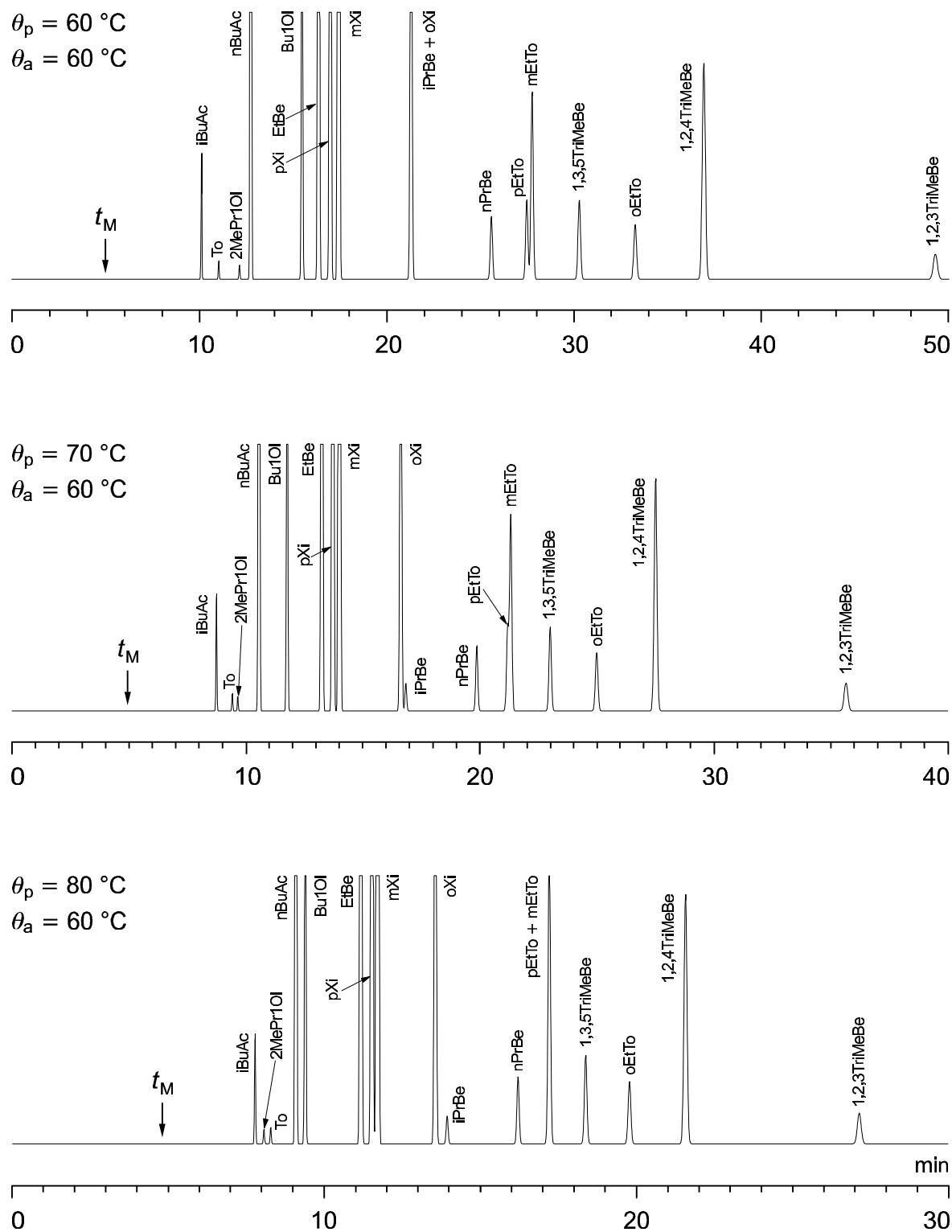
Vegyület	Területszázalék				
	<i>celloxin</i> hígító	<i>nitro</i> hígító	kromofág	háztartási terpentin	<i>észter</i> hígító
iBuAc	4,68	3,89	—	—	0,44
nBuAc	2,37	6,54	—	—	17,24
EtAc	6,16	10,60	—	—	—
MeAc	—	0,82	—	—	—
Be	0,10	—	—	—	—
oXi	—	—	—	—	4,74
mXi	—	—	—	—	37,28
pXi	—	—	—	—	15,43
EtBe	—	—	—	—	14,03
To	82,28	69,71	—	—	0,07
oEtTo	—	—	—	—	0,63
mEtTo	—	—	—	—	1,80
pEtTo	—	—	—	—	0,76
iPrBe	—	—	—	—	0,20
nPrBe	—	—	—	—	0,56
1,2,3TriMeBe	—	—	—	—	0,43
1,2,4TriMeBe	—	—	—	—	2,76
1,3,5TriMeBe	—	—	—	—	0,83
Bu1Ol	0,48	1,23	—	—	2,74
EtOl	0,64	4,77	—	—	—
Kamfén	—	—	—	1,43	—
Limonén	—	—	—	1,30	—
DiKlMe	—	—	68,54	—	—
TetKlMe	—	—	7,34	—	—
Mircén	—	—	—	0,67	—
aPinén	—	—	—	89,30	—
bPinén	—	—	—	5,62	—
2mePr1Ol	3,29	2,18	—	—	0,06
Pr2Ol	—	—	24,11	—	—
Aceton	—	0,26	—	—	—
gTerpinén	—	—	—	0,05	—
<i>Egyéb</i>	—	—	—	0,86	—

3-3. táblázat (folytatás)

Vegyület	Területszázalék				
	ipari hígító (V-4092)	ipari hígító (Barna)	aromás hígító	aromatol	C9+ aro- másselegy
nBuAc	—	—	6,24	—	—
iBuBe	—	—	—	0,02	0,16
nBuBe	—	—	—	0,04	0,44
sBuBe	—	—	—	0,02	0,19
oDiEtBe	—	—	—	—	0,11
mDiEtBe	—	—	—	0,04	0,62
pDiEtBe	—	—	—	0,02	0,29
oXi	7,31	1,59	3,89	4,44	0,15
1,2DiMe3EtBe	—	—	—	—	0,55
1,2DiMe4EtBe	—	—	—	0,17	2,61
mXi	26,01	40,39	48,76	—	—
1,3DiMe2EtBe	—	—	—	—	0,14
1,3DiMe4EtBe	—	—	—	0,09	1,37
1,3DiMe5EtBe	—	—	—	0,17	2,11
pXi	4,64	2,32	20,78	—	—
1,4DiMe2EtBe	—	—	—	0,10	1,46
EtBe	9,99	15,33	16,32	—	—
To	0,23	3,72	0,10	—	—
oEtTo	—	—	—	6,89	5,23
mEtTo	—	—	—	21,98	9,99
pEtTo	—	—	—	9,32	4,11
oiPrTo	—	—	—	—	0,03
miPrTo	—	—	—	0,07	0,40
piPrTo	—	—	—	0,03	0,15

3-3. táblázat (folytatás)

Vegyület	Területszázalék				
	ipari hígító (V-4092)	ipari hígító (Barna)	aromás hígító	aromatol	C9+ aro- máselegy
onPrTo	—	—	—	0,04	0,68
mnPrTo	—	—	—	0,12	1,95
pnPrTo	—	—	—	0,05	0,84
iPrBe	—	—	—	2,16	0,24
nPrBe	—	—	—	6,51	2,30
1,2,3,4TetMeBe	—	—	—	—	0,69
1,2,3,5TetMeBe	—	—	—	—	2,33
1,2,4,5TetMeBe	—	—	—	—	1,72
1,2,3TriMeBe	—	—	—	4,82	10,68
1,2,4TriMeBe	—	—	—	32,82	38,78
1,3,5TriMeBe	—	—	—	9,53	6,90
Bu1Ol	—	1,49	0,92	—	—
ChxOn	—	9,95	—	—	—
C10	—	—	0,06	—	—
C12	—	2,63	—	—	—
BuCel	—	0,89	—	—	—
Cel	17,31	0,11	—	—	—
Indán	—	—	—	0,56	1,62
Kamfén	—	—	0,09	—	—
DiacetonAlk	—	13,83	—	—	—
MeiBuKe	—	0,11	—	—	—
aPinén	—	—	2,67	—	—
bPinén	—	—	0,17	—	—
2MePr1Ol	34,51	7,48	—	—	—
Egyéb	—	0,16	—	—	1,12



3-32. ábra. Az észter hígítót jellemző, a *poláris* kolonna különböző hőmérsékleteinél felvett kromatogramok (folyadék- és légtermosztáttal megvalósított tandemrendszer, számítógépes rekonstrukció, $\theta_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 200\text{ kPa}$)

Minta: észter hígító

 θ_p : 60°C; θ_a : 60°C

Indexablak: 3

Minta: észter hígító

 θ_p : 70°C; θ_a : 60°C

Indexablak: 3

No.	$I(\text{exp.})$	Találat	
		Vegyület	$I(\text{ref.})$
1		Metán	
2	913.28	iBuAc	914.23
3	934.32	To	935.32
4	956.02	2MePr10l	957.22
5	966.31	nBuAc	966.70
6	1004.92	Kamfén	1002.90
		BulOl	1006.17
7	1015.27	EtBe	1015.82
		NitMe	1015.56
		3MeBulAc	1016.00
		2MeBulAc	1016.00
8	1022.03	pXi	1022.56
		NitEt	1019.82
9	1026.75	mXi	1027.10
10	1061.43	oXi	1062.19
		iPrBe	1061.71
		MenPeKe	1060.19
		nPeAc	1060.89
11	1091.30	tDekalin	1091.37
		nPrBe	1091.32
12	1102.52	C11	1100.00
		pEtTo	1102.50
		mEtTo	1104.20
13	1104.13	Limonén	1105.74
		pEtTo	1102.50
		mEtTo	1104.20
		Pe10l	1106.72
14	1117.57	tBuBe	1119.61
		1,3,5TriMeBe	1117.71
		Szt	1116.85
		MeCelAc	1116.45
15	1131.87	DCPD	1133.77
		sBuBe	1131.34
		oEtTo	1131.82
		AllilBe	1130.56
16	1147.51	piPrTo	1148.80
		1,2,4TriMeBe	1147.42
		miPrTo	1148.23
17	1189.43	1,2,3TriMeBe	1189.65
		Diglyme	1187.39

No.	$I(\text{exp.})$	Találat	
		Vegyület	$I(\text{ref.})$
1		Metán	
2	890.32	iBuAc	890.62
3	911.45	DinBuÉter	912.45
		TetKlEtén	910.96
		To	911.69
		Dioxán	914.22
		1,2DiKlEt	910.77
4	917.98	2MePr10l	919.28
5	940.40	nBuAc	940.51
		Pe30l	938.57
6	965.26	aPinén	966.55
		BulOl	966.24
7	990.55	Kamfén	992.77
		EtBe	990.81
		3MeBulAc	990.17
		2MeBulAc	990.05
8	997.59	C10	1000.00
		pXi	997.99
9	1001.67	C10	1000.00
		mXi	1001.48
10	1034.30	oXi	1035.07
		iPrBe	1036.88
		nPeAc	1032.32
		Cel	1034.39
11	1036.66	oXi	1035.07
		iPrBe	1036.88
		Cel	1034.39
12	1065.89	nPrBe	1066.06
13	1076.76	pEtTo	1077.25
		mEtTo	1077.98
14	1077.81	pEtTo	1077.25
		mEtTo	1077.98
15	1090.40	Limonén	1088.69
		1,3,5TriMeBe	1090.63
16	1103.80	DinPeÉter	1103.63
		iBuBe	1101.64
		oEtTo	1104.37
		ChxOn	1102.63
17	1119.00	1,2,4TriMeBe	1119.09
		miPrTo	1121.49
18	1158.58	1,4DiEtBe	1155.94
		nBuBe	1156.90
		1,2,3TriMeBe	1158.28

3-33. ábra. Az észter hígító komponensazonosítása során kapott, az alkalmazott három tandempolaritáshoz tartozó számítógépes lista (folyadék- és léghőmérséklettel megvalósított tandemrendszer, $\Delta p_i = 200$ kPa)

Minta: észter hígító

 θ_p : 80°C; θ_a : 60°C

Indexablak: 3

No.	I(exp.)	Találat	
		Vegyület	I(ref.)
1		Metán	
2	868.89	iBuAc	869.52
3	880.75	2MeBu2Ac	882.89
		1,2DiKlEt	878.47
		2MePr1Ol	882.37
4	889.09	To	889.77
		Dioxán	886.75
		3MeBu2Ol	888.32
5	915.95	nBuAc	917.03
6	924.72	2NitPr	922.25
		BulOl	927.17
7	967.29	EtBe	968.07
		3MeBulAc	966.93
		2MeBulAc	967.06
8	974.21	pXi	975.28
		Piridin	974.03
9	977.69	pXi	975.28
		mXi	978.16
10	1008.38	oXi	1009.87
		nPeAc	1007.06
11	1013.91	bPinén	1013.87
		iPrBe	1014.76
		KlBe	1014.08
12	1042.53	Mircén	1039.62
		nPrBe	1043.24
13	1053.37	pEtTo	1053.97
		mEtTo	1054.21
14	1064.97	1,3,5TriMeBe	1065.91
15	1077.64	tDekalin	1075.63
		iBuBe	1080.56
		oEtTo	1078.92
		CelAc	1075.28
16	1092.28	DCPD	1092.78
		1,2,4TriMeBe	1093.21
17	1129.13	mnPrTo	1126.58
		pnPrTo	1129.01
		1,2,3TriMeBe	1129.91

3-33. ábra (folytatás)

Minta: észter hígító

 θ_a : 60°C

θ_p (°C)	Indexablak
60	3
70	3
80	3

5 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
pEtTo	60	12	1102.52	1102.50	0.75
	60	13	1104.13	1102.50	1.80
	70	13	1076.76	1077.25	0.65
	70	14	1077.81	1077.25	1.88
	80	13	1053.37	1053.97	2.53
mEtTo	60	12	1102.52	1104.20	0.75
	60	13	1104.13	1104.20	1.80
	70	13	1076.76	1077.98	0.65
	70	14	1077.81	1077.98	1.88
	80	13	1053.37	1054.21	2.53

4 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
pXi	60	8	1022.03	1022.56	15.45
	70	8	997.59	997.99	15.41
	80	8	974.21	975.28	15.26
	80	9	977.69	975.28	37.61
	60	10	1061.43	1062.19	5.01
oXi	70	10	1034.30	1035.07	4.73
	70	11	1036.66	1035.07	0.20
	80	10	1008.38	1009.87	4.72
iPrBe	60	10	1061.43	1061.71	5.01
	70	10	1034.30	1036.88	4.73
	70	11	1036.66	1036.88	0.20
	80	11	1013.91	1014.76	0.19

3 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
iBuAc	60	2	913.28	914.23	0.44
	70	2	890.32	890.62	0.44
	80	2	868.89	869.52	0.43
To	60	3	934.32	935.32	0.07
	70	3	911.45	911.69	0.08
	80	4	889.09	889.77	0.07
2MePr1Ol	60	4	956.02	957.22	0.06
	70	4	917.98	919.28	0.06
	80	3	880.75	882.37	0.06
nBuAc	60	5	966.31	966.70	17.22
	70	5	940.40	940.51	17.25
	80	5	915.95	917.03	17.26

3-34. ábra. Az észter hígító számítógéppel segített komponensazonosítása során kapott konfirmációs lista (folyadék- és léghőmérséklettel megvalósított tandemrendszer, $\Delta p_i = 200$ kPa)

3 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
BulOl	60	6	1004.92	1006.17	2.73
	70	6	965.26	966.24	2.66
	80	6	924.72	927.17	2.66
EtBe	60	7	1015.27	1015.82	14.06
	70	7	990.55	990.81	13.99
	80	7	967.29	968.07	14.15
3MeBulAc	60	7	1015.27	1016.00	14.06
	70	7	990.55	990.17	13.99
	80	7	967.29	966.93	14.15
2MeBulAc	60	7	1015.27	1016.00	14.06
	70	7	990.55	990.05	13.99
	80	7	967.29	967.06	14.15
mXi	60	9	1026.75	1027.10	37.20
	70	9	1001.67	1001.48	37.61
	80	9	977.69	978.16	37.61
nPeAc	60	10	1061.43	1060.89	5.01
	70	10	1034.30	1032.32	4.73
	80	10	1008.38	1007.06	4.72
nPrBe	60	11	1091.30	1091.32	0.56
	70	12	1065.89	1066.06	0.55
	80	12	1042.53	1043.24	0.55
1,3,5TriMeBe	60	14	1117.57	1117.71	0.83
	70	15	1090.40	1090.63	0.81
	80	14	1064.97	1065.91	0.82
oEtTo	60	15	1131.87	1131.82	0.63
	70	16	1103.80	1104.37	0.60
	80	15	1077.64	1078.92	0.60
1,2,4TriMeBe	60	16	1147.51	1147.42	2.76
	70	17	1119.00	1119.09	2.67
	80	16	1092.28	1093.21	2.67
1,2,3TriMeBe	60	17	1189.43	1189.65	0.43
	70	18	1158.58	1158.28	0.41
	80	17	1129.13	1129.91	0.42

2 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
Kamfén	60	6	1004.92	1002.91	2.73
	70	7	990.55	992.77	13.99
tDekalin	60	11	1091.30	1091.37	0.56
	80	15	1077.64	1075.63	0.60
Limonén	60	13	1104.13	1105.74	1.80
	70	15	1090.40	1088.69	0.81
DCPD	60	15	1131.87	1133.77	0.63
	80	16	1092.28	1092.78	2.67
miPrTo	60	16	1147.51	1148.23	2.76
	70	17	1119.00	1121.49	2.67
Dioxán	70	3	911.45	914.22	0.08
	80	4	889.09	886.75	0.07
1,2DiKlEt	70	3	911.45	910.77	0.08
	80	3	880.75	878.47	0.06
ClO	70	8	997.59	1000.00	15.41
	70	9	1001.67	1000.00	37.61
Cel	70	10	1034.30	1034.39	4.73
	70	11	1036.66	1034.39	0.20
iBuBe	70	16	1103.80	1101.64	0.60
	80	15	1077.64	1080.56	0.60

3-34. ábra (folytatás)

1 találat

Vegyület	θ_p (°C)	Csúcsszám	$I(\text{exp.})$	$I(\text{ref.})$	Terület%
NitMe	60	7	1015.27	1015.56	14.06
NitEt	60	8	1022.03	1019.82	15.45
MenPeKe	60	10	1061.43	1060.19	5.01
C11	60	12	1102.52	1100.00	0.75
Pe101	60	13	1104.13	1106.72	1.80
tBuBe	60	14	1117.57	1119.61	0.83
Szt	60	14	1117.57	1116.85	0.83
MeCelAc	60	14	1117.57	1116.45	0.83
sBuBe	60	15	1131.87	1131.33	0.63
AllilBe	60	15	1131.87	1130.56	0.63
piPrTo	60	16	1147.51	1148.80	2.76
Diglyme	60	17	1189.43	1187.39	0.43
DinBuÉter	70	3	911.45	912.45	0.08
TetKlEtén	70	3	911.45	910.96	0.08
Pe301	70	5	940.40	938.57	17.25
aPinén	70	6	965.26	966.55	2.66
DinPeÉter	70	16	1103.80	1103.63	0.60
ChxOn	70	16	1103.80	1102.64	0.60
1,4DiEtBe	70	18	1158.58	1155.94	0.41
nBuBe	70	18	1158.58	1156.90	0.41
2MeBu2Ac	80	3	880.75	882.89	0.06
3MeBu201	80	4	889.09	888.32	0.07
2NitPr	80	6	924.72	922.25	2.66
Piridin	80	8	974.21	974.03	15.26
bPinén	80	11	1013.91	1013.87	0.19
KlBe	80	11	1013.91	1014.08	0.19
Mircén	80	12	1042.53	1039.62	0.55
CelAc	80	15	1077.64	1075.28	0.60
mnPrTo	80	17	1129.13	1126.58	0.42
pnPrTo	80	17	1129.13	1129.01	0.42

3-34. ábra (folytatás)

3.7. Áramlással hangolható tandemrendszer

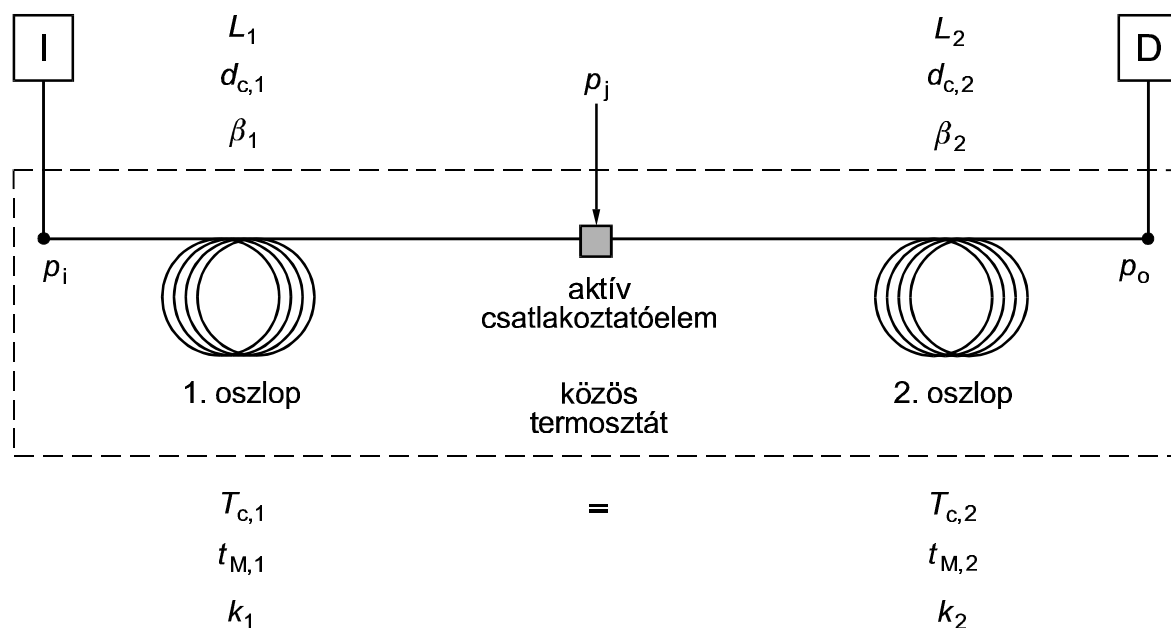
Az összetevő oszlopok vivőgázáramlásának független változtatásával hangolható sorosan kapcsolt oszloprendszer (röviden *áramlással hangolható tandemrendszer*) sematikus vázlata a **3-35. ábrán** látható. A két eltérő polaritású oszlop közös termosztátban helyezkedik el. Az oszlopokat *aktív csatlakoztatóelem* kapcsolja össze, ami azt jelenti, hogy a csatlakoztatóelem szerepe nem csak az, hogy az első oszlopból kilépő gázáramot a második oszlopba vezesse, hanem segítségével a két oszlop csatlakozási pontjánál a vivőgáz nyomása (röviden *csatlakozási nyomás*) az első oszlop belépési és a második oszlop kilépési pontjának nyomása közötti tetszőleges értékre állítható.

3.7.1. Matematikai összefüggések

Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje, a hőmérséklettel hangolható rendszerhez képest, viszonylag egyszerű, mivel a két kolonna azonos hőmérsékletű, továbbá a belépő (p_i) és a csatlakozási nyomást (p_j) mi határozhatjuk meg (a nyomás-

mérőkről leolvashatók), a kilépő nyomás (p_o) pedig általában az atmoszferikus nyomás. A nyomásokon kívül Φ_1 kiszámításához csak a Ψ_2/Ψ_1 ismeretére van szükség (lásd a 3.1-11} összefüggést), amely adott oszloppár esetén konstans, és az oszlopok geometriai adataiból határozható meg (lásd a 3.4.3. pontot).

Az áramlással hangolható tandemrendszer polaritásának megváltozását vagy csak az egyik, vagy mindkét oszlop nyomásesésének megváltoztatásával elérhetjük. A {3.1-3} összefüggés ($k_s = \Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2$) alapján gondoljuk végig, hogyan reagál a rendszer az egyes oszlopok nyomásesésének megváltoztatására. Ha az első kolonna nyomásesését ($p_i - p_j$) megnöveljük, akkor ezen az oszlopon a vivőgáz áramlása felgyorsul, ami az első oszlop holtidejének ($t_{M,1}$) csökkenéséhez vezet. Ennek következtében Φ_1 csökken, illetve Φ_2 nő, ami azt jelenti, hogy a {3.1-3} összefüggés első tagja csökken, a második pedig nő, azaz a tandemrendszerben az első kolonna „súly” kisebb lesz, a másodiké pedig nagyobb. Ha az első kolonna nyomásesését csökkentjük, akkor az előző gondolatmenet alapján az első kolonna „súly” nő, a másodiké pedig csökken. Hasonló megállapítások tehetők a második oszlop nyomásesésének változtatása esetén is. Mivel az oszlopok nyomásesésének változtatása nem befolyásolja a k_1 és k_2 retenciós faktorokat, így ezek adott vegyület és kolonna-hőmérséklet esetén konstansnak tekinthetők. Ebből az is következik, hogy a tandemre vonatkozó retenciós faktor (k_s) – a {3.1-6} összefüggésnek megfelelően – lineáris kapcsolatban van a relatív retentivitással (Φ_1).



