

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
Analitikai kémia labor bevezető előadás
2021/2022. őszi félév

Bevezető előadás

Gázkromatográfia gyakorlathoz

Mátyási Judit, Dr. Balla József

Gázkromatográfiás gyakorlat

Helyszín:

Ch. ép.fsz. 4-5., lift mellett

Gyakorlatvezetők:

Dr. Tóth Blanka

Becskereki Gergely, doktoráns

Mátyási Judit, doktoráns

Nyerges Gyula, doktoráns

Követelmények

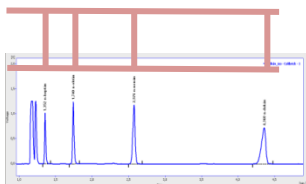
Laborjegy:

- **beugró zh**
 - **GC előadás anyaga** (ppt + elhangzottak)
http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/anal/AnalLabor/Eloadasok/GC_bevezeto_2021_osz.pdf
 - **laborleirat**
http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/anal/AnalLabor/Muszeres-labor-laborleiratok/GC-laborleirat_2021_osz.pdf
- **jegyzőkönyv (Moodle)**

Gyakorlat témája



1. **A gázkromatográfiás készülék megismerése**



2. **Ismeretlen alkotók minőségi azonosítása**
Kováts-féle retenciós indexek segítségével



3. **Szeszes ital etanol tartalmának**
meghatározása belső standard módszerrel

A kromatográfia felfedezője és névadója



Mihail Szemjonovics
Cvet
(1872-1919)

M. S. Tswett and the Invention of Chromatography Part II 65

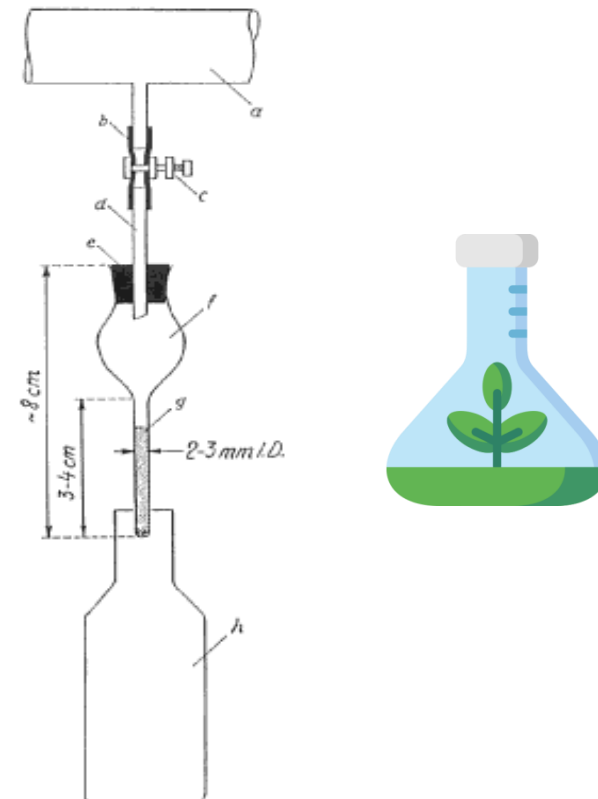


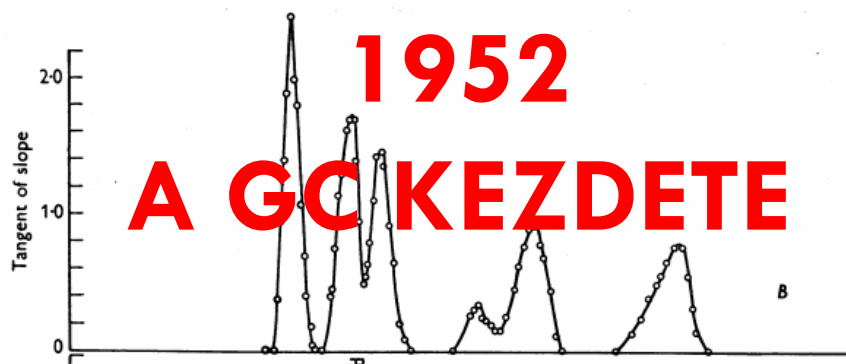
Fig. 5.3. Tswett's chromatographic column and its connection to the manifold of his chromatographic system. *a* = Manifold, *b* = rubber tube, *c* = pinch-cock, *d* = glass tube, *e* = cork, *f* = solvent reservoir, *g* = chromatographic column, *h* = flask to collect the eluting solvent.



Archer John Porter
Martin



Richard Anthony Treacy
Joyce





Archer John Porter
Martin



Richard Laurence Millington
Synge

A megoszlási kromatográfia terén végzett munkásságukért **1952-ben Nobel-díj kaptak.**

	Mozgófázis	Állófázis	
		szilárd	folyadék
GÁZKROMATOGRÁFIA (GC)	gáz	GSzK (GSC) gáz-szilárd kromatográfia	GFK (GLC) gáz-folyadék kromatográfia
SZUPERKRITIKUS FLUID KROMATOGRÁFIA (SFC)	szuperkritikus fluidum	SFK (SFC)	
FOLYADÉK- KROMATOGRÁFIA (LC)	folyadék	FSzk (LSC) VRK (TLC) vékonyréteg kromatográfia IK (IC) ionkromatográfia GK (Gél) gélkromatográfia	FFK (LLC) PK (PC) papír- kromatográfia

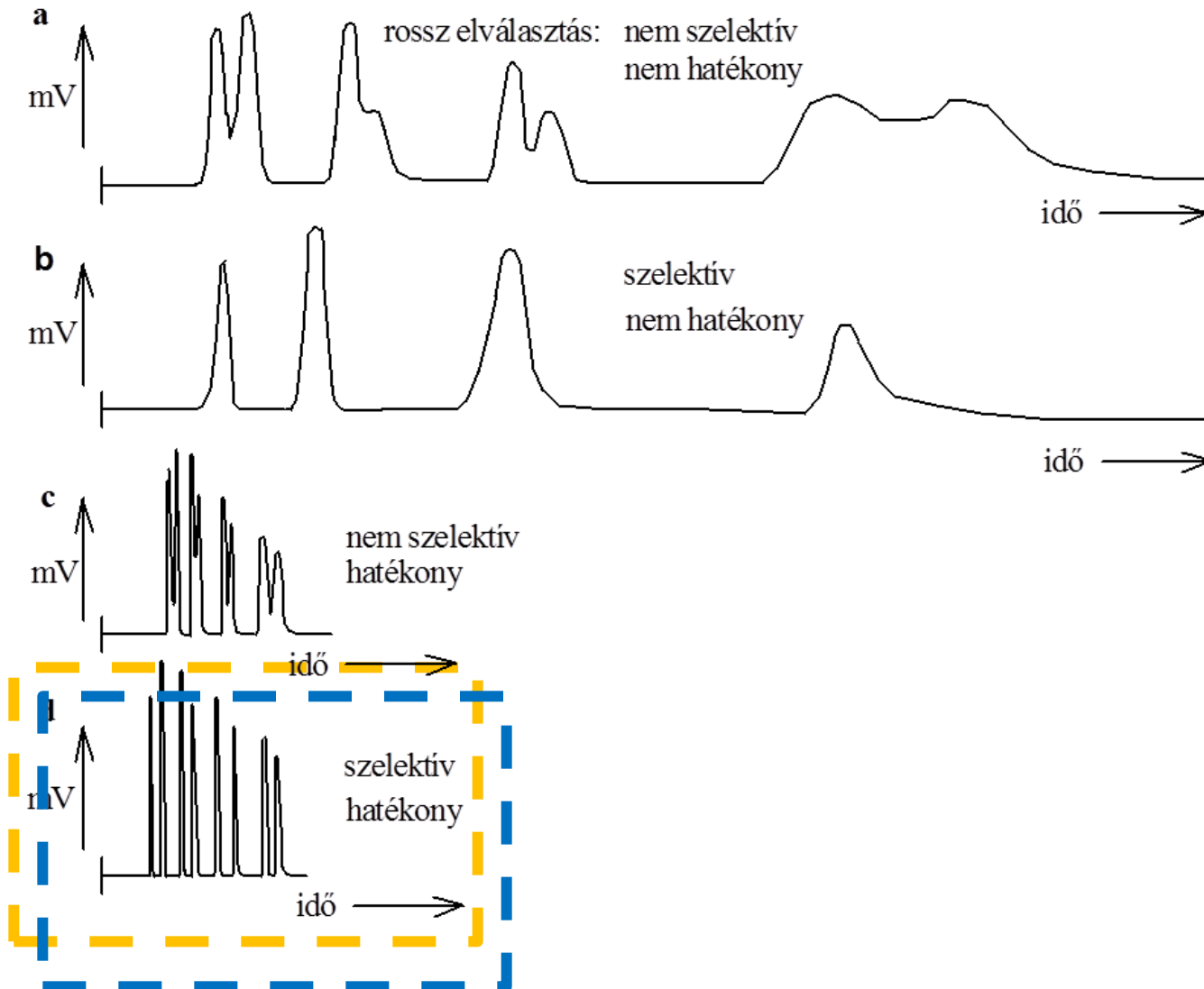
	Mozgófázis	Állófázis	
		szilárd	olvadék
GÁZKROMATOGRÁFIA (GC)	gáz	GSzK (GSC) gáz-szilárd kromatográfia	GFK (GLC) gáz-olvadék kromatográfia
SZUPERKRITIKUS FLUID KROMATOGRÁFIA (SFC)	szuperkritikus fluidum	SFK (SFC)	
FOLYADÉK- KROMATOGRÁFIA (LC)	olvadék	FSzk (LSC) VRK (TLC) vékonyréteg kromatográfia IK (IC) ionkromatográfia GK (Gél) gélkromatográfia	FFK (LLC) PK (PC) papír- kromatográfia



