

Doktori (Ph. D.) Tézisek

Garay Ferenc

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

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Technológiai és Környezatkémiai Tanszék
Budapest, 2000

Bevezetés, célkitűzések

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

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

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

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

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

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

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

- *tetszőleges eredő szelektivitás* (*polaritás*) beállítása az összetevő oszlopok által megszabott határokon belül;

- *csúcstisztaság* ellenőrzése, azaz annak eldöntése, hogy valamely tandempolaritás esetén kapott kromatogram adott csúcsa alatt több komponens „bújik-e meg”;
- csúcselválasztás kívánt célú *optimalizálása*;
- *komponensazonosítás* az egykolonnás rendszereknél nagyobb megbízhatósággal (keresztazonosítás).

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

A munkát dr. Tóth Tibor, az Eötvös Loránd Tudományegyetem docensének, a kromatográfia nemzetközileg is elismert szakemberének irányításával kezdtem el, de a kísérleteket már nélküle kellett befejezmem. Remélem, hogy ezzel a dolgozattal méltó módon tiszteleghetek fiatalon elhunyt Tanítómesterem emléke előtt.

Az új tudományos eredmények összefoglalása

Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel

1. Az elhanyagolható holtterefogatú csatlakoztatóelemmel összekötött, lényegesen eltérő polaritású állófázissal (*apoláris* fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánnal, illetve *poláris* polietilénlikollal) nedvesített ürescsőkolonnákat helyeztem a gázkromatográf termosztátjába. Tesztelegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam. Vizsgáltam, hogy a tandemrendszer eredő polaritása (a tesztvegyületek retenciós indexe) hogyan függ az oszlopsorrendtől (*apoláris-poláris*, illetve *poláris-apoláris* tandemrendszer), a kolonnhőmérséklettől és a tandemrendszer belépési pontjának nyomásától.
 - a) A kísérleti eredmények megfeleltek annak az irodalomból ismert megfigyelésnek, hogy csupán a kolonnák sorrendjének felcserélésével a tandemrendszer eredő polaritása megváltozik, és mindig a *poláris-apoláris* kolonnaelrendezés eredményezi a polárisabb rendszert.
 - b) Megállapítottam, hogy ugyanakkora hőmérséklet-változtatás esetén az aromás szénhidrogének retenciós indexének változása a tandemrendszeren nagyobb, mint a különálló oszlopokon (például benzolra közel kétszeres). A vizsgált vegyületeknél a tandemrendszert alkotó két oszlopra (állófázisra) vonatkozó retenciósindex-különbség (ΔI) jóval nagyobb, mint a tandemrendszeren 40 °C

hőmérsékletemeléssel előidézhető indexváltozás (benzolra például 280, illetve 18 indexegység), ami azt jelenti, hogy a vizsgált tandemrendszer polaritásának változtathatósága az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartománynak csak egy viszonylag szűk részére terjed ki.

- c) Szemben az egykolonnás rendszerekkel, ahol a retenciós index gyakorlatilag nem függ a kolonna nyomásesésétől (holtidejétől), a tandemrendszerek esetén a retenciós index számottevően változik az összetevő oszlopok nyomásesésének (holtidejének) módosítása esetén.
2. Matematikai modell alapján algoritmust (számítógépes programot) dolgoztam ki, amely lehetőséget ad a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok (retenciós idők, retenciós faktorok, retenciós indexek) kiszámítására az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. A számításokhoz ismerni kell a kolonnák hosszát és belső átmérőjét. Tapasztalatom szerint az oszlopok tényleges belső átmérője sokszor számottevően (akár 5–10%-kal) is eltérhet a gyártók által megadott névleges értékektől, ami a számításoknál számottevő hibát eredményez. A probléma megoldására eljárást dolgoztam ki, amely a tandemrendszert alkotó oszlopokon végzett holtidőmérések alapján lehetővé teszi a csőátmérők megfelelően pontos meghatározását. Az újszerű eljárást alkalmazva a 0,5-nél nagyobb retenciós faktorral rendelkező tesztvegyületekre a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorok átlagos eltérése 1,6%, a maximális eltérés pedig 4,4% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 0,5, a maximális eltérés pedig 4,5 indexegységnek adódott.