3-35. ábra. Áramlással hangolható sorosan kapcsolt oszloprendszer sematikus vázlata:

- I – injektor, D – detektor,
 p_i – az első oszlopba belépő vivőgáz nyomása,
 p_j – a csatlakozási ponthoz tartozó vivőgáznyomás,
 p_o – a második oszlopot elhagyó vivőgáz nyomása,
 L – oszlophossz, β – fázisarány,
 d_c – a kolonna belső átmérője,
 T_c – kolonna-hőmérséklet, t_M – holtidő,
 k – retenciós faktor

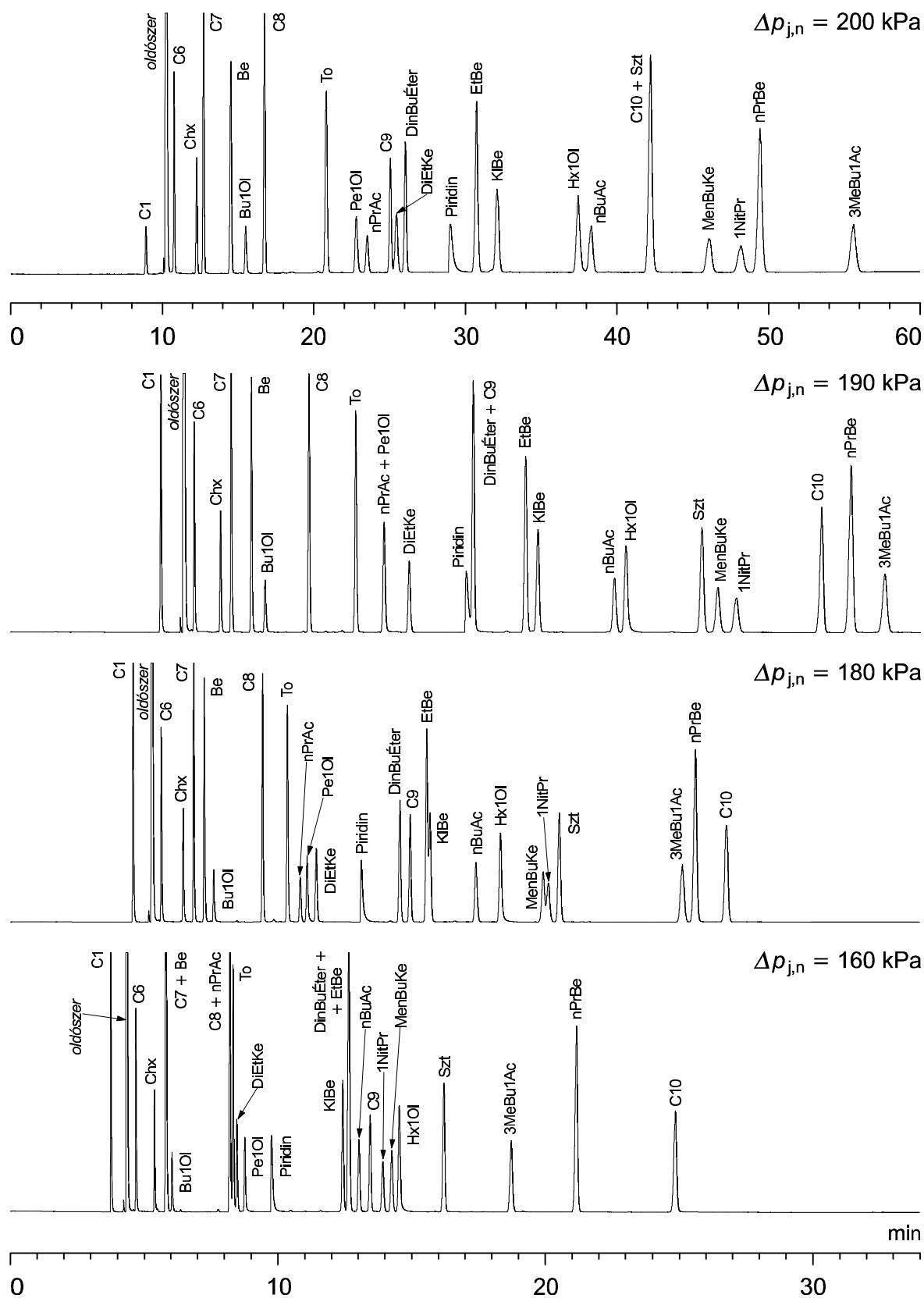
3.7.2. A rendszer felépítése

Az áramlással hangolható tandemrendszer felépítéséhez 3,3,3-trifluoropropil{50%}-metil{50%}-polisziloxánnal nedvesített *poláris* oszlopot és polidimetilsziloxánnal nedvesített *apoláris* kolonnát alkalmaztam. A vizsgált elrendezésnél a *poláris* kolonnát kapcsoltam az injektorhoz, az *apoláris*at pedig a detektorhoz. A két oszlopot a laboratóriumunkban kifejlesztett aktív csatlakoztatóelemmel kapcsoltam össze. Az olcsó, könnyen hozzáférhető alkatrészekből összeállított csatlakoztatóelem alacsony holttérfogatú, inert kapcsolatot biztosít a két oszlop között. Az elemről részletesebben a 4.3. pontban számolok be.

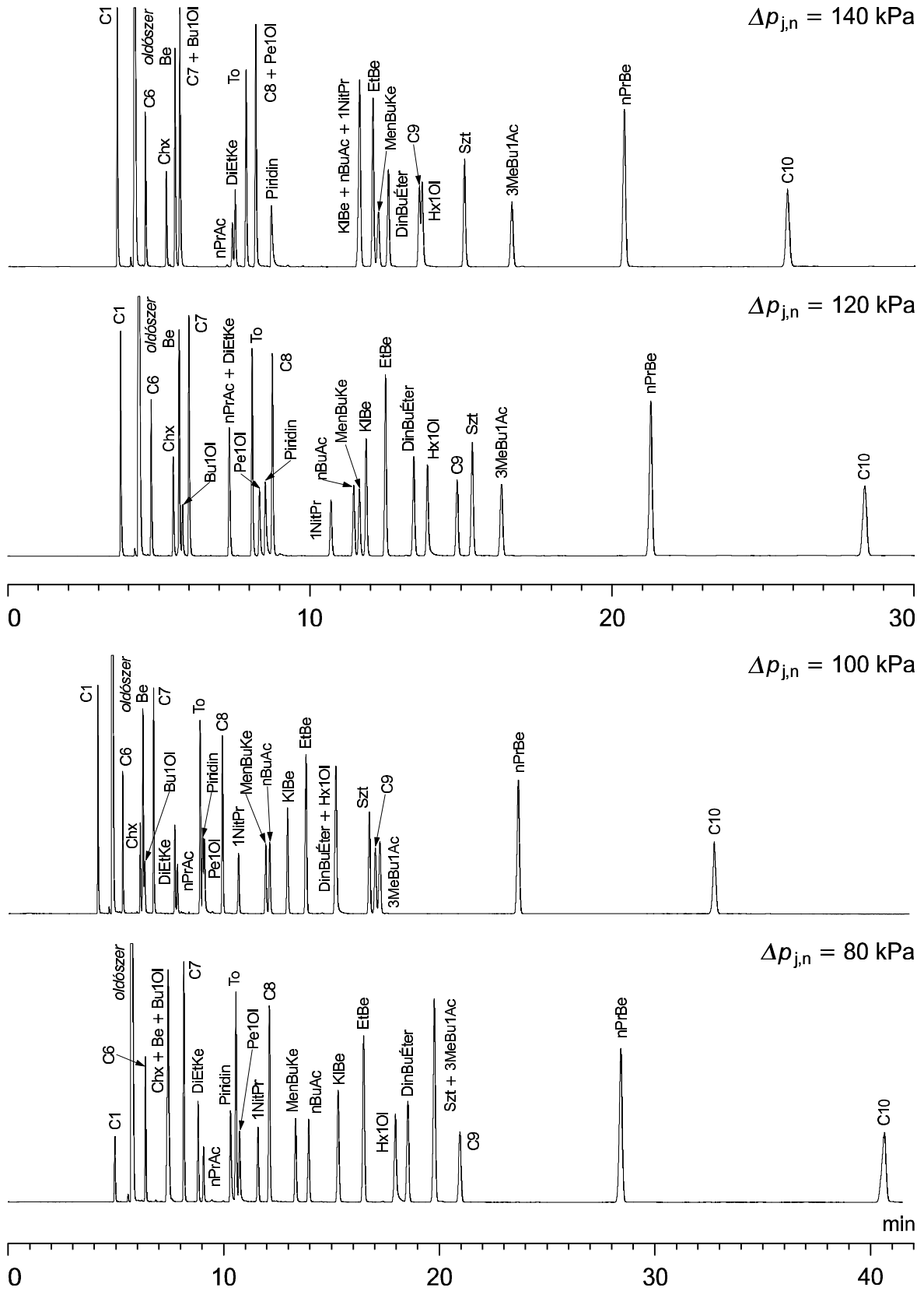
A **3-36. ábrán** más-más funkciós csoporttal rendelkező vegyületekből (alifás és aromás szénhidrogének, alkoholok, észterek, ketonok stb.) összeállított teszteleggyel felvett kromatogramsorozatot mutatok be, amelynek felvételénél az első oszlop névleges belépő túlnyomását 220 kPa-on tartottam, a névleges csatlakozási túlnyomást pedig 80 kPa és 200 kPa között változtattam. A méréssorozat alatt a kolonnapár hőmérséklete 60 °C volt. A normál alkánokhoz viszonyított csúcspozíciók alapján megállapítható, hogy a csatlakozási pont túlnyomásának emelésével a *poláris* kolonna „súlya” növekszik, míg az *apolárisé* csökken, ami az eredő polaritás növekedésében nyilvánul meg. Ez a hatás különösen jól megfigyelhető a *poláris* fázissal erős kölcsönhatásba lépő ketonok (dietyl-keton, metil-butyl-keton) normál alkánokhoz viszonyított elmozdulásán. A retenciós indexek változását a csatlakozási túlnyomás függvényében **3-37. ábrán** követhetjük nyomon.

A teszteleggyel a tandemet alkotó két oszlopon felvett kromatogramok (**3-38. ábra**) jól bizonyítják, hogy még ilyen alacsony komponensszám esetén is jelentkezik a 2.2.1.2. pontban említett csúcsmegfeleltetési probléma, azaz majdnem lehetetlen az egyes vegyületekhez tartozó csúcsokat a két kromatogram esetén összerendelni, pedig ez elengedhetetlenül szükséges a keresztszétválasztás elvén alapuló komponensazonosításhoz. Ezzel szemben a tandemrendszeren felvett kromatogramsorozaton (**3-36. ábra**) a kis polaritásváltoztatások hatására bekövetkező csúcselmozdulások jól követhetők.

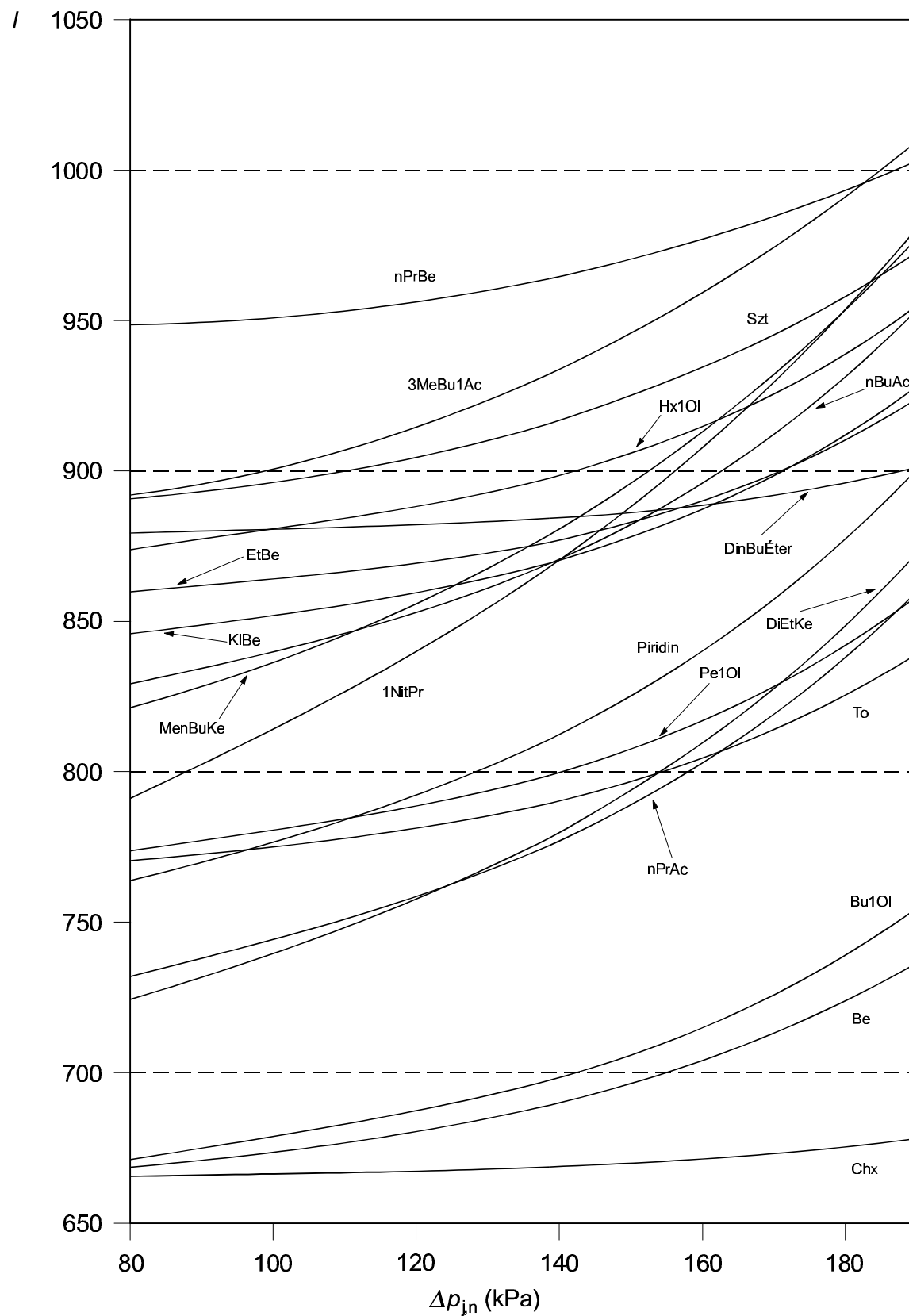
Tanulmányoztam azt is, hogy az első, *poláris* oszlop belépő nyomásának változtatása hogyan befolyásolja a rendszerpolaritást. A **3-39. ábrán** látható kromatogramok a névleges belépő túlnyomás 180 kPa és 240 kPa közötti változtatásának hatását szemléltetik, míg a **3-40. ábrán** a megfelelő retenciósindex-görbéket mutatom be. A kromatogramok felvétele során a névleges csatlakozási túlnyomás 120 kPa, a kolonnák hőmérséklete pedig 60 °C volt. Mivel a belépő túlnyomás növelésével a *poláris* kolonna „súlya” csökken, az *apolárisé* pedig nő, ezért a tandemrendszer eredő polaritása csökken, amit a retenciósindex-görbék lefutása is bizonyít.



3-36. ábra. Az áramlással hangolható tandemrendszeren különböző névleges csatlakozási nyomásoknál felvett kromatogramok ($\theta_c = 60$ °C, $\Delta p_{i,n} = 220$ kPa)



3-36. ábra (folytatás)

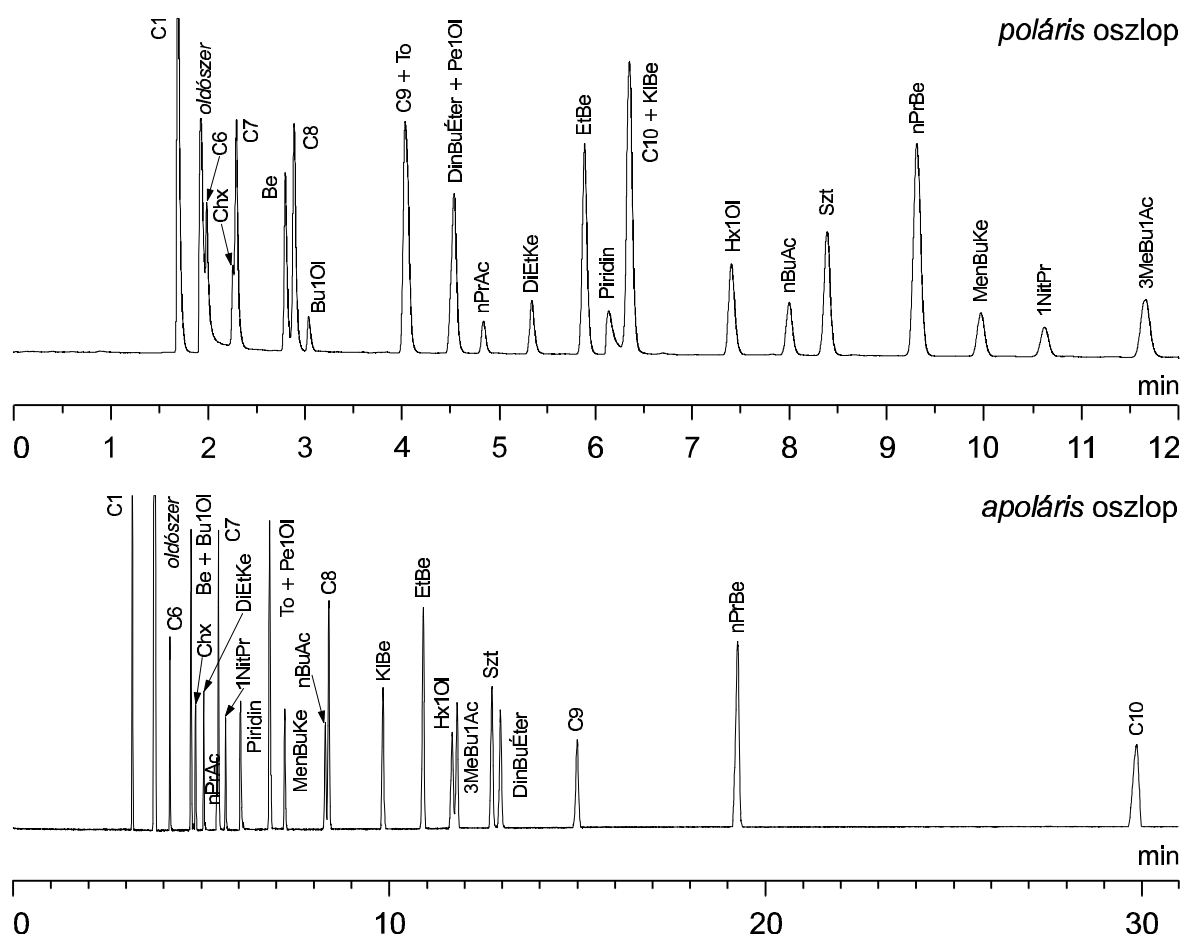


3-37. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása a névleges csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 220$ kPa)

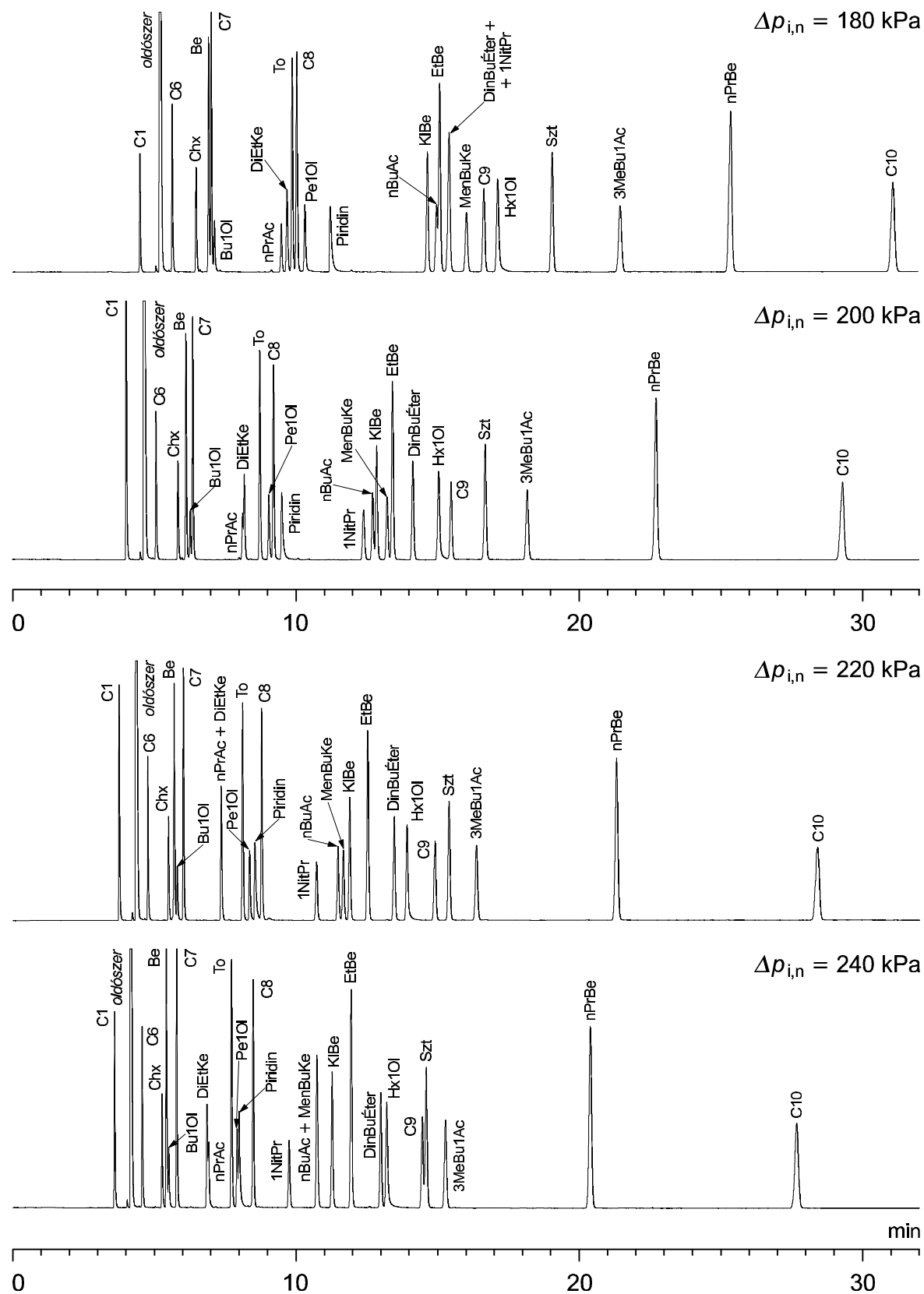
A teljesség kedvéért a **3-41. ábrán** az oszlophőmérséklet változtatásának hatását is bemutatom állandó nyomások (220 kPa belépő és 120 kPa csatlakozási túlnyomás) esetén. A kolonna hőmérsékletét 50 °C és 80 °C között változtattam. Az elrendezés ebben az esetben nem más, mint közös termosztátban megvalósított, hőmérséklettel hangolható tandemrendszer, amelynél a csatlakozási nyomás állandó érték. (Szemben 3.4. pontban bemutatott rendszerrel, ahol a *természetes* csatlakozási nyomás az oszlophőmérséklettel változik.)

3.7.3. A tandemrendszer modellezése másodfokú polinomok segítségével

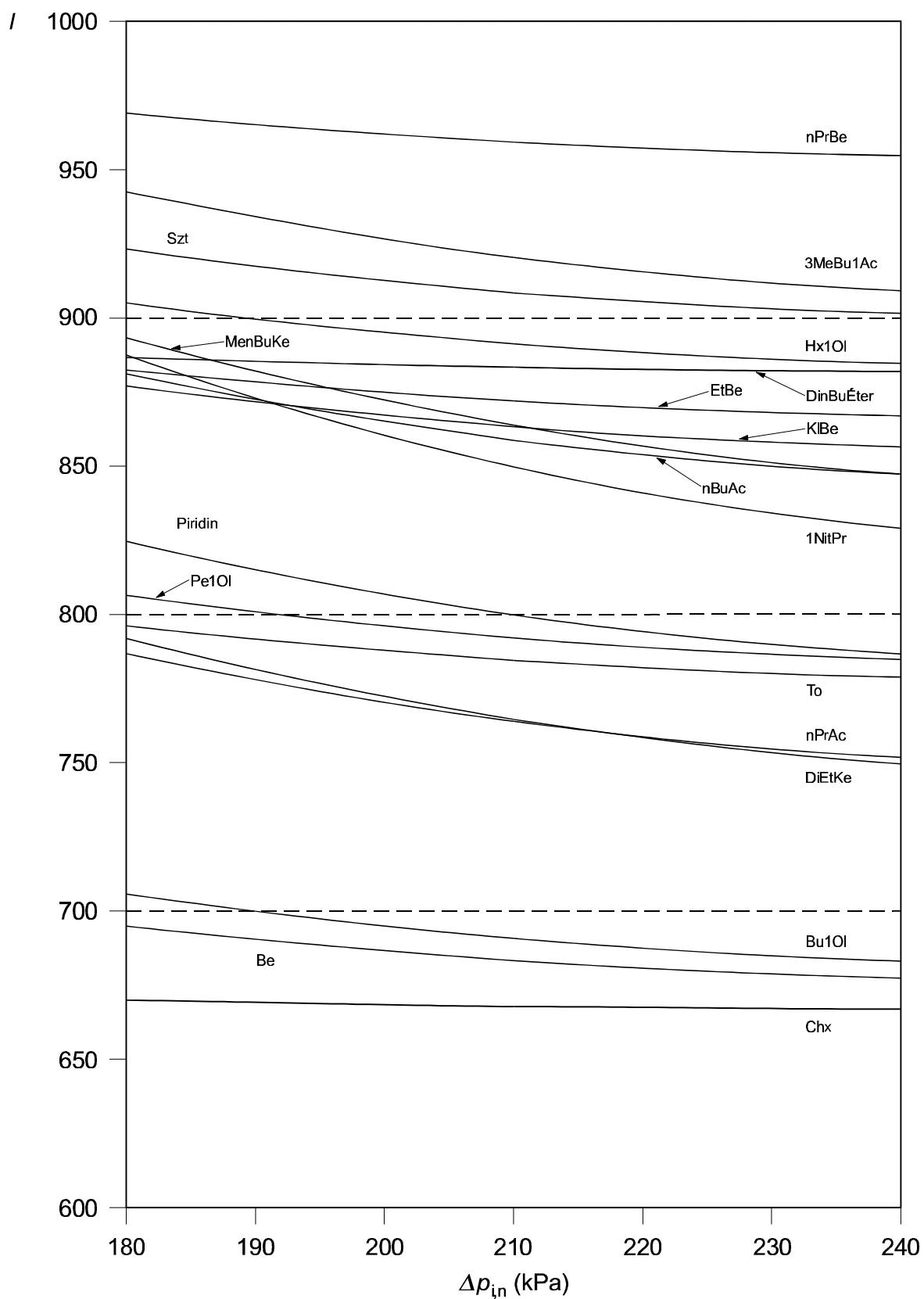
Áramlással hangolható tandemrendszer esetén az egyes vegyületek retenciós faktorának, illetve retenciós indexének változása a belépő, illetve a csatlakozási nyomás függvényében jól leírható másodfokú polinomok segítségével. A parabolák paramétereinek ismeretében tetszőleges belépő, illetve csatlakozási nyomás esetén „megjósolható” a kialakuló csúcsprofil, azaz adott elegy elválaszthatóságát számítógép segítségével vizsgálhatjuk anélkül,