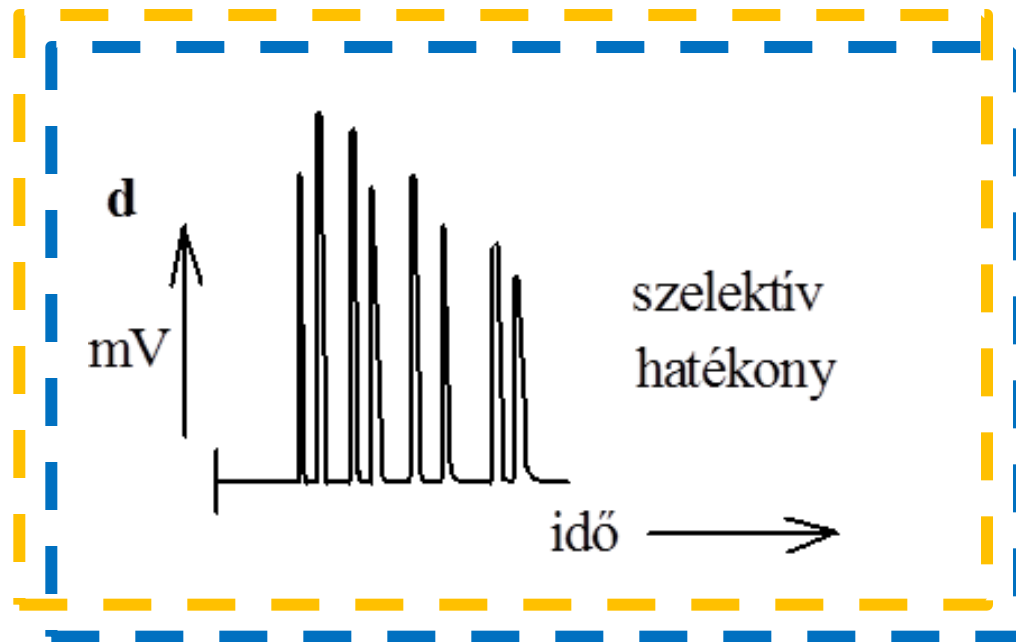
Mi?

Mennyi?

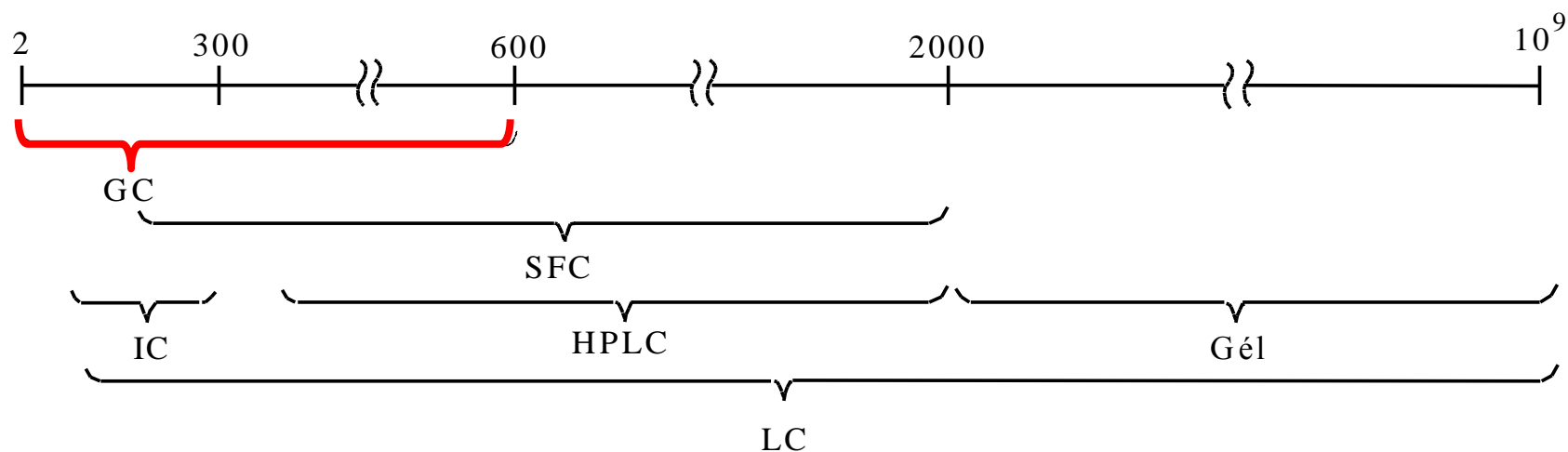
Szelektivitás, hatékonyság, felbontás, elemzési idő



