

# Gázkromatográfia

## ELLENŐRZŐ KÉRDÉSEK:

1. A gázkromatográfiás készülék felépítése.
2. A különböző halmazállapotú minták bemérésének lehetőségei.
3. A jó detektor tulajdonságai.
4. Hogyan befolyásolja a hőmérséklet a felbontóképességet.
5. A hővezetőképességi cella működési elve és felhasználásának lehetőségei.
6. A lángionizációs detektor működési elve és felhasználásnak lehetőségei.
7. A kolonna működésére ható tényezők.
8. A hordozó és a nedvesítő folyadék megválasztása.
9. A munkakörülmények hatása az elválasztásra.
10. Minőségi értékelés módjai.
11. Mennyiségi értékelés lehetőségei.
12. A gázkromatográfia alkalmazása.
13. A vivőgázrendszer és a szétválasztást végző kolonna jellemzése.
14. Mennyi a Kováts-indexe az alábbi vegyületeknek: n-hexán, n-oktán és i-oktán?
15. Milyen molekulatömeg tartományban alkalmazható a GC?
16. Írja fel a felbontás ( $R_s$ , **R**esolution), az elméleti tányérszám (N), és az egy elméleti tányérral egyenértékű magasság (HETP, vagy H, **H**igh **E**quivalent to a **T**heoretcal **P**late) kiszámításához szükséges összefüggéseket a retenciós idő, a félértékszélesség és a kolonnahossz ismeretében!

## IRODALOM:

- Dr. Szepesy László: A gázkromatográfia ipari alkalmazása, Tankönyvkiadó, Budapest, 1965.
- Dr. Szepesy László: Gázkromatográfia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970.
- V.G. Berjozkin: A gázkromatográfia kémiai módszerei, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- M.Sz. Vigdergauz: Gázkromatográfiai számítások, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.
- Dr. Mádi Istvánné: Elválasztástechnika, Egyetemi jegyzet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1985.
- Douglas A. Skoog, James J. Leary: Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, 1992.

## BEVEZETÉS

A gázkromatográfiás elemzési módszer az ötvenes évektől igen gyorsan fejlődött. Gyors elterjedése széleskörű alkalmazási lehetőségében rejlik. Permanens gázoktól kezdve magas forráspontú folyadékok, illékony szilárd anyagok, különböző szerves és szervetlen, természetes és mesterséges anyagok elemezhetők a gázkromatográfia segítségével.

A mai készülék típusok és elemzési módszerek kialakulásáig a gyors fejlődés hét szakaszra osztható:

1. Gázelemzések különböző adszorbensekkel.
2. Gáz-folyadékkromatográfia elvének kidolgozása. (1941)
3. Gáz-folyadékkromatográfia kísérletes bemutatása (1952)
4. A hőfokprogramozás elvének kidolgozása (Griffiths 1952)
5. Az első gázkromatográf megjelenése a piacon (1955)
6. Szelektív és érzékeny detektorok, speciális elemzési módszerek és körülmények együttes (programozott kolonnafűtés, kapilláris kolonnák, pirolízis gázkromatográfia, GC-MS) alkalmazása.
7. SPE és SPME technika és a gyors gázkromatográfia megjelenése.

A módszer jelentőségét aláhúzza az a tény is, hogy napjainkban több százezer gázkromatográf üzemel szerte a világon.

Az elemzési művelet két munkafázisra osztható:

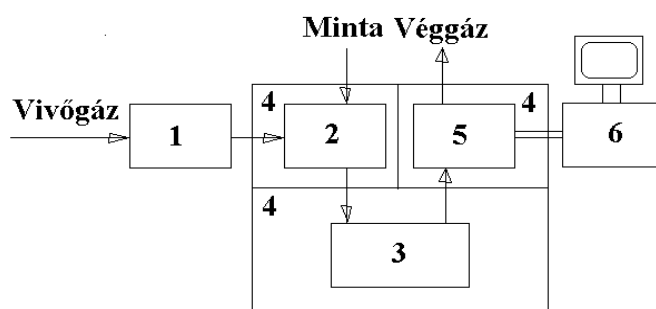
1. Az elegy szétválasztása összetevő komponenseire;
2. Az elválasztott alkotók egyenkénti meghatározása.

A szétválasztást végző kolonnatöltet minősége alapján megkülönböztetünk gáz-szilárd (GSC), és gáz-folyadék (GLC) kromatográfiát.

A gáz-szilárd kromatográfia olyan töltetes kolonnákkal valósítható meg, melyekben a töltet adszorpciók aktivitással rendelkezik, azaz az elválasztást végző folyamat az adszorpció.

Gáz-folyadék kromatográfiánál viszont az álló fázis folyadék, amellyel inert, vagy inertté tett szilárd hordozót, vagy kisátmérőjű cső (kapilláris) falát nedvesítik be és így ebben az esetben abszorpció lesz az elválasztást végző folyamat. A kétféle kolonnatípus alkalmazásánál tehát a készülék felépítése, működési elve azonos, de az elválasztás módja különböző.

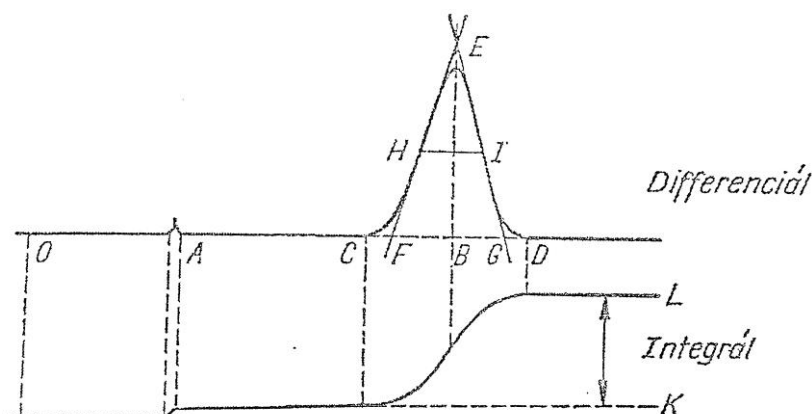
## 1 A gázkromatográfiás készülék felépítése:



1. ábra

A készülék elvi sémája (1. vivőgázrendszer, 2. mintabemérő, 3. kolonna, 4. termosztát, 5. detektor, 6. kiértékelő rendszer)

A kolonnába állandó sebességgel gázáramot (vivőgáz) vezetünk. A vivőgáz áramba mérjük a vizsgálandó mintát, amely lehet gáz, folyadék, oldott, vagy olvadék formájú szilárd minta. Az injektorban a folyadék és olvadék mintákat elgőzöltetjük, amelyek aztán a vivőgázzal a kolonnára jutnak. A kolonnában a minta komponensei a vivőgáz eluáló hatására a tölteten való megkötődő képességüknek megfelelően különböző sebességgel haladnak a gázáramlás irányába. Megfelelő tulajdonságú töltet és elegendő kolonnahossz esetén a minta komponensei teljesen szétválnak és egymás után jelennek meg a kolonnáról kilépő vivőgázban. A kolonnából kilépő gázt a detektoron átvezetve az egyes komponensek megjelenésekor, az alkotórészek mennyiségeivel arányos jelet kapunk.