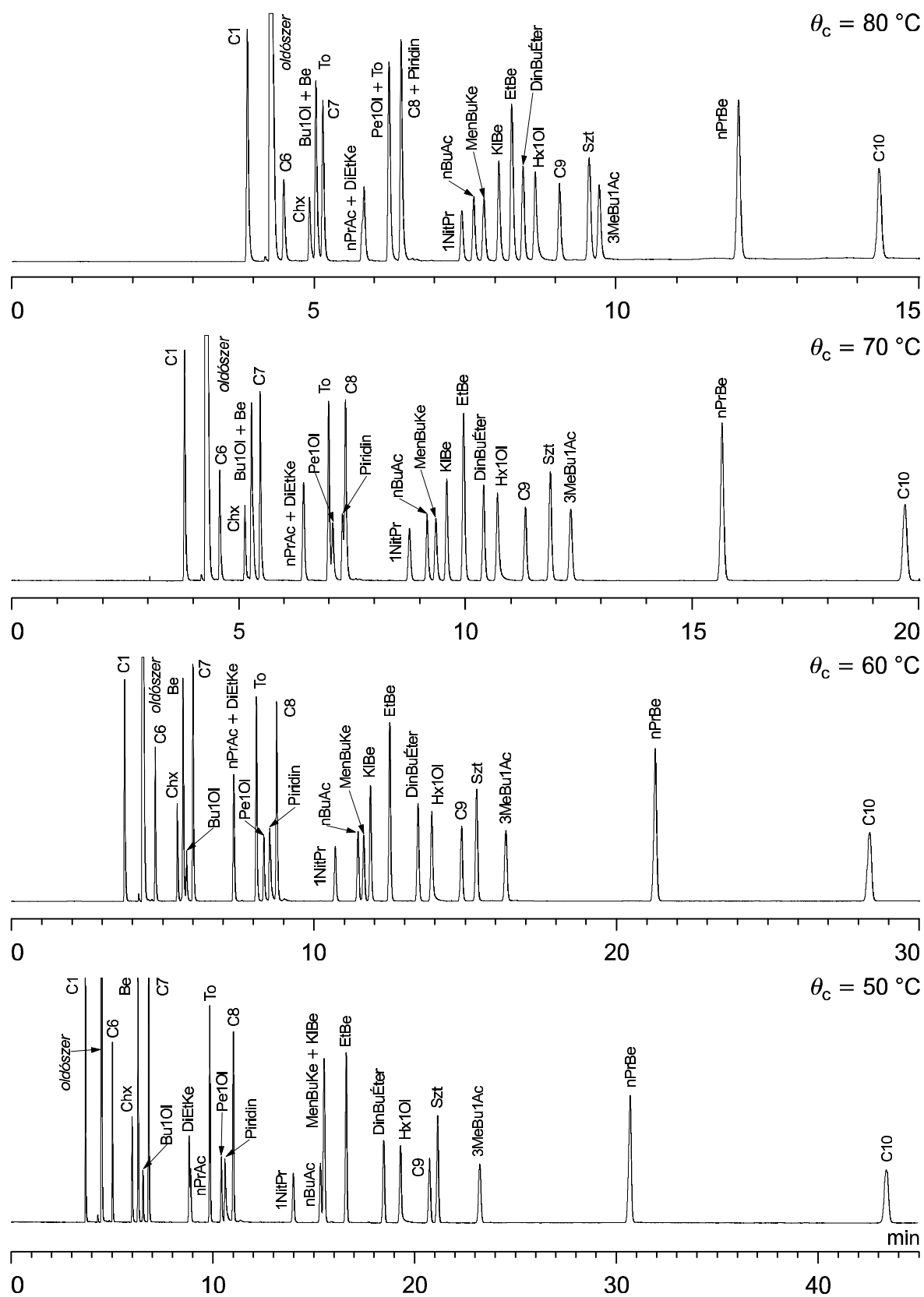
3-38. ábra. A testvegyületeket tartalmazó elegy kromatogramja
a tandemrendszert alkotó oszlopokon ($\theta_c = 60\text{ °C}$)



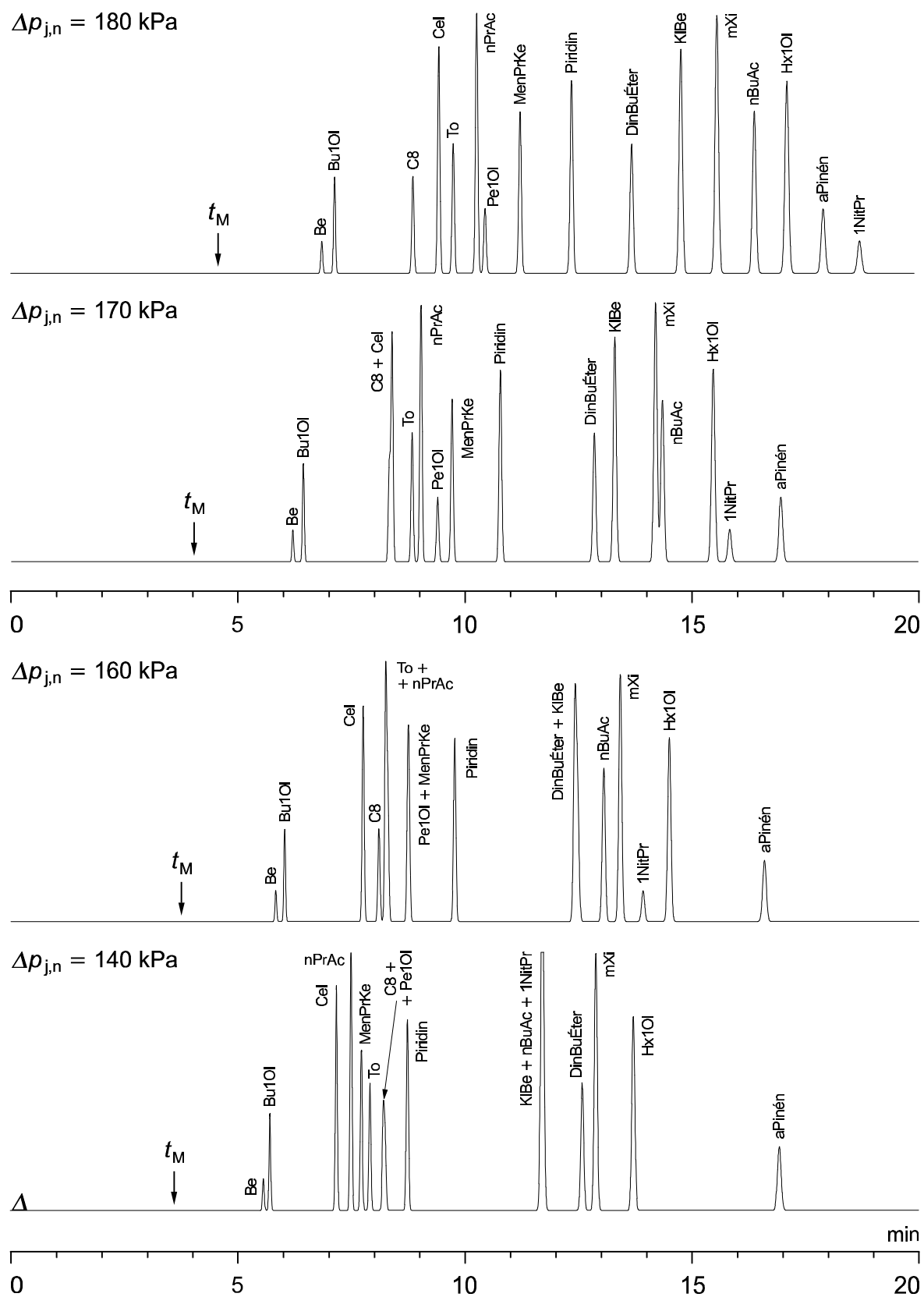
3-39. ábra. Az áramlással hangolható tandemrendszeren különböző névleges belépő nyomásoknál felvett kromatogramok ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{j,n} = 120 \text{ kPa}$)



3-40. ábra. A tesztvegyületek retenciós indexének változása a névleges belépő túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{j,n} = 120\text{ kPa}$)

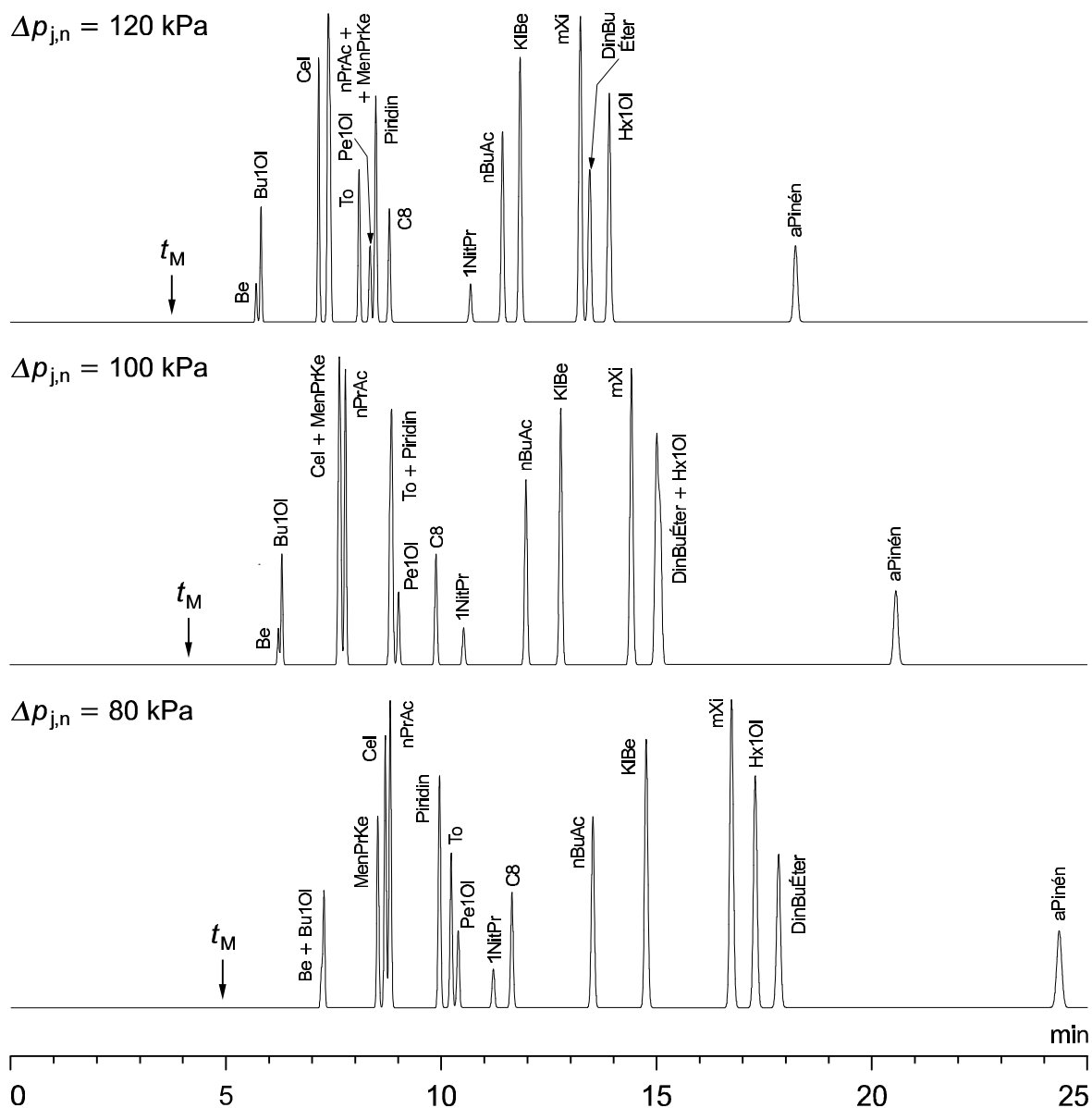


3-41. ábra. Az áramlással hangolható tandemrendszeren különböző oszlophőmérsékleteknél felvett kromatogramok ($\Delta p_{i,n} = 220$ kPa, $\Delta p_{j,n} = 120$ kPa)

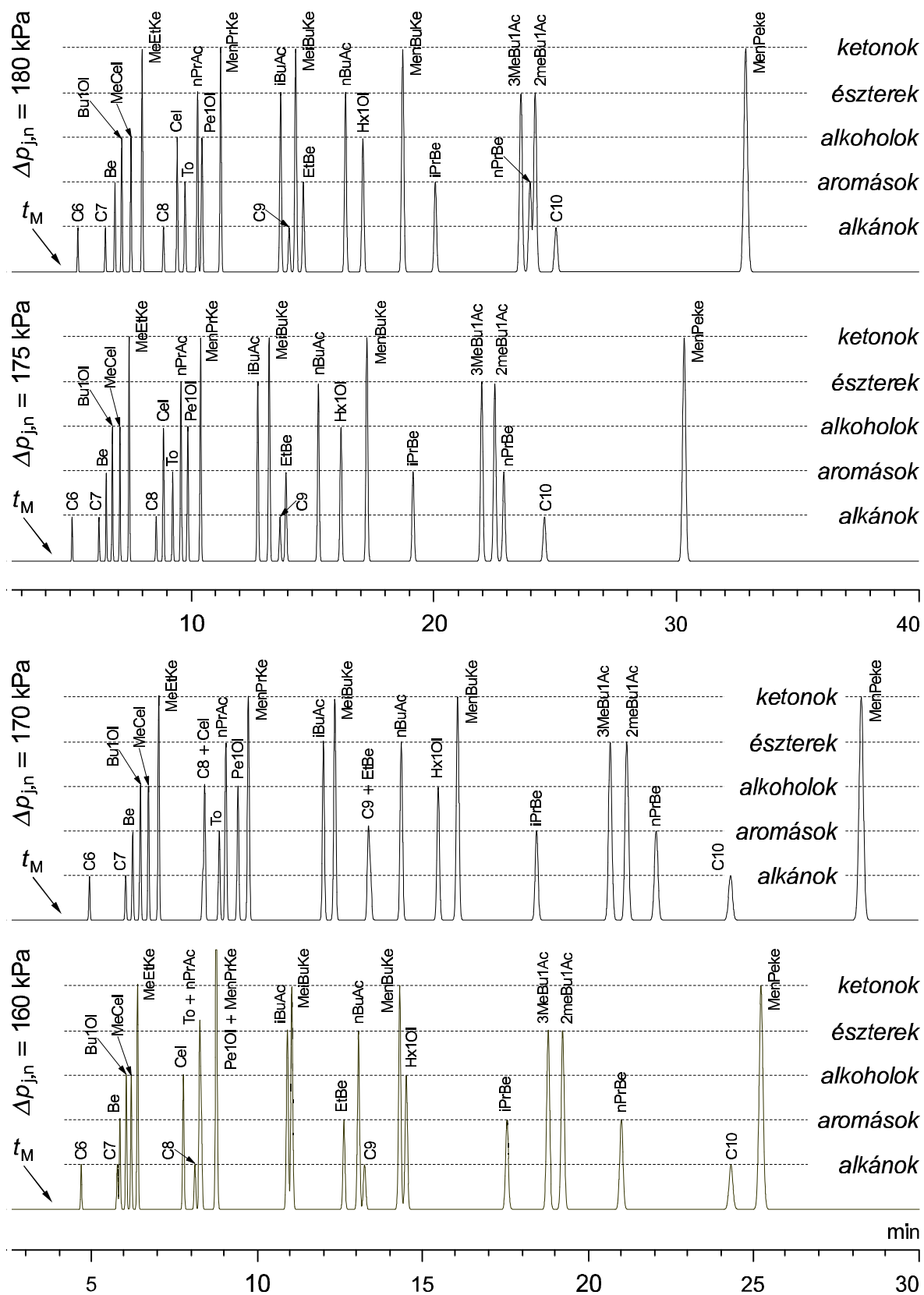


3-42. ábra. Számítógépes szimuláció: a retenciós adatbázis alapján generált kromatogrammsorozat (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 220 \text{ kPa}$)

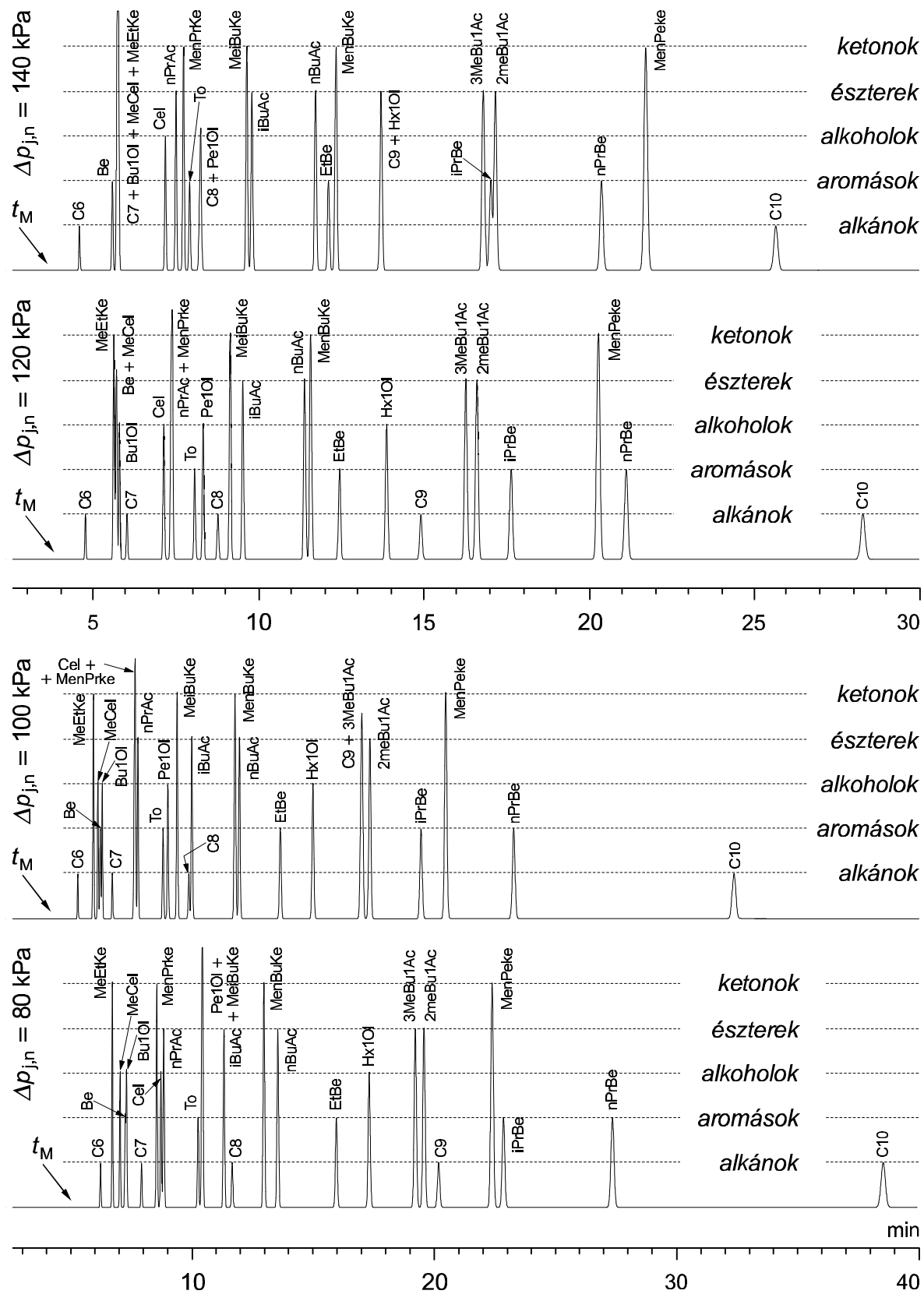
hogy ténylegesen felvennénk a kromatogramokat. Erre mutat példát a **3-42. ábrán** látható számítógéppel generált (szimulált) kromatogramsor, amely a 80–180 kPa csatlakozási nyomás-intervallumban, 220 kPa belépő nyomás mellett mutatja néhány, önkényesen kiválasztott komponensből álló elegy várható elválasztását. A számítógépes szimulációhoz kiegészítő adatként a csúcsterületekre (csúcsmagasságokra) és a csúcsok félértékszélességére (az oszloprendszer elméleti tányérszámára) is szükség van, amelyeket az adott körülményekre a modell alapján kiszámított retenciós időkkal együtt Gauss-görbék (kromatográfias csúcsok) generálására használ fel a program. A Gauss-görbék szuperpozíciója adja a teljes kromatogramot. Számítógéppel generált kromatogramsorra további példát mutatok be a **3-43. ábrán**, ahol a csúcselmozdulások jobb követhetősége érdekében az egyes vegyülettípusokhoz eltérő csúcsmagasságot rendeltem.



3-42. ábra (folytatás)

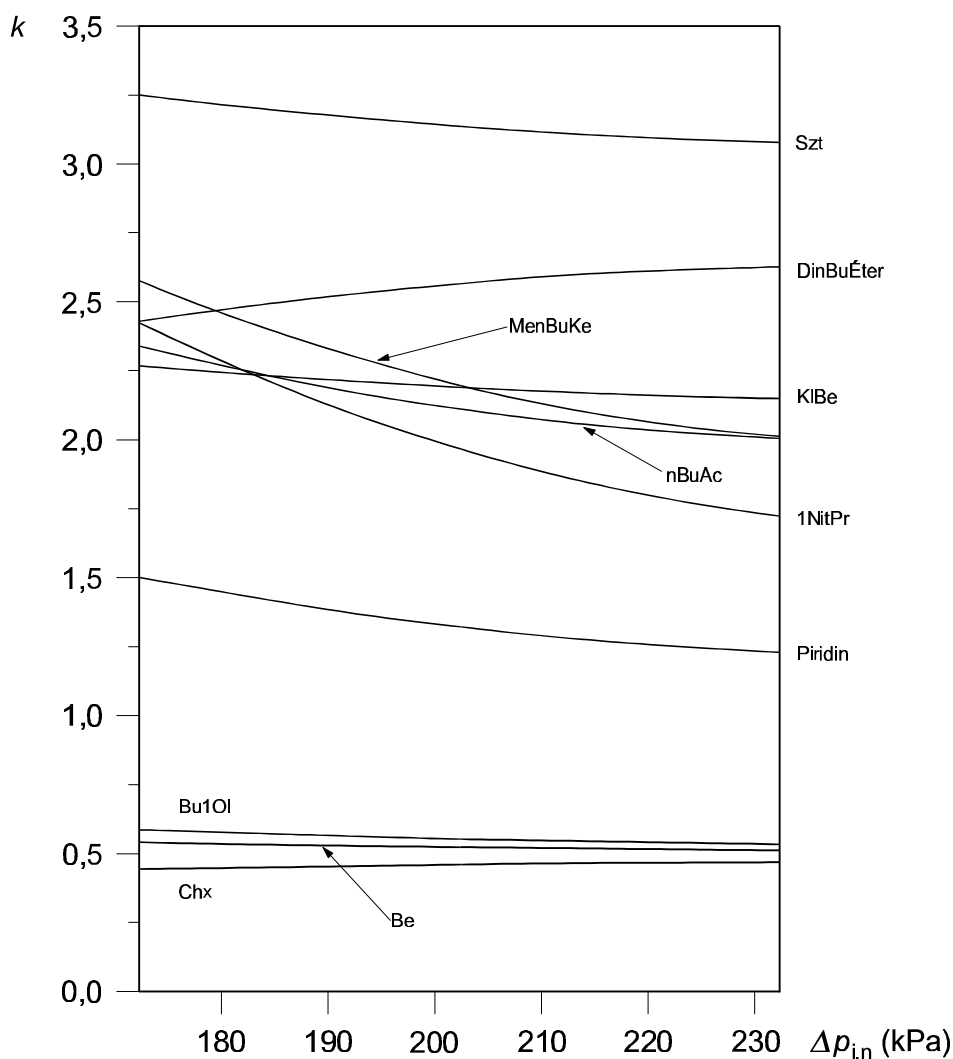


3-43. ábra. Számítógépes szimuláció: a retenciós adatbázis alapján generált kromatogram sorozat, amelyen a különböző típusú vegyületeket eltérő csúcsmagasságok jelölik (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60$ °C, $\Delta p_{i,n} = 220$ kPa)



3-43. ábra (folytatás)

A 3-44., illetve a 3-45. ábrán az állófázissal különböző kölcsönhatásba lépő, és ezáltal az állófázisok polaritásának jellemzésére jól használható vegyületek (egyebek között a McReynolds-féle próbavegyületek) retenciós faktorának változását követhetjük nyomon a belépő nyomás, illetve csatlakozási nyomás függvényében. Jól megfigyelhető, hogy különösen a karbonil-, illetve a nitrocsoportot tartalmazó vegyületeknél (metil-butil-ke-ton, 1-nitropropán) a retenciós faktor meredeken emelkedik a *poláris* oszlop „súlyának” növekedésével (a *poláris* oszlop nyomásesésének csökkenésével, illetve az *apoláris* oszlop nyomásesésének növekedésével), ugyanakkor a ciklohexán és a dibutil-éter esetén csökkenés tapasztalható. Ez nyilvánvalóan összefüggésbe hozható azzal, hogy a trifluorpropilcsoportokat tartalmazó *poláris* fázis a karbonil-, illetve nitrocsoporttal rendelkező vegyületekkel – a szénhidrogénekhez viszonyítva – erősebb kölcsönhatásba lép, mint az *apoláris* (poli-dimetilsziloxán) állófázis. A retenciós indexek változását mutató 3-46. és 3-47. ábráról hasonló következtetések vonhatók le.