Szelektivitás, hatékonyság, felbontás, elemzési idő

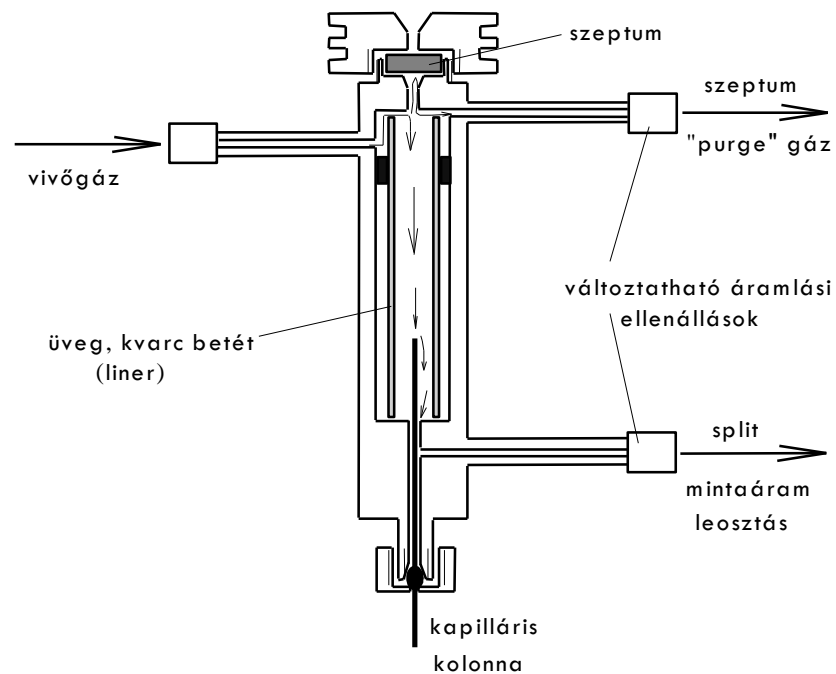


Molekulatömeg és gázkromatográfálhatóság

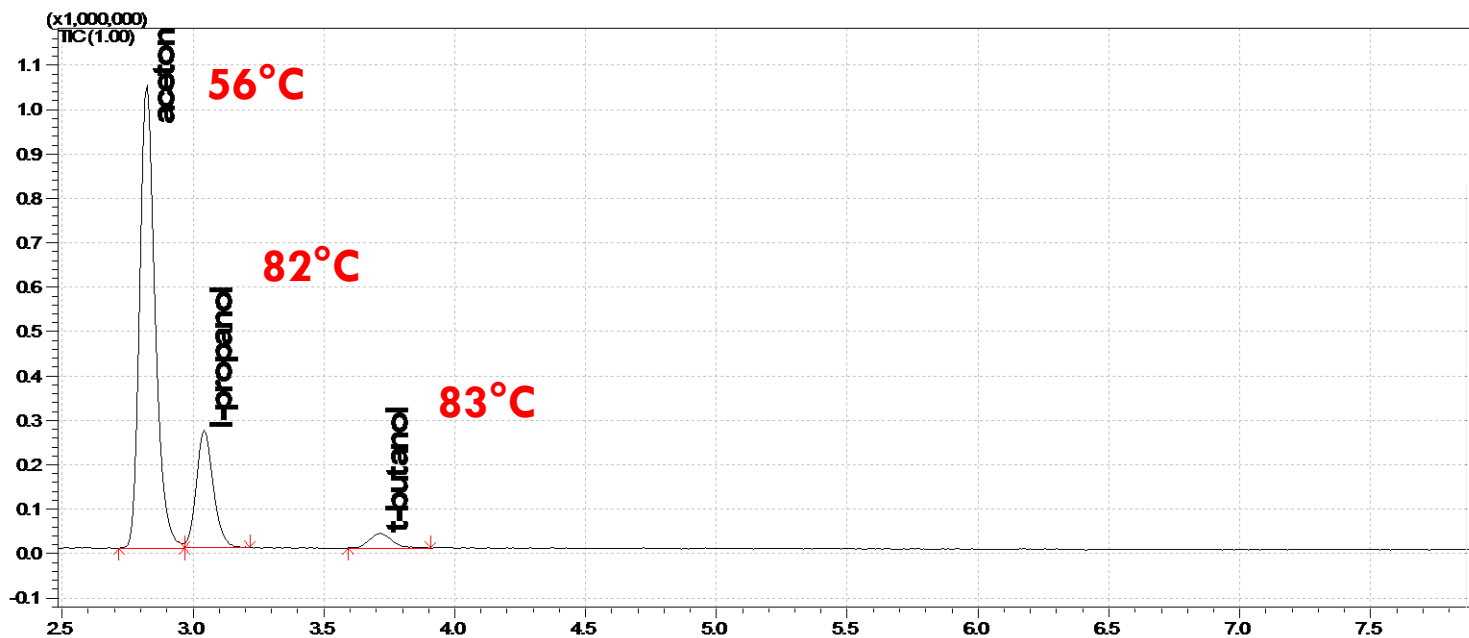


Forrpont és gázkromatografálhatóság

Injektor hőmérsékletén bomlás nélkül elpárologtatható komponensek

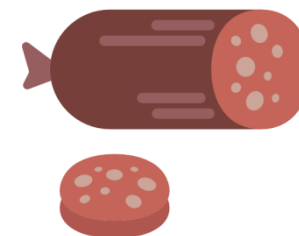


Forrpont és gázkromatografálhatóság

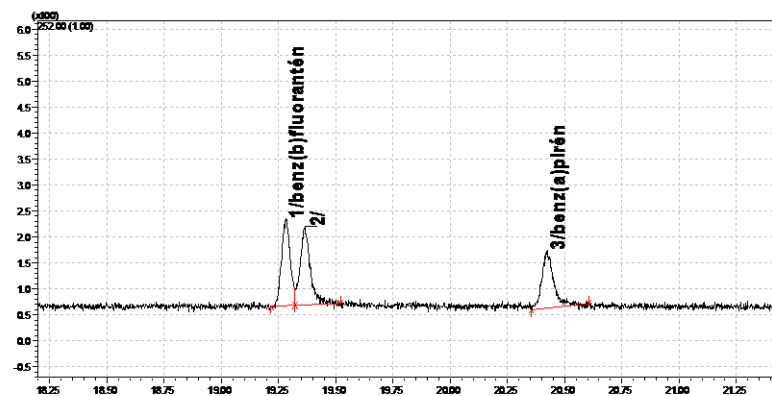
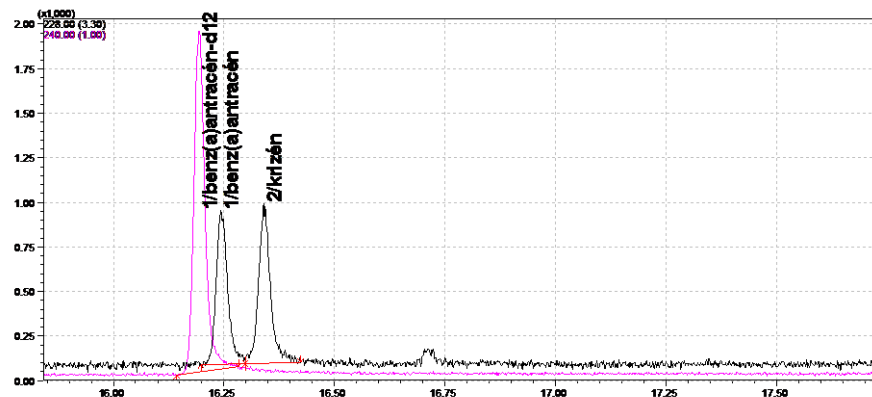


Technológiai oldószermaradványok vizsgálata

Forrpont és gázkromatográfálhatóság

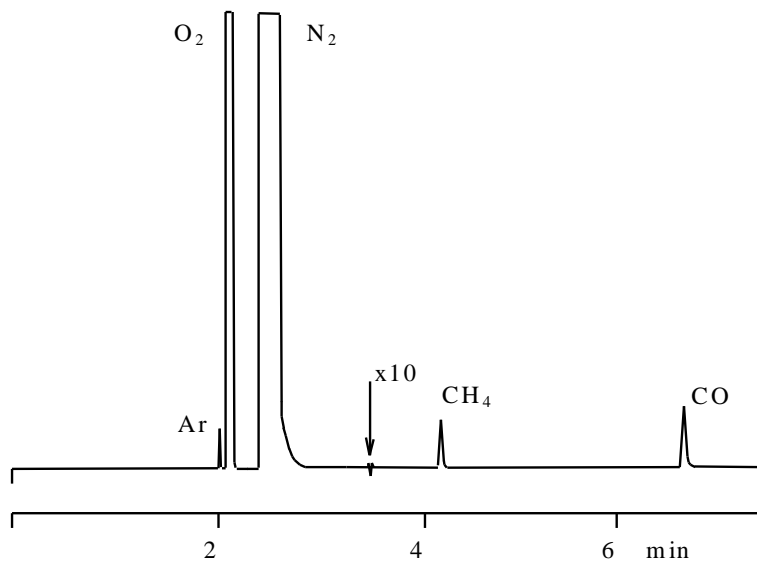


PAHs	Chemical formula	Molecular weight (g/mol)	CAS number	Ring number	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	91-20-3	2	80.2	218
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152	208-96-8	3	92.5	280
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	152	83-32-9	3	93.4	279
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166	86-73-7	3	115	295
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	85-01-8	3	99.2	340
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178	120-12-7	3	215	340
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202	206-44-0	4	108	384
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	129-00-0	4	151	404
Benzo[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228	56-55-3	4	167	435
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228	218-01-9	4	258	448
Benzo[b]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	205-99-2	5	168	481
Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	207-08-9	5	217	480
Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	50-32-8	5	177	495
Dibenzo[a,h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	53-70-3	5	270	524
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276	193-39-5	6	164	536
Benzo[g,h,i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276	191-24-2	6	278	550

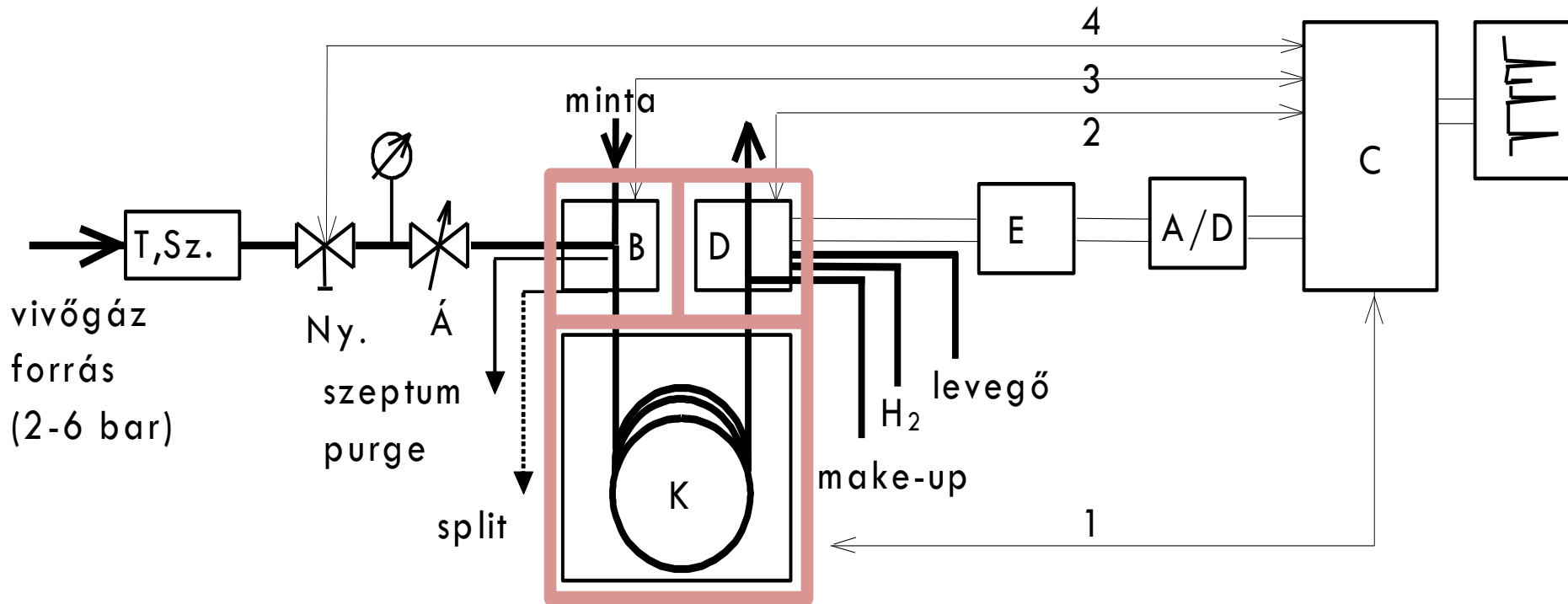


Forrpont és gázkromatografálhatóság

Permanens gázok



GC általános felépítése

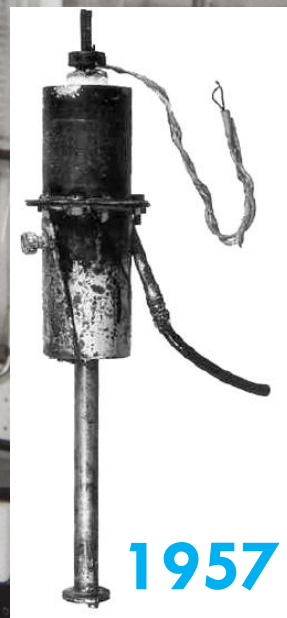
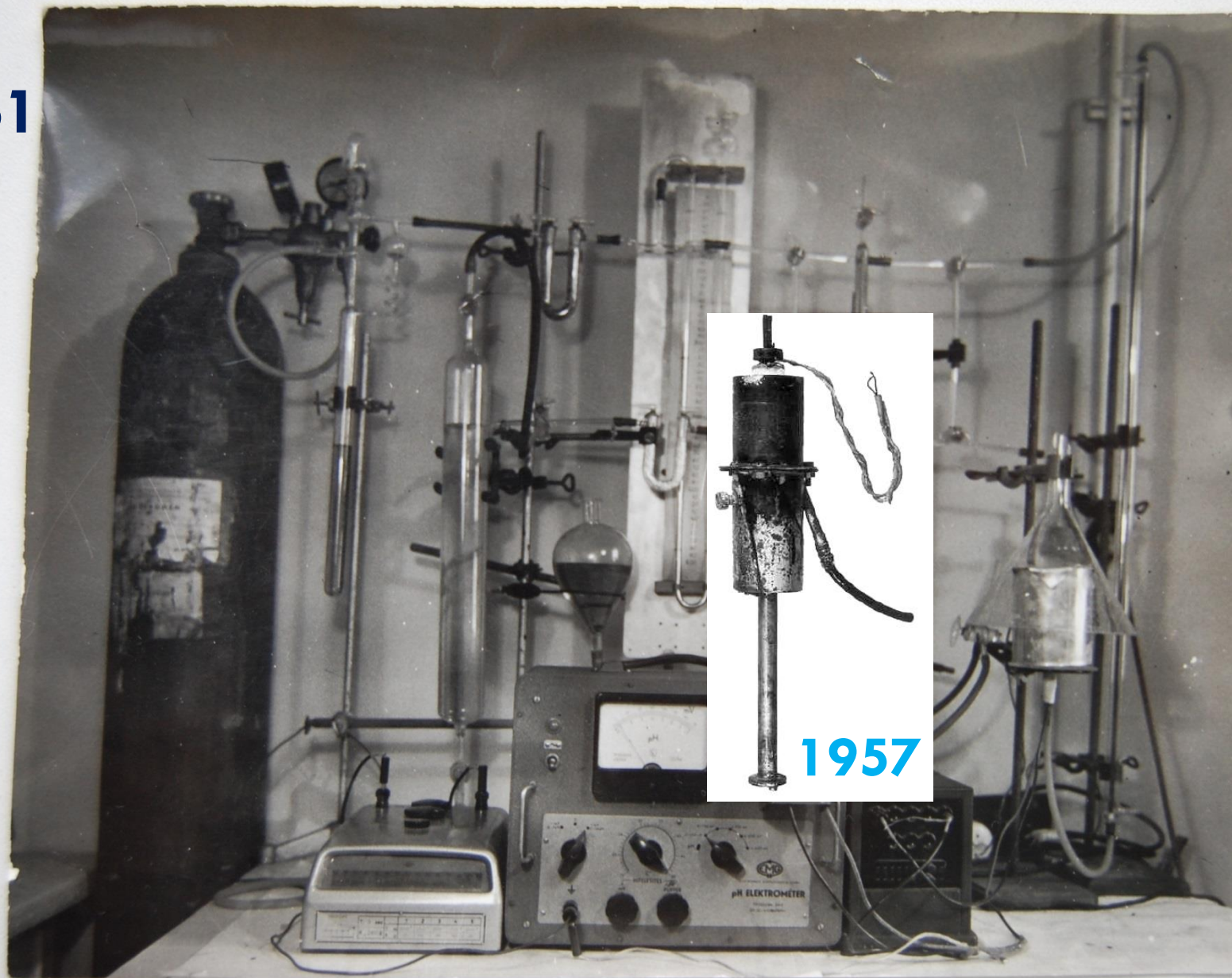