2. ábra

Differenciális és integrális kromatogram.

O: injektálás, A: "levegő" csúcs, CD: csúcsalap, BE: csúcsmagasság, FG: sávszélesség, HI: féltértékszélesség ( $w$ ), OB: retenciós idő, térfogat( $t_R$ ,  $V_R$ )

A detektoron kapott jelet grafikusan ábrázolva, vagy elektronikus regisztrálóra kapcsolva a szétválasztásra jellemző kromatogramot (2. ábra) kapjuk. A kromatogramon látható csúcsok helyéből a komponens minőségi azonosítása, a csúcs alatti terület alapján pedig a mennyiségi értékelés elvégezhető.

## 1. A gázkromatográfiás készülék fő egységei

### A vivőgázrendszer

A vivőgáz biztosítja a szétválasztandó minta komponenseinek áthaladását az oszlopon. A készülék működése szempontjából meghatározó jelentősége van a vivőgáz kémiai és fizikai tulajdonságainak és az áramlási viszonyoknak. (A vivőgázok kis fajlagos szorpciójú gázok: nitrogén, hélium, argon és hidrogén lehetnek.) A vivőgázrendszer részei: *gáztartály* vagy *gázfejlesztő*, *gáztisztító*, *áramlás (és/vagy nyomás)-szabályzó*, *áramlás (és/vagy)-nyomásmérő*.

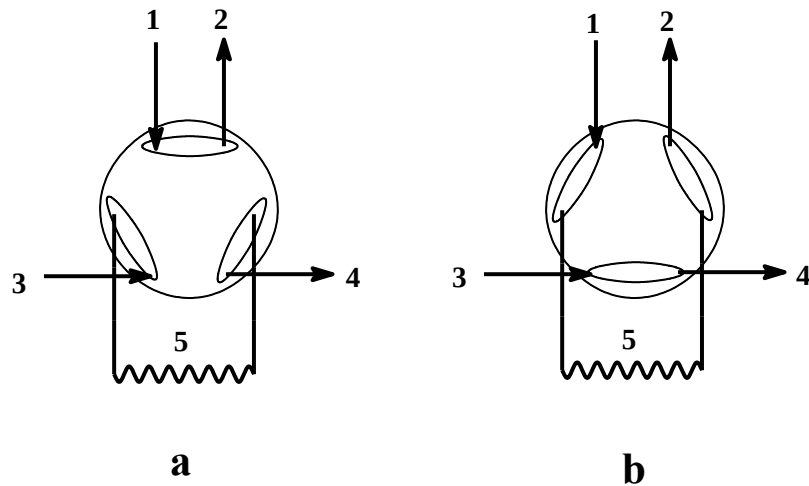
A vivőgáz leggyakrabban kereskedelmi gázpalackokból kerül felhasználásra. A legújabb készülékekhez *hidrogén generátort* is használhatnak. A technikai gázok leggyakoribb szennyezői az oxigén, a víz, az olajgőz, melyek a kolonna aktivitását és élettartamát csökkentik, ezért a vivőgázt gondosan tisztítani kell. Hatásos tisztítás érhető el aktívszenes és molekulaszűrős tisztítóegységek összekapcsolásával. A pontos, reprodukálható mérés feltétele az állandó gázáramlási sebesség. Az egyenletes áramlási sebességet a *nyomás és/vagy áramlási sebesség szabályozásával* biztosítjuk. Az áramlási sebesség meghatározásához leggyakrabban *szappanhártyás áramlásmérőt* használunk, amely kellően pontos, olcsó és a gázkromatográfiában használatos kis áramlási sebességet jól lehet mérni vele.

### Mintabemérés

A mintabemérő rendszer feladata a különböző halmazállapotú mintáknak (gáz, folyadék, szilárd minták) gázállapotban a kolonnára juttatása. Kis mintamennyiséget, hirtelen, "dugószerűen" kell a kolonnára juttatni. Gázkromatográffal a 0 - 200 D-ig, esetenként 0 - 600 D molekulatömegű, illékony, vagy illékonyá tehető nem hőérzékeny anyagok vizsgálhatók.

#### *Gázok bemérése:*

A gázminták térfogata, a mérni kívánt komponens vélt mennyiségétől függően, általában 0.5-5 ml között változik. Nyomelemzésekhez 10-20 ml is bemérhető. A gázbemérésekhez gáztömör fecskendő, hatágú bemérőcsapot és egyéb gázpipettás eljárásokat lehet használni. A legáltalánosabban használt a *hatágú gázbemérő csap* (3. ábra). Előnye az hogy egyszerűen kezelhető, reprodukálható eredményeket ad. A bemérendő térfogat aránylag egyszerűen változtatható a mintabemérő cső cseréjével.



3. ábra

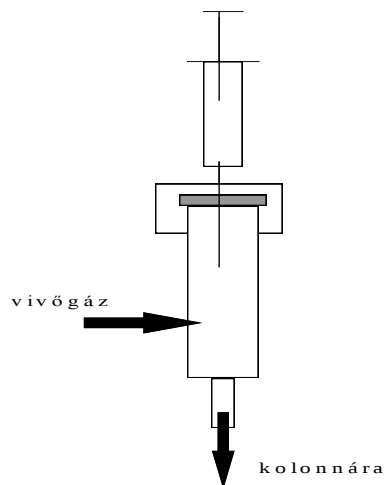
A hatágú gázbemérő csap

a: minta átvezetés (töltés, load), b: bemérés, (inject) a kolonnára

1: vivőgáz be, 2: vivőgáz ki, 3: minta be, 4: minta ki, 5: cserélhető bemérő hurok

#### *Folyadékok bemérése:*

A beadagoláshoz leggyakrabban fecskendőt alkalmazunk. Általános elemzési feladatokhoz 0,1-10  $\mu\text{l}$  mintát mérünk be. A folyadékminta bemérőfej közvetlenül az oszlopbelépés előtt helyezkedik el úgy, hogy a vivőgáz az elpárolgó folyadék gőzét közvetlenül és gyorsan a töltetre öblítse. A folyadékok gyors elpárolgotatása céljából a fejet külön fűtéssel látják el, amelyet a kolonna hőmérsékleténél 30-50  $^{\circ}\text{C}$ -kal magasabb hőmérsékletre célszerű állítani.



4. ábra

Folyadékok bemérése fecskendővel töltetes kolonnára

A kapilláris kolonnákhoz speciális bemérőrendszer szükséges, mert a kolonnába csak 0,01-0,001  $\mu\text{l}$  folyadékot kell bevinni. A mintát a szokásos módszerrel a

vivőgázba adagolják, majd a vivőgázt két részre ágaztatják és csak 1/100-1/1000 részét vezetik a kolonnába (inlet splitter= bemeneti áramláselosztó). Folyadék minták bemérésére leggyakrabban speciális fecskendőket (mikrofecskendő, Hamilton-fecskendő, SGE-fecskendő) alkalmazunk.