Két légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

3. A polietilénlikol nedvesítésű *poláris* kolonnát az 1. termosztátban, míg a fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* oszlopot a 2. termosztátban helyeztem el. Tesztelegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a kolonnák hőmérsékletének egymástól független változtathatósága következtében a hőmérséklettel hangolható tandemrendszer eredő polaritása széles határok között változtatható (*hangolható*), azaz az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartomány jól kihasználható. Például benzol esetén az *apoláris* oszlop hőmérsékletének 60 °C-ról 100 °C-ra történő változtatása állandó, 70 °C-os polárisoszlop-hőmérséklet mellett mintegy 90 indexegység változást jelentett, míg a két összetevő oszlopra vonatkozó indexkülönbség $\Delta I = 280$.

4. A hőmérséklettel hangolható tandemrendszer matematikai modelljét, valamint a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási eljárást alkalmazva nagy pontossággal számítottam ki a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatokat az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. Így a 0,3-nél nagyobb retenciós faktoral rendelkező tesztvegyületekre a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktoral átlagos eltérése 0,7%, a maximális eltérés pedig 2,9% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,1, a maximális eltérés pedig 3,7 indexegységnek adódott.
5. Eljárást dolgoztam ki, amelynek segítségével adott kolonnákból felépített, hőmérséklettel hangolható tandemrendszer polaritása (az oszlopok hőmérsékletének változtatásával) ismert összetételű elegy elválasztására optimalizálható. Az optimalizálás elvégzésére számítógépes programot készítettem. A módszer alkalmazásának bizonyítására 33 komponenses elegy elválasztásának optimalizálását végeztem el.
 - a) Retenciósfaktor- és retenciósindex-adatbázisokat hoztam létre. 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) számos vegyület retenciós faktorát, illetve retenciós indexét határoztam meg. Az adatokra a legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. A polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy az 55–75 °C intervallumban a retenciós faktorokat, illetve a retenciós indexeket tetszőleges hőmérsékleten kiszámítsam.
 - b) Az optimalizálást *ablakdiagram-módszerrel* végeztem. A kritikus pár (legrosszabbul elváló komponenspár) elválasztásának „jóágát” a csúcsfelbontással, illetve a retenciósindex-különbséggel jellemeztem. Az optimalizálás során az *apoláris* oszlop hőmérsékletét az 55–75 °C intervallumban változtattam, míg a *poláris* oszlop hőmérséklete 60 °C volt. A csúcsfelbontást, illetve a retenciósindex-különbséget feltüntető *ablakdiagramokat* összehasonlítva megállapítottam, hogy a két módszer lényegében azonos eredményre vezet.

Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

6. Az injektorhoz csatlakoztatott, polietilén-glikol nedvesítésű *poláris* kolonnát a kromatográf légtermosztátjában helyeztem el, míg a detektorhoz csatlakoztatott, fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* kolonna 0,1 °C pontossággal termosztált folyadékba (vízbe) merült. Az alkalmazott tesztelegy 14, a különféle vegyületcsoportokat reprezentáló komponenst tartalmazott. A kísérletek

bebizonyították, hogy hőmérséklettel hangolható tandemrendszer esetén az egyik légtermosztát (gázkromatográf) sikeresen váltható ki folyadéktermosztáttal.

7. Az 5. pontban bemutatott módszerrel olyan elegy elválasztását optimalizáltam, amely a tetrametilbenzolok kivételével az összes C_6-C_{10} szénatomszámú, telített oldallánccal rendelkező alkilbenzolt (33 komponens) tartalmazta.
8. Újszerű, a *keresztazonosítás* elvén alapuló komponensazonosítási módszert, illetve algoritmust dolgoztam ki. A keresztazonosítás lényege, hogy egy kérdéses komponens adott állófázison végzett, retenciós egyezésen alapuló azonosításának eredményét jelentősen meg lehet erősíteni egy másik, az előzőtől lényegesen különböző polaritású (például a komponenssel specifikus kölcsönhatásba lépő) állófázison végzett azonosítással. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy egy kérdéses komponens abban az esetben lehet – csupán gázkromatográfiás elválasztásra hagyatkozva – nagy megbízhatósággal azonosítani, ha a komponens retenciós adatai (például retenciós indexe) legalább két, a komponenssel különböző kölcsönhatásba lépő állófázison hibán belül megegyeznek a referencia („hiteles”) vegyület retenciós adataival. Sokkomponensű, komplex elegyek esetén azonban a keresztválasztás elvéből adódó komponensazonosítás nehézségekbe ütközhet, mivel az alkalmazott állófázisok nagy polaritáskülönbsége miatt 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. Tandemrendszer alkalmazása esetén az eltérő polaritású rendszerek egész sorozata valósítható meg a hangolhatóság következtében. Mivel a tandemrendszer polaritása az összetevő oszlopok által kijelölt határok között tetszőlegesen kis lépésekben változtatható, az egyes komponensek (csúcsok) kis polaritásváltoztatás hatására bekövetkező relatív (egymáshoz viszonyított) elmozdulása jól követhető. Ugyanakkor több ilyen kis lépés eredőjeként a polaritásváltozás már kellően nagy lehet ahhoz, hogy megbízható keresztazonosítást tudjunk végezni.
 - a) Retenciós faktor- és retenciós index-adatbázisokat hoztam létre az 5. a) pontban leírtakkal analóg módon: Állandó apoláris oszlop-hőmérséklet (40 °C, 60 °C, illetve 80 °C) mellett, a *poláris* oszlop legalább négy, de tipikusan hat különböző hőmérsékleténél számos vegyület retenciós faktorát, illetve retenciós indexét határoztam meg. Az egyes vegyületekre vonatkozó adatokra a legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. A polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy a vizsgált hőmérséklet-intervallumban a retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket tetszőleges hőmérsékleten kiszámítsam.