- T. Sz.: tisztító, szárító egység
- Ny.: Á: nyomás és áramlásszabályzók
- B: injektor, mintabevitel
- K: elválasztó kolonna
- D: detektor
- E: erősítő
- A/D: konverter
- C: számítógép

Gázkromatográf

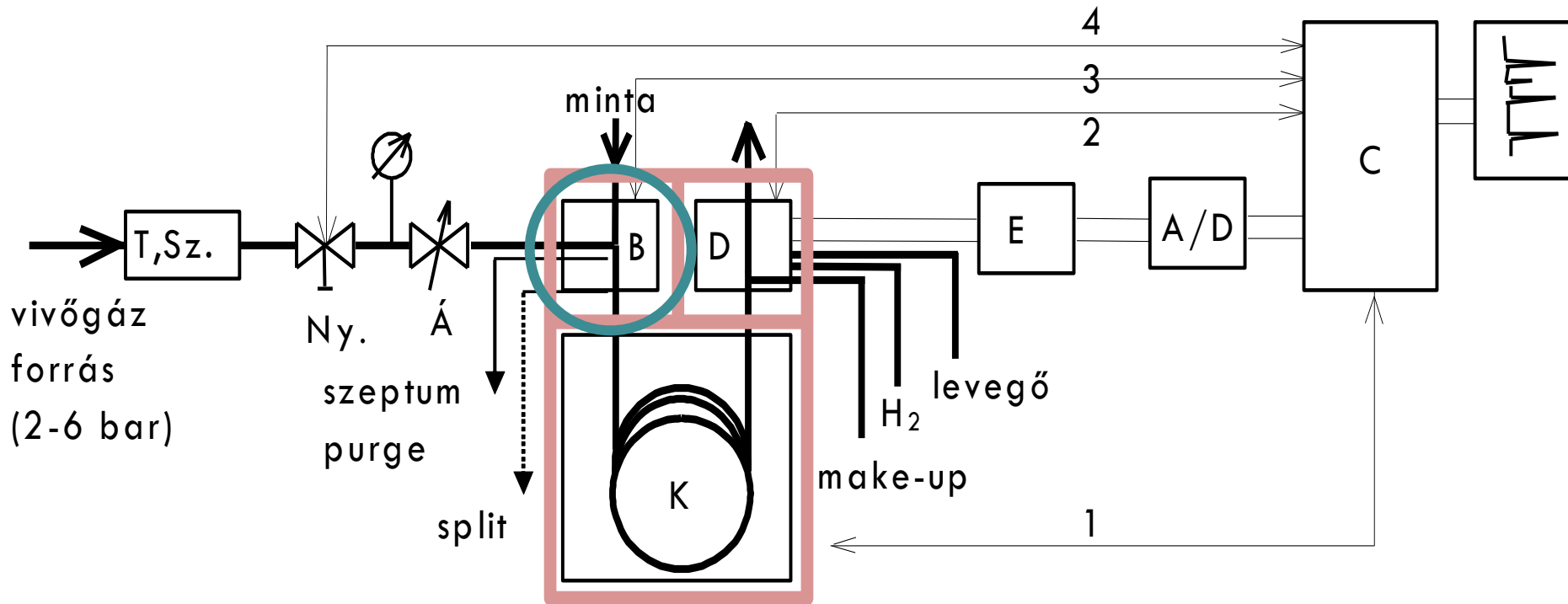


GC
1961



1957

GC általános felépítése

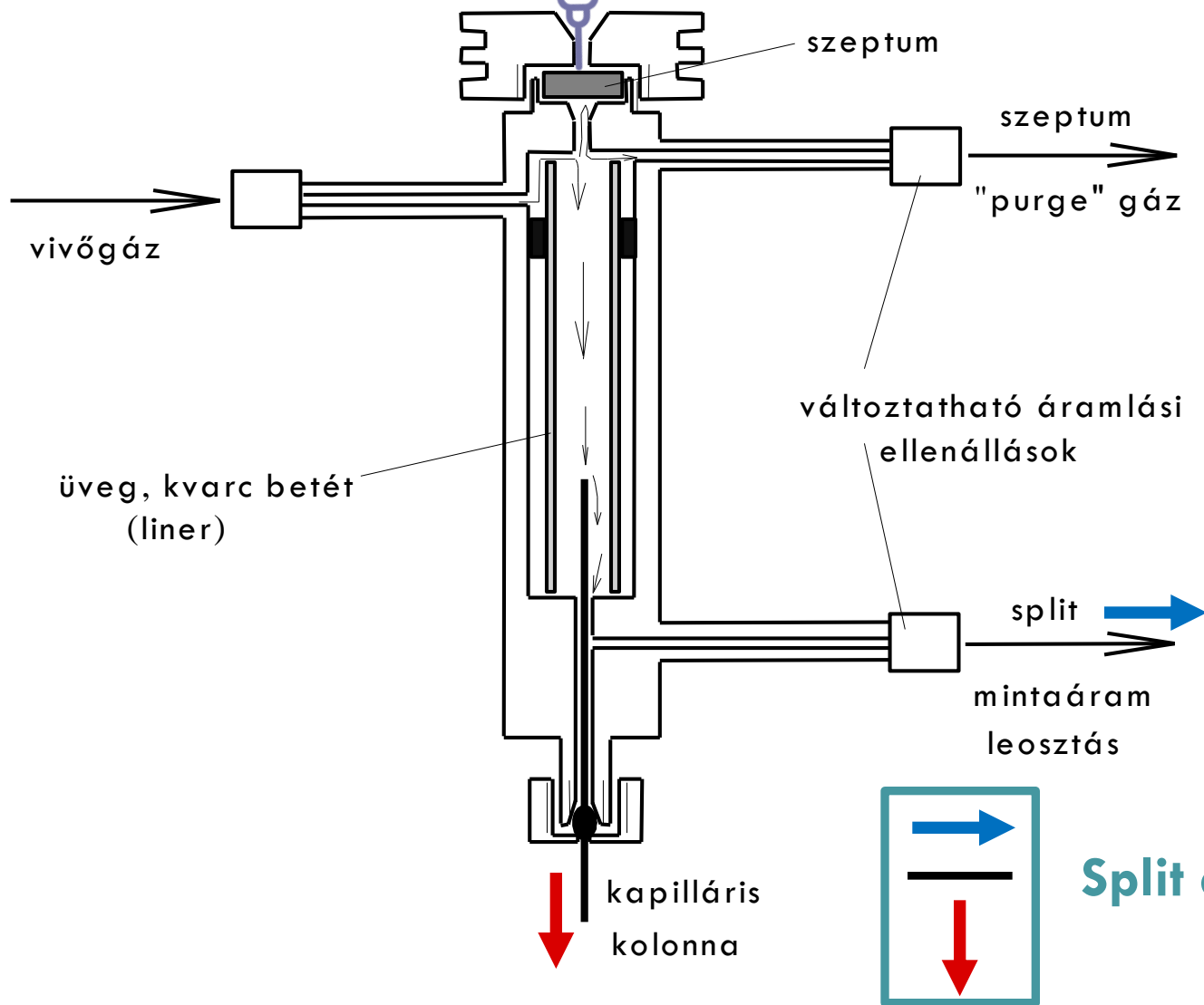


- T. Sz.: tisztító, szárító egység
- Ny.: Á: nyomás és áramlásszabályzók
- B: injektor, mintabevitel
- K: elválasztó kolonna
- D: detektor
- E: erősítő
- A/D: konverter
- C: számítógép