#### *Szilárd anyag bemérése:*

A folyadékmintához hasonlóan folyadék formában adagolhatunk be szilárd anyagokat is ha oldatot, vagy olvadékot készítünk belőlük. A gázkromatográfokat általános analitikai célokra általában folyadék minták bevitelére alkalmas mintabevivővel hozzák forgalomba, mert ennek segítségével kielégítő pontossággal adagolhatunk gázokat is valamint szilárd mintát is, oldatként, vagy olvadékként.

*SPE, SPME (Solid Phase Extraction, Solid Phase Micro-Extraction)* és a *HS (Head-Space)* adagolási módszerek megismertetése csak a speciális gyakorlatokon történik.

#### Az elválasztást végző kolonna

A kolonnák készülhetnek üvegcsőből, melynek előnyei, hogy többé-kevésbé inert, átlátszó így a kolonna töltete ellenőrizhető (egyenletesen töltött-e), hátránya a törékenysége. Készülhetnek fémcsővekből is, például saválló acélból, nikkelből, rézből, alumíniumból. A fémcsővek katalitikus hatását magasabb hőmérsékleten figyelembe kell venni.

Általános elemzési célokra 2-5 mm belső átmérőjű saválló acél csőből készült, 0,3-2 m hosszúságú töltetes kolonnákat használunk. A kolonnák alakját a készülék szerkezeti kialakítása határozza meg. A kolonnák készülékbe szerelésekor a jó tömítettség mellett az is szempont, hogy adott esetben könnyen kicserélhető, kicserélhető legyen, valamint a csatlakozók ne nagyon növeljék a holtterefogatot. Speciális esetekben több kolonnát is használhatunk, melyeket sorosan vagy párhuzamosan kapcsolhatunk.

#### *Kolonnatöltetek*

##### Gáz-szilárd kromatográfia (GSC)

Nagy fajlagos felületű adszorbensek pl. aktívszén, alumínium-oxid, szilikagél és molekulaszűrők jöhetnek számításba. A töltet leggyakrabban molekulaszita (Al-szilikát), vagy polisztirol di-vinil-benzollal térhálósítva. Ezekben az esetekben a pórusos szerkezetű töltetek belsejében van számottevő adszorpció, ami azt jelenti, hogy csak a pórusok belsejébe diffundálni képes kisméretű molekuláknak lesz használható mértékű retenciója. A pórusok méretét a jelenlévő kationok, illetve a térhálósítás mértéke befolyásolhatja. Általában permanens gázok mérésénél használjuk őket, de a magas hőmérsékleten végzett

egyébb elemzéseket is ezen típusú töltetek teszik lehetővé, ugyanis 300 °C hőmérséklet fölött bomlás nélkül csak néhány fagyadékfázist lehet használni. A polisztirol-divinil-benzol kopolimerek *Porapak* és *Chromosorb 101-104* néven kerülnek kereskedelmi forgalomba. A töltetek szemcsemérete 0,1-0,3 mm (140-50 mesh). A mesh egy szabványos szita szövetének egy inch-ére (2,54cm) eső lyukak számát adja meg. Ha a vizsgált töltet még éppen átesik egy szitán, akkor a szemcsék méretét a szita mesh száma jellemzi.

### Gáz-folyadék kromatográfia (GLC)

A kolonnatöltet szilárd hordozóra felvitt folyadék. A hordozó általában diatomaföld, teflon, vagy grafit alapanyagú. Ma egyre jobban terjednek a szilícium-dioxid és a polimer alapú hordozók is. Általános követelmény, hogy a hordozó nagy fajlagos felületű, egységes póruseloszlású legyen, kémiaiag aktív szennyezéseket ne tartalmazzon, megfelelő mechanikai szilárdsággal rendelkezzen és kis nyomásesést adjon. A hordozók előkezelése a csúcsok torzulását jelentősen csökkentheti.

A nedvesítő folyadék megválasztása az alábbi szempontok szerint történik:

1. Megfelelő szelektivitást biztosítson a minta komponenseinek szétválasztásához.
2. Ne legyen irreverzibilis kémiai reakció a minta komponensei és a nedvesítő folyadék között.
3. A nedvesítő folyadék gőznyomása nagyon kicsi legyen az elemzési hőmérsékleten, hogy a fagyadékfázis elpárolgását elkerüljük.
4. Az alkalmazott maximális hőmérsékleten hőálló legyen.

A szétválasztóképeség függ a folyadékfilm minőségétől és vastagságától is. Gyakorlati szabály, hogy a minta összetevőihöz hasonló tulajdonságú folyadékot kell választani (apoláros-apolároshoz, poláros-polároshoz).

Kapilláris kolonna alkalmazásánál a kapilláriscső falát nedvesítik nedvesítőfolyadékkal kb 1-4 µm vastagságban. Csak készreszerelt gyári készítésűt lehet beszerezni. Méretei:  $d = 0,1; 0,2; 0,32; 0,5 \text{ mm}$ ,  $l = 5-50 \text{ m}$ . A kromatográfot illetve kromatográfiás segédanyagokat gyártó cégek egyenletes minőségű, adott szemcseméretű, előre elkészített adszorbenseket, nedvesítőszeret, nedvesített hordozókat és meghatározott célokra gyártott kész kolonnákat is forgalmaznak. A töltetes kollonákat legtöbbször maguk a felhasználók készítik el.

### Termosztát

A hőmérsékletet a feladattól és a minta forráspont határaitól függően úgy kell megválasztani, hogy az elemzés gyorsasága, a szétválasztó képesség optimális legyen. A kolonna termosztálása mellett fontos az injektor és az

érzékelő detektor állandó hőmérsékletének biztosítása is. (Ma minden GC minimálisan három egymástól függetlenül működő termosztátot tartalmaz.)

A termosztát feladata a kolonna, az injektor és a detektor időben állandó és térben egyenletes hőmérsékletének biztosítása. Jelenleg a készülékek túlnyomó többsége 400 °C-ig izoterm és meghatározott program szerinti változó fűtéssel is üzemeltethető.

Leggyakrabban légtermosztátokat alkalmaznak, melynek részei a fűtőtest, a hőmérséklet szabályzó, és a levegő keveredését biztosító ventillátor. A termosztát jó működésének feltétele a hatásos hőszigetelés.

A kolonnátér fűtése függetlenül van a betáplálólófej (injektor) és a detektor hőmérséklet szabályozásától. A hőmérséklet szabályozása igen pontos, a fűtési sebesség pedig széles határok között (0,5-10,0 °C/perc) változtatható. Az elemzés befolyeztével a kolonnátér gyorsan lehűthető.

### Detektorok

#### *A detektorok feladata, osztályozása és működésük*

A detektor feladata a kolonnából kilépő vivőgáz áramban megjelenő komponensek gyors, folyamatos és érzékeny észlelése. A legtöbb detektor közvetlenül villamos jelet ad, vagy a detektor által adott jelet megfelelő elektronikus egység villamos jellé alakítja. Ez az elektromos jel kerül regisztrálásra, vagy adatfeldolgozásra. A modern gázkromatográfok felépítése olyan, hogy cserélhető módon, többféle detektorral üzemeltethetők. Az ideális detektor tulajdonságait az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. Nagy érzékenység.
2. A jel gyorsan követi a koncentráció változást.
3. Stabil működés (kis zajszint, időben állandó jel nagyság)
4. A koncentráció változással lineárisan arányos jel, széles tartományban.
5. Széles alkalmazhatósági határok (hőmérséklet, áramlási sebesség és koncentráció).
6. Kis érzékenység a műveleti körülmények ingadozásaira.
7. Biztonságos (robbanásveszély, sugárzás) legyen.
8. Egyszerű konstrukció a megbízható működés, olcsóság, könnyű javíthatóság és karbantarthatóság miatt.