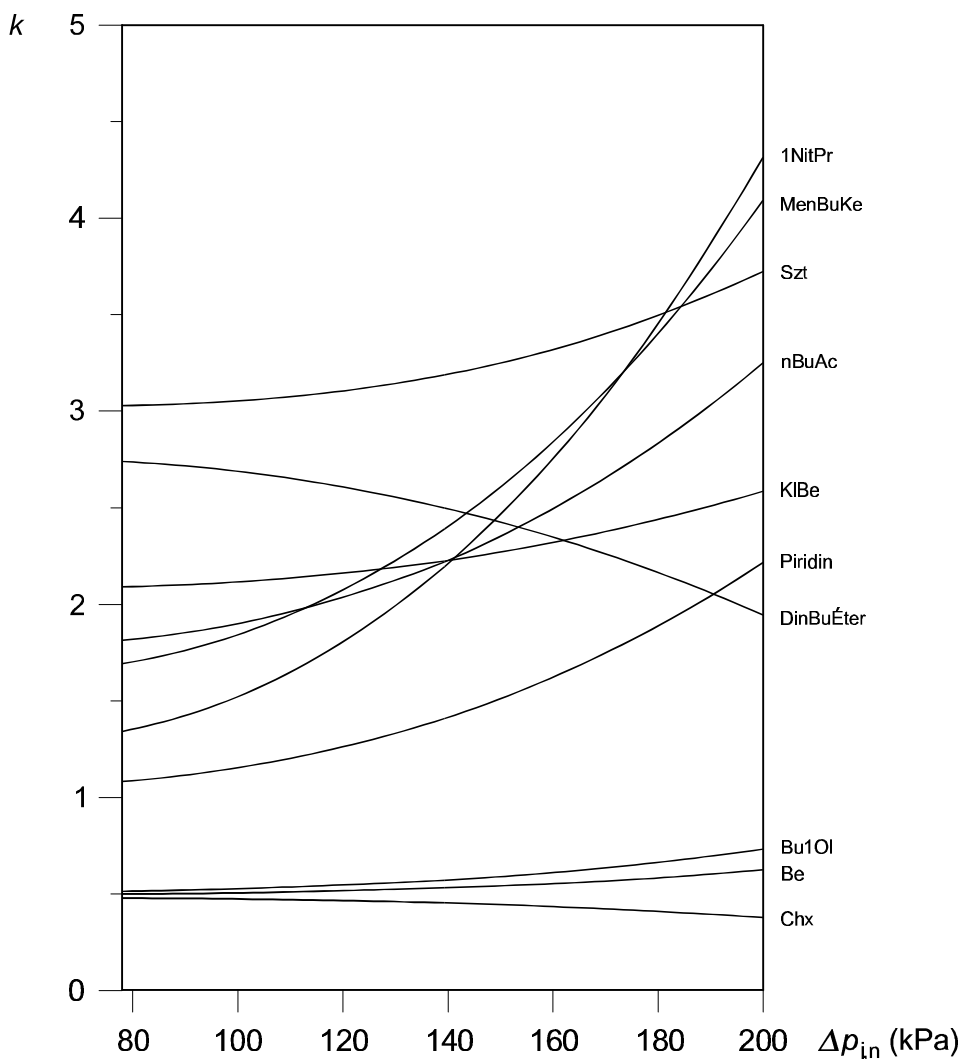


3-44. ábra. A „próbavegyületek” retenciós faktorának változása a belépő túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{j,n} = 120\text{ kPa}$)

Ahogy azt a 3.7.1. pontban már említettem, áramlással hangolható tandemrendszer esetén, izoterm körülmények mellett a vegyületek retenciós faktora lineáris kapcsolatban áll a relatív retentivitással (Φ_1) (a {3.1-6} összefüggésben k_1 és k_2 konstans). A 3-48. ábrán a polaritásteszthez alkalmazott vegyületek esetén mutatom be ezt az összefüggést, feltüntetve a kísérleti pontokat is. Ugyanakkor a retenciós index és a Φ_1 kapcsolata már nem lineáris, amit a 3-49. ábra szemléltet.

3.7.4. A tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítása az összetevő oszlopok adataiból

A matematikai modell alapján lehetőség nyílik a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok kiszámítására az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. A {3.1-6} összefüggés alapján az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok (k_1 , illetve k_2) és

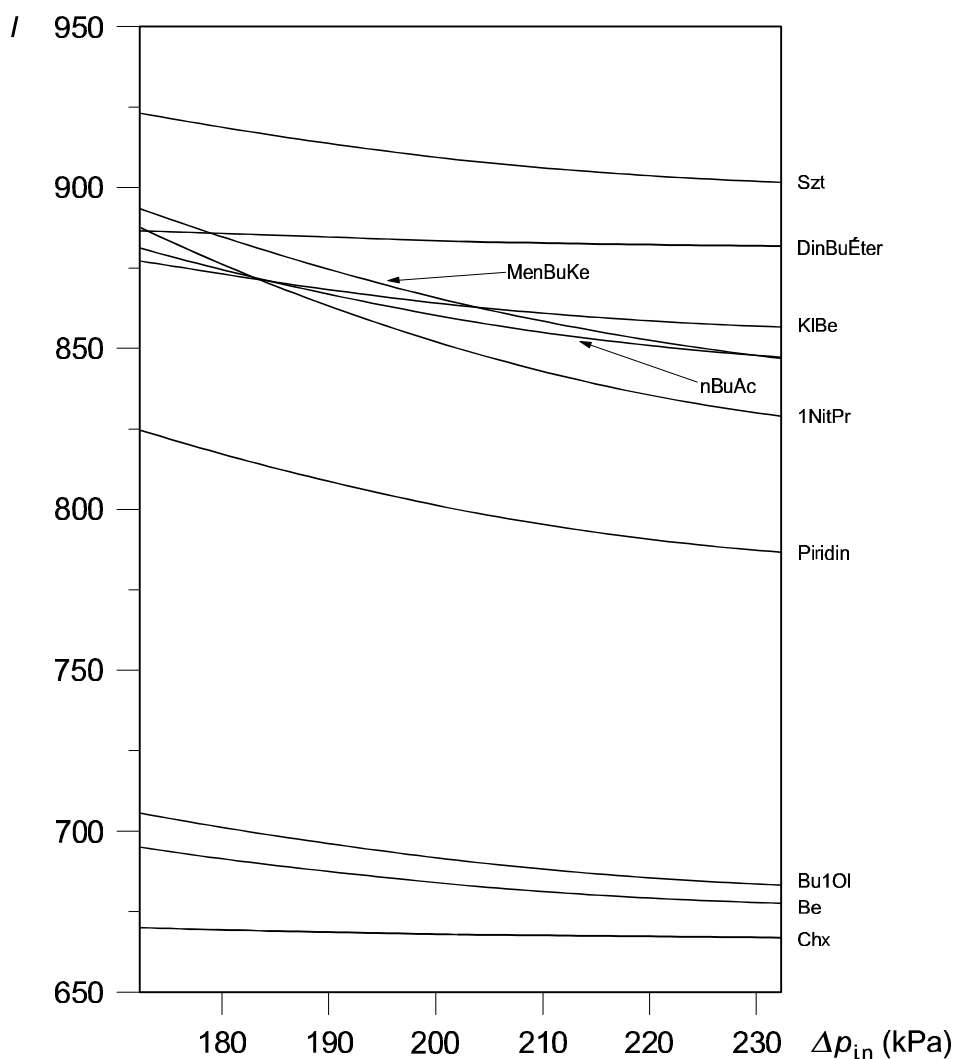


3-45. ábra. A „próbagegyületek” retenciós faktorának változása a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 220\text{ kPa}$)

a relatív retentivitás (Φ_1) ismeretében kiszámítható az adott tandempolaritáshoz tartozó retenciós faktor (k_s), ezt felhasználva pedig – feltéve, hogy a normál alkánok megfelelő adatai ismertek – a tandemrendszerre vonatkozó retenciós index is kalkulálható.

A 3.4.3. pontban ismertetett nehézségek miatt a Φ_1 kiszámításához szükséges Ψ_1 és Ψ_2 értékét (lásd a {3.1-11} összefüggést) érdemes kísérleti adatok alapján meghatározni. Az áramlással hangolható tandemrendszert felépítő oszlopokra 60 °C-on, hidrogén, illetve nitrogén vivőgáz esetén meghatározott adatokat a **3-4.**, illetve a **3-5. táblázatban** foglaltam össze. A táblázatokban szerepelnek a {3.4-6} összefüggés alapján, a névleges oszlophosszak felhasználásával számított kolonnaátmérők is. Kiemelném a hidrogén és a nitrogén vivőgázzal végzett mérések alapján számított csőátmérők kitűnő egyezését. A **3-4. táblázat** adatai alapján kiszámítható, hogy esetünkben:

$$\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = \frac{\Psi_a}{\Psi_p} = 3,659 \quad \{3.7-1\}$$



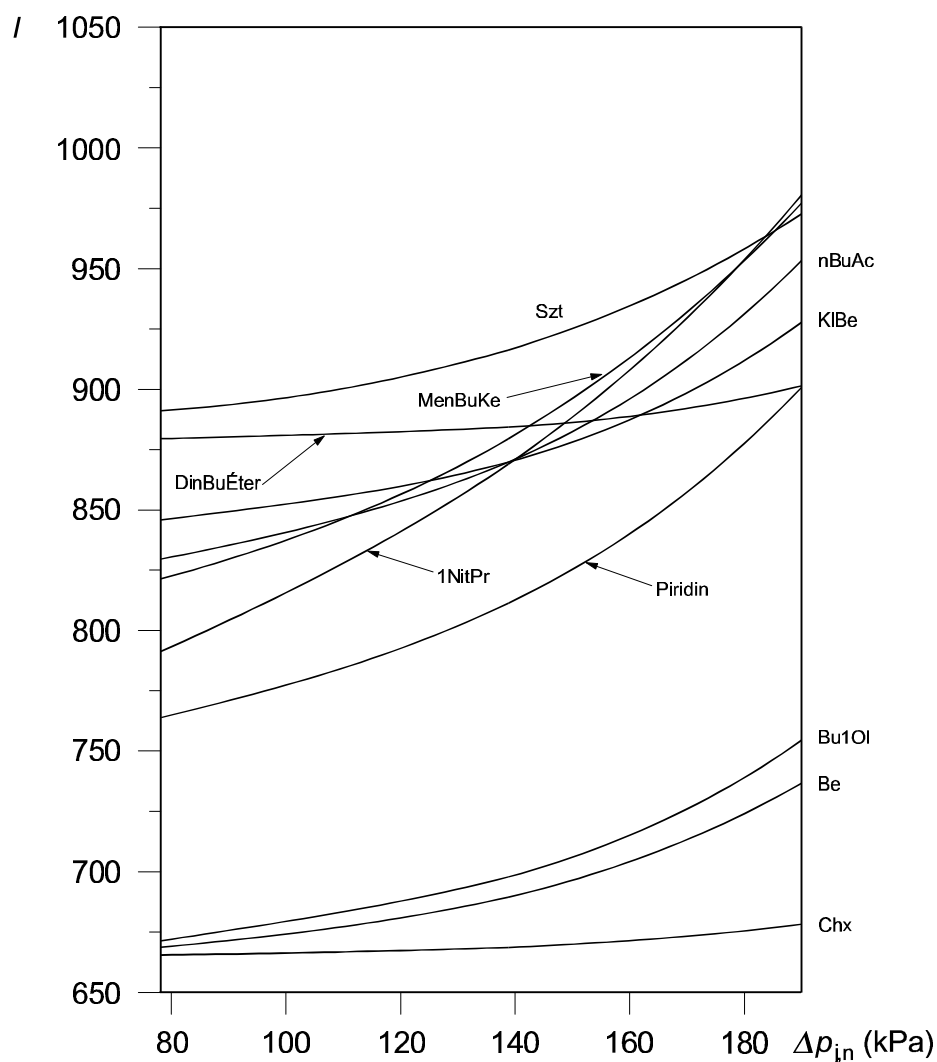
3-46. ábra. A tandemrendszer polaritásának változása a belépő túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60$ °C, $\Delta p_{j,n} = 120$ kPa)

3-4. táblázat. Kísérleti adatok alapján számított Ψ és csőátmérő (d_c) hidrogén vivőgáz esetén ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

Oszlop	n	Ψ (MPas)	Variációs koefficiens (%)	d_c (mm)	Variációs koefficiens (%)
<i>apoláris</i>	7	25,33	0,7	0,201	0,4
<i>poláris</i>	6	6,923	0,5	0,231	0,3

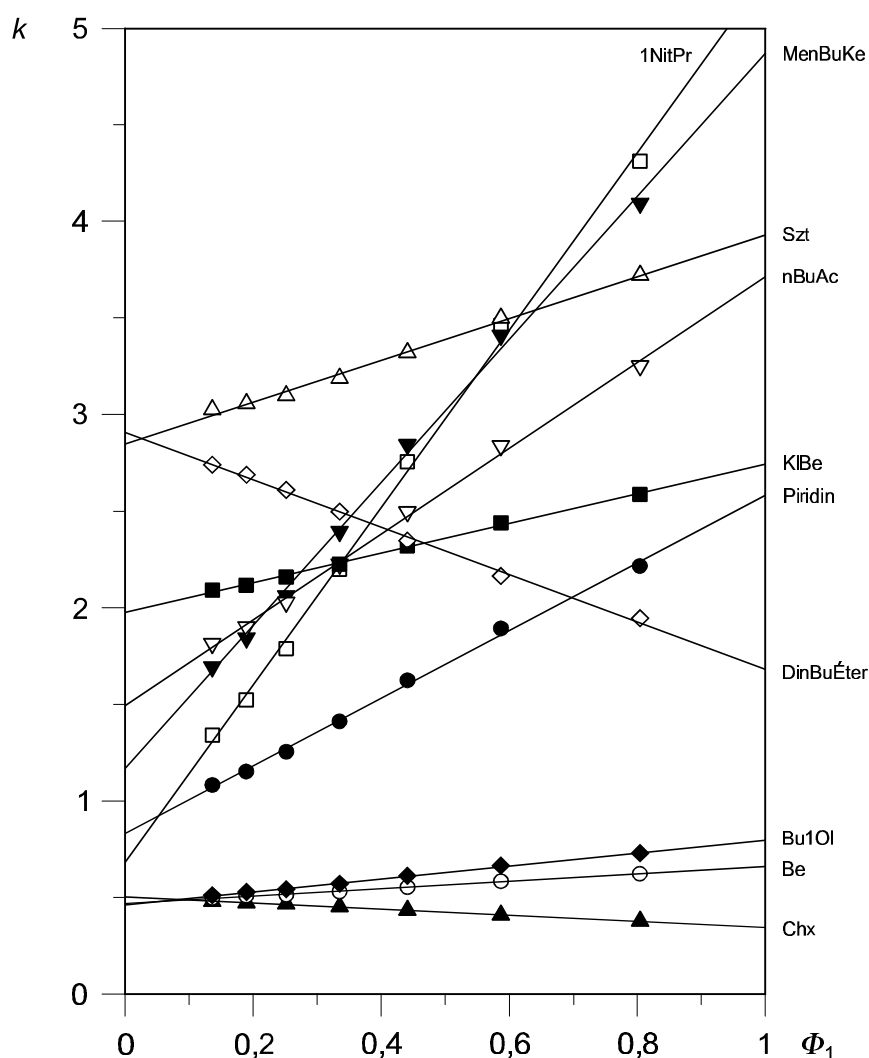
3-5. táblázat. Kísérleti adatok alapján számított Ψ és csőátmérő (d_c) nitrogén vivőgáz esetén ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

Oszlop	n	Ψ (MPas)	Variációs koefficiens (%)	d_c (mm)	Variációs koefficiens (%)
<i>apoláris</i>	8	49,21	0,6	0,205	0,3
<i>poláris</i>	5	13,55	1,0	0,234	0,6

**3-47. ábra.** A tandemrendszer polaritásának változása a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 220\text{ kPa}$)

További kísérleti problémát jelentett, hogy az alkalmazott manométerekről leolvasható nyomás lényegesen eltért a tényleges értéktől. Ezt felismerve a nyomásmérőket kellően pontos értéket mutató nyomásmérővel kalibráltam³².

A matematikai modell alapján készített grafikon (3-50. ábra) azt mutatja, hogy a tandemrendszer holtideje ($t_{M,s}$), illetve a relatív retentivitás (Φ_1 és Φ_2) hogyan változik a csatlakozási túlnyomás függvényében, amikor a belépő túlnyomás 212,3 kPa (névleges 220 kPa). Megállapítható, hogy a rendelkezésre álló nyomástartomány mintegy kétharmada használható ki gyakorlati célokra (az ábrán árnyékolással jelölve), mivel az intervallumon kívül az elemzési idő nagymértékű növekedésével, valamint a rendszer hatékonyságának (elméleti tányérszámának) drasztikus romlásával kell számolnunk (3-51. és 3-52. ábra). Az árnyékolással jelölt *praktikus tartományon* belül a Φ_1 0,1 és 0,7 között változik.

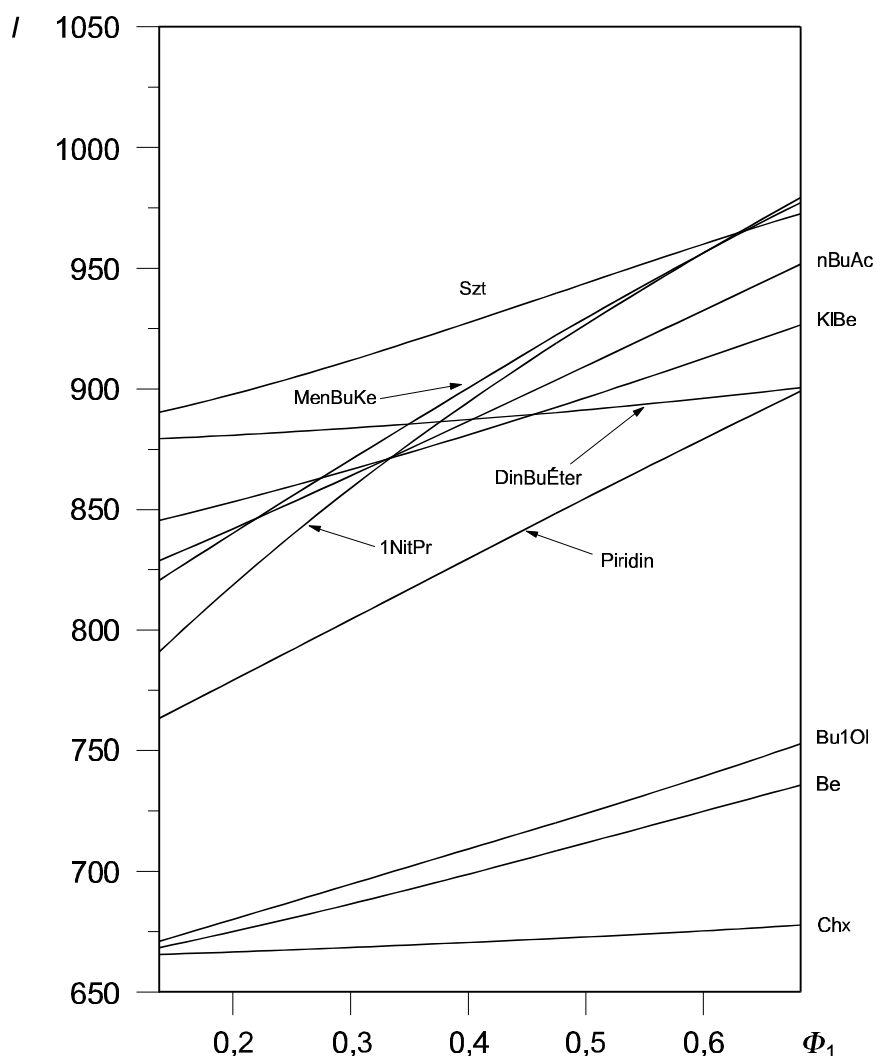


3-48. ábra. A „próbavegyületek” retenciós faktorának változása a relatív retentivitás (Φ_1) függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

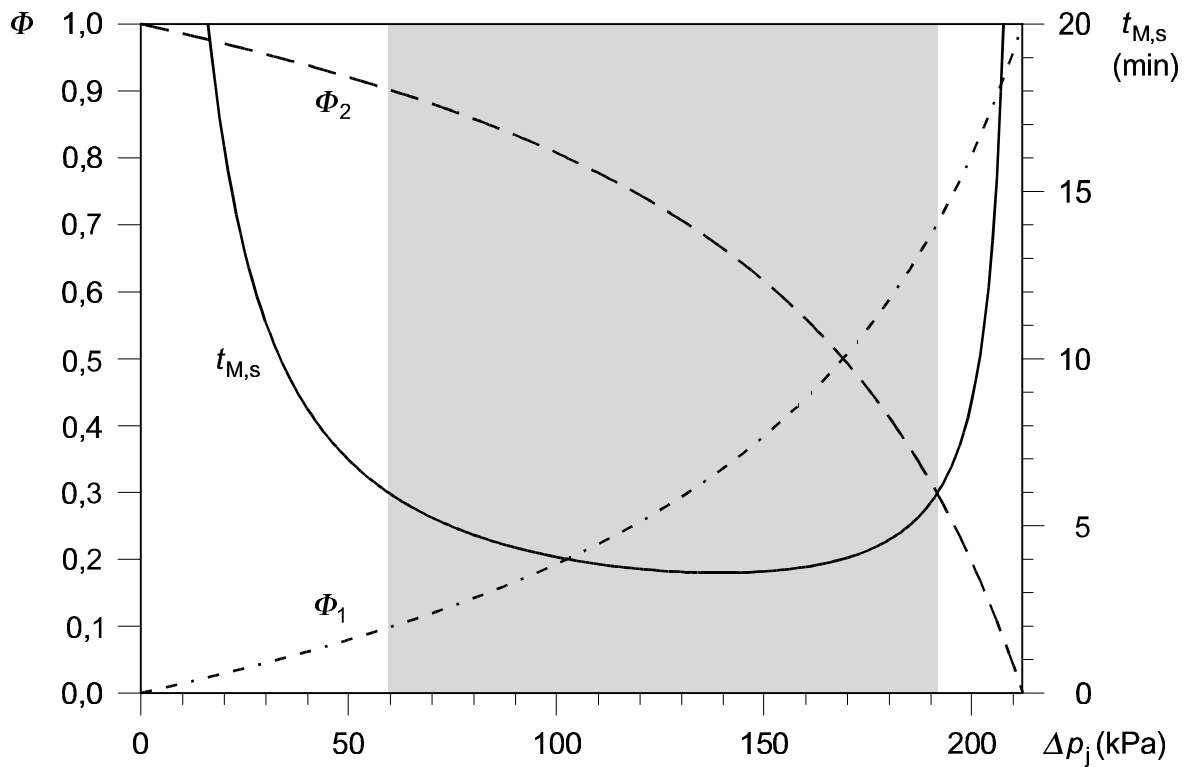
³² Számos táblázatban és ábrán, ahol a pontos nyomás ismerete nem lényeges, a névleges (manométerekről leolvasott) nyomásértékeket tüntettem fel, amelynek megkülönböztetésére az „n” alsó indexet alkalmaztam.

A 3-53., illetve a 3-54. ábrán szintvonalas ábrázolásban mutatom be a holtidő, illetve a relatív retentivitás (Φ_1) változását a $\Delta p_i - \Delta p_j$ rendszerben. Megfigyelhető, hogy adott Φ_1 érték (rendszerpolaritás) számtalan $\Delta p_i - \Delta p_j$ nyomásértékpárral előállítható. Ez a „szabadság” azt is lehetővé teszi, hogy a belépő és a csatlakozási nyomás megválasztásánál más szempontokat (elemzési idő, hatékonyság stb.) is figyelembe vegyünk. A fentiekből az is következik, hogy egy vegyület retenciós indexe is számtalan $\Delta p_i - \Delta p_j$ nyomásértékpárnál veheti fel ugyanazt az értéket. Ezt szemlélteti a benzol példáján a 3-55. ábra.

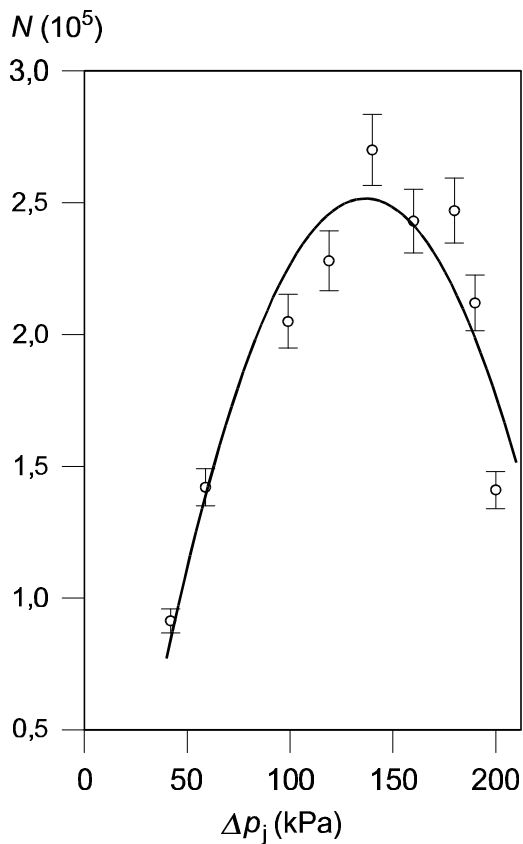
A benzol és a közelében eluálódó normál alkánok retenciós faktorának változását a teljes polaritásintervallumban a csatlakozási pont túlnyomásának, illetve a relatív retentivitás (Φ_1) függvényében a 3-56., illetve a 3-57. ábrán mutatom be, míg a benzol retenciós indexének alakulását a 3-58. ábrán követhetjük nyomon. A három ábra összevetésével megállapítható, hogy a benzol retenciós indexének növekedése a *poláris* oszlop „súlyának” emelésekor nem csak a benzol retenciós faktorának növekedéséből fakad, hanem nagyban közrejátsszik a normál alkánok retenciós faktorának csökkenése is.