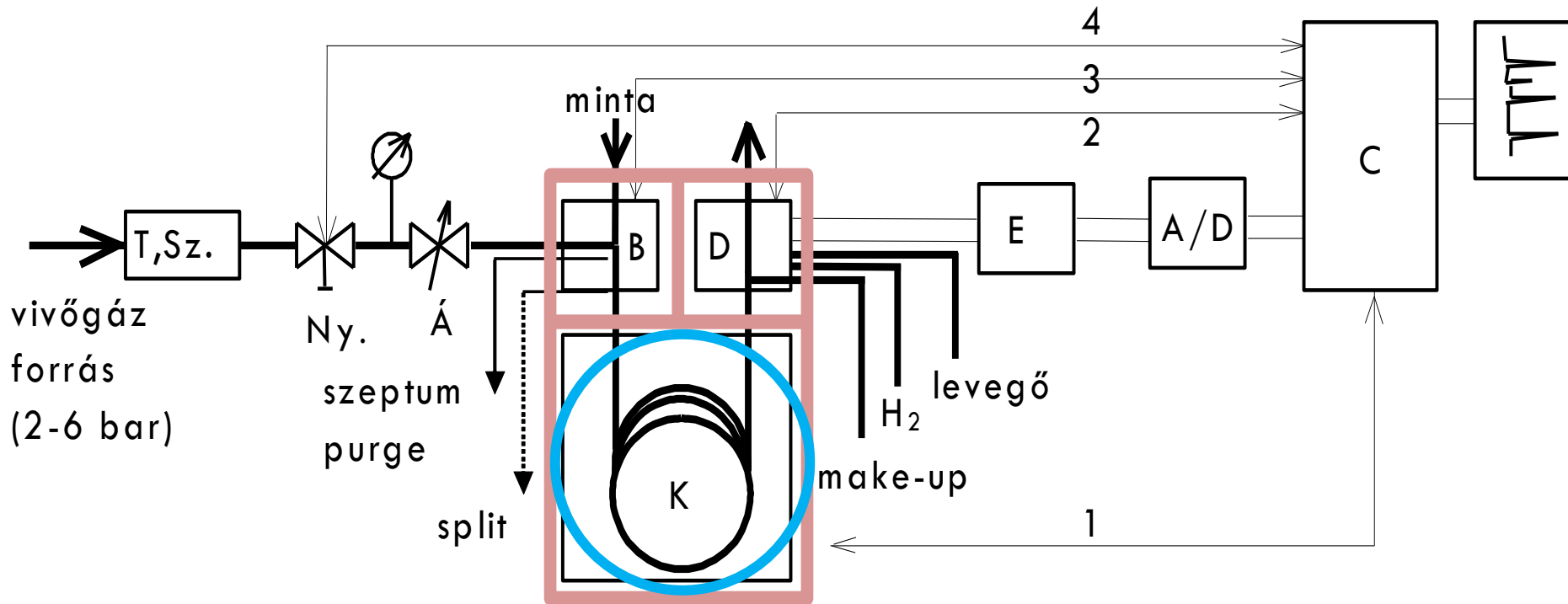
Split/splitless injektor



- **Folyadék** bomlás nélkül!
- **Gáz**



GC általános felépítése



- T. Sz.: tisztító, szárító egység
- Ny.: Á: nyomás és áramlásszabályzók
- B: injektor, mintabevitel
- K: elválasztó kolonna
- D: detektor
- E: erősítő
- A/D: konverter
- C: számítógép

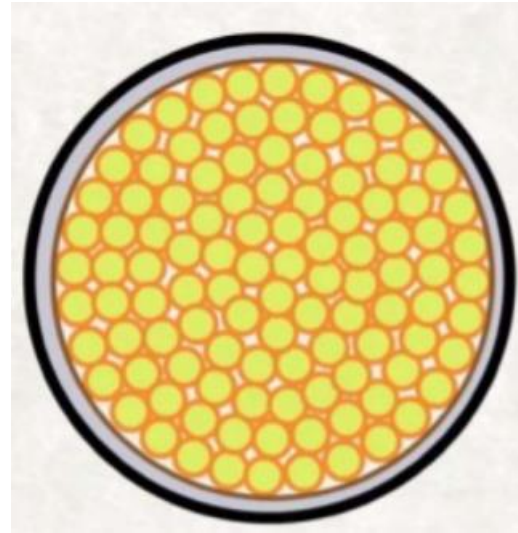
GC



- **Helyhez kötött állófázis: szilárd vagy folyadék**
- **Mozgó fázis: gáz**
- **Szorpciós-deszorpciós folyamatok**
- **Dinamikus egyensúly**

Kolonnák

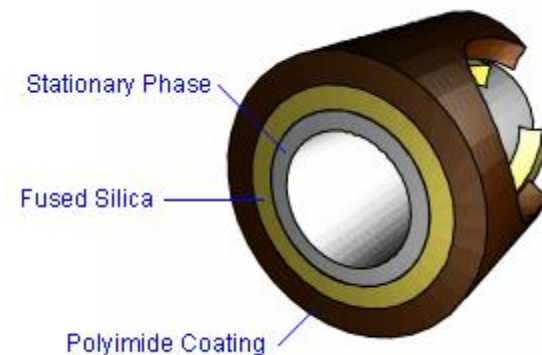
1. Szemcsés töltetű kolonna



2. Kapilláris kolonna

Felépítése: Kvarcüveg vékony cső
belső felületén az állófázissal
külső felületén poliimid bevonat

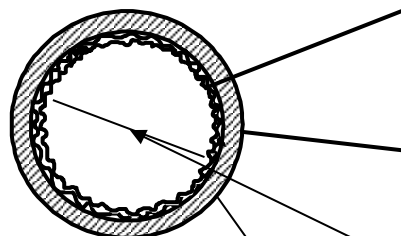
Állófázis: Szilárd (a**d**sz.)
Folyadék (a**b**sz.)
Szilárd hordozón folyadék (a**b**sz.)



Kapilláris kolonnák (OT open tubular)

PLOT

Porous Layer OT



porózus adszorbens réteg 5-50 μm

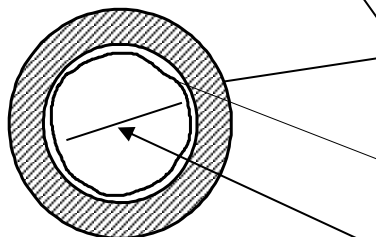
kapilláris cső fala

belső átmérő 0,25-0,53 mm

adszorpció

WCOT

Wall Coated OT



poliimid bevonat

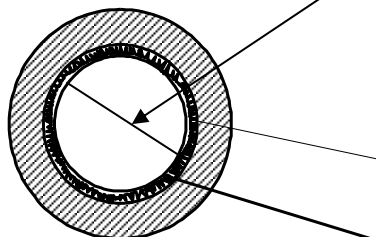
megosztófolyadék 0,01 - 5 μm

belső átmérő 0,05-0,53 mm

abszorpció
(megoszlásos)

SCOT

Support Coated OT



hordozó

megosztófolyadék, 0,015 mm

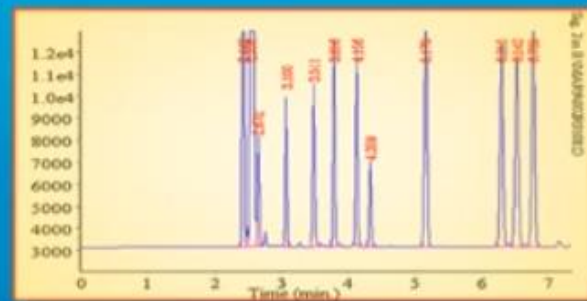
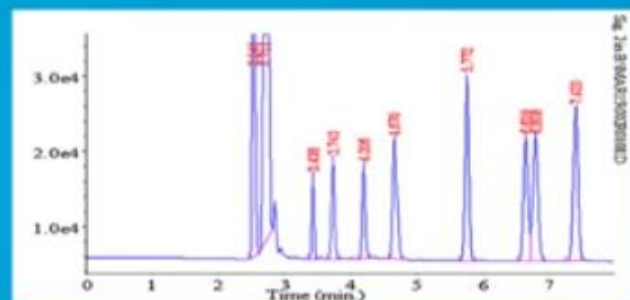
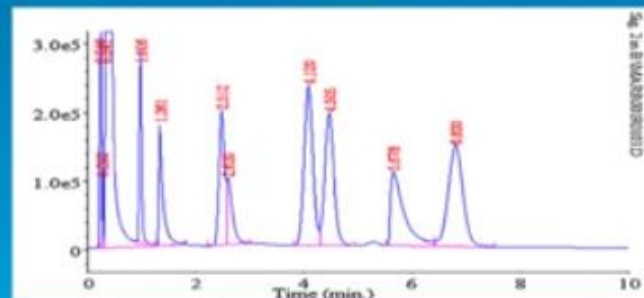
megosztófolyadék 5-20 μm

hordozó 0,1-3 mm

Packed Column Analysis:
5% OV101
on 80/100 Chromosorb

Capillary Column Analysis:
30 m \times 0.53 mm \times 0.88 μ m

Capillary Column Analysis:
30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m



Megosztófolyadékok

Választása a minta polaritása alapján történik (**pol-pol**, **apol-apol**). A jó választás elősegíti a hatékony szorpciót, a minta komponensek közti molekuláris különbségek nagyobb eséllyel jelennek meg a retenciós idők különbözőségében.

Követelmények:

- **Kémiaailag inert**
- **Hőstabil**
- **Az alkalmazott hőmérséklettartományban folyékony halmazállapotú**
- **Megfelelő, jól definiált kémiai szerkezet (szelektivitás biztosítása)**
- **Jó nedvesítő képesség**
- **Oldhatóság**
- **Alacsony ár**

Kölcsönhatások az állófázis és a minta komponensei között

- **Másodrendű kötőerők:**

- 1. **Van der Waals**

- **Diszperziós, $\pi - \pi$** (apol-apol): **4-20 kJ/mol**, kölcsönhatások 60-80%-a, alkilánc növekedésével értéke szénatomonként 4 kJ/mol többlet!
 - **Indukciós** (apol-pol): **8-24 kJ/mol**, 5-10% -ban felelős a retencióért
 - **Orientációs** (pol-pol): Ugyan **12-40 kJ/mol** is lehet, de a hőmérséklettel fordítottan arányos az értéke.




- 2. **H-híd**

O, N, S, Hlg atomot tartalmazó poláris molekulák között, ha van O-H, N-H, S-H ill. Hlg-H csoport az egyik molekulában. 50-80 kJ/mol (egy speciális orientációs kh.)