A legáltalánosabban használt detektor típusok a *hővezetőképesség mérő cella* és a *lángionizációs detektor*.

#### *Hővezetőképesség mérő cella (TCD, Thermal Conductivity Detector)*

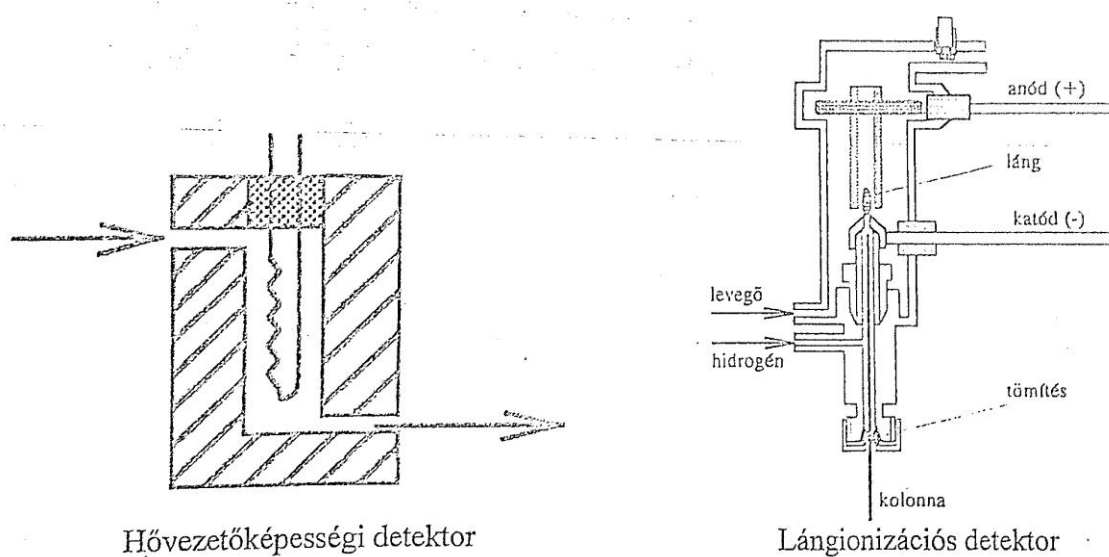
A mérés elve: a vivőgáz hővezető képességének változásait méri. Fém tömbből készült cella furatában külső fűtésű ellenálláshuzal van elhelyezve, amelynek ellenállása a hőmérséklettel erősen változik. A furaton keresztül

egyenletesen áramlik a vivőgáz. Ha a vivőgáz összetétele megváltozik, (megjelenik egy komponens frontja) akkor a hővezetőképessége is megváltozik, s a fűtött szálát jobban, vagy éppen kevésbé hűti, minek hatására a szál hőmérséklete és egyben az ellenállása is megváltozik. Az ellenállás változást megfelelő kapcsolással (Wheatstone-híd) áramváltozássá alakítják és ezt regisztrálják. A kapott jel annál nagyobb, minél nagyobb a különbség a vivőgáz és a komponens hővezetőképessége között. Legmegfelelőbb vivőgáz a hélium és a hidrogén, mert ezek hővezetőképessége egy nagyságrenddel nagyobb más anyagokénál.

A hővezetőképesség mérő cellák újabb típusainál ellenálláshuzal helyett fémoxidokból készített félvezető hőérzékelőket (termisztor) alkalmaznak, melyek hőmérsékleti koefficiense sokkal nagyobb, mint a fémhuzaloké, így ezeknek a celláknak az érzékenysége egy nagyságrenddel nagyobb, mint a hagyományos celláké. Érzékenysége:  $10^{-8}$  g/ml vivőgáz.

#### *Lángionizációs detektor (FID, Flame Ionization Detector)*

A detektor egy légszigetelésű kondenzátorhoz hasonlít, melynek fegyverzetei (elektrodái) között hidrogénláng ég. A hidrogént, a hidrogén égéséhez szükséges levegőt vagy oxigént és a kolonnáról kilépő vivőgázt a detektor alján elegyítik. A hidrogénláng 2000-2200 °C hőmérsékletén ionok képződnek és az elektrodák közti több 100 V-os feszültség hatására állandó áramot kapunk. Ha szerves anyag jut a detektorba, ionizálódik és az ionáram jelentősen megnő. Az ionáram (pA nagyságrendű) változása erősítés után regisztrálható. Érzékenység:  $10^{-12}$  g/ml vivőgáz. (Szervetlen nem elégethető anyagokat, pl.: víz, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> és NO<sub>x</sub> ez a detektor nem jelez!)



5. ábra

A leggyakrabban alkalmazott gázkromatográfiai detektorok

### Regisztrálók és integrátorok

Regisztráló műszerként régebben és néhol még ma is vonalíró potenciométert (rekorder) alkalmaznak, bár napjainkban szinte kizárólagosan csak a számítógépes regisztráló és kiértékelő rendszerek kerülnek alkalmazásra. Korábban a kromatogram egyes csúcsainak területét planiméterrel, vagy kivágva mérleg segítségével (cut and weight) számították ki. A regisztrálókat az elektronikus integrátorok váltották fel. A gázkromatográfiás adatok értékelésének további fejlődését jelenti a digitális számítógépek napjainkban szinte kizárólagos alkalmazása. A fejlődés ilyen irányát az alkalmazási előnyök (mágneses adattárolás, újraértékelés az igényeknek megfelelően módosítható eredmény - Report- formátum lehetősége, matematikai műveletek elvégezhetősége stb.) mellett annak tudhatjuk be, hogy mára egy jobb minőségű számítógép ára software-el együtt sem éri el a készülék ár 10 %-át.

## **2. A kolonna működésére ható tényezők**

Az elválasztást befolyásoló paraméterek hatását jegyzetünkben elsősorban gyakorlati oldalról tárgyaljuk.

A kolonna hatásosságát befolyásoló tényezőket három csoportba sorolhatjuk:

Általános készülék jellemzők;  
Kolonnajellemzők;  
Munkakörülmények.

### *Általános készülék jellemzők*

Az egyenletes vivőgáz áramlás, kis holtterfogatok a csatlakozásoknál, a hőmérséklet szabályozás egyenletessége, stb.

### *Kolonna jellemzők*

A töltetes kolonnák *átmérő* változásának hatása a szétválasztásra csekély. A kolonnaátmérő növelése lehetővé teszi a betápláló minta mennyiségének növelését, az átmérő növelésével azonban a töltet egyenletessége és tömörsége csökken. Analitikai célokra általában 2-4 mm átmérőjű kolonnák készülnek, ennek oka az, hogy a töltet egyenletesebb, tömörebb és a méréshez szükséges igen kis minta mennyiség gyorsan, "dugószerűen" adagolható.