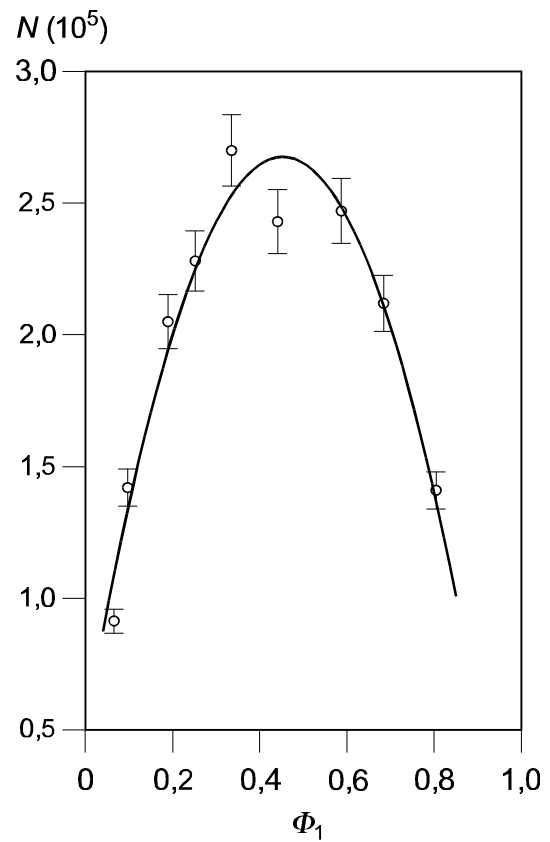
3-49. ábra. A „próbavegyületek” retenciós indexének változása a relatív retentivitás (Φ_1) függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)



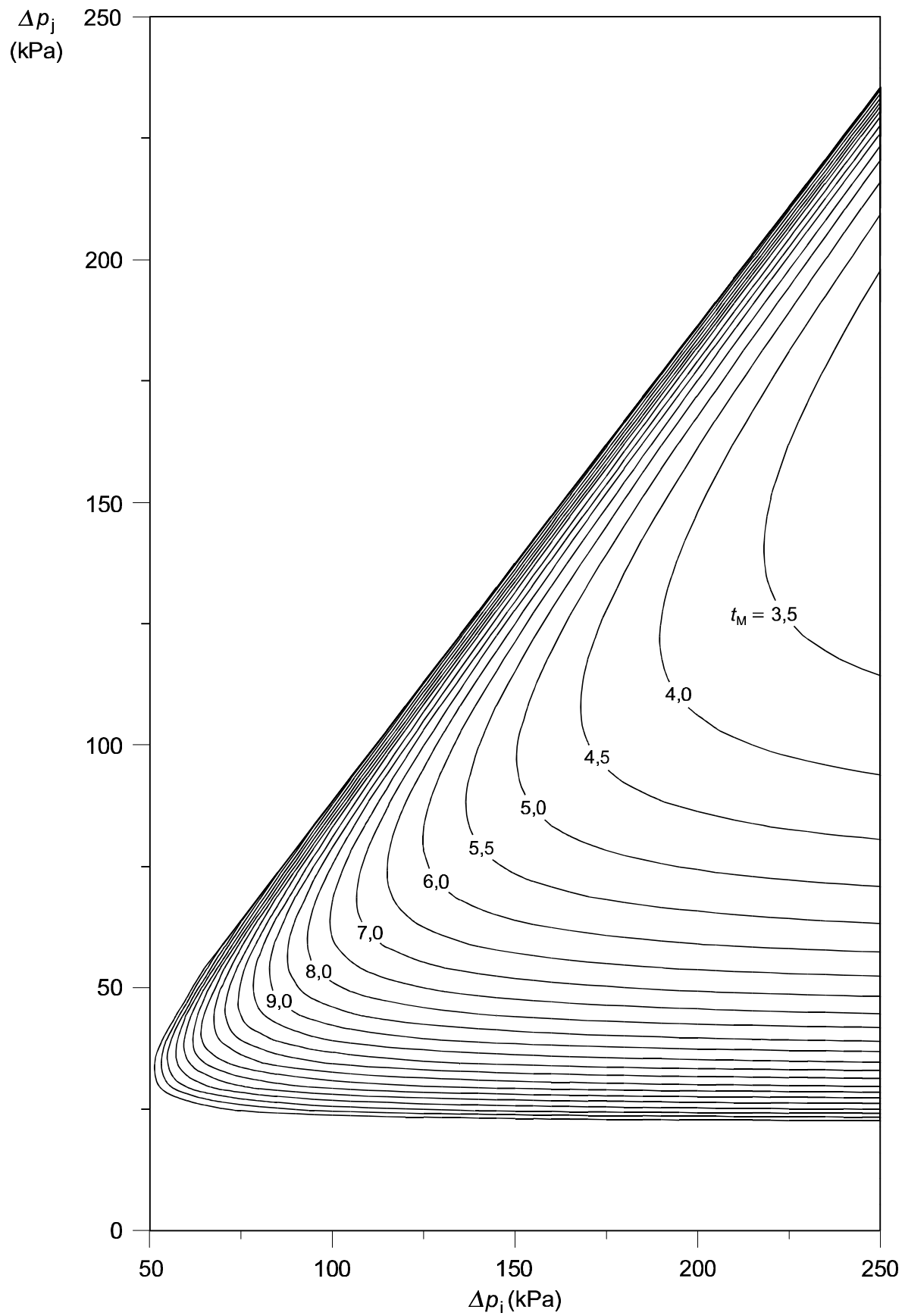
3-50. ábra. A relatív retentivitás (Φ_1 , Φ_2), valamint a holtidő ($t_{M,s}$) változása a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 212,3$ kPa)



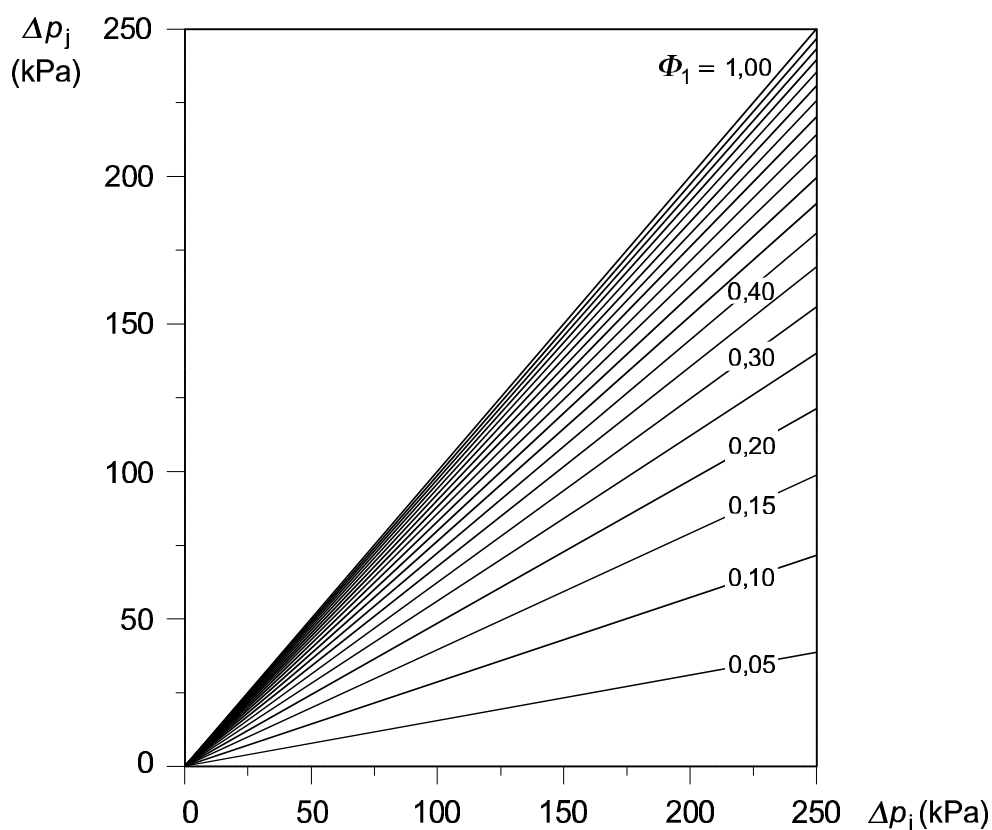
3-51. ábra. Az elméleti tányérszám változása a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandem, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 212,3$ kPa)



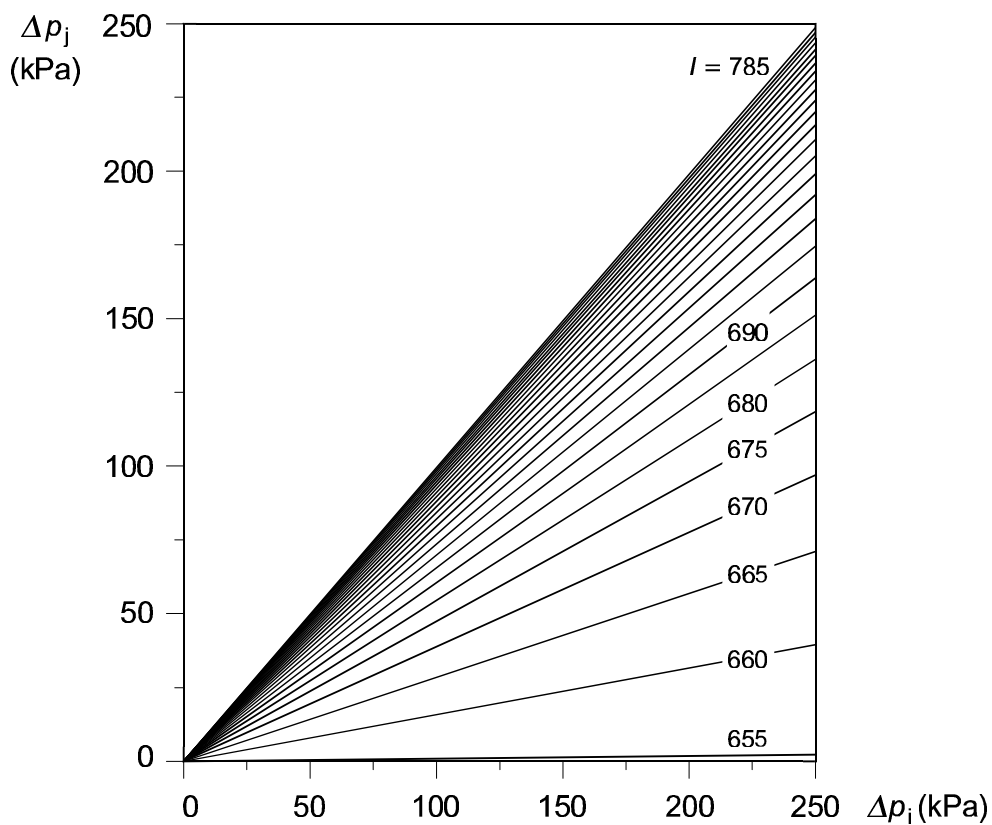
3-52. ábra. Az elméleti tányérszám változása a relatív retentivitás (Φ_1) függvényében (áramlással hangolható tandem, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)



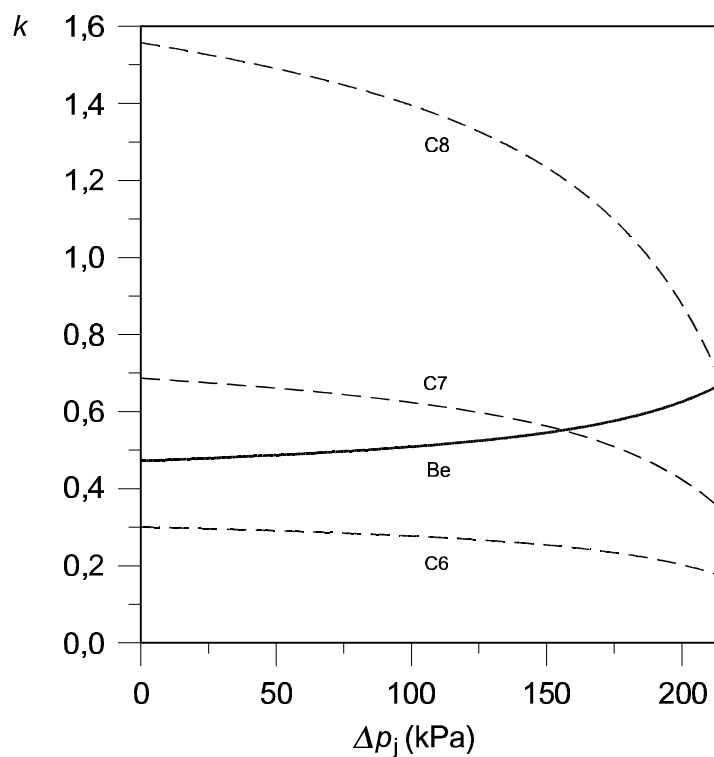
3-53. ábra. A holtidő ($t_{M,s}$) változása a Δp_i – Δp_j rendszerben
(áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)



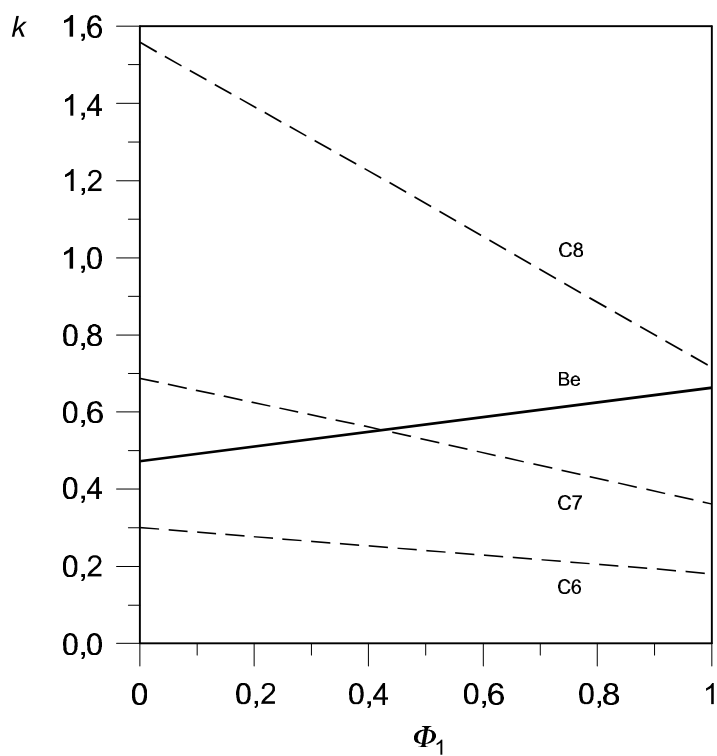
3-54. ábra. A relatív retentivitás (Φ_1) változása a $\Delta p_i - \Delta p_j$ rendszerben (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)



3-55. ábra. A benzol retenciós indexének változása a $\Delta p_i - \Delta p_j$ rendszerben (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

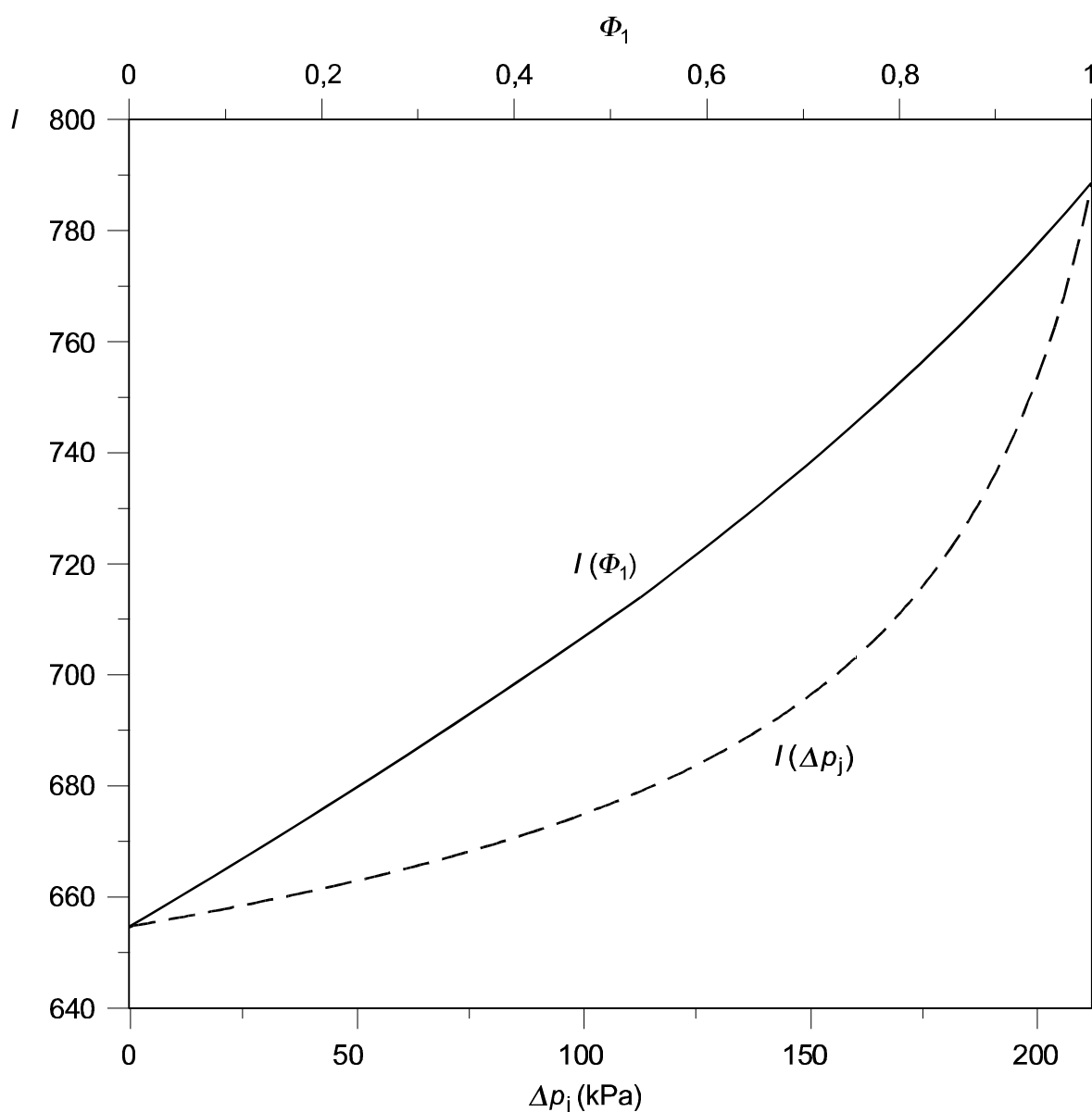


3-56. ábra. A benzol és a közelében eluálódó normál alkánok retenciós faktorának változása a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 212,3$ kPa)



3-57. ábra. A benzol és a közelében eluálódó normál alkánok retenciós faktorának változása a relatív retentivitás (Φ_1) függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

A **3-6. – 3-8. táblázatokban** a tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott és a matematikai modell alapján számított retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket hasonlítottam össze három különböző csatlakozási nyomás esetén. A táblázatok adatai alapján megállapítható, hogy a számított és a „kísérleti” retenciós faktorok átlagos eltérése 0,9%, a legnagyobb eltérés pedig 2,1%, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,0, a maximális eltérés pedig 3,3 indexegység. A teljesség kedvéért a **3-9. táblázatban** megadtam a tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok és retenciós indexek reprodukálhatóságát jellemző szórásokat is.



3-58. ábra. A benzol retenciós indexének változása a relatív retentivitás (Φ_1), illetve a csatlakozási túlnyomás függvényében (áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_i = 212,3$ kPa)

3-6. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott (exp.) és a matematikai modell alapján számított (kalk.) retenciós faktorok, illetve retenciós indexek ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\Delta p_j = 59$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	k_s (kalk.)	k_s (exp.)	Eltérés (%)	I_s (kalk.)	I_s (exp.)	Eltérés	$\frac{dI_s}{dp_j} \left(\frac{1}{\text{kPa}} \right)$
C6	0,2887	0,2948	−2,10	—	—	—	—
C7	0,6552	0,6664	−1,70	—	—	—	—
C8	1,476	1,495	−1,30	—	—	—	—
C9	3,313	3,347	−1,30	—	—	—	—
C10	7,427	7,485	−1,00	—	—	—	—
C11	16,61	16,74	−0,78	—	—	—	—
Chx	0,4918	0,4976	−1,20	664,99	664,20	+0,79	+0,03
Be	0,4907	0,4976	−1,40	664,73	664,20	+0,53	+0,21
To	1,125	1,131	−0,53	766,56	765,45	+1,11	+0,20
EtBe	2,327	2,340	−0,56	856,32	855,60	+0,72	+0,17
Szt	2,962	2,976	−0,47	886,13	885,44	+0,69	+0,24
PrBe	4,767	4,798	−0,65	945,08	944,74	+0,34	+0,15
Bu1Ol	0,4998	0,4976	+0,44	666,97	664,20	+2,77	+0,27
Pe1Ol	1,155	1,154	+0,09	769,80	767,93	+1,87	+0,26
Hx1Ol	2,612	2,618	−0,23	870,61	869,54	+1,07	+0,23
nPrAc	0,7915	0,7864	+0,64	723,27	720,49	+2,78	+0,49
nBuAc	1,747	1,743	+0,23	820,88	819,03	+1,85	+0,45
3MeBu1Ac	2,893	2,887	+0,21	883,25	881,65	+1,60	+0,43
DiEtKe	0,7259	0,7190	+0,95	712,61	709,40	+3,21	+0,65
MenBuKe	1,571	1,560	+0,70	807,77	805,30	+2,47	+0,71
DinBuÉter	2,795	2,816	−0,75	878,97	878,58	+0,39	+0,04
Piridin	1,033	1,018	+1,50	756,08	752,40	+3,68	+0,47
KlBe	2,068	2,078	−0,48	841,70	840,48	+1,22	+0,23
2NitPr	1,185	1,169	+1,40	772,98	769,51	+3,47	+1,1

3-7. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott (exp.) és a matematikai modell alapján számított (kalk.) retenciós faktorok, illetve retenciós indexek ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\Delta p_j = 119$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	k_s (kalk.)	k_s (exp.)	Eltérés (%)	I_s (kalk.)	I_s (exp.)	Eltérés	$\frac{dI_s}{dp_j} \left(\frac{1}{\text{kPa}} \right)$
C6	0,2698	0,2690	+0,30	—	—	—	—
C7	0,6047	0,6017	+0,50	—	—	—	—
C8	1,345	1,337	+0,59	—	—	—	—
C9	2,986	2,962	+0,80	—	—	—	—
C10	6,624	6,550	+1,1	—	—	—	—
C11	14,72	14,48	+1,6	—	—	—	—
Chx	0,4658	0,4632	+0,56	667,66	667,29	+0,37	+0,07
Be	0,5203	0,5159	+0,85	681,38	680,89	+0,49	+0,38
To	1,171	1,160	+0,94	782,66	782,12	+0,54	+0,37
EtBe	2,354	2,334	+0,85	870,20	870,03	+0,17	+0,33
Szt	3,133	3,099	+1,1	906,02	905,71	+0,31	+0,45
PrBe	4,721	4,672	+1,0	957,50	957,43	+0,07	+0,29
Bu1Ol	0,5522	0,5447	+1,4	688,76	687,65	+1,11	+0,49
Pe1Ol	1,244	1,225	+1,5	790,26	789,06	+1,20	+0,47
Hx1Ol	2,744	2,704	+1,5	889,41	888,55	+0,86	+0,44
nPrAc	0,9773	0,9609	+1,7	760,06	758,63	+1,43	+0,78
nBuAc	2,087	2,056	+1,5	855,12	854,11	+1,01	+0,74
3MeBu1Ac	3,408	3,357	+1,5	916,58	915,80	+0,78	+0,73
DiEtKe	0,9736	0,9609	+1,4	759,59	758,63	+0,96	+0,96
MenBuKe	2,142	2,107	+1,6	858,33	857,23	+1,10	+1,0
DinBuÉter	2,605	2,581	+0,92	882,92	882,70	+0,22	+0,10
Piridin	1,306	1,278	+2,1	796,31	794,38	+1,93	+0,83
KlBe	2,185	2,164	+0,96	860,88	860,57	+0,31	+0,45
2NitPr	1,889	1,859	+1,6	842,60	841,43	+1,17	+1,3

3-8. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott (exp.) és a matematikai modell alapján számított (kalk.) retenciós faktorok, illetve retenciós indexek ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\Delta p_j = 190$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	k_s (kalk.)	k_s (exp.)	Eltérés (%)	I_s (kalk.)	I_s (exp.)	Eltérés	$\frac{dI_s}{dp_j} \left(\frac{1}{\text{kPa}} \right)$
C6	0,2173	0,2218	−2,1	—	—	—	—
C7	0,4641	0,4666	−0,54	—	—	—	—
C8	0,9814	0,9822	−0,08	—	—	—	—
C9	2,075	2,075	+0,00	—	—	—	—
C10	4,391	4,383	+0,18	—	—	—	—
C11	9,322	9,258	+0,69	—	—	—	—
Chx	0,3934	0,3956	−0,56	678,24	677,80	+0,44	+0,34
Be	0,6026	0,6007	+0,32	734,88	733,93	+0,95	+1,5
To	1,299	1,292	+0,54	837,45	836,63	+0,82	+1,6
EtBe	2,430	2,420	+0,41	921,03	920,55	+0,48	+1,6
Szt	3,608	3,590	+0,50	973,81	973,33	+0,48	+2,0
PrBe	4,593	4,578	+0,33	1005,98	1005,82	+0,16	+1,6
Bu1Ol	0,6980	0,6918	+0,89	754,50	752,90	+1,60	+1,8
Pe1Ol	1,493	1,479	+0,94	856,01	854,75	+1,26	+1,9
Hx1Ol	3,110	3,085	+0,80	953,99	953,05	+0,94	+1,9
nPrAc	1,494	1,479	+1,0	856,13	854,75	+1,38	+2,5
nBuAc	3,034	3,009	+0,82	950,68	949,71	+0,97	+2,6
3MeBu1Ac	4,838	4,802	+0,74	1012,87	1012,21	+0,66	+2,6
DiEtKe	1,663	1,647	+0,96	870,41	869,09	+1,32	+2,7
MenBuKe	3,728	3,694	+0,91	978,15	977,14	+1,01	+3,0
DinBuÉter	2,078	2,071	+0,34	900,19	899,77	+0,42	+0,60
Piridin	2,064	2,026	+1,8	899,25	896,79	+2,46	+2,7
KlBe	2,514	2,502	+0,48	925,56	925,01	+0,55	+1,9
2NitPr	3,848	3,817	+0,81	982,38	981,52	+0,86	+3,3

3-9. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorkok, illetve retenciós indexek reprodukálhatósága ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\Delta p_j = 119$ kPa, $\theta_c = 60$ °C, $n = 7$)

Vegyület	k_s	Korrigált empirikus szórás	Variációs koefficiens (%)	I_s	Korrigált empirikus szórás
C6	0,2690	0,0009	0,3	—	—
C7	0,6017	0,0022	0,4	—	—
C8	1,337	0,0050	0,4	—	—
C9	2,962	0,012	0,4	—	—
C10	6,550	0,026	0,4	—	—
Chx	0,4632	0,0014	0,3	667,29	0,06
Be	0,5159	0,0016	0,3	680,89	0,16
To	1,160	0,004	0,3	782,12	0,34
EtBe	2,334	0,008	0,3	870,03	0,16
Szt	3,099	0,011	0,4	905,71	0,23
PrBe	4,672	0,017	0,4	957,43	0,13
Bu1Ol	0,5447	0,0018	0,3	687,65	0,25
Pe1Ol	1,225	0,005	0,4	789,06	0,22
Hx1Ol	2,704	0,010	0,4	888,55	0,20
nPrAc	0,9609	0,0036	0,4	758,63	0,41
nBuAc	2,056	0,008	0,4	854,11	0,34
3MeBu1Ac	3,357	0,013	0,4	915,80	0,33
DiEtKe	0,9609	0,0036	0,4	758,63	0,41
MenBuKe	2,107	0,009	0,4	857,23	0,47
DinBuÉter	2,581	0,010	0,4	882,70	0,05
Piridin	1,278	0,005	0,4	794,38	0,43
KlBe	2,164	0,007	0,3	860,57	0,21
2NitPr	1,859	0,009	0,5	841,43	0,60

3.7.5. Az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós adatok kiszámítása a tandemrendszeren meghatározott adatokból

A {3.1-6} összefüggésből kiindulva levezethető (lásd a Függelék 6.2.7.4. pontját), hogy adott vegyületre a tandemrendszer két különböző, $\Phi_{1,b}$ és $\Phi_{1,c}$ polaritásánál meghatározott retenciós faktorok ($k_{s,b}$, $k_{s,c}$) alapján kiszámíthatók az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok (k_1 , k_2):

$$k_1 = \frac{k_{s,b}(1 - \Phi_{1,c}) - k_{s,c}(1 - \Phi_{1,b})}{\Phi_{1,b} - \Phi_{1,c}}, \quad \{3.7-2\}$$

$$k_2 = \frac{k_{s,b}\Phi_{1,c} - k_{s,c}\Phi_{1,b}}{\Phi_{1,c} - \Phi_{1,b}} \quad \{3.7-3\}$$

Ha kettőnél több különböző polaritásnál ismerjük egy vegyület tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktorát, akkor az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorokat célszerű lineáris regresszióval (paraméterbecsléssel) meghatározni. Az összetevő oszlopokra meghatározott retenciós faktorok pedig – a megfelelő normál alkánok retenciós faktorainak ismeretében – felhasználhatók a retenciós indexek kiszámítására.