- **Elsőrendű kötőerők. erős irreverzibilis kölcsönhatás**

- 1. sav-bázis
 - 2. komplex
 - 3. egyéb kémiai reakciók (pl. észterezés)

Kölcsönhatások az állófázis és a minta komponensei között

Másodrendű	VAN der WAALS	DISZPERZIÓS, $\pi - \pi$	APOL-APOL	4-20 KJ/mol	REVERZIBILIS
		INDUKCIÓS	POL-APOL	8-24 KJ/mol	
		ORIENTÁCIÓS	POL-POL	12-40 KJ/mol	
	H-HÍD	SPEC. ORIENTÁCIÓS	SPEC. POL-POL	50-80 KJ/mol	
Elsőrendű	SAV-BÁZIS				IRREVERZIBILIS
	KOMPLEX				
	ÉSZTERKÉPZÉS, STB...				

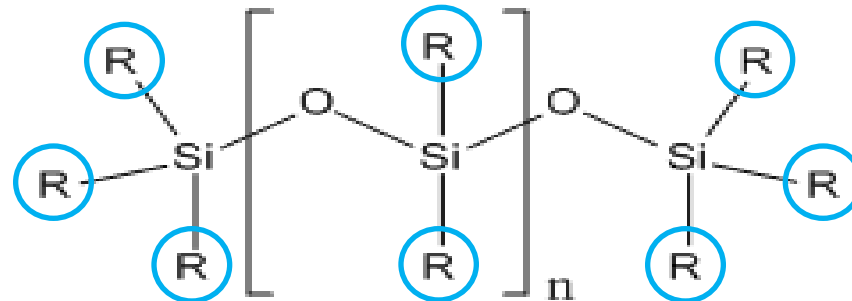
Megosztófolyadékok

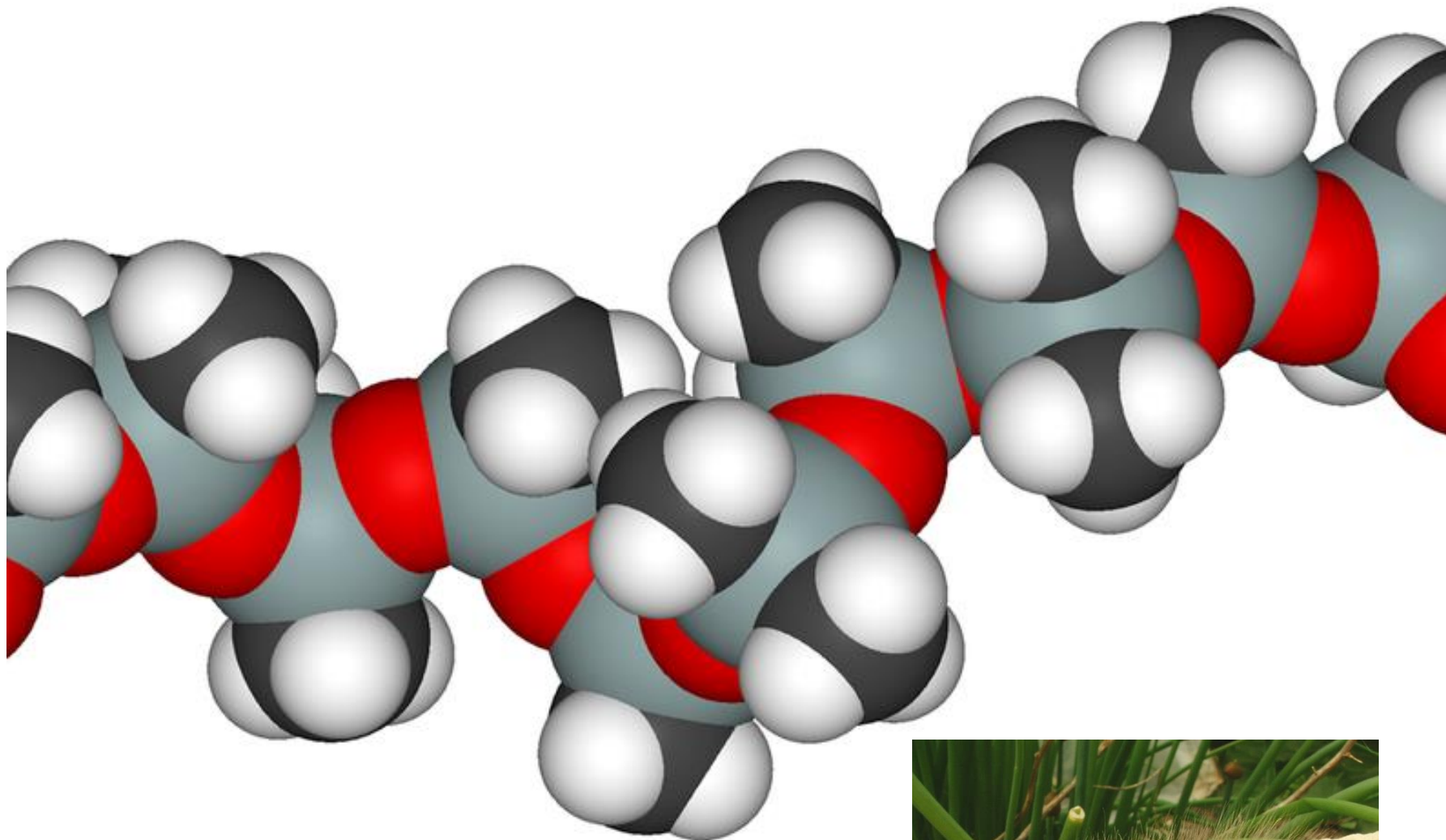
SZILIKON ÁLLÓFÁZISOK

Polisziloxán vázas megosztófolyadékok

R minőségétől függően lehet

- APOLÁRIS
- POLÁRIS





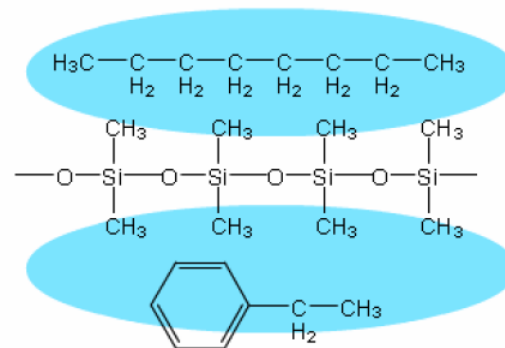
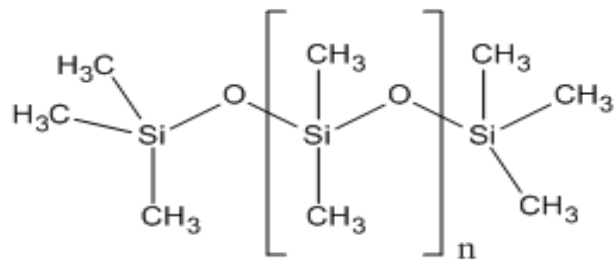
dimetil-polisziloxán



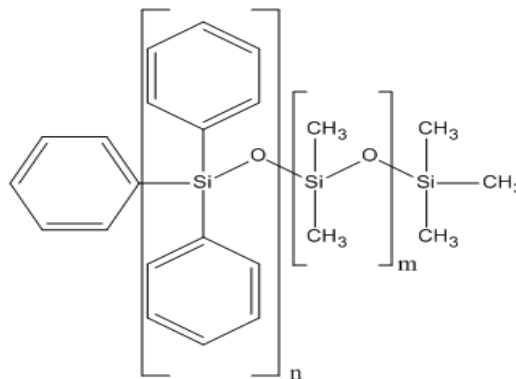
Polisziloxán állófázisok:

- **100% Dimetil-polisziloxán (pl. Rtx-1, ZB-1, DB-1)**

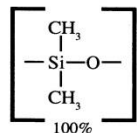
Apoláris állófázis, sztérikus gát miatt O nem hozzáférhető, **diszperziós** kh.
Általában fp. szerinti sorrendben kötődnek meg az alkotók.



- **5% Difenil-dimetil-polisziloxán (pl. Rtx-5, ZB-5, DB-5)**

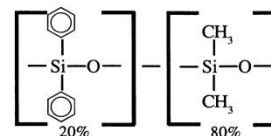


Rtx[®]-1
100% dimethyl polysiloxane



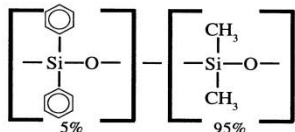
Polarity: least polar bonded phase
Uses: boiling point separations (solvents, petroleum products, and pharmaceuticals)
Properties: min. temp. (-60°C), max.temp. (360°C to 430°C), helix structure

Rtx[®]-20
20% diphenyl - 80% dimethyl polysiloxane



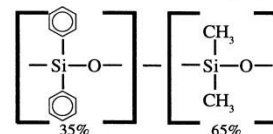
Polarity: slightly polar
Uses: volatile organic compounds
Properties: min. temp. (-20°C), max.temp. (310°C)

Rtx[®]-5
5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxane



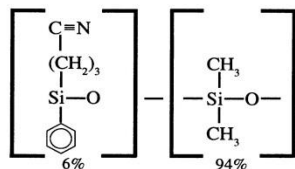
Polarity: non-polar
Uses: boiling point separations (aromatics, flavors, environmental samples, and aromatic hydrocarbons)
Properties: min. temp. (-60°C), max.temp. (340°C)

Rtx[®]-35
35% diphenyl - 65% dimethyl polysiloxane



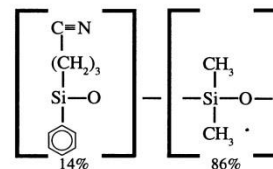
Polarity: intermediate polarity
Uses: pesticides, Aroclor[®], and amines
Properties: min. temp. (0°C), max.temp. (300°C)

Rtx[®]-1301/Rtx[®]-624
6% cyanopropylphenyl
94% dimethyl polysiloxane



Polarity: slightly polar
Uses: pesticides, Aroclor[®], alcohols, oxygenates, and volatile organics
Properties: min. temp. (-20°C), max.temp. (280°C)