Az elválasztóképeség arányos a kolonna *hosszával*, azonban a hosszúsággal együtt a kolonna ellenállása, valamint az analízishez szükséges idő is növekszik. Minden feladathoz találhatunk egy optimális hosszúságot, ami az elemzés körülményeitől is függ.

### *A szilárd hordozó minősége*

A szilárd hordozó minősége az elúciós csúcsok alakjára van befolyással. A hordozó adszorpciós képessége előzetes kezeléssel csökkenthető. A kezelés lehet

hőkezelés, savas vagy lúgos mosás, acetonos mosás, stb. A kolonna hatásossága szempontjából a kis szemcseátmérőjű, (60-120 mesh, kb.: 0,25-0,125 mm) kis pórusátmérőjű, egységes póruseloszlású, gömbalakú szilárd hordozók a legmegfelelőbbek.

#### A nedvesítőfolyadék minősége és mennyisége

A gázkromatográfiás szétválasztás hatásossága döntő módon a nedvesítőfolyadék minőségétől, a minta komponenseivel szembeni szelektivitásától függ. A polárosság kérdése fontos szempont, amikor a nedvesítőfolyadékot megválasztjuk. Ha a minta komponensei kevésbé polárosak, jobban oldódnak kevésbé poláros nedvesítőfolyadékban. A homológ sorok tagjai a töltetről forráspontjuk sorrendjében eluálódnak.

Ha a minta komponenseinek és a nedvesítőfolyadéknak a polaritása erősen különbözik, az oldhatóság csekély. Például erősen poláros nedvesítőszer esetén a minta kevésbé poláros komponensei gyorsan eluálódnak, míg a polárosabb komponensek visszatartása erősebb. Ez a hatás azonos forráspontú, de különböző szerkezetű molekulák szétválasztását teszi lehetővé, mint például a ciklohexán (fp. 80,9 °C) és benzol (fp. 80,1 °C).

A megfelelő nedvesítőszer kiválasztásánál döntő szerepe van az előkísérleteknek. Általános szempont, hogy a nedvesítőszer gőznyomása az elválasztás hőmérsékletén kicsi legyen, a hordozó anyag aktív centrumait telítse, a vizsgálandó anyag komponenseivel ne lépjen reakcióba.

A nedvesítőszer mennyiségére vonatkozóan megállapítható, hogy kevés folyadék esetén a csökkenő kapacitásnak megfelelően csökken a betáplálható minta mennyisége. A hordozó fajlagos felületétől függ a nedvesítő folyadék optimális mennyisége. A gyakorlatban az egyenletes film kialakulása céljából célszerű könnyen illó folyadékokkal együtt felvinni a nedvesítőszert. Az illó folyadék elpárolgása után kialakul a megfelelő folyadékfilm.

A gyakorlatban jól alkalmazható az az elv, hogy apoláros anyagok elválasztásához apoláros, míg poláros anyagok elválasztásához poláros nedvesítőszer kell.

#### *Munkakörülmények*

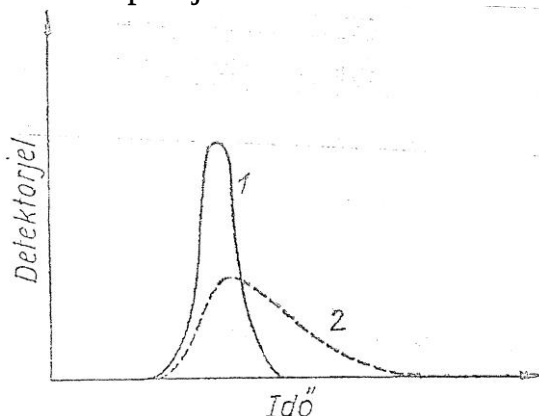
##### A minta bemérés hatása az elválasztásra

A bemérhető minta a töltet kapacitásától, gáz-folyadék kromatográfiánál a nedvesítő folyadék mennyiségétől függ. A nedvesítő folyadék mennyiségének csökkentésével csökken a betáplálható minta tömege, ami érzékenyebb detektálási módszer alkalmazását követeli meg.

Adott töltetnél a mintamennyiség csökkentésével nő a kolonna hatásossága, csökken a HETP érték.

A mintabemérés módja is jelentős befolyással van az elúciós csúcs alakjára.

Optimális működésben a mintát gyorsan, dugószerűen kell a kolonnára juttatni. A folyadék elpárolgását külön fűtéssel célszerű meggyorsítani, ez az elpárolgató fejben (Injector) történik. A fej hőmérsékletét általában a legnehezebb komponens forráspontja fölött kell tartani.



6. ábra

A beadagolás módjának hatása a csúcs alakjára  
1: dugószerű beadagolás, 2: exponenciális beadagolás

#### A kolonna hőmérsékletének hatása

Alacsony hőmérsékleten a komponensek lassabban haladnak át a kolonnán, az elemzés hosszú időt vesz igénybe. Az elúciós csúcs ellaposodása a szétválasztó képességet és az érzékenységet is csökkenti.

Magas hőmérsékleten a komponensek gyors áthaladása következtében nem érhető el megfelelő szétválasztás.

A hőmérséklet változása a folyadékfilm vastagságát és a folyadék viszkozitását is befolyásolja. Az optimális hőmérséklet a vizsgált mintától és a nedvesítőfolyadéktól függ. Az elemzés pontossága érdekében az egyéb paraméterek állandósága mellett a kolonna hőmérsékletét  $\pm 0,2$  °C pontossággal kell tartani.

#### A vivőgáz áramlási sebessége

A vivőgáz térfogati sebességét elsősorban a kolonna belső átmérője határozza meg. A 4 mm belső átmérőjű kolonnáknál 20-100 ml/perc közötti sebesség használatos. Kapilláris kolonna esetében 0,5-2 ml/perc a gázáram sebessége. A túlságosan kicsi áramlási sebesség kerülendő, mert a longitudinális diffúzió sávszélesedést okoz. Hasonló hatású a kromatogramokra a túl nagy áramlási sebesség is, mert az álló és a mozgófázis közötti anyagátadási folyamatokra nem lesz idő, aminek az eredménye szintén sávszélesedésben, rossz elválásban jelentkezik (lásd Van Deemter egyenlet).