Az eljárás kiválóan alkalmazható komponensazonosítási feladatok megoldására, hiszen egyrészt kihasználjuk azt, hogy a tandemrendszer polaritásának kis mértékű megváltoztatásakor a csúcsmozdulások jól követhetők (a csúcsmegfeleltetési probléma egyfajta megoldása), ugyanakkor a csúcsonosítást az összetevő oszlopoknak megfelelő „tisztá” állófázisokra vonatkozó retenciósindex-adatbázisok alapján végezhetjük el.

A **3-10. táblázatban** különböző tandempolaritásoknál meghatározott retenciós faktorokból (5–7 adat) lineáris regresszióval számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorokat hasonlítottam össze néhány testvegyület esetén, míg a **3-11.**, illetve a **3-12. táblázatban** a megfelelő retenciós indexeket, illetve indexkülönbségeket ($\Delta I = I_p - I_a$) vetettem össze. A **3-10. táblázat** adatai alapján megállapítható, hogy a modell alapján számított és a „kísérleti” retenciós faktorok átlagos eltérése az *apoláris* kolonna esetén 1,0%, a *poláris* kolonna esetén pedig 0,9%, míg a maximális eltérés 3,5%, illetve 2,6%. A retenciós indexeket tartalmazó **3-11. táblázat** adatait vizsgálva megállapítható, hogy a tandemrendszeren végzett méréseket felhasználva a modell alapján számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós indexek átlagos eltérése mind az *apoláris*, mind a *poláris* kolonna esetén 2,0 indexegység, és az eltérés egyetlen esetben sem haladja meg az 5 egységet. Megfigyelhető továbbá, hogy az *apoláris* oszlop esetében számított indexek mindig kisebbek, a *poláris* oszlop esetében pedig mindig nagyobbak a közvetlenül meghatározott adatoknál, amit a számításoknál felhasznált nyomásadatok módszeres hibája magyarázhat.

3-10. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok alapján az összetevő oszlopokra lineáris regresszióval (5–7 adatpont) számított (kalk.) és az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott (exp.) retenciós faktorok összehasonlítása ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop		
	k (kalk.)	k (exp.)	eltérés (%)	k (kalk.)	k (exp.)	eltérés (%)
C6	0,3061	0,3005	+1,8	0,1802	0,1788	+0,78
C7	0,6911	0,6867	+0,64	0,3621	0,3610	+0,30
C8	1,571	1,557	+0,89	0,7041	0,7149	–1,5
C9	3,531	3,517	+0,40	1,372	1,408	–2,6
C10	7,934	7,927	+0,09	2,690	2,754	–2,3
C11	–	–	–	5,275	5,366	–1,7
C12	–	–	–	10,34	10,46	–1,2
Chx	0,5048	0,5080	–0,63	0,3446	0,3404	+1,2
Be	0,4644	0,4723	–1,7	0,6644	0,6629	+0,23
To	1,092	1,096	–0,37	1,386	1,393	–0,50
EtBe	2,295	2,310	–0,65	2,481	2,485	–0,16
Szt	2,857	2,855	–0,07	3,911	3,957	–1,2
PrBe	4,790	4,796	–0,10	4,469	4,499	–0,67
Bu1Ol	0,4575	0,4672	–2,1	0,8037	0,8048	–0,14
Pe1Ol	1,086	1,099	–1,2	1,665	1,675	–0,60
Hx1Ol	2,524	2,530	–0,24	3,348	3,379	–0,93
nPrAc	0,6712	0,6757	–0,67	1,864	1,873	–0,48
nBuAc	1,520	1,535	–0,99	3,708	3,728	–0,54
3MeBu1Ac	2,545	2,573	–1,1	5,861	5,886	–0,43
DiEtKe	0,5573	0,5715	–2,5	2,159	2,168	–0,42
MenBuKe	1,192	1,216	–2,0	4,868	4,890	–0,45
DinBuÉter	2,923	2,913	–0,34	1,664	1,692	–1,7
Piridin	0,8484	0,8635	–1,8	2,579	2,619	–1,6
KlBe	1,995	1,994	+0,05	2,735	2,754	–0,69
2NitPr	0,7212	0,7463	–3,5	5,276	5,283	–0,13

3-11. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok alapján az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott (exp.) retenciós indexek összehasonlítása ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop		
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés
Chx	661,42	663,35	−1,93	692,87	692,62	+0,25
Be	651,19	654,52	−3,33	791,26	788,83	+2,43
To	755,72	756,97	−1,25	901,48	899,91	+1,57
EtBe	846,80	848,34	−1,54	988,00	984,66	+3,34
Szt	873,88	874,35	−0,47	1055,57	1054,34	+1,23
PrBe	937,69	938,14	−0,45	1075,36	1073,55	+1,81
Bu1Ol	649,34	653,30	−3,96	819,84	817,35	+2,49
Pe1Ol	755,10	757,18	−2,08	928,75	925,88	+2,87
Hx1Ol	858,54	859,54	−1,00	1032,47	1030,64	+1,83
nPrAc	696,41	698,31	−1,90	945,53	942,47	+3,06
nBuAc	796,04	797,88	−1,84	1047,66	1045,41	+2,25
3MeBu1Ac	859,57	861,32	−1,75	1115,64	1113,87	+1,77
DiEtKe	673,56	677,74	−4,18	967,34	964,30	+3,04
MenBuKe	766,40	767,70	−1,30	1088,08	1086,07	+2,01
DinBuÉter	876,70	876,82	−0,12	928,74	927,36	+1,38
Piridin	724,98	727,87	−2,89	993,75	993,73	+0,02
KlBe	829,55	830,32	−0,77	1002,46	1000,00	+2,46
2NitPr	705,19	709,97	−4,78	1100,01	1097,66	+2,35

3-12. táblázat. Az áramlással hangolható tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorkok alapján az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott (exp.) retenciósindex-különbségek ($\Delta I = I_p - I_a$) összehasonlítása ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

Vegyület	ΔI (kalk.)	ΔI (exp.)	Eltérés
Chx	31,45	29,27	+2,18
Be	140,07	134,31	+5,76
To	145,76	142,94	+2,82
EtBe	141,20	136,32	+4,88
Szt	181,69	179,99	+1,70
PrBe	137,67	135,41	+2,26
Bu1Ol	170,50	164,05	+6,45
Pe1Ol	173,65	168,70	+4,95
Hx1Ol	173,93	171,10	+2,83
nPrAc	249,12	244,16	+4,96
nBuAc	251,62	247,53	+4,09
3MeBu1Ac	256,07	252,55	+3,52
DiEtKe	293,78	286,56	+7,22
MenBuKe	321,68	318,37	+3,31
DinBuÉter	52,04	50,54	+1,50
Piridin	268,77	265,86	+2,91
KlBe	172,91	169,68	+3,23
2NitPr	394,82	387,69	+7,13

3.7.6. Komplex elegyek (keverékoldószerek) elválasztásának optimalizálása

Az alábbiakban a 3-43. ábrán már bemutatott 25 komponenses, „hipotetikus” elegy elválasztásának optimalizálását mutatom be.

3.7.6.1. Az adatbázis létrehozása

Az optimalizálás alapjául a tandemrendszeren meghatározott retenciós adatok szolgáltak. Az adatbázis létrehozásához 54 vegyület retenciós indexét határoztam meg a 80–180 kPa csatlakozásnyomás-intervallumban, 4–6 különböző nyomásérték esetén, állandó, 220 kPa

névleges belépő túlnyomás és 60 °C kolonna-hőmérséklet mellett. Az egyes vegyületekhez tartozó retenciós index – csatlakozási nyomás adatpárookra legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. A polinom alapján számítható retenciós indexek eltérése a kísérleti adatoktól valamennyi vegyület esetén elhanyagolható volt a további számítások szempontjából. Az egyes vegyületekhez tartozó polinomparaméterek (lásd a Függelék **F-33. táblázatát**) ismeretében lehetővé vált, hogy a 80–180 kPa intervallumban a retenciós indexeket tetszőleges csatlakozási nyomásnál kiszámíthassam. Az 54 vegyületre hat különböző névleges csatlakozási nyomásnál számított retenciós indexeket a Függelék **F-34. táblázata** tartalmazza.

Laboratóriumunkban időközben megteremtődtek a feltételek a digitalizált kromatográfiás jel (*raw data*) számítógépes tárolására és feldolgozására, így lehetőség nyílt a kromatográfiás csúcsok félértékszélességének gyors és pontos számítására. Ennek köszönhetően rutinszerűen, nagy számban tudtam elválasztási szám (*Trennzahl*) [26] adatokat meghatározni, ami viszont lehetőséget adott arra, hogy a csúcsfelbontás kiszámításához az alábbi retenciós indexen alapuló összefüggést alkalmazzam:

$$R_s = 1,177 (SN - 1) \frac{I_n - I_m}{100}, \quad \{3.7-4\}$$

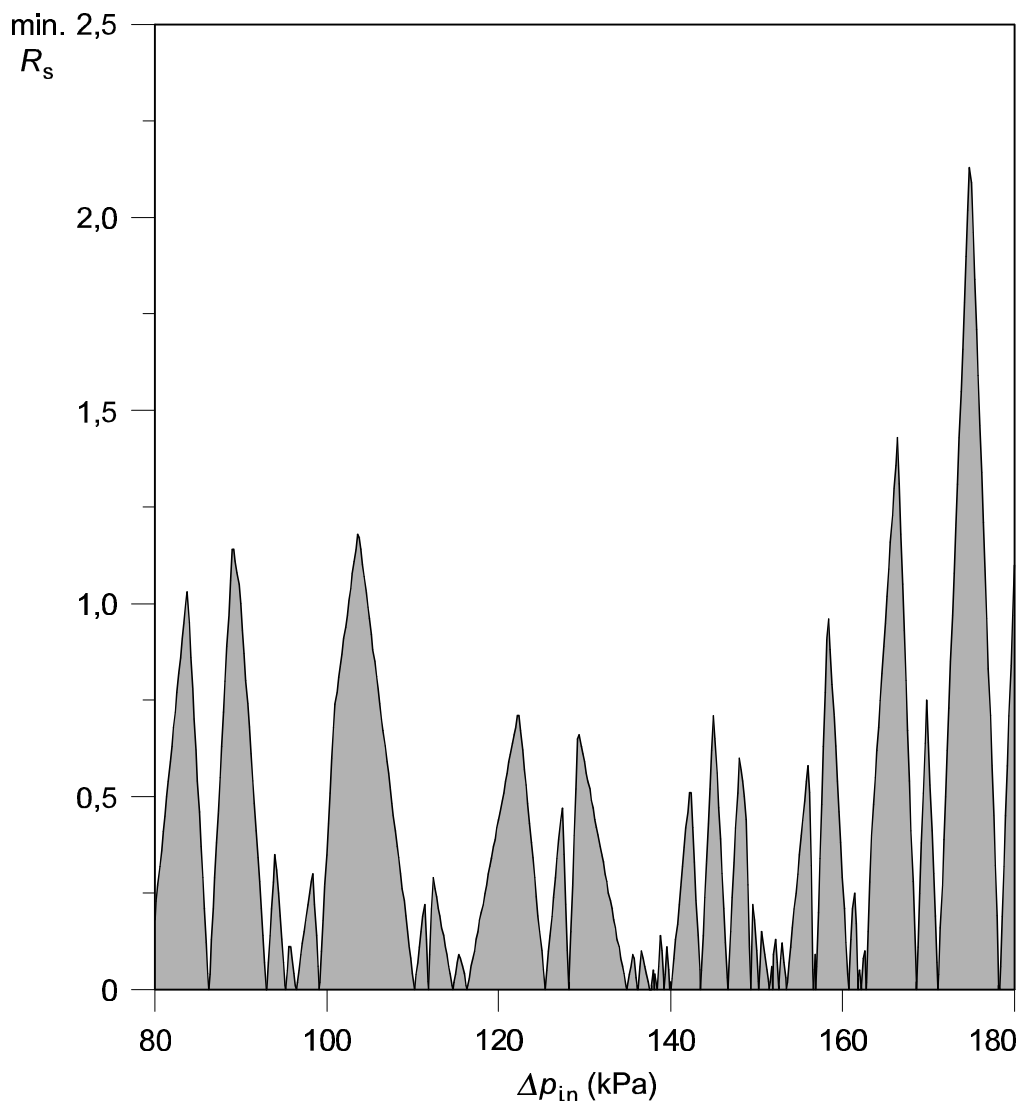
ahol R_s az m és az n egymáshoz közel eluálódó két komponens csúcsfelbontása, SN az elválasztási szám, I_m és I_n pedig a két komponens retenciós indexe ($I_n \geq I_m$).

Az elválasztási szám függvénye a szénatomszámnak (függ attól, hogy melyik két normál alkánra vonatkozik) és az alkalmazott csatlakozási nyomásnak. A csatlakozási nyomástól való függés jól leírható másodfokú polinom segítségével. A parabolaparamétereket az előforduló alkánpárookra a Függelék **F-35. táblázatában** adtam meg, míg az ezek alapján, 6 különböző névleges csatlakozási nyomásnál kiszámított elválasztási számokat a Függelék **F-36. táblázata** tartalmazza.

3.7.6.2. Elválasztás optimalizálás

A **3-59. ábrán** a 25 komponenses elegy számítógépes optimalizálása során kapott *ablak-diagramot* mutatom be. A csatlakozási nyomást a 80–180 kPa intervallumban változtattam a névleges belépő nyomás 220 kPa-os és a kolonna-hőmérséklet 60 °C-os értéke mellett.

A kritikus pár elválasztásának „jóságát” a csúcsfelbontással jellemeztem, amelyet az adatbázisok alapján az adott tandempolaritásra kiszámított retenciós indexek és elválasztási számok alapján határoztam meg a {3.7-4} összefüggés alapján. A Függelék **F-11. ábráján** az optimalizálás során kapott számítógépes listát mutatom be, amely a részeredményeket és a számítógép által „legjobbnek” tartott 10 csatlakozási nyomást tartalmazza. Az összehasonlíthatóság kedvéért a durvább közelítésnek tekinthető, csak a retenciósindex-különbségekre hagyatkozó optimalizálás eredményét is bemutatom a Függelék **F-12. ábráján**. Noha az abszolút optimum mindkét eljárás során 175 kPa-nak adódott, a 2.–10. „helyezetekben” már számottevő eltérés mutatkozott. A 175 kPa-os optimumhoz tartozó, számítógéppel generált kromatogramot a **3-43. ábrán** láthatjuk.



3-59. ábra. A 25 komponenses, „hipotetikus” elegy elválasztásának optimalizálása ablakdiagram-módszerrel. A kritikus pár elválasztását a csúcsebontás jellemzi.
(Áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60\text{ °C}$, $\Delta p_{i,n} = 220\text{ kPa}$)

3.7.7. Ipari és háztartási keverékoldószer (hígítók) komponensazonosítása

3.7.7.1. Komponensazonosítás a tandemrendszerre vonatkozó adatbázis alapján

Az áramlással hangolható tandemrendszerrel 4 keverékoldószer komponensazonosítását végeztem el. Az azonosítás eredményét a mennyiségi összetételt jellemző területszázalékokkal együtt a **3-13. táblázatban** foglaltam össze, míg a kromatogramok a Függelék **F-13.–F-16. ábráin** találhatók. Az észter és az aromás hígítóra vonatkozó ábrákon a tandemrendszert alkotó, különálló oszlopokon felvett kromatogramokat is bemutatom.

A kísérletek során a névleges belépő túlnyomás 220 kPa, az oszlophőmérséklet pedig 60 °C volt, míg a csatlakozási túlnyomást 80 kPa és 180 kPa között változtattam.

A csúcsazonosítást a 3.6.3.3. pontban leírt módszer alapján a 3.7.6.1. pontban ismertetett retenciósindex-adatbázis alkalmazásával végeztem el. A komponensazonosítás részeredményeit bemutató számítógépes listák az *észter* hígító esetén a Függelék **F-17.** és **F-18. ábráján** találhatók.

3-13. táblázat. Keverékoldószerek áramlással hangolható tandemrendszeren végzett komponensazonosításának eredménye. Az azonosítás a tandemrendszerre vonatkozó retenciósindex-adatbázis alapján történt

Vegyület	Területszázalék			
	<i>észter</i> hígító	<i>aromás</i> hígító	<i>celloxin</i> hígító	ipari hígító (<i>V-4092</i>)
EtAc	—	—	5,03	—
2MePrIOl	0,05	—	3,56	36,80
BuIOl	1,86	0,91	0,60	—
Be	—	—	1,12	—
Cel	—	—	—	19,80
To	0,07	0,10	82,46	0,23
iBuAc	0,46	—	5,03	—
nBuAc	16,70	6,52	2,20	—
EtBe	14,30	15,50	—	8,27
mXi	37,19	50,13	—	23,61
pXi	15,50	20,90	—	3,97
oXi	5,06	4,18	—	7,32
iPrBe	0,22	—	—	—
aPinén	—	2,67	—	—
nPrBe	0,61	—	—	—
mEtTo	1,99	—	—	—
pEtTo	0,86	—	—	—
1,3,5TriMeBe	0,92	—	—	—
oEtTo	0,70	—	—	—
1,2,4TriMeBe	3,00	—	—	—
1,2,3TriMeBe	0,51	—	—	—

3.7.8. Komponensazonosítás az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisok alapján

Áramlással hangolható tandemrendszer esetén a különböző tandempolaritásoknál (konstans hőmérsékleten) meghatározott retenciós faktorok alapján könnyen kiszámíthatók az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok, ami jól kihasználható komponensazonosítási célokra (lásd a 3.7.5. pontot). Ezt kihasználva, az előző pontban említett 4 keverékoldószer komponensazonosítását az összetevő oszlopokra kiszámított retenciós indexek alapján is elvégeztem. Ezek eredményét a **3-14. – 3-17. táblázatokban** foglaltam össze, feltüntetve a tandemrendszeren mért adatokból a modell alapján számított, valamint az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisokban szereplő retenciós indexeket is. Az azonosításhoz felhasznált 54 vegyületet tartalmazó retenciósindex-adatbázist a Függelék **F-37. táblázata** tartalmazza.

Az észter hígító esetén az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok meghatározását a **3-60. ábra** szemlélteti, amelyen a mérési pontokat és a regressziós egyeneseket is feltüntettem. Az így meghatározott retenciós faktorokból a normál alkánok összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorainak ismeretében számíthatók ki a retenciós indexek, amelyeket számítógépes program hasonlít össze a retenciósindex-adatbázisban szereplő értékekkel (Függelék **F-19. ábra**). A két oszlopon kapott találatok összevetésével keresztazonosítási lista (*konfirmációs riport*) készül az elegyben potenciálisan jelenlévő vegyületekről (Függelék **F-20. ábra**). Egy komponenst (csúcsot) akkor tekinthetünk azonosítottnak, ha az adatbázisban egy és csakis egy olyan vegyület létezik, amelynek retenciós indexe az *apoláris* és a *poláris* fázison is hibán belül megegyezik az azonosítandó kompo-

3-14. táblázat. Az *aromás* hígító komponensazonosítása az áramlással hangolható tandemrendszeren.

Az azonosítás az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisokban szereplő (exp.) retenciós indexek összehasonlításával történt ($\Delta p_i = 212,3 \text{ kPa}$, $\theta_c = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop			Terület%
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	
Bu1Ol	650,53	653,20	–2,67	816,12	817,35	–1,23	0,91
To	755,66	756,97	–1,31	896,78	899,91	–3,13	0,10
nBuAc	796,18	797,88	–1,70	1041,81	1045,41	–3,60	6,52
EtBe	847,47	848,34	–0,87	982,25	984,66	–2,41	15,50
mXi	856,08	856,77	–0,69	997,73	1000,36	–2,63	50,13
pXi	856,97	857,70	–0,73	993,82	995,00	–1,18	20,90
oXi	877,27	878,32	–1,05	1035,34	1038,01	–2,67	4,18
aPinén	927,23	928,60	–1,37	970,92	975,13	–4,21	2,67

nens összetevő oszlopokra számított retenciós indexével. A tandemrendszeren végzett mérések alapján az összetevő oszlopokra számított indexek viszonylag nagy hibája miatt a kereséshez viszonylag nagy indexablakot (5 egység) alkalmaztam, de ez a keresztazonosítás elvéből következően nem csökkenti számottevően az azonosítás megbízhatóságát (lásd a 2.2.1.1. pontot).

3-15. táblázat. A *celloxin* hígító komponensazonosítása az áramlással hangolható tandemrendszeren.

Az azonosítás az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisokban szereplő (exp.) retenciós indexek összehasonlításával történt ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop			Terület%
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	
EtAc	597,51	598,70	−1,19	838,66	838,10	+0,56	5,03
2MePrIOl	619,75	617,93	+1,82	773,18	777,77	−4,59	3,56
BuIOl	652,97	653,30	−0,33	818,01	817,35	+0,66	0,60
Be	654,42	654,52	−0,10	793,46	788,83	+4,63	1,12
To	754,73	756,97	−2,24	900,51	899,91	+0,60	82,46
iBuAc	755,11	758,98	−3,87	1011,97	1010,68	+1,29	5,03
nBuAc	793,29	797,88	−4,59	1047,33	1045,41	+1,92	2,20

3-16. táblázat. Az *észter* hígító komponensazonosítása az áramlással hangolható tandemrendszeren.

Az azonosítás az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisokban szereplő (exp.) retenciós indexek összehasonlításával történt ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop			Terület%
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	
2MePrIOl	614,31	617,93	−3,62	778,23	777,77	+0,46	0,05
BuIOl	650,81	653,30	−2,49	816,98	817,35	−0,37	1,86
To	755,98	756,97	−0,99	896,90	899,91	−3,01	0,07
iBuAc	757,71	758,98	−1,27	1007,53	1010,68	−3,15	0,46
nBuAc	796,69	797,88	−1,19	1043,02	1045,41	−2,39	16,70
EtBe	847,86	848,34	−0,48	981,87	984,66	−2,79	14,30
mXi	856,34	856,77	−0,43	997,75	1000,36	−2,61	37,19
pXi	857,22	857,70	−0,48	993,84	995,00	−1,16	15,50

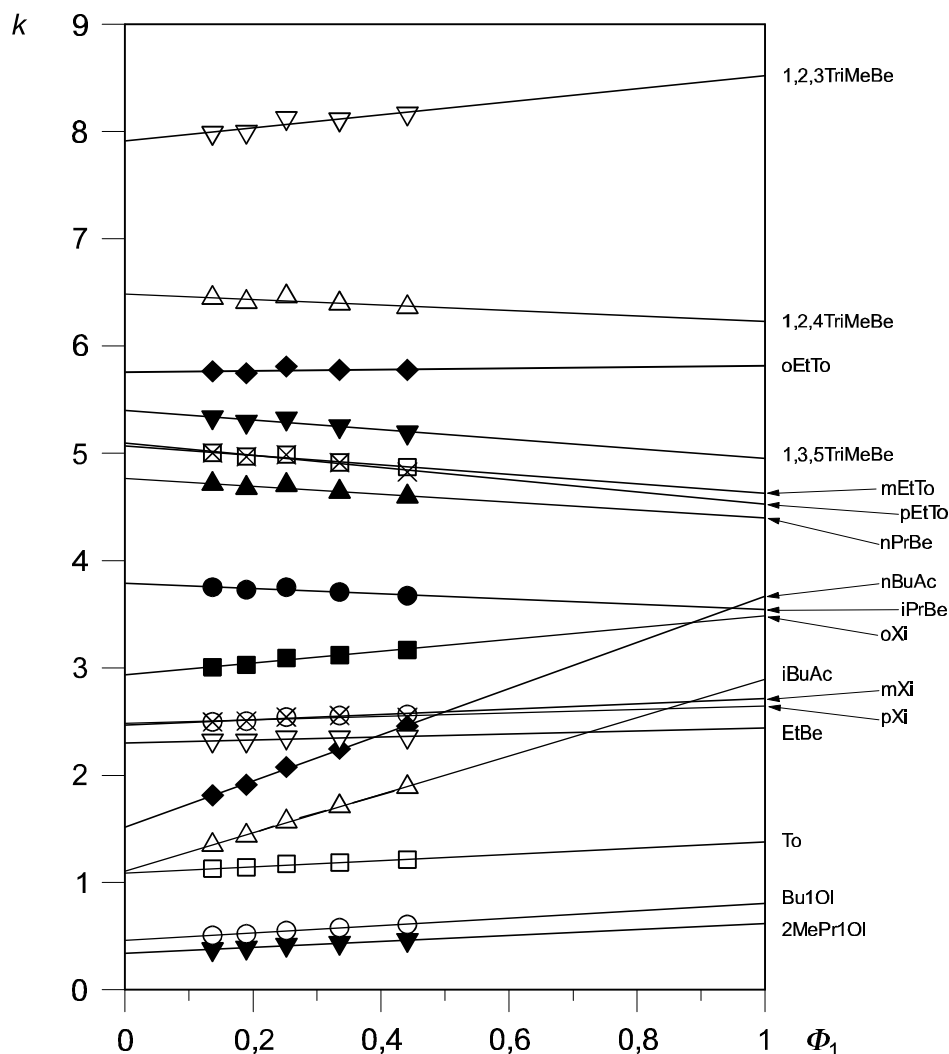
3-16. táblázat (folytatás)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop			Terület%
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	
oXi	877,60	878,32	−0,72	1035,21	1038,01	−2,80	5,06
iPrBe	909,14	909,82	−0,68	1037,76	1039,77	−2,01	0,22
nPrBe	937,38	938,14	−0,76	1070,00	1073,55	−3,55	0,61
mEtTo	944,93	945,67	−0,74	1077,84	1081,47	−3,63	1,99
pEtTo	945,58	947,33	−1,75	1074,39	1074,79	−0,40	0,86
1,3,5TriMeBe	952,67	953,33	−0,66	1087,94	1092,22	−4,28	0,92
oEtTo	960,67	961,54	−0,87	1112,02	1115,46	−3,44	0,70
1,2,4TriMeBe	975,26	976,05	−0,79	1122,28	1126,14	−3,86	3,00
1,2,3TriMeBe	999,75	1001,05	−1,30	1169,30	1173,48	−4,18	0,51

3-17. táblázat. A *V-4092* jelzésű hígító komponensazonosítása az áramlással hangolható tandemrendszeren.