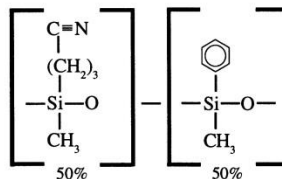
Rtx[®]-1701
14% cyanopropylphenyl
86% dimethyl polysiloxane



Polarity: intermediate polarity
Uses: pesticides, Aroclor[®], alcohols, and oxygenates
Properties: min. temp. (-20°C), max.temp. (280°C)



Rtx[®]-225
50% cyanopropylmethyl
50% phenylmethyl polysiloxane

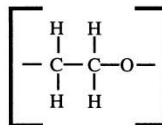


Polarity: polar

Uses: fumes, and carbohydrates

Properties: min. temp. (40°C), max.temp. (260°C)

Stabilwax[®]
Carbowax[®] Peg 20M

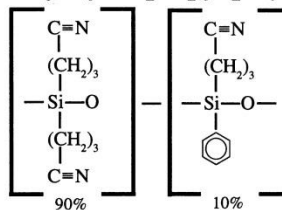


Polarity: polar

Uses: fumes, flavors, acids, amines, and solvents

Properties: min. temp. (40°C), max.temp. (250°C)

Rtx[®]-2330
90% biscyanopropyl
10% phenyl cyanopropyl polysiloxane

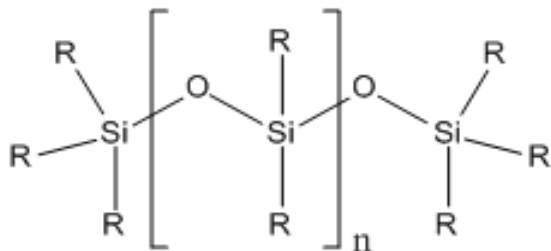


Polarity: very polar

Uses: cis/trans isomers

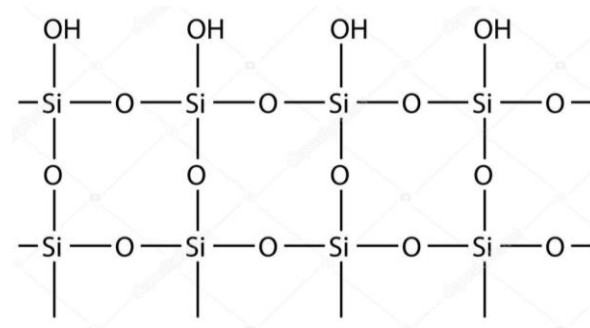
Properties: min. temp. (0°C), max.temp. (275°C)

~~SZILIKON = SZILIKAGÉL~~



Viszkózus folyadék
vagy gumi

GC állófázis



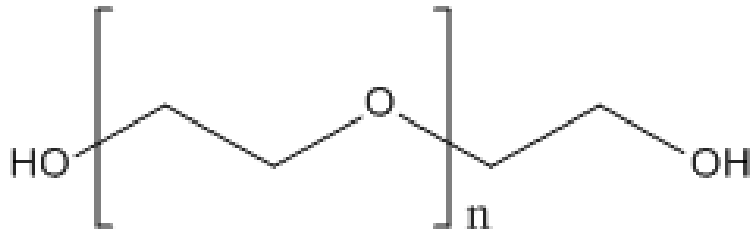
Szárzsgél

LC állófázis

Polietilén glikol (Stabilwax, ZB-wax)

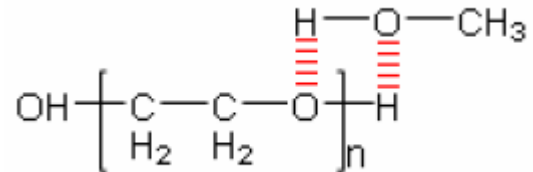
Erősen poláris.

Diszperziós, indukciós és H-hidas kh. kialakulása is lehetséges.



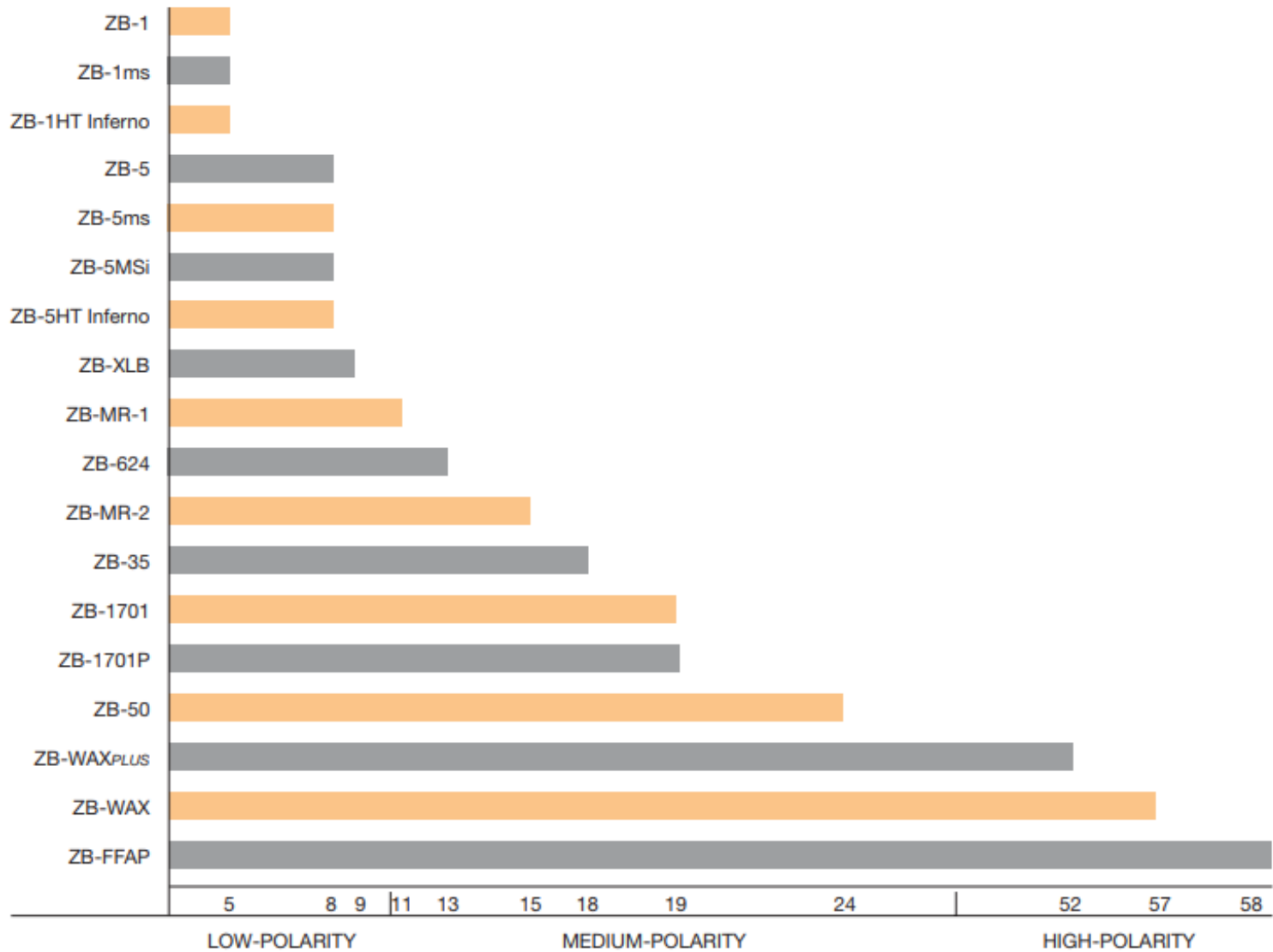
Carbowax 400	(n=9)
Carbowax 600	(n=13)
Carbowax 1000	(n=22)
Carbowax 1500	(n=34)
Carbowax 4000	(n=90)
Carbowax 6000	(n=136)
Carbowax 20M	(n=450)

A glikol egységek oxigén atomja képes H atomot akceptálni, erős kh., nagy visszatartás alkoholokra, pl. metanolra.