### 3. Kromatogramok értékelése

#### Minőségi értékelés

A csúcsmaximum eléréséig eltelt idő ( $t_R$ ), illetve a csúcsmaximum eléréséig átment térfogat ( $V_R$ ) egy adott tölteten az egyes komponensekre jellemző állandó, amely alapján a minőségi azonosítás elvégezhető. Minőségi értékelésre a következő módszerek használatosak:

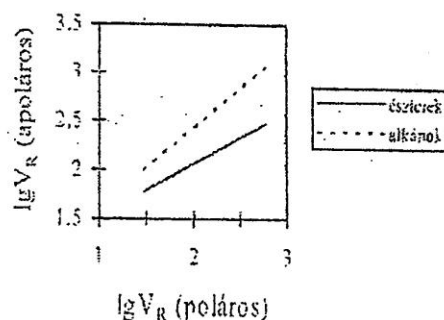
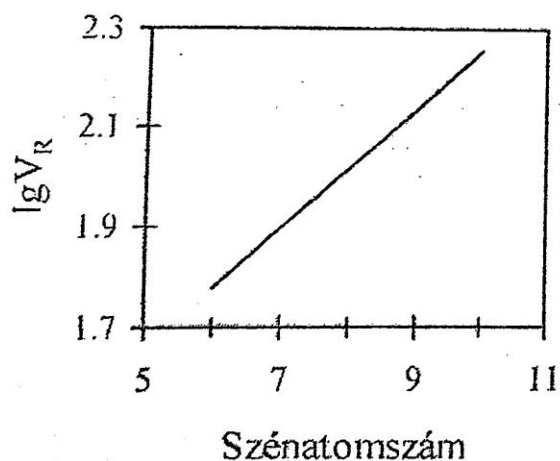
1. Újjljenyomat módszer
2. Addíciós minőség azonosítás
3. Fajlagos késleltetési térfogat;
4. Relatív késleltetési térfogat;
5. Retenciós (Kováts) index.

#### Újjljenyomat módszer

Szigorúan azonos körülmények között mérjük az ismert anyagot és az ismeretlent. A kromatogramokat, mint újjljenyomatokat hasonlítjuk össze. Több csúcsot adó mintáknál viszonylag megbízható eredményt szolgáltat.

#### Addíciós minőség azonosítás

Mérjük az ismeretlent, majd ismert anyagot adunk hozzá és ismét kromatografáljuk az elegyet. Ha valamelyik csúcs mérete változik, akkor azt az ismert anyaggal azonosítjuk. Más polaritású kolonnán való ismételt analízissel győződhetünk meg azonosításunk helyességéről. A módszer akkor alkalmazható jó eredménnyel, ha független adatokból tudjuk, hogy mely anyagok lehetnek az ismeretlen mintában.



7. ábra

Homológ sorok tagjainak azonosítása

#### Fajlagos késleltetési térfogat

A módszer csak pontosan meghatározott és szigorúan betartott munkafeltételek között ad megbízható eredményt. Ha nem áll rendelkezésre kellő számú irodalmi adat, az eljárás igen hosszadalmas. A módszer jól használható egy homológ soron belül az egyes komponensek azonosítására. Adott kolonnán és

állandó hőmérsékleten a késleltetési térfogat logaritmusa a szénatomszám lineáris függvénye. Két különböző típusú kolonnán (poláros és apoláros) végezve az elemzést, a kétféle retenciós térfogatot egy diagrammban ábrázolva, a különböző homológ sorokba tartozó komponensek más-más egyenesre esnek (7. ábra).

### *Relatív késleltetés*

A módszer kiküszöböli a kísérleti körülmények kisebb változása következtében a fajlagos késleltetési adatok meghatározásánál fellépő hibákat.

A vonatkoztatási standardot úgy kell megválasztani, hogy a relatív retenció kissebb legyen, mint 4. Javasolt anyagok: n-bután, benzol, naftalin, kámfor, ciklohexanon, stb. A komponensek egyértelmű azonosítására célszerű két különböző polaritású kolonnán mért retenciós térfogatokat összehasonlítani. A relatív retenciós adatokhoz csak a hőmérsékletet és az állófázist kell megadni, de a hőmérséklettel is kevésbé változnak, mint az abszolút adatok. Az áramlási sebesség és a nedvesítőszer mennyisége alig változtatják a relatív retenció értékét. A meghatározást úgy végezzük, hogy a relatív retenció logaritmusait ( $\lg V/V_{st}=f(n_C)$ ) ábrázoljuk a szénatomszám függvényében, majd a kapott egyenes segítségével azonosítjuk az ismeretlent.

### *Retenciós index (Kováts-index)*

Egy tetszőleges komponens retenciós indexe minimálisan két standard vegyület (eltérő C-atomszámú n-alkán) retenciós térfogata, vagy ideje alapján logaritmikus interpolációval határozható meg. A retenciós index módszer standard anyag hiányában a leggyakrabban alkalmazott minőségazonosító eljárás. A módszer alkalmazása úgy történik, hogy mérjük a n-szénhidrogén elegy kromatogramját adott körülmények között. (Ne felejtjük el, hogy minden homológ sorra igaz az, hogy a késleltetési térfogat logaritmusa a szénatomszám lineáris függvénye.) Ezután azonos körülmények között külön, vagy a n-szénhidrogén elegyhez keverve kromatografáljuk az ismeretlen anyagot. A számoláshoz szükségünk van az ismeretlen anyag csúcsa előtt és utána megjelenő n-alkán kromatogramjára. (Definíció: a normál alkán indexe  $100 \cdot z$ .)

$$I = 100 \cdot \left( \frac{\lg V_{g(x)} - \lg V_{g(z)}}{b} + Z \right)$$

*I*: Az izoterm retenciós index, ami függ az álló fázis anyagi minőségétől és a kolonna hőmérsékletétől.

$V_g$ : Fajlagos késleltetési térfogat ( $V_g$  helyére  $t_R$  is írható).

*x*: Ismeretlen anyag jele.

*z*: Szénatomszám (az ismeretlen csúcs előtt eluálódó n-alkán szénatomszáma).

$$b = \frac{\log V_{g(z+1)} - \log V_{g(z)}}{(z+1) - (z)} \text{ vagyis a } n\text{-alkán görbe meredeksége.}$$

A gázkromatográfiás elemzés során nyert adatokból és a fenti képlet segítségével számítjuk ki az ismeretlen anyag retenciós indexét. A kapott retenciós index alapján táblázatokból azonosíthatjuk az ismeretlen anyagot. A retenciós indexet a mérési hőmérséklet és az álló (stacioner) fázis megadásával adjuk meg. (Poláros komponensek retenciós indexe jelentősen függ a hőmérséklettől).

### Mennyiségi értékelés

A kromatogramban lévő elúciós csúcsok területe arányos a komponens mennyiségével. A legtöbb kromatográfiás detektor esetében a csúcsterület az anyagmennyiség függvényében az origóból egyenessel induló, majd telítésbe hajló görbét ad. Mindig törekedjünk arra, hogy a detektor lineáris tartományában végezzük méréseinket! A kalibráláskor figyeljünk arra, hogy a készülék érzékenysége anyagonként más és más. Mennyiségi értékelésre vagy a csúcs alatti terület, vagy kisebb pontosságú mérések esetén a csúcsmagasság értékét lehet felhasználni. Mindkét módszer esetében elvileg a következő mennyiségi meghatározási eljárások használhatóak:

1. Normalizálás.
2. Kalibrációs módszer.
3. Addíciós módszer.
4. Belső standard módszer.

#### *Mennyiségi értékelés a csúcsmagasság alapján*

A csúcsmagasság mérése a mennyiségi értékelés legegyszerűbb módja. Gyorsan eluálódó, keskeny csúcsot adó komponensek meghatározására alkalmas. A pontos mennyiségi elemzéshez tiszta komponensekkel való kalibráció szükséges. A csúcsmagasság igen érzékenyen változik a munkakörülmények változásával, különösen a hőmérséklet az áramlási sebesség, a minta beadagolási módja és a minta mennyisége befolyásolja. Kalibráljuk a teljes mérési tartományt, mert a csúcsmagasság-koncentráció összefüggés csak szűk tartományban lineáris és így az extrapoláció megbízhatatlan. Pontosabb mennyiségi elemzés végezhető el, ha egy belső standardra vonatkozó relatív magasságot mérjük. Üzemi rutinelemzéseknél, főként gázelemzéseknél, folyamatos üzemellenőrzésre és szabályozásra szolgáló úgynevezett "process" kromatográfoknál többnyire ezt a módszert alkalmazzák.