b) Az újszerű, számítógéppel segített komponensazonosítási módszer hatékonyságát tíz, iparban, illetve háztartásban alkalmazott keverékoldószer komponensazonosításával demonstráltam. 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 biztosított. A retenciós faktorok alapján történő azonosításnál a keverékoldószer komponenseire meghatározott retenciós faktorokat a megfelelő adatbázisok alapján kiszámított adatokkal hasonlítottam össze. Analóg módon jártam el a retenciós indexek alapján történő azonosításnál, de ebben az esetben a retenciósindex-adatbázisokat alkalmaztam. Tapasztalatom szerint retenciós index alkalmazása esetén a csúcsazonosítás nagyobb biztonsággal végezhető el.

Áramlással hangolható tandemrendszer

9. Laboratóriumunkban olyan aktív csatlakoztatóelemet fejlesztettünk ki, amely alkalmas áramlással hangolható tandemrendszer megvalósítására. Az olcsó, könnyen hozzáférhető alkatrészekből összeállított csatlakoztatóelem alacsony holtterefogatú, inert kapcsolatot biztosít a tandemet alkotó két oszlop között.
10. Az áramlással hangolható tandemrendszer felépítéséhez 3,3,3-trifluoropropil{50%}-metil{50%}-polisziloxánnal nedvesített *poláris* oszlopot és polidimetil-sziloxánnal nedvesített *apoláris* kolonnát alkalmaztam. A vizsgált elrendezésnél a poláris kolonnát kapcsoltam az injektorhoz, az *apoláris*at pedig a detektorhoz. A rendszer vizsgálatára különböző funkciós csoporttal rendelkező vegyületekből (alifás és aromás szénhidrogének, alkoholok, észterek, ketonok stb.) összeállított tesztelegyet használtam. Megállapítottam, hogy az összetevő kolonnákban kialakuló gázáramlás (a kolonnák nyomásesésének) független változtathatósága lehetővé teszi, hogy a tandemrendszer eredő polaritása széles határok között *hangolható* legyen, így az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartomány jól kihasználható. Például 1-nitropropán esetén a csatlakozási túlnyomás 80 kPa-ról 180 kPa-ra történő változtatása 220 kPa-os belépő túlnyomás mellett mintegy 160 indexegység változást jelentett, míg a két összetevő oszlopra vonatkozó indexkülönbség $\Delta I = 388$.

11. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje és a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási eljárás alapján nagy pontossággal számítottam ki a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatokat az összetevő oszlopokon meghatározott adatokból kiindulva. A vizsgált testvegyületek esetén a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorok átlagos eltérése 0,9%, a maximális eltérés pedig 2,1% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,0, a maximális eltérés pedig 3,3 indexegységnek adódott.
12. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje alapján a tandemrendszer legalább két eltérő polaritásánál meghatározott retenciós faktorokból kiszámíthatók az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek. A vizsgált 18 vegyület esetén a modell alapján számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós indexek átlagos eltérése mind az *apoláris*, mind a *poláris* kolonna esetében 2,0 indexegység volt, és az eltérés egyetlen esetben sem haladta meg az 5 egységet.
13. Az 5. pontban leírt elválasztás-optimalizálási módszert sikerrel alkalmaztam áramlással hangolható tandemrendszer esetén is. Példaként 25 komponenses elegy elválasztásának optimalizálását mutattam be saját készítésű algoritmust (számítógépes programot) alkalmazva.
- Retenciósindex-adatbázist hoztam létre: 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 illeszttem. Az egyes vegyületekhez tartozó polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy a 80–180 kPa intervallumban a retenciós indexeket tetszőleges csatlakozási nyomásnál kiszámítsam.
 - Az elválasztási szám függvénye a szénatomszámnak (azaz függ attól, hogy melyik két normál alkánra vonatkozik), valamint az alkalmazott csatlakozási nyomásnak. Az elválasztási szám csatlakozási nyomástól való függését szintén másodfokú polinom segítségével írtam le.
 - Az optimalizálást *ablakdiagram-módszerrel* végeztem. A kritikus pár (legrosszabbul elváló komponenspár) elválasztásának „jóságát” a retenciósindexkülönbség és az elválasztási szám ismeretében kiszámított csúcsfelbontással jellemeztem. Az optimalizálás során a csatlakozási nyomást a 80–180 kPa intervallumban változtattam a névleges belépő nyomás 220 kPa-os és az oszlophőmérséklet 60 °C-os értéke mellett.

14. A 8. pontban leírt *keresztazonosítás* elvén alapuló komponensazonosítási módszert, illetve algoritmust áramlással hangolható tandemrendszer esetén is sikerrel alkalmaztam. A számítógéppel segített komponensazonosítási módszer hatékonyságát négy, iparban, illetve háztartásban alkalmazott keverékoldószer komponensazonosításával demonstráltam. Az azonosításhoz szükséges kromatogramok felvételénél a névleges belépő túlnyomás 220 kPa, az oszlophőmérséklet pedig 60 °C volt, míg a csatlakozási túlnyomást 80 kPa és 180 kPa között változtattam.
15. Az a tény, hogy áramlással hangolható, sorosan kapcsolt oszloprendszer esetén az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek könnyen kiszámíthatók a tandemrendszeren meghatározott retenciós adatokból, újszerű lehetőséget kínál komponensazonosítási feladatok megoldására. Egyrészt kihasználhatjuk tandemrendszernek azt az előnyös tulajdonságát, hogy a polaritás kis mértékű megváltoztatásakor a csúcselmozdulások jól követhetők, másrészt a komponensazonosítást már az összetevő oszlopoknak megfelelő, „tisztá” állófázisokra vonatkozó retenciósindex-adatbázisok alapján történhet. Az újszerű komponensazonosítási módszert négy, iparban, illetve háztartásban használt keverékoldószer vizsgálatára alkalmaztam.

Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással

16. A 9. pontban említett eszköz továbbfejlesztésével multidimenziós gázkromatográfiás rendszerekhez is alkalmazható, újszerű felépítésű csatlakoztatóelemet hoztunk létre. A csatlakoztatóelem alacsony holttérfogatú, inert kapcsolatot biztosít a tandemet (multidimenziós rendszert) alkotó két oszlop között.
17. A 10. pontban említett áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések értékelése során arra a megállapításra jutottam, hogy a vizsgált vegyületek körében a modell alapján az összetevő oszlopokra számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós indexek átlagos eltérése 2 indexegység, de előfordultak 4 egységet meghaladó eltérések is (lásd a 12. pontot). Annak vizsgálatára, hogy nagy pontosságú nyomásszabályozás, illetve nyomásmérés esetén ez az eltérés mennyire csökkenthető olyan „második generációs” áramlással hangolható tandemrendszert állítottam össze, amelyhez 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 polietilén-glikol (Carbowax 20M) állófázist tartalmazott.

A vizsgálatokba mintegy 60 vegyületet vontam be, amelyek különböző vegyülettípusokat reprezentáltak (alkánok, aromás szénhidrogének, észterek, ketonok, klórozott szénhidrogének, alkoholok, éterek, nitrovegyületek stb.).