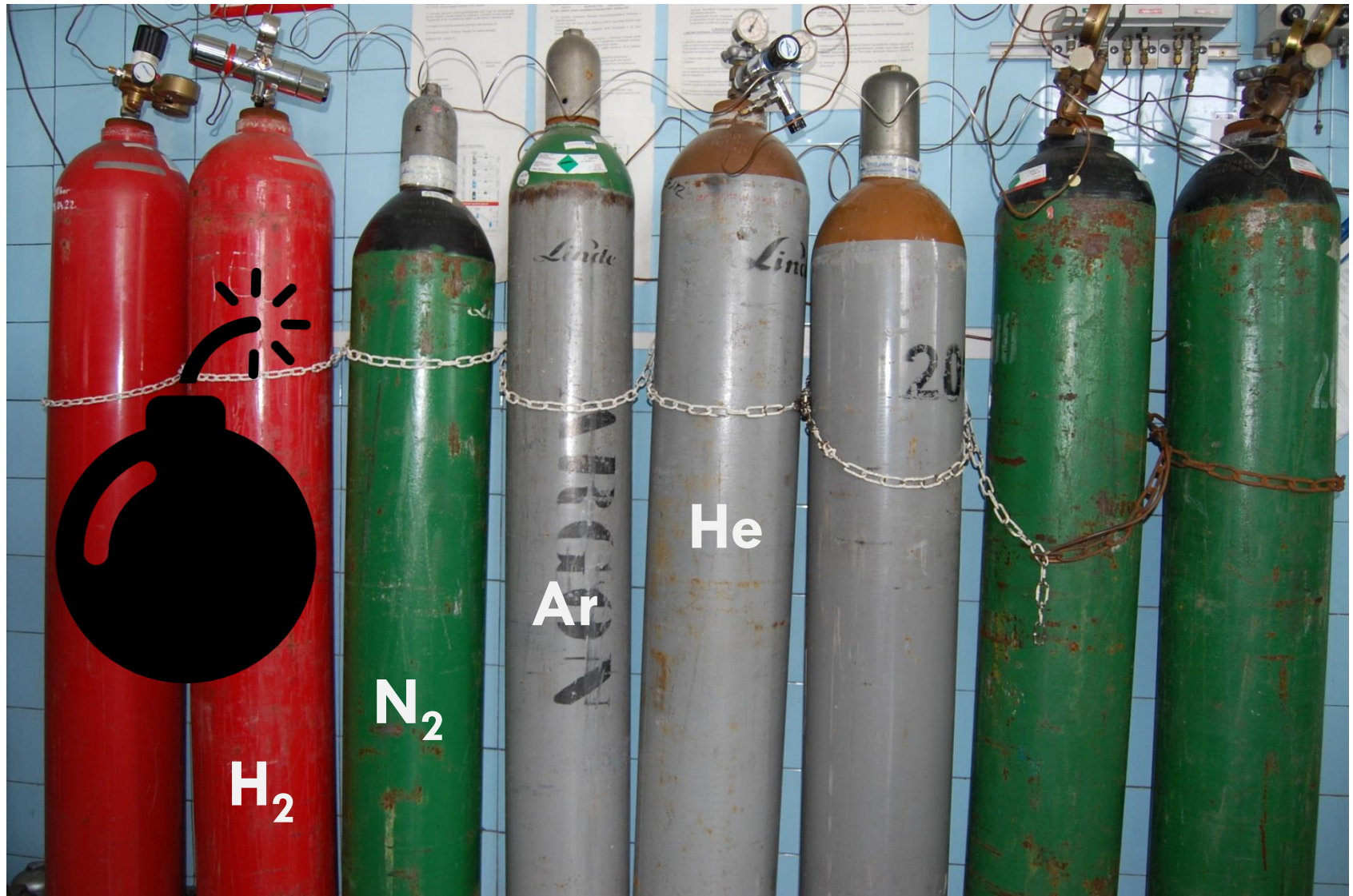


Apoláris komponensek csak diszperzióval képesek a $-\text{CH}_2-$ csoportokhoz kötődni. Különböző polaritásúak, kicsi a visszatartás, rossz a szelektivitás alkánokra nézve.

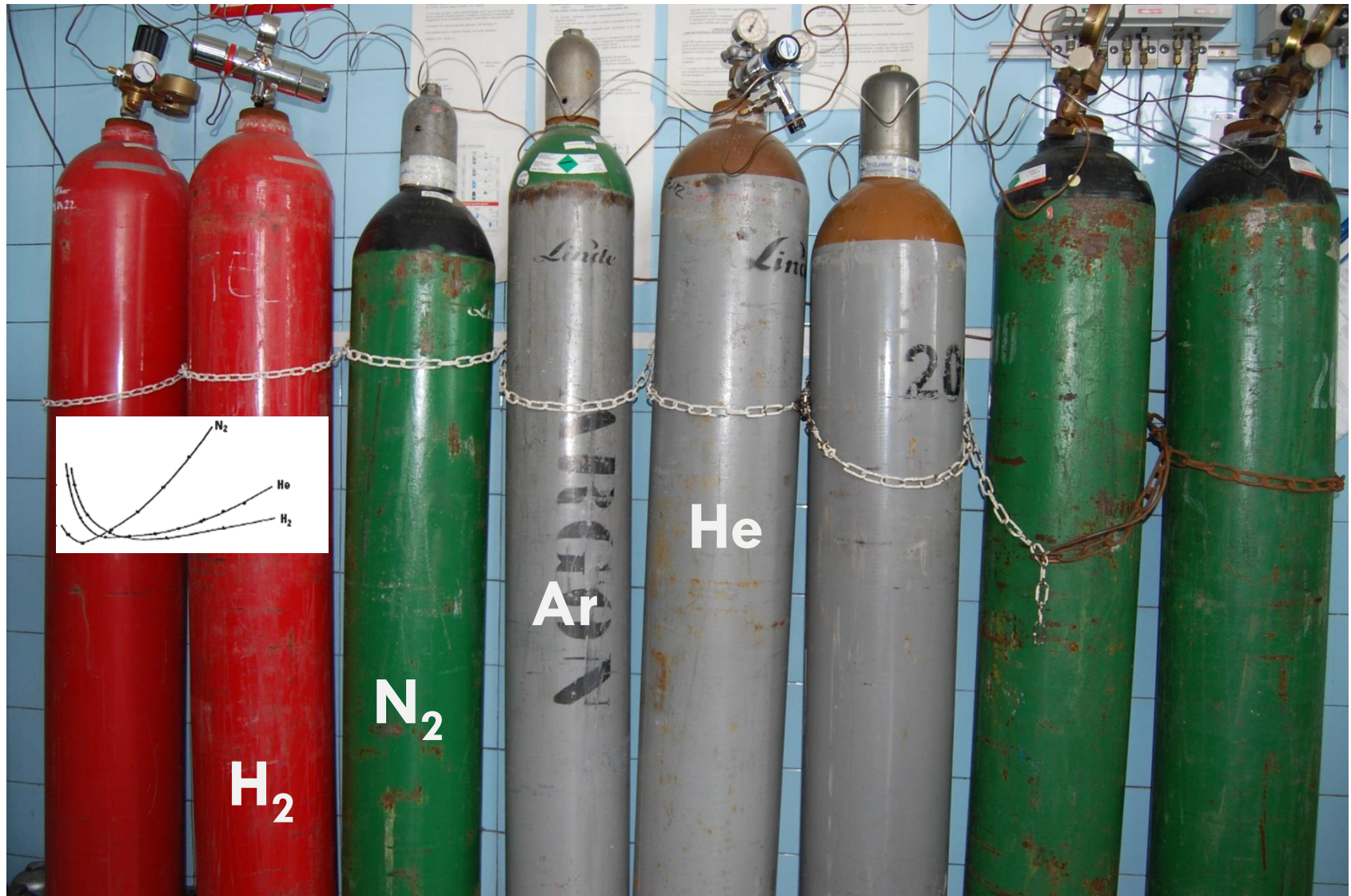
Table 1: Phase Polarity



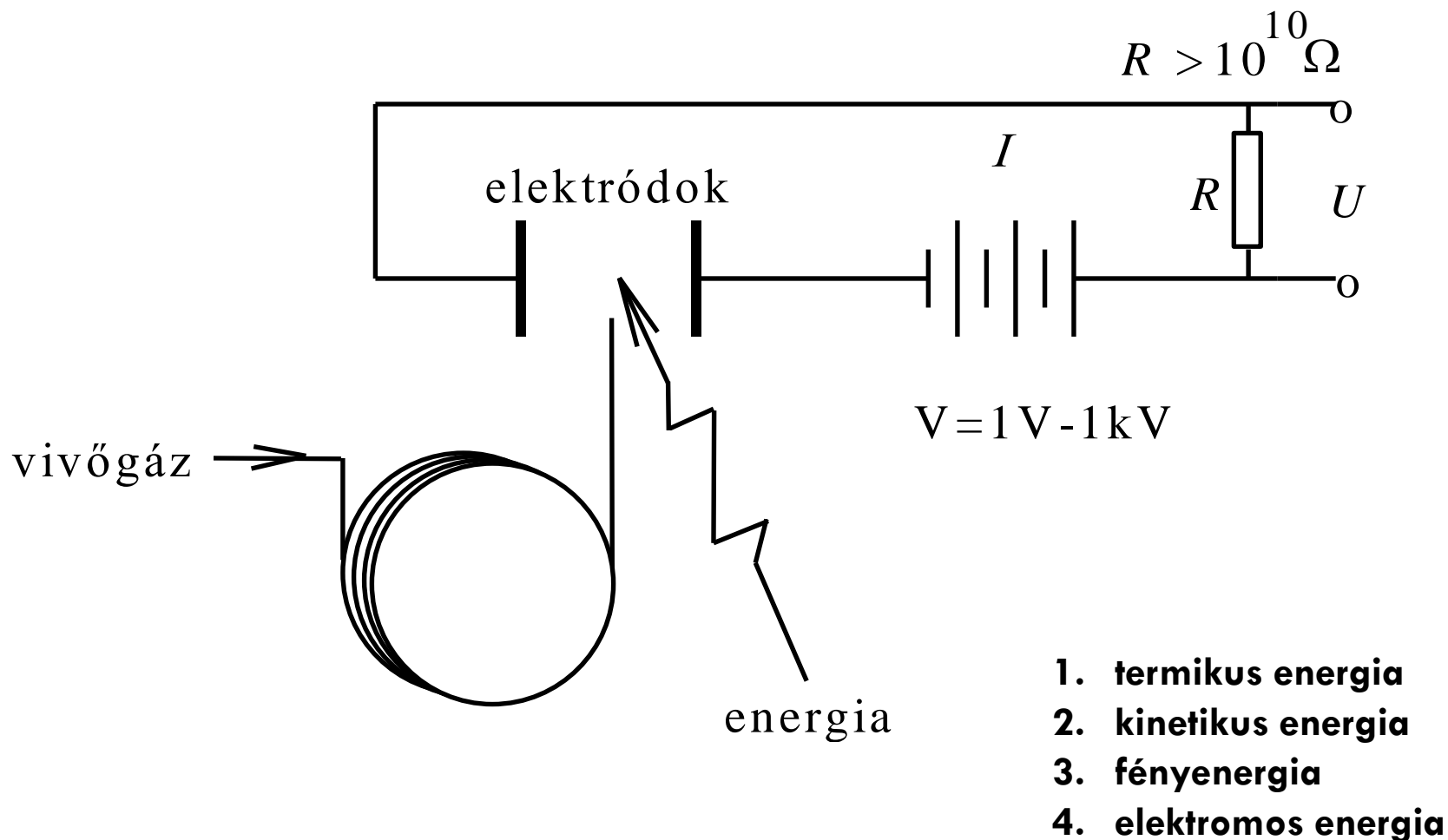
Mozgófázisok (vivőgázok)