Az azonosítás az összetevő oszlopokra számított (kalk.) és az összetevő oszlopokra vonatkozó adatbázisokban szereplő (exp.) retenciós indexek összehasonlításával történt ($\Delta p_i = 212,3$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	Apoláris oszlop			Poláris oszlop			Terület%
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)	eltérés	
2MePr1Ol	615,22	617,93	−2,71	774,53	777,77	−3,24	36,80
Cel	700,05	694,40	+5,65	913,88	918,34	−4,46	19,80
To	756,27	756,97	−0,70	895,74	899,91	−4,17	0,23
EtBe	847,95	848,34	−0,39	980,95	984,66	−3,71	8,27
mXi	856,32	856,77	−0,45	996,56	1000,36	−3,80	23,61
pXi	856,32	857,70	−1,38	996,56	995,00	+1,56	3,97
oXi	877,88	878,32	−0,44	1034,35	1038,01	−3,66	7,32



3-60. ábra. Az észter hígító komponensazonosításának kulcslépése: az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok számítása lineáris regresszió segítségével. Kiindulási adatok: a tandemrendszer különböző polaritásainál (Φ_1) meghatározott retenciós faktorok. (Áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

3.8. Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással

A 3.7.5. pontban említést tettem arról, hogy az áramlással hangolható tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok alapján az összetevő oszlopokra számított retenciós indexek tipikus eltérése a *poláris*, illetve az *apoláris* kolonnán közvetlenül meghatározott értékektől tipikusan 1–2 indexegység volt, de előfordultak 4 egységet meghaladó eltérések is (lásd a 3-11. táblázatot). Ráadásul az *apoláris* oszlopokra számított indexek mindig kisebbek, a *polárisra* számítottak pedig mindig nagyobbak voltak a közvetlenül meghatározott adatoknál, amit azzal magyaráztam, hogy a számításokhoz felhasznált nyomásadatok számottevő módszeres hibával rendelkeztek. Felmerült a kérdés, hogy nyomásszabályozás

és nyomásmérés pontosságának, illetve precizitásának növelésével mennyire lehet az összetevő oszlopokra számított retenciós indexek bizonytalanságát csökkenteni.

Egyebek mellett ezt is vizsgáltam az Országos Tudományos Kutatási Alap által támogatott³³ kutatás keretében. Ennek során olyan áramlással hangolható, sorosan kapcsolt oszlop-rendszert hoztam létre, amely az eddigieknél nagyobb pontosságú és precizitású hőmérséklet-, illetve nyomásszabályozást tett lehetővé. A tandemrendszerrel végzett kísérletek az alábbi főbb kérdések megválaszolására irányultak:

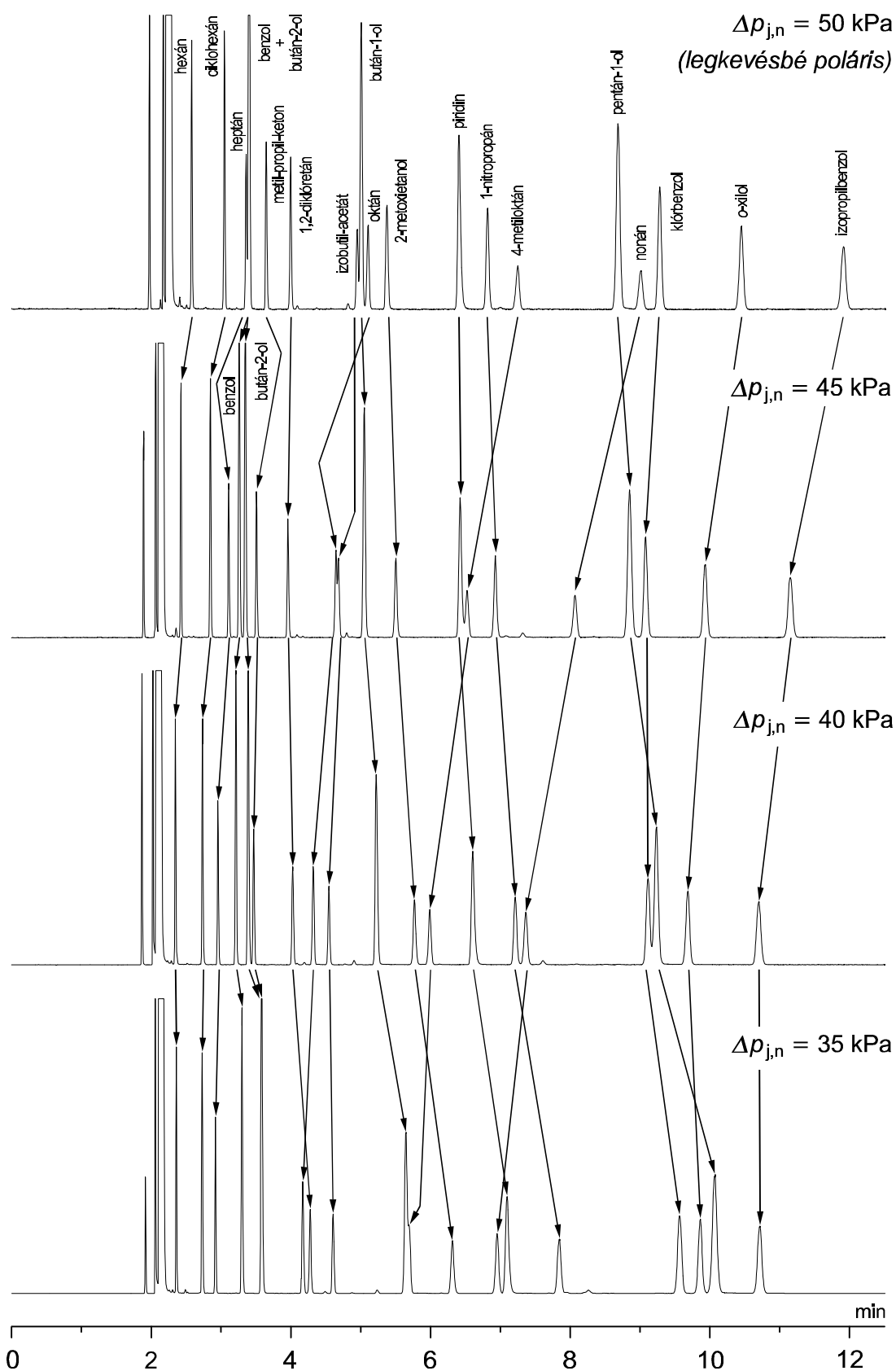
- a) Milyen a tandemrendszeren mérhető retenciós adatok ismételhetősége és reprodukálhatósága?
- b) Milyen a tandemrendszeren mért adatok alapján az összetevő oszlopokra számított retenciós adatok (különösen a retenciós indexek) pontossága?
- c) Alkalmazható-e a tandemrendszer olyan megbízható, keresztstérválasztáson alapuló komponensazonosításra, amely a tandemrendszeren mért adatok alapján az összetevő oszlopokra számított retenciós indexeket használja fel?

3.8.1. A rendszer felépítése

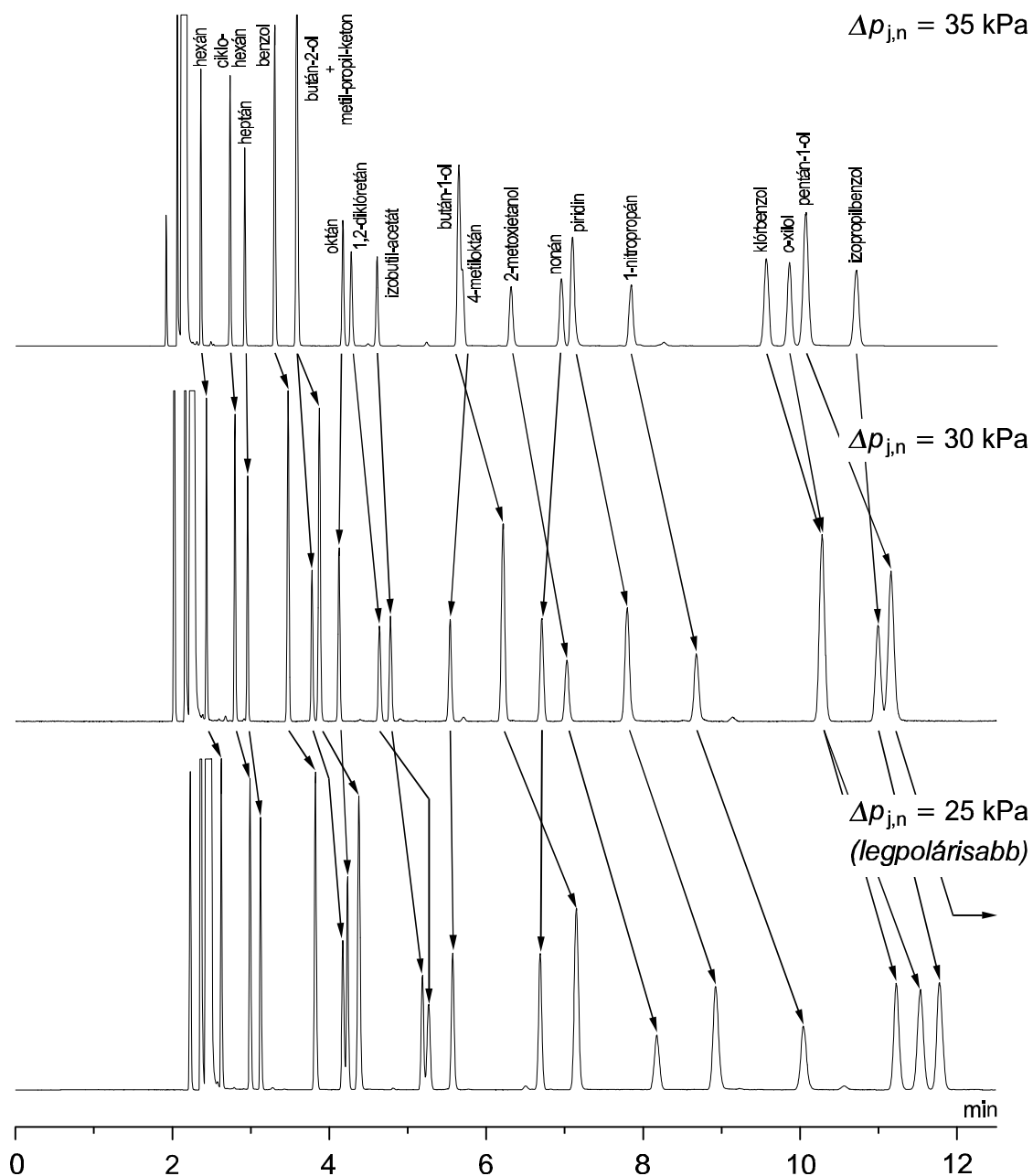
A „második generációs”, nagy pontosságú hőmérséklet- és nyomásszabályozással rendelkező (a továbbiakban röviden csak *második*) áramlással hangolható tandemrendszer megépítéséhez egy modern gázkromatográfot (CP-9001, Chrompack), a laboratóriumunkban kifejlesztett csatlakoztatóelemet, U csöves higanyos manométerrel kalibrált 0,4% pontosságú nyomásmérő eszközt, valamint jó minőségű kapillárisoszlopokat használtam fel. Az injektorhoz csatlakoztatott *apoláris* oszlop immobilizált polidimetilsziloxán, míg a detektorhoz csatlakoztatott *poláris* kolonna nagy molekulatömegű polietilén-glikol (Carbowax 20M) állófázist tartalmazott. A kísérletek során a kolonnák hőmérsékletét 60 °C-os értéken tartottam. A vizsgálatokba mintegy 60 vegyületet vontam be, amelyek különböző vegyület-típusokat reprezentáltak (alkánok, aromás szénhidrogének, észterek, ketonok, klórozott szénhidrogének, alkoholok, éterek, nitrovegyületek stb.). A csatlakozási nyomás változtatásának hatását a tandemrendszer eredő polaritására, és ezen keresztül a csúcssorrendekre a **3-61. ábra** szemlélteti. A csúcselmozdulások jobb követhetőségét nyilak segítik.

Ki kell emelnem, hogy a kutatás során munkatársammal, Lovász Csabával olyan kapillárisoszlopokhoz alkalmazható csatlakoztatóelemet fejlesztettünk ki, amely áramlással hangolható tandemrendszerek és Deans-elvű multidimenziós rendszerek megvalósításához egyaránt jól használható. A csatlakoztatóelemről, illetve a kísérleti körülményekről részletesen a 4.4. pontban számolok be.

³³ OTKA nyilvántartási szám: F 016690, kutatási időszak: 1995–1997.



3-61. ábra. A második áramlással hangolható tandemrendszeren különböző csatlakozási nyomásoknál felvett kromatogramok ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 80 \text{ kPa}$)



3-61. ábra (folytatás)

3.8.2. Matematikai összefüggések

Mivel a tandemrendszert felépítő két oszlop névleges geometriai méretei megegyeztek, továbbá a két oszlop közös termosztátban helyezkedett el (azonos hőmérséklet), ezért a {3.1-11} összefüggésben a Ψ_2/Ψ_1 hányados értéke 1, így az összefüggés egyszerűsíthető:

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{p_j^3 - p_o^3}{p_i^3 - p_j^3} \left(\frac{p_i^2 - p_j^2}{p_j^2 - p_o^2} \right)^2} \quad \{3.8-1\}$$

Ugyanakkor azt is figyelembe kell venni, hogy a névleges csőátmérő, illetve a névleges Ψ számottevően eltérhet a tényleges értéktől. A 3.4.3. pontban bemutatott módszert alkalmazva több különböző nyomásesés esetén is meghatároztam a tandemet alkotó oszlopokra vonatkozó Ψ -t. 60 °C-os oszlophőmérsékletre és hidrogén vivőgázra vonatkozó eredményeket a **3-18. táblázatban** foglaltam össze. A további számításokhoz az egyes nyomáseséseknél meghatározott Ψ értékek átlagát alkalmaztam. Az *apoláris* és a *poláris* oszlopra vonatkozó átlagértéket, valamint a {3.4-6} összefüggés alapján számított kolonnaátmérőket a **3-19. táblázatban** tüntettem fel.

A **3-19. táblázat** adatai alapján kiszámítható, hogy esetünkben:

$$\frac{\Psi_2}{\Psi_1} = \frac{\Psi_p}{\Psi_a} = 0,997, \quad \{3.8-2\}$$

amely Ψ hibáját figyelembe véve nagyon jól egyezik az elvi 1 értékkel.

3-18. táblázat. A második áramlással hangolható tandemrendszert alkotó oszlopokon mért holtidők, valamint az ezek alapján számított Ψ értékek öt különböző belépő nyomás esetén ($\theta_c = 60$ °C, $p_o = 100$ kPa, $n = 5$, s^* : korrigált empirikus szórás)

Apoláris fázis (polidimetilsziloxán)				Poláris fázis (polietilén-glikol)			
P_i (kPa)	t_M (min)	s^* (min)	Ψ (MPas)	P_i (kPa)	t_M (min)	s^* (min)	Ψ (MPas)
118,9	2,0044	0,0011	3,028	120,2	1,8628	0,0008	3,001
128,6	1,3135	0,0013	2,986	135,7	1,0590	0,0005	2,999
137,9	0,9928	0,0016	2,982	149,5	0,7632	0,0004	2,982
153,4	0,7132	0,0011	3,002	158,2	0,6536	0,0011	2,992
172,5	0,5320	0,0027	3,016	172,4	0,5300	0,0007	2,999

3-19. táblázat. A második áramlással hangolható tandemrendszert alkotó oszlopokra 60 °C-on, hidrogén vivőgáz esetén meghatározott Ψ értékek, névleges kolonnahosszúságok és kolonnaátmérők, továbbá a {2.4-6} alapján számított oszlopátmérők (a hidrogén viszkozitása 60 °C-on 9,608 μ Pas)

Oszlop	Ψ (MPas)	Variációs koefficiens (%)	n	L névleges (m)	d_c névleges (mm)	d_c számított (mm)
<i>apoláris</i>	3,003	0,65	5	25	0,32	0,292
<i>poláris</i>	2,995	0,26	5	25	0,32	0,293

3.8.3. A retenciós adatok ismételhetősége, illetve reprodukálhatósága az összetevő oszlopokon és a tandemrendszeren

A 3-20., illetve a 3-21. táblázatban az összetevő oszlopokon meghatározott retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket tüntettem fel 26 reprezentatív vegyület esetén. A retenciós faktorok reprodukálhatóságát a variációs koefficienssel jellemeztem. A retenciós indexek becsült szórására megadott viszonylag nagy értékek abból adódnak, hogy a szórást a Gauss-féle hibaterjedési formula alapján, a retenciós faktorok korrigált empirikus szórásából számítottam (lásd a Függelék 6.2.8. pontját).

A tandemrendszerre vonatkozó retenciós faktorok és retenciós indexek ismételhetőségét jellemző, 80 kPa belépő és 30 kPa, illetve 50 kPa csatlakozási túlnyomás esetén kapott adatokat a 3-22., illetve a 3-23. táblázatban mutatom be. A hosszú távú reprodukálhatóság vizsgálatához 80 kPa belépő és 40 kPa csatlakozási túlnyomás mellett végeztem méréseket. A 3-24. táblázatban mintegy fél év leforgása alatt gyűjtött adatokból számított átlagokat és szórásadatokat tüntettem fel. Megállapítható, hogy a retenciós faktorok esetén a variációs koefficiensek átlaga 0,19%, míg a maximális érték 0,62%. A retenciós indexek esetén a korrigált empirikus szórások átlaga 0,28, míg a maximális érték 0,44 indexegységnek adódott.

3.8.4. A tandemrendszeren meghatározott retenciós adatok alapján az összetevő oszlopokra számított adatok pontossága

Adott vegyületre az áramlással hangolható tandemrendszer két különböző polaritásánál meghatározott retenciós faktor alapján kiszámíthatók az összetevő oszlopokra („tiszta” fázisokra) vonatkozó retenciós faktorok (lásd a {3.7-2} és a {3.7-3} összefüggést). Ha ismerjük az összetevő oszlopokon a megfelelő normál alkánok retenciós faktorait is, akkor semmi akadálya az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek kiszámításának. A tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa csatlakozási túlnyomás mellett meghatározott retenciós faktorok alapján az összetevő oszlopokra számított retenciós indexeket a 3-25. táblázatban hasonlítottam össze az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott értékekkel. A vegyületek többségére mindkét fázison jó egyezés mutatkozott: az *apoláris* kolonnán az átlagos eltérés 1,5, míg a *poláris* kolonnán 3,5 indexegység (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,4 indexegység). A *poláris* (polietilén-glikol) állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 10 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott, ami azzal magyarázható, hogy ezeknek a vegyületeknek a polietilén-glikol fázisra vonatkozó retenciós faktora kicsi (rendre 0,15; 0,36; 0,82), ugyanakkor a két fázisra vonatkozó retenciós faktor-arányuk nagy (rendre 5,5; 11,5; 5,6), így a *poláris* fázisra vonatkozó retenciós faktoruk csak viszonylag nagy relatív hibával számítható ki.

3-20. táblázat. Retenciós faktorok (k) ismételhetősége a *második* áramlással hangolható tandemrendszert alkotó oszlopokon ($\theta_c = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $n = 5$)

Vegyület	Apoláris oszlop (polidimetilsziloxán)		Poláris oszlop (polietilén-glikol)		$\frac{k(\text{apoláris})}{k(\text{poláris})}$
	k	variációs koefficiens (%)	k	variációs koefficiens (%)	
bután-2-ol	0,4117	0,07	1,1952	0,15	0,34
2-metoxietanol	0,5329	0,10	3,5620	0,17	0,15
1,2-diklóretán	0,5961	0,17	1,6879	0,16	0,35
bután-1-ol	0,6887	0,07	2,8428	0,16	0,24
benzol	0,7328	0,09	0,7085	0,12	1,03
ciklohexán	0,7954	0,19	0,1451	0,34	5,48
metil-propil-ke-ton	0,8147	0,21	0,8906	0,15	0,91
2-nitropropán	0,8342	0,18	2,3732	0,14	0,35
2-etoxietanol	1,0249	0,09	4,9077	0,21	0,21
1-nitropropán	1,1220	0,17	4,5061	0,15	0,25
piridin	1,2850	0,22	3,7178	0,17	0,35
pentán-1-ol	1,6221	0,07	6,1281	0,22	0,26
toluol	1,7070	0,10	1,4122	0,14	1,21
izobutil-acetát	1,7275	0,23	1,1541	0,13	1,50
tetrakóretilén	2,4603	0,10	1,2282	0,15	2,00
klórbenzol	3,0988	0,11	4,6200	0,17	0,67
hexán-1-ol	3,7485	0,09	12,8264	0,23	0,29
ciklohexanon	4,0074	0,26	7,4367	0,11	0,54
ciklohexanol	4,0747	0,14	17,0681	0,25	0,24
4-metiloktán	4,1422	0,16	0,3613	0,18	11,46
metil-pentil-ke-ton	4,2775	0,24	3,7794	0,11	1,13
dibutil-éter	4,5566	0,11	0,8151	0,10	5,59
<i>o</i> -xilol	4,5998	0,17	3,7827	0,13	1,22
pentil-acetát	5,3720	0,27	3,6196	0,14	1,48
izopropilbenzol	5,9581	0,17	3,5526	0,14	1,68
butil-butirát	10,5053	0,28	4,9688	0,13	2,11

3-21. táblázat. Kováts-indexek (I) ismételtetősége a második áramlással hangolható tandemrendszert alkotó oszlopokon ($\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $n = 5$)

Vegyület	Apoláris oszlop (polidimetilsziloxán)		Poláris oszlop (polietilén-glikol)	
	I	becsült szórás*	I	becsült szórás*
bután-2-ol	586,03	0,23	1023,48	0,27
2-metoxietanol	615,83	0,31	1175,39	0,28
1,2-diklóretán	629,30	0,39	1071,44	0,32
bután-1-ol	646,63	0,39	1143,98	0,26
benzol	654,08	0,41	950,85	0,26
ciklohexán	663,92	0,49	735,71	1,24
metil-propil-ke-ton	666,80	0,51	983,97	1,73
2-nitropropán	669,64	0,49	1118,84	0,22
2-etoxietanol	694,36	0,53	1220,06	0,31
1-nitropropán	705,30	0,31	1208,15	0,23
piridin	721,81	0,38	1181,36	0,28
pentán-1-ol	750,16	0,35	1251,03	0,34
toluol	756,38	0,38	1046,66	0,27
izobutil-acetát	757,83	0,46	1018,61	0,24
tetrakóretilén	800,89	0,26	1027,26	0,26
klórbenzol	829,20	0,33	1211,63	0,26
hexán-1-ol	852,55	0,39	1354,19	0,41
ciklohexanon	860,75	0,51	1278,03	0,24
ciklohexanol	862,79	0,44	1394,14	0,48
4-metiloktán	864,81	0,45	859,78	1,05
metil-pentil-ke-ton	868,75	0,52	1183,65	0,22
dibutil-éter	876,51	0,47	970,31	0,28
<i>o</i> -xilol	877,66	0,50	1183,77	0,24
pentil-acetát	896,70	0,61	1177,63	0,25
izopropilbenzol	909,47	0,36	1175,03	0,24
butil-butirát	979,50	0,64	1221,78	0,21

* A Kováts-index szórását a retenciós faktorok korrigált empirikus szórásából számítottam a hibaterjedési formulát alkalmazva (lásd a Függelék 6.2.8. pontját).