#### *Mennyiségi értékelés a csúcs alatti terület alapján*

A csúcs alatti terület meghatározásával a mennyiségi elemzés pontossága növelhető. A területmérés egyforma érzékenységet biztosít a gyorsan eluálódó és a későn kilépő komponensek elemzéséhez. A mennyiségi értékelés első lépése a csúcsok alatti területek meghatározása. Külön problémát jelent a részlegesen elvált csúcsok területének meghatározása. A vállként jelentkező csúcs területe csak durva közelítést ad a részlegesen elvált komponensek mennyiségére.

A csúcs alatti terület meghatározására a következő módszereket alkalmazhatjuk:

1. Planimetrlás (ma már nem használják)
2. Mérleg módszer (cut and weight)
3. Területszámítás a csúcsmagasság és a félmagasságban mért csúcsszélesség szorzatából.
4. Elektronikus, vagy digitális integrátor, amely gyors és pontos.

### *Normalizálás*

A minta **terület-százalékos (!!!)** összetétel számításának legegyszerűbb módszere, amelyet manapság is általánosan alkalmaznak, különösen sokkomponensű elegyek (pl. szénhidrogén-frakciók) elemzésekor. A módszer alapfeltétele, hogy a teljes mintamennyiség eluálódjon. Az "i"-edik komponens terület %-os mennyisége, melyet a/a %-, vagy Area%-al szoktak jelölni:

$$a/a \% = \frac{A_i}{\sum A_i} * 100$$

$A_i$ : az "i"-edik komponens csúcsának területe; a nevezőben pedig minden komponens csúcsterületének összege ( $\sum A_i$ ) szerepel.

Az így számolt % értékek nem minden esetben jellemzőek a minta valódi összetételére. Hővezetőképesség mérő cella esetében is az egyes komponensek eltérő hővezetőképessége következtében a kapott jel nem lineárisan arányos (!) a különböző komponensek mennyiségével. Pontos tömeg-, vagy térfogat-százalékos eredmény csak az anyagonkénti kalibrálással nyerhető. Lángionizációs detektoronál kivételként a szénhidrogénekre a területszázalék alapján számított tömegszázalékos összetétel csak kissé tér el a valóságtól. Ennek ellenére a fenti módszert nem csak szénhidrogének esetén alkalmazzák, hanem akkor is, amikor a csúcsokat nem kell, vagy nem tudjuk azonosítani, de valamilyen analitikai adatra (pl. az úgynevezett "kromatográfiás tisztaság") szükség van. Ennél a módszernél előfordulhat az, hogy egy 99,0 tömeg%-os hatóanyagtartalmú minta kromatográfiás tisztasága nem éri el a 90 %-ot (terület-%) sem egy kis mennyiségű, de intenzív jelet adó szennyező miatt!

### Kalibrációs módszer

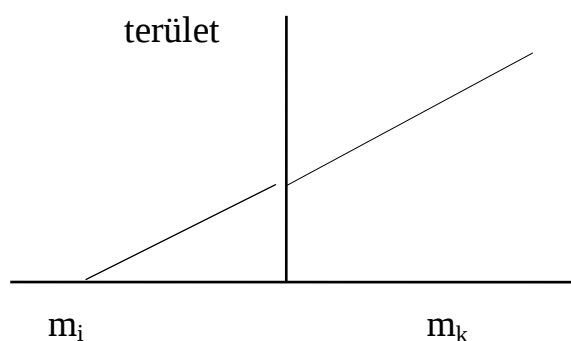
Lényege a tiszta komponensek bemérésével kalibrációs görbék felvétele. A kalibrációs görbe a terület (detektorjel) - bemért anyagmennyiség összefüggést ábrázolja ( $\text{terület}_i = a_i \cdot \text{tömeg}_i$ ). A módszer előnye, hogy a teljes szükséges koncentráció tartományt felöleli, hátránya, hogy erősen függ a munkakörülményektől, főként a bemérés módjától. Az egyenes meredkségét ( $a_i$ ) érzékenységnak nevezzük.

### Addíciós módszer

Nem határozzuk meg az érzékenységet, hanem előbb megmérjük a minta kromatogramját:  $\text{terület}_1 \sim m_i$ , majd a meghatározandó komponensből ismert mennyiséget ( $m_k$ ) adva hozzá ismét felvesszük a kromatogramot:  $\text{terület}_2 \sim m_i + m_k$ . Az ismeretlen mennyiségét az alábbi összefüggés segítségével kapjuk:

$$\frac{m_i + m_k}{m_i} = \frac{\text{terület}_2}{\text{terület}_1} \Rightarrow m_i = \frac{m_k}{\text{terület}_2 / \text{terület}_1 - 1}$$

A gyakorlatban azonban a mérési hibák kiküszöbölése céljából nem két, hanem több mérést végzünk eltérő  $m_{k1}$ ,  $m_{k2}$  stb. értékekkel. A kapott terület értékeket ábrázoljuk a bemért mennyiségek függvényében. Az ismeretlen mennyiségét a terület  $\rightarrow 0$  értékre extrapolált mennyiség pozitív előjellel adja (az egyenes és az X tengely metszete).



8. ábra

Anyagmennyiség meghatározása addíciós módszerrel

### Belső standard módszer

A munkakörülményekből adódó hibák jelentősen csökkenthetők e módszer alkalmazásával.

Első lépésben a relatív érzékenység meghatározásához bemérjük az ismert tömegű tiszta komponenseket és ismert tömegű belső standardot adunk hozzá. (Az  $i$ -edik komponens és a belső standard mennyisége közelítőleg azonos legyen.)

Több bemérés alapján meghatározzuk a terület értékeket. A kromatogram alapján számolhatjuk ki az "i" komponens relatív érzékenységet:

$$f_i = \frac{\frac{terület_i}{tömeg_i}}{\frac{terület_s}{tömeg_s}} = \frac{tömeg_s \cdot terület_i}{tömeg_i \cdot terület_s}$$

$f_i$ : az "i" komponens belső standardra vonatkozó relatív érzékenységet fejezi ki.

s: a vonatkozási standard anyag

$\frac{terület_i}{tömeg_i}$  = az "i" komponensre vonatkozó (detektor) érzékenység

A második lépésben a vizsgálandó minta mért mennyiségéhez pontosan mért mennyiségű standard anyagot (belső standard) elegyítünk, melyet úgy kell megválasztani, hogy a minta komponenseitől jól elváljon, a meghatározandó csúcshoz közel eluálódjék, hasonló koncentrációban legyen jelen és lehetőleg kémiaiilag hasonló vegyülettípusba tartozzék. Az "i" komponens mennyisége a relatív érzékenység alkalmazásával:

$$tömeg_i = \frac{terület_i \cdot tömeg_s}{f_i \cdot terület_s}$$

$tömeg_i$ : az "i" komponens mennyisége, koncentrációja;

$terület_i$ : az "i" komponens területe;

$tömeg_s$ : a belső standard mennyisége, koncentrációja;

$terület_s$ : a belső standard területe;

$f_i$ : relatív érzékenység.