18. A tandemrendszeren meghatározható retenciós faktorok, illetve retenciós indexek hosszú távú reprodukálhatóságának jellemzésére 80 kPa belépő és 40 kPa csatlakozási túlnyomás mellett, mintegy fél év leforgása alatt végzett 21 mérés adatait használtam fel. 20 vegyületre vonatkozó adatok alapján megállapítottam, hogy a retenciós faktorok esetén a variációs koefficiensnek átlaga 0,19%, a maximális érték 0,62%, míg a retenciós indexek esetén a korrigált empirikus szórások átlaga 0,28, a maximális érték pedig 0,44 indexegység.
19. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje és a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási módszer alapján több olyan eljárást is kidolgoztam, amelyek célja az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek kiszámítása a tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok alapján:
 - a) A tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa csatlakozási túlnyomás mellett meghatározott retenciós faktorokat alkalmaztam kiindulási adatként. A számításokhoz az egyes tandempolaritásokhoz tartozó *relatív retentivitásokat* (az összetevő oszlopok „súlyát” figyelembe vevő tényezőket) a mért nyomások alapján kalkuláltam. 26 vegyületet figyelembe véve a számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós index eltéréseinek átlaga az *apoláris* kolonnán 1,5, míg a *poláris* kolonnán 3,5 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,4 indexegységnek) adódott. A polietilén-glikol állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 10 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott, amit azzal magyaráztam, hogy ezeknél a vegyületeknél a *poláris* fázisra vonatkozó retenciós faktor 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 nagy bizonytalansággal számítható ki.
 - b) Ugyancsak a tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa csatlakozási túlnyomás mellett meghatározott retenciós faktorokat alkalmaztam kiindulási adatként, de az egyes tandempolaritásokhoz tartozó relatív retentivitásokat néhány (jelen esetben 11), meghatározott módon kiválasztott vegyület tandemrendszeren és összetevő oszlopokon meghatározott retenciós faktoraiból számítottam ki. A 19. a) pont módszeréhez képest a 26 vegyületre számított retenciós indexek pontossága számottevően javult: az *apoláris* kolonnán az átlagos eltérés 1,0, míg a *poláris* kolonnán 1,8 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,0 indexegységnek) adódott. A 19. a) pontban emlí-

tett okokból a polietilénlikol állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 2 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott (rendre 2,8; 15,8; 6,2).

- c) Az eltérések tovább csökkenthetők, ha a számításokhoz felhasználjuk a köz-belső tandempolaritásnál meghatározott retenciós faktorokat is: 5 különböző csatlakozási nyomásnál (130 kPa, 135 kPa, 140 kPa, 145 kPa, 150 kPa) meghatározott adatokat felhasználva lineáris regressziót alkalmaztam az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok kiszámítására. Az egyes tandempolaritásokhoz tartozó relatív retentivitásokat a 19. b) pontban megadott módon számítottam ki. Így a 26 vegyületre számított és „mért” retenciós indexek átlagos eltérése az *apoláris* kolonnán 0,7, míg a *poláris* kolonnán 1,3 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 0,7 indexegységnek) adódott.

20. A rendszer alkalmazását *keresztválasztáson* alapuló komponensazonosítási feladat megoldására valós minta (*észter* hígító) példáján is bemutattam. Arra a megállapításra jutottam, hogy a tandemrendszer a 19. c) pontban bemutatott indexszámítási módszerrel kiválóan alkalmas arra, hogy adott vegyületpopuláción belül (jelen esetben oldószerkeverékekben előforduló vegyületek) a minta komponenseit nagy megbízhatósággal azonosítsuk.

Az értekezés tárgyához kapcsolódó közlemények

Folyóiratcikkek, illetve konferenciakiadványokban megjelent „teljes” publikációk

1. T. Tóth and F. Garay, "Polarity Tuning of a Satellite Capillary Tandem System by Temperature Using Two Independent GC Equipment", in Proc. 8th International Symposium on Capillary Chromatography, (Riva Del Garda, Italy, May 19–21. 1987), P. Sandra, ed., Huethig, Heidelberg (1987) 585–590.
2. T. Tóth, F. Garay, and Cs. Lovász, "A Simple Coupling Device for Flow Tuning of Serially Coupled Flexible Fused Silica Capillary Columns", J. High Resolut. Chromatogr. **13** (1990) 840–842.
3. F. Garay and T. Tóth, "Application of Serially Coupled Fused Silica Capillary Column System tuned by Flow for Organic Solvent Analysis of Industrial Hygienic Interest", in Proc. 13th International Symposium on Capillary Chromatography, (Riva Del Garda, Italy, May 13–16. 1991), P. Sandra, ed., Huethig, Heidelberg (1991) 818–832.

4. F. Garay, "Application of a Flow-tunable, Serially Coupled Gas Chromatographic Capillary Column System for Analysis of Complex Mixtures", *Chromatographia* (accepted: Nov. 18, 1999).