3-22. táblázat. Retenciós faktorok (k) és Kovács-indexek (I) ismételtetősége a *második* áramlással hangolható tandemrendszeren 30 kPa-os névleges csatlakozási túlnyomás esetén
($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C, $n = 5$)

Vegyület	k	Variációs koefficiens (%)	I	Korrigált empirikus szórás
hexán	0,2090	0,069	600,00	0,00
ciklohexán	0,3902	0,123	676,53	0,08
heptán	0,4725	0,140	700,00	0,00
benzol	0,7154	0,080	751,34	0,23
metil-propil-ke-ton	0,8652	0,042	774,89	0,21
bután-2-ol	0,9037	0,101	780,28	0,28
oktán	1,0598	0,148	800,00	0,00
1,2-diklóretán	1,2758	0,114	823,08	0,31
izobutil-acetát	1,3652	0,034	831,50	0,16
4-metiloktán	1,7744	0,146	864,12	0,02
bután-1-ol	2,0394	0,114	881,43	0,31
nonán	2,3676	0,142	900,00	0,00
2-metoxietanol	2,4347	0,135	903,49	0,33
piridin	2,8282	0,130	922,23	0,29
1-nitropropán	3,2341	0,110	938,99	0,30
klórbenzol	4,0395	0,103	966,80	0,26
<i>o</i> -xilol	4,0768	0,067	967,95	0,19
dekán	5,2680	0,145	1000,00	0,00

3-23. táblázat. Retenciós faktorok (k) és Kovács-indexek (I) ismételtetősége a *második* áramlással hangolható tandemrendszeren 50 kPa-os névleges csatlakozási túlnyomás esetén
($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C, $n = 5$)

Vegyület	k	Variációs koefficiens (%)	I	Korrigált empirikus szórás
hexán	0,3089	0,226	600,00	0,00
ciklohexán	0,5466	0,256	667,65	0,19
heptán	0,7181	0,315	700,00	0,00
metil-propil-ke-ton	0,8472	0,236	720,70	0,13
1,2-diklóretán	1,0154	0,226	743,39	0,09
oktán	1,5953	0,234	800,00	0,00
2-metoxietanol	1,7070	0,266	808,35	0,32
4-metiloktán	2,6891	0,223	864,44	0,02

3-23. táblázat (folytatás)

Vegyület	k	Variációs koefficiens (%)	I	Korrigált empirikus szórás
piridin	2,2506	0,230	842,47	0,22
1-nitropropán	2,4245	0,249	851,66	0,26
1-pentanol	3,3633	0,247	892,05	0,25
nonán	3,5870	0,224	900,00	0,00
klórbenzol	3,6798	0,207	903,17	0,15
<i>o</i> -xilol	4,2851	0,204	922,07	0,10
izopropilbenzol	5,0343	0,228	942,07	0,08
dekán	8,0282	0,195	1000,00	0,00

3-24. táblázat. Retenciósfaktorok (k) és Kováts-indexek (I) hosszú távú reprodukálhatósága a második áramlással hangolható tandemrendszeren 40 kPa-os névleges csatlakozási túlnyomás esetén ($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C, $n = 21$)

Vegyület	k	Variációs koefficiens (%)	I	Korrigált empirikus szórás
hexán	0,2597	0,62	600,00	—
ciklohexán	0,4690	0,18	672,07	0,20
heptán	0,5898	0,20	700,00	—
benzol	0,7192	0,11	724,40	0,24
bután-2-ol	0,8085	0,17	738,79	0,37
metil-propil-ke-ton	0,8557	0,09	745,77	0,25
1,2-diklóretán	1,1442	0,18	781,51	0,38
oktán	1,3298	0,19	800,00	—
izobutil-acetát	1,4362	0,09	809,53	0,18
bután-1-ol	1,7770	0,19	835,89	0,41
2-metoxietanol	2,0651	0,22	854,49	0,44
4-metiloktán	2,2361	0,19	864,34	0,02
piridin	2,5336	0,16	879,80	0,38
1-nitropropán	2,8240	0,20	893,23	0,41
nonán	2,9827	0,19	900,00	—
klórbenzol	3,8586	0,12	932,05	0,18
1-pentanol	3,8920	0,24	933,12	0,36
<i>o</i> -xilol	4,1820	0,10	942,06	0,21
izopropilbenzol	4,7403	0,10	957,66	0,16
dekán	6,6615	0,18	1000,00	—

3-25. táblázat. A tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa névleges csatlakozási túlnyomásnál meghatározott retenciós faktorokból, a névleges Φ_1 értékeket figyelembe véve számított (kalk.) és a „kísérleti” (exp.) retenciós indexek összehasonlítása az *apoláris* és a *poláris* kolonna esetén ($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	<i>Apoláris</i> oszlop (polidimetilsziloxán)			<i>Poláris</i> oszlop (polietilénlikol)		
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés
bután-2-ol	587,59	586,03	1,56	1026,18	1023,48	2,70
2-metoxietanol	621,79	615,83	5,96	1177,28	1175,39	1,89
1,2-diklóretán	632,82	629,30	3,52	1072,19	1071,44	0,75
bután-1-ol	650,66	646,63	4,03	1145,79	1143,98	1,81
benzol	654,29	654,08	0,21	952,26	950,85	1,41
ciklohexán	664,24	663,92	0,32	725,52	735,71	−10,19
metil-propil-ke-ton	667,14	666,80	0,34	985,55	983,97	1,58
2-nitropropán	670,90	669,64	1,26	1120,97	1118,84	2,13
2-etoxietanol	696,48	694,36	2,12	1222,55	1220,06	2,49
1-nitropropán	706,90	705,30	1,60	1210,63	1208,15	2,48
piridin	723,22	721,81	1,41	1183,40	1181,36	2,04
pentán-1-ol	753,50	750,16	3,34	1252,73	1251,03	1,70
toluol	756,93	756,38	0,55	1046,29	1046,66	−0,37
izobutil-acetát	757,63	757,83	−0,20	1019,15	1018,61	0,54
tetrakóretilén	800,63	800,89	−0,26	1027,12	1027,26	−0,14
klórbenzol	830,27	829,20	1,07	1212,12	1211,63	0,49
hexán-1-ol	855,59	852,55	3,04	1355,87	1354,19	1,68
ciklohexanon	861,87	860,75	1,12	1278,83	1278,03	0,80
ciklohexanol	865,78	862,79	2,99	1396,19	1394,14	2,05
4-metiloktán	865,04	864,81	0,23	825,48	859,78	−34,30
metil-pentil-ke-ton	869,18	868,75	0,43	1182,76	1183,65	−0,89
dibutil-éter	877,00	876,51	0,49	955,20	970,31	−15,11
<i>o</i> -xilol	878,31	877,66	0,65	1182,80	1183,77	−0,97
pentil-acetát	896,34	896,70	−0,36	1177,41	1177,63	−0,22
izopropilbenzol	910,10	909,47	0,63	1172,70	1175,03	−2,33
butil-butirát	978,82	979,50	−0,68	1221,11	1221,78	−0,67

* A „kísérleti” retenciós indexek az összetevő oszlopokon közvetlenül mért retenciós adatokból számított értékek.

Az adatokat elemezve gyanú merült fel, hogy a mért és a tényleges csatlakozási nyomás között – a berendezés felépítéséből fakadóan – némi szisztematikus eltérés van. A csatlakozási nyomás feltételezett szisztematikus hibájának igazolására a relatív retentivitást (Φ_1) a tesztvegyületek összetevő oszlopokon és tandemrendszeren meghatározott retenciós faktori alapján is kiszámítottam a {3.1-6} átrendezésével kapható összefüggés alapján:

$$\Phi_1 = \frac{k_s - k_2}{k_1 - k_2} \quad \{3.8-3\}$$

60 tesztvegyület adatai alapján kiszámított Φ_1 értékeket, valamint a vonatkozó becsült szórásokat 80 kPa belépő és 40 kPa csatlakozási túlnyomás esetén a Függelék **F-38. táblázatában** soroltam fel. (A Φ_1 szórásának kiszámításához alkalmazott összefüggések a Függelék 6.2.7.2. pontjában találhatók.)

A következő lépésben a 60 vegyület közül kiválasztottam néhány olyan vegyületet (jelen esetben 11-et), amely a vegyületpopulációt jól reprezentálja. A kiválasztás szempontjai az alábbiak voltak:

- Φ_1 szórása minél kisebb legyen;
- a vegyület retenciós faktora mindkét összetevő oszlopon nagyobb legyen 1-nél;
- a vegyület retenciós faktora az egyik oszlopon legalább kétszer akkora legyen, mint a másik oszlopon (k_1/k_2 nagyobb mint 2 vagy kisebb 0,5).

Az így kiválasztott vegyületeket a Függelék **F-38. táblázatában** kövéren szedett karakterekkel különböztettem meg. Mind a 60, illetve csak a kiválasztott 11 vegyület esetén kiszámítottam a Φ_1 értékek súlyozott átlagát, valamint a becsült szórásokat 5 különböző csatlakozási nyomás mellett. (A számításokhoz alkalmazott képleteket a Függelék 6.2.7.3. pontjában találhatók.) Az eredményeket a **3-26. táblázatban** foglaltam össze. Megállapítható, hogy a 60, illetve a 11 vegyület alapján számított átlagos Φ_1 értékek között nincs szignifikáns eltérés, tehát a kiválasztott 11 vegyület megfelelően reprezentálja a vizsgált vegyületpopulációt. Mindebből következik, hogy adott tandemrendszer esetén néhány, jól kiválasztott vegyülettel végzett mérés alapján meghatározhatók az alkalmazott (névleges) csatlakozási nyomásokhoz tartozó tényleges Φ_1 értékek, illetve a modellezéshez nélkülözhetetlen Φ_1 vs. $p_{j,n}$ összefüggés. A **3-26. táblázatban** feltüntettem az átlagos Φ_1 értékek alapján 80,0 kPa belépő túlnyomásnál számított csatlakozási nyomásokat is. Ezek az értékek mintegy 1 kPa eltérést mutatnak a névleges nyomásokhoz képest.

A 11 tesztvegyület adatai alapján meghatározott relatív retentivitások (átlagértékek) segítségével megismételtem az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciósindex-számításokat. A **3-27. táblázatban** összefoglalt eredmények meggyőzően bizonyítják, hogy az így számított retenciós indexek megbízhatósága számottevően javult: az *apoláris* kolonnán az átlagos eltérés 1,0, míg a *poláris* kolonnán 1,8 indexegység (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,0 indexegység). A már említett okok miatt a poli-etilénlikol állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 2 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott (rendre 2,8; 15,8; 6,2).

A számított retenciós indexek pontossága tovább javult, amikor a számításokhoz lineáris regressziót alkalmazva felhasználtam a közbenső tandempolaritásokhoz tartozó retenciós faktorokat is. (Ehhez nem kellett újabb méréseket végezni, hiszen a csúcselmozdulások követése miatt a közbenső polaritásoknál felvett kromatogramok rendelkezésre álltak.) 5 különböző névleges csatlakozási nyomáshoz (130 kPa, 135 kPa, 140 kPa, 145 kPa, 150 kPa) tartozó retenciós faktortok alapján az összetevő oszlopokra számított retenciós indexeket a **3-28. táblázatban** tüntettem fel. Az *apoláris* kolonnán az átlagos eltérés 0,7, míg a *poláris* kolonnán 1,3 indexegység (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 0,7 indexegység).

3.8.5. Megbízható keresztazonosítás

A második áramlással hangolható tandemrendszer alkalmazását keresztelválasztáson alapuló komponensazonosítási feladatra az *észter* hígító példáján mutatom be. Az 5 különböző tandempolaritásánál felvett kromatogramsorozat a **3-62. ábrán** látható, míg az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok meghatározását a **3-63. ábra** szemlélteti, feltüntetve a mérési pontokat és a regressziós egyeneseket is. A számításokhoz a 11 vegyület alapján meghatározott átlagos Φ_1 értékeket használtam. Az eredményeket a **3-29. táblázatban** foglaltam össze, megadva a számított és az adatbázisban szereplő (az összetevő oszlopokon közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott) retenciós indexeket, továbbá a területnormalizációval meghatározott közelítő koncentrációkat (területszázalékok). A teljes adatbázist a Függelék **F-39. táblázata** tartalmazza. Megállapítható, hogy a számított retenciós indexek pontossága lehetővé teszi, hogy adott vegyületpopulációt feltételezve (jelen esetben ipari és háztartási keverékoldószerekben alkalmazott vegyületek) a vizsgált elegyben előforduló komponenseket nagy megbízhatósággal azonosítsuk.

3-26. táblázat. A relatív retentivitások (Φ_1) átlaga és becsült szórása 5 különböző csatlakozási nyomás esetén mind a 60, illetve csak a kiválasztott 11 tesztvegyületet figyelembe véve ($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Névleges csatlakozási túlnyomás (kPa)	30	35	40	45	50
(1) A számított Φ_1 átlaga a 60 tesztvegyületet figye- lembe véve	0,36572	0,42759	0,48703	0,54959	0,61328
Korrigált empirikus szórás	0,00029	0,00026	0,00044	0,00026	0,00025
(2) A számított Φ_1 átlaga a 11 tesztvegyületet figye- lembe véve	0,36576	0,42645	0,48438	0,54869	0,61420
Korrigált empirikus szórás	0,00059	0,00062	0,00053	0,00051	0,00047
(1) és (2) eltérése (%)	0,011	−0,27	−0,54	−0,16	0,31
Φ_1 alapján számított csatla- kozási túlnyomás (kPa)	29,1	34,1	38,8	44,0	49,3

3-27. táblázat. A tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa névleges csatlakozási túlnyomásnál mért retenciós adatokból, a 11 kiválasztott vegyület alapján meghatározott Φ_1 értékeket figyelembe véve számított (kalk.) és a „kísérleti” (exp.) retenciós indexek összehasonlítása az *apoláris* és a *poláris* oszlop esetén ($\Delta p_{i,n} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

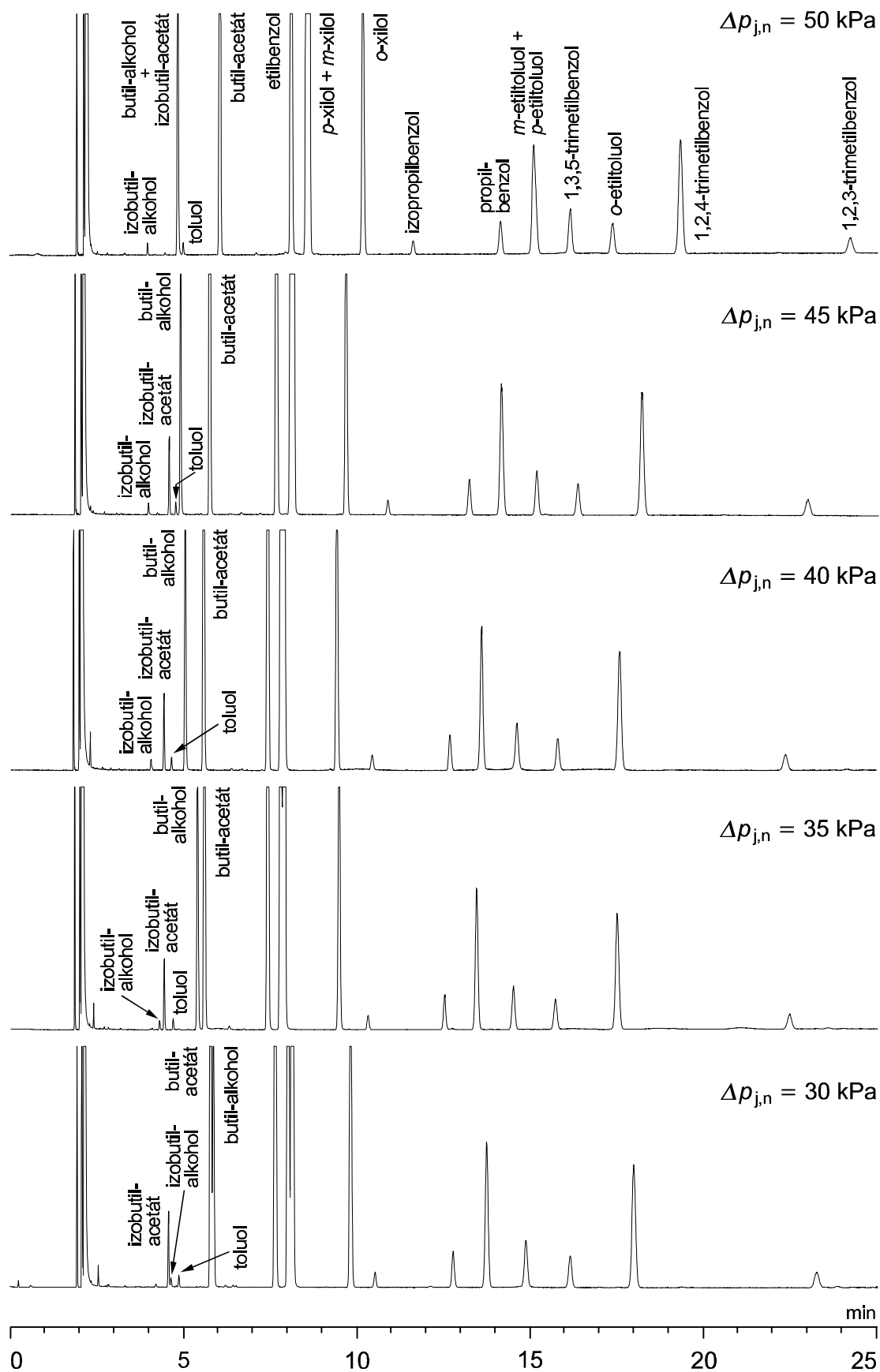
Vegyület	Apoláris oszlop (polidimetilsziloxán)			Poláris oszlop (polietilén-glikol)		
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés
bután-2-ol	586,98	586,03	0,95	1025,12	1023,48	1,64
2-metoxietanol	615,55	615,83	−0,28	1175,99	1175,39	0,60
1,2-diklóretán	630,78	629,30	1,48	1071,73	1071,44	0,29
bután-1-ol	649,40	646,63	2,77	1144,48	1143,98	0,50
benzol	654,50	654,08	0,42	952,50	950,85	1,65
ciklohexán	665,38	663,92	1,46	732,93	735,71	−2,78
metil-propil-ke-ton	667,45	666,80	0,65	985,39	983,97	1,42
2-nitropropán	668,35	669,64	−1,29	1120,15	1118,84	1,31
2-etoxietanol	694,23	694,36	−0,13	1220,62	1220,06	0,56
1-nitropropán	702,76	705,30	−2,54	1209,64	1208,15	1,49
piridin	720,80	721,81	−1,01	1182,55	1181,36	1,19
pentán-1-ol	750,54	750,16	0,38	1251,61	1251,03	0,58
toluol	757,51	756,38	1,13	1046,77	1046,66	0,11
izobutil-acetát	758,52	757,83	0,69	1020,25	1018,61	1,64
tetrakóretilén	801,58	800,89	0,69	1029,09	1027,26	1,83
klórbenzol	829,83	829,20	0,63	1211,90	1211,63	0,27
hexán-1-ol	853,02	852,55	0,47	1354,78	1354,19	0,59
ciklohexanon	861,43	860,75	0,68	1277,94	1278,03	−0,09
ciklohexanol	862,41	862,79	−0,38	1394,99	1394,14	0,85
4-metiloktán	866,53	864,81	1,72	843,99	859,78	−15,79
metil-pentil-ke-ton	869,82	868,75	1,07	1182,89	1183,65	−0,76
dibutil-éter	878,33	876,51	1,82	964,15	970,31	−6,16
<i>o</i> -xilol	878,95	877,66	1,29	1183,36	1183,77	−0,41
pentil-acetát	897,08	896,70	0,38	1178,83	1177,63	1,20
izopropilbenzol	910,97	909,47	1,50	1174,08	1175,03	−0,95
butil-butirát	979,93	979,50	0,43	1223,74	1221,78	1,96

* A „kísérleti” retenciós indexek az összetevő oszlopokon közvetlenül mért retenciós adatokból számított értékek.

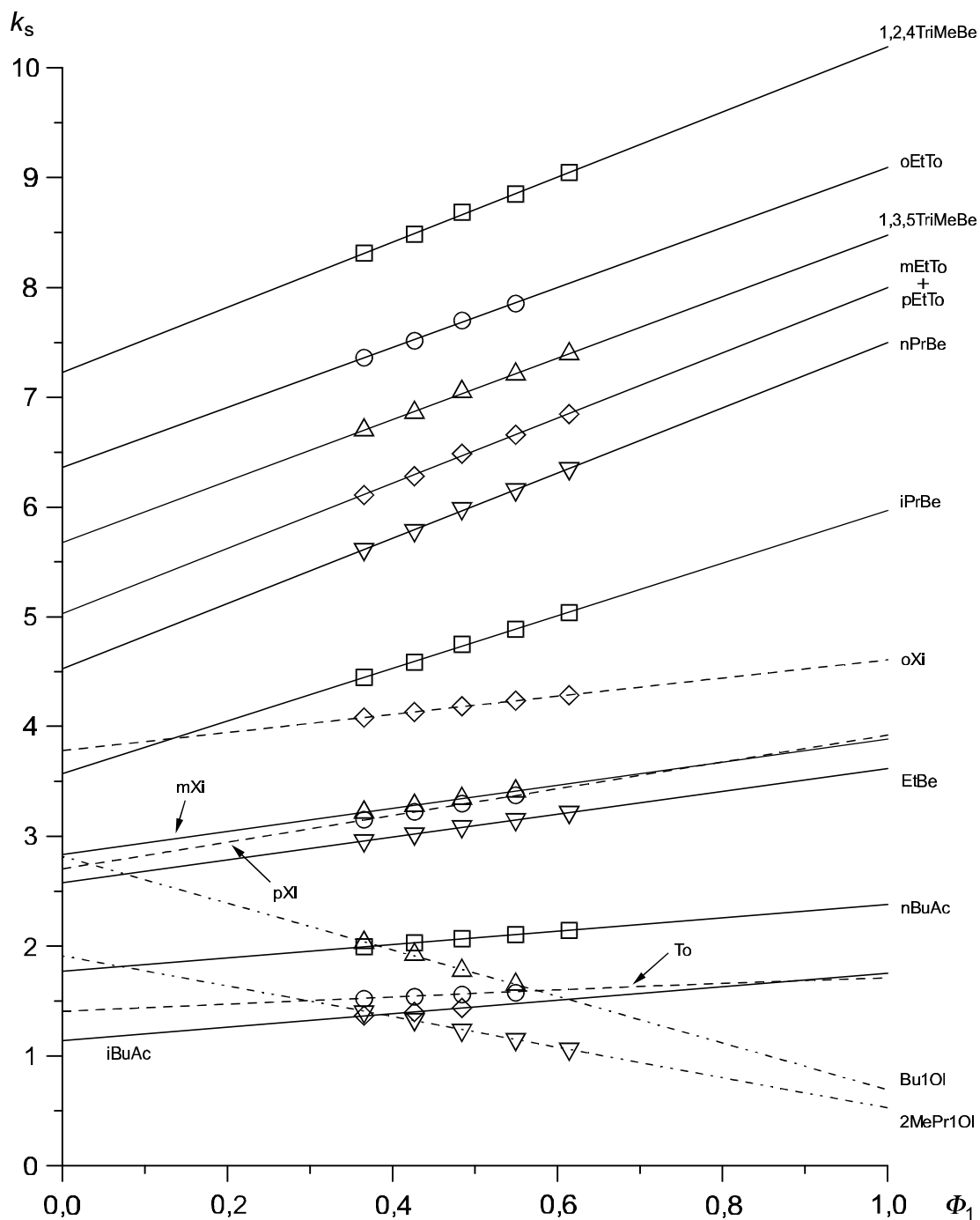
3-28. táblázat. A tandemrendszeren 5 különböző csatlakozási nyomásnál mért retenciós adatokból, a 11 kiválasztott vegyület alapján meghatározott Φ_1 értékeket figyelembe véve, lineáris regresszióval meghatározott retenciós faktorok alapján számított (kalk.) és a „kísérleti” (exp.) retenciós indexek összehasonlítása az *apoláris* és a *poláris* kolonna esetén ($\Delta p_{i,m} = 80$ kPa, $\theta_c = 60$ °C)

Vegyület	<i>Apoláris</i> oszlop (polidimetilsziloxán)			<i>Poláris</i> oszlop (polietilén-glikol)		
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés
bután-2-ol	585,67	586,03	−0,36	1024,89	1023,48	1,41
2-metoxietanol	615,71	615,83	−0,12	1175,61	1175,39	0,22
1,2-diklóretán	630,91	629,30	1,61	1071,35	1071,44	−0,09
bután-1-ol	647,37	646,63	0,74	1144,29	1143,98	0,31
benzol	654,33	654,08	0,25	952,33	950,85	1,48
ciklohexán	665,14	663,92	1,22	734,59	735,71	−1,12
metil-propil-ke-ton	667,05	666,80	0,25	985,25	983,97	1,28
2-nitropropán	668,85	669,64	−0,79	1119,69	1118,84	0,85
2-etoxietanol	692,30	694,36	−2,06	1220,99	1220,06	0,93
1-nitropropán	703,50	705,30	−1,80	1209,15	1208,15	1,00
piridin	721,11	721,81	−0,70	1182,11	1181,36	0,75
pentán-1-ol	750,46	750,16	0,30	1251,29	1251,03	0,26
toluol	757,15	756,38	0,77	1046,70	1046,66	0,04
izobutil-acetát	758,02	757,83	0,19	1020,08	1018,61	1,47
tetrakóretilén	801,21	800,89	0,32	1029,03	1027,26	1,77
klórbenzol	829,75	829,20	0,55	1211,46	1211,63	−0,17
hexán-1-ol	852,92	852,55	0,37	1354,48	1354,19	0,29
ciklohexanon	860,95	860,75	0,20	1277,90	1278,03	−0,13
ciklohexanol	862,24	862,79	−0,55	1394,68	1394,14	0,54
4-metiloktán	866,08	864,81	1,27	849,63	859,78	−10,15
metil-pentil-ke-ton	869,33	868,75	0,58	1183,02	1183,65	−0,63
dibutil-éter	877,93	876,51	1,42	965,18	970,31	−5,13
<i>o</i> -xilol	878,54	877,66	0,88	1183,23	1183,77	−0,54
pentil-acetát	896,72	896,70	0,02	1178,31	1177,63	0,68
izopropilbenzol	910,58	909,47	1,11	1174,06	1175,03	−0,97
butil-butirát	979,43	979,50	−0,07	1223,21	1221,78	1,43

* A „kísérleti” retenciós indexek az összetevő oszlopokon közvetlenül mért retenciós adatokból számított értékek.



3-62. ábra. Az észter hígítót jellemző, különböző csatlakozási nyomásoknál felvett kromatogramok (második áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$, $\Delta p_{i,n} = 80 \text{ kPa}$)



3-63. ábra. Az észter hígító komponensazonosításának kulcslépése:
 az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok kiszámítása lineáris regresszióval.
 Kiindulási adatok: a tandemrendszer különböző polaritásainál (Φ_1) meghatározott
 retenciós faktorok. (Második áramlással hangolható tandemrendszer, $\theta_c = 60^\circ\text{C}$)

3-29 táblázat. Az észter hígító komponensazonosításának eredménye: a tandemrendszeren 5 különböző csatlakozási nyomásnál mért retenciós adatokból, a 11 kiválasztott vegyület alapján meghatározott Φ_1 értékeket figyelembe véve, lineáris regresszióval meghatározott retenciós faktorok alapján számított (kalk.) és a „kísérleti” (exp.) retenciós indexek összehasonlítása, valamint a koncentrációkat jellemző területszázalékok ($\Delta p_{i,n} = 80 \text{ kPa}$, $\theta_c = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Vegyület	Apoláris oszlop (polidimetilsziloxán)			Poláris oszlop (polietilénlikol)			Terület %
	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés	<i>I</i> (kalk.)	<i>I</i> (exp.)*	eltérés	
2-metilpropán-1-ol	614,04	611,62	2,42	1088,70	1090,23	−1,53	0,1
bután-1-ol	646,96	646,63	0,33	1142,54	1143,98	−1,44	2,9
toluol	756,92	756,38	0,54	1046,79	1046,66	0,13	0,1
izobutil-acetát	759,64	757,83	1,81	1017,81	1018,61	−0,80	0,5
butil-acetát	796,95	796,71	0,24	1078,28	1078,16	0,12	17,1
etilbenzol	848,20	847,92	0,28	1130,33	1130,11	0,22	14,0
<i>m</i> -xilol	856,87	856,34	0,53	1143,36	1143,22	0,14	36,2
<i>p</i> -xilol	858,15	857,21	0,94	1136,96	1137,08	−0,12	15,2
<i>o</i> -xilol	877,86	877,66	0,20	1183,73	1183,77	−0,04	5,0
izopropilbenzol	909,67	909,47	0,20	1175,78	1175,03	0,75	0,2
propilbenzol	937,84	937,68	0,16	1208,88	1208,04	0,84	0,6
<i>m</i> -etiltoluol	945,85	945,22	0,63	1223,44	1223,39	0,05	2,8 ⁺
<i>p</i> -etiltoluol	945,85	947,10	−1,25	1223,44	1220,64	2,80	—
1,3,5-trimetilbenzol	952,97	952,73	0,24	1240,41	1239,80	0,61	1,1
<i>o</i> -etiltoluol	961,66	961,08	0,58	1256,21	1256,09	0,12	0,7
1,2,4-trimetilbenzol	975,78	975,50	0,28	1274,05	1273,54	0,51	3,0
1,2,3-trimetilbenzol	1000,44	999,85	0,59	1322,66	1322,52	0,14	0,5

* A „kísérleti” retenciós indexek az összetevő oszlopokon közvetlenül mért retenciós adatokból számított értékek.

⁺ A *meta*- és a *para*-etiltoluol csúcsegybeesése miatt e két komponens együttes koncentrációját tüntettem fel.