A belső standard módszer előnyös még akkor is, ha a minta összes komponense nem eluálódik, vagy ha csak a minta egyes komponenseinek meghatározására van szükség. Több ponton is lehet kalibrálni (precíziós kalibrálás). Ekkor a  $terület_i/terület_s$  értékeket ábrázoljuk a  $tömeg_i/tömeg_s$  függvényében és az egyenes meredeksége adja az  $f_i$  értékét.

#### 4. A gázkromatográfia alkalmazása

##### *Analitikai alkalmazás*

A gázkromatográfia lehetőséget nyújt olyan, sok komponensből álló minták vizsgálatára, amelyek elemzése eddig csak többféle módszer kombinálásával volt, vagy egyáltalán nem volt lehetséges. A nem illékony szilárd anyagok, vagy hőérzékeny folyadékok átalakítás után (illékonytá tétel) többnyire vizsgálhatóak

gázkromatográffal.

### *Preparatív gázkromatográfia*

A preparatív gázkromatográfia szétválasztási és tisztítási módszerként alkalmazható szennyezések eltávolítására, nagy tisztaságú anyagok előállítására, több komponensű elegyek szűk frakciókra, vagy egyedi komponensekre való szétválasztására. Azonos forrpontú, vagy hasonló kémiai tulajdonságú anyagok elkülönítésére is alkalmas.

### *A gázkromatográfia speciális alkalmazásai*

- Üzemek folyamatos ellenőrzése és szabályozása automatikus gázkromatográffal;

- A programozott hőmérsékletű gázkromatográfia lehetőséget nyújt a forráspont görbe gyors és pontos meghatározására;

- A mikroreaktorok és a gázkromatográfok összekapcsolásával a szerves vegyületek alkotóelemeinek (szén, hidrogén, nitrogén, stb.) meghatározása válik lehetővé;

Szilárd adszorbensek fajlagos felületének meghatározása.

## **A számításokhoz szükséges összefüggések**

Felbontás:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}$$

Elméleti tányérszám:

$$N = 5.54 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2$$

HEPT:

$$H = \frac{L}{N}$$

ahol

$t_R$ : retenciós idő

$w$ : félértékszélesség

$L$ : kolonnahossz

## GÁZKROMATOGRÁFIÁS GYAKORLATOK

### Általános útmutató

A feladatok elvégzésére 2 db gázkromatográfiás készülék áll rendelkezésre.

1. Carlo Erba gyártmányú lángionizációs detektorral felszerelt készülék, amely csak töltetes kolonnával használható.
2. Hewlett-Packard gyártmányú készülék ami lángionizációs és hővezetőképességi detektorral, kapilláris és töltetes kolonnával is használható.

A gyakorlatok célja a gázkromatográfiás elemzési technika megismerése, minőségi és mennyiségi értékelés elsajátítása.

Az elvégzett feladatokról jegyzőkönyvet kell készíteni. A jegyzőkönyvben az alábbi adatokat kell szerepeltetni:

készülék típusa,  
kolonna jellemzők  
beállított kromatográfiás paraméterek  
    vivőgáz minősége, áramlási sebessége és/vagy nyomása,  
    injektor, detektor és kolonna tér hőmérsékletek  
detektor típusa  
bemérés mennyisége.  
és egyéb beállítási paraméterek, pl.: papírsebesség, integrátor program stb.

Az értékeléshez felhasznált kromatogramokat és ábrázolásokat a jegyzőkönyvhöz mellékelni kell.

## Carlo Erba gyártmányú kromatográfra

### **1. Retenciós index meghatározása izoterm körülmények között**

#### *Ciklohexán retenciós indexének meghatározása*

Mérjen össze n-hexánt, ciklohexánt és n-oktánt 1:1:1 térfogat arányban ( 200:200:200 µl ).

A kromatogramok alapján azonosítsa a csúcsokat, számolja ki a retenciós indexet.

Kolonna: 2 m x 1.8 mm saválló acél  
 Töltet: CHROMOSORB G 60/80 mesh, 10 % APIEZON L  
           zsírral nedvesítve  
 Vivőgáz: nitrogén, 30 ml/perc (2 atm.)  
 Hőmérsékletek: injektor: 150 °C  
                   detektor: 150 °C  
                   kolonna tér: 100 °C  
 Detektor: lángionizációs  
 Integrátor: + 5 13 11 222  
 Bemérés: 0.2 µl

### **2. Ismeretlen összetételű gázminta metán tartalmának meghatározása**

250 és 500 ml-es gázminta vevőkben készítsen standard mintákat, a metánkoncentráció levegőben 1 - 4 tf % tartományban legyen. A kalibrálást legalább 5 mérési ponton végézzze el.

Készítse el a kalibrációs görbét a csúcs alatti terület-koncentráció függvényében. Határozza meg a kiadott minta metán tartalmát.

Kolonna: 2 m x 1.8 mm saválló acél  
 Töltet: PORAPAK R 80/100 mesh - adszorbens  
 Vivőgáz: nitrogén, 30 ml/perc (2.5 atm.)  
 Hőmérsékletek: injektor: 150 °C  
                   detektor: 150 °C  
                   kolonna tér: 100 °C  
 Detektor: lángionizációs  
 Bemérés: 0.5 – 6 ml (a hatágú bemérőcsappal)

Azonosítsa a csúcsokat és számolja ki a felbontóképességet az egyes csúcspárookra.

Kolonna: 1.8 m x 1.8 mm saválló acél  
Töltet: PORAPAK QS 80/100 mesh - adszorbens  
Vivőgáz: nitrogén, 40 ml/perc ( PSI)  
Hőmérsékletek: injektor: 220 °C  
detektor: 250 °C  
kolonna tér: 180 °C; 200 °C (a.)  
190 °C; 210 °C (b.)  
Detektor: hővezetőképességi; polaritás -; magas érzékenység  
Bemérés: 0.2 µl

Két párhuzamos kalibráló keveréket készítsen. A kromatogramok alapján számolja ki a ciklohexanonra a relatív érzékenységet.

Kolonna: kapillár - HP-1 jelzésű, 25 m x 0.2 mm;  
0.11 µm film vastagságú térhálós metilszilikon gumi nedvesítéssel  
Vivőgáz: nitrogén, ml/perc (16 PSI), lefúvatási arány 1 : 100  
Hőmérsékletek: injektor: 140 °C  
detektor: 150 °C  
kolonna tér: 140 °C  
Detektor: lángionizációs  
Bemérés: 0.2 µl