Nemzetközi konferenciákon megjelent poszterek

1. T. Tóth and F. Garay, "Application of the "SATELLITE GC" Capillary Tandem Column System for Analysis of Organic Solvent of Industrial Hygienic Interest", 6th Danube Symposium on Chromatography (Varna, Bulgaria, October 12–17, 1987), *Jusautor*, p. 161.
2. F. Garay and T. Tóth, "Creation and Application of Multi-chromatographic Data Base by Temperature Tuned Tandem Capillary GC Column System", 8th International Symposium: Advances and Application of Chromatography in Industry (Bratislava, Czechoslovakia, July 2–7, 1989), *Abstracts Volume II.*, C43.
3. T. Tóth and F. Garay, "A Novel Technique for Solving the Problem of Peak Matching in CGC Analysis of Complex Mixtures on Two Stationary Phases of Different Polarity", 9th Danube Symposium on Chromatography, (Budapest, Hungary, August 23–27, 1993).
4. J. Endrődi, Gy.L. Török, Cs. Lovász, and F. Garay, "Applying a Novel Coupling Device to Multidimensional Capillary Gas Chromatography and GC-MS, Balaton Symposium'97 on High-Performance Separation Methods, (Siófok, Hungary, September 3–5, 1997), *Book of Abstracts*, P-94.
5. Gy.L. Török, J. Endrődi, and F. Garay, "Novel Peak Identification Method in Gas Chromatography Using Flow Tunable Serially Coupled Capillary Column System", Balaton Symposium'97 on High-Performance Separation Methods, (Siófok, Hungary, September 3–5, 1997), *Book of Abstracts*, P-145.
6. Cs. Lovász and F. Garay, "MDSS Millennium: A Novel Deans-type Coupling Element for Multidimensional Capillary Gas Chromatography", Balaton Symposium '99 on High-Performance Separation Methods, (Siófok, Hungary, September 1–3, 1999), *Book of Abstracts*, P-49.

Hazai konferenciákon tartott orális és poszter előadások

1. Garay F. és Tóth T., „Multi-kromatográfias adatbázis létrehozása és alkalmazása hőmérsékletangolt tandem kapillaris kolonnarendszerrel”, XIV. Kromatográfias Vándorgyűlés és Továbbképző Tanfolyam (Balatonszéplak, 1989. szeptember 4–7).
2. Tóth T., Garay F. és Lovász Cs., „Egyszerű nyomáshangolható multi-gázkromatográfias rendszer megvalósítása és gyakorlati alkalmazása I.”, XV. Kromatográfias Vándorgyűlés és Továbbképző Tanfolyam (Bükfürdő, 1990. október 8–11.).
3. Garay F., Tóth T. és Lovász Cs., „Egyszerű nyomáshangolható multi-gázkromatográfias rendszer megvalósítása és gyakorlati alkalmazása II.”, XV. Kromatográfias Vándorgyűlés és Továbbképző Tanfolyam (Bükfürdő, 1990. október 8–11.).
4. Garay F. és Tóth T., „Oldószer légszennyezők gázkromatográfias azonosítása multi-gázkromatográfias adatbázissal”, Analitikai Napok '91, (Budapest, 1991. január 22–23.) (orális előadás).
5. Garay F., Tóth T. és Gerlei B., „Gázkromatográfias modell nyomáshangolható tandem kapillaris oszloprendszerre és újszerű alkalmazása sokkomponenses, bonyolult elegyek elemzésére”, XVI. Kromatográfias Vándorgyűlés és Továbbképző Tanfolyam (Balatonaliga, 1991. november 11–13.).
6. Lovász Cs. és Garay F., „Egy újszerű csatolóelem multidimenzionális kapillaris gázkromatográfias oszloprendszer megvalósításához”, Vegyészkonferencia (Eger, 1996. július 2–4.), Előadásösszefoglalók, poszterek.
7. Endrődi J., Török Gy.L., Lovász Cs. és Garay F., „Újszerű kapillaris gázkromatográfias csatolóelem alkalmazása multidimenzionális és GC-MS rendszerekben”, XIX. Kromatográfias Vándorgyűlés (Budapest, 1997. június 18–19.).
8. Török Gy.L., Endrődi J. és Garay F., „Újszerű gázkromatográfias komponensazonosítási technika áramlással hangolható sorosan kapcsolt kapillaris oszloprendszer segítségével”, XIX. Kromatográfias Vándorgyűlés (Budapest, 1997. június 18–19.).
9. Garay F. és Lovász Cs., „MDSS Millennium: újszerű Deans-típusú kapillaris gázkromatográfias csatlakoztatóelem multidimenziós és GC-MS rendszerekhez”, XX. Kromatográfias Vándorgyűlés (Budapest, 1999. július 7–8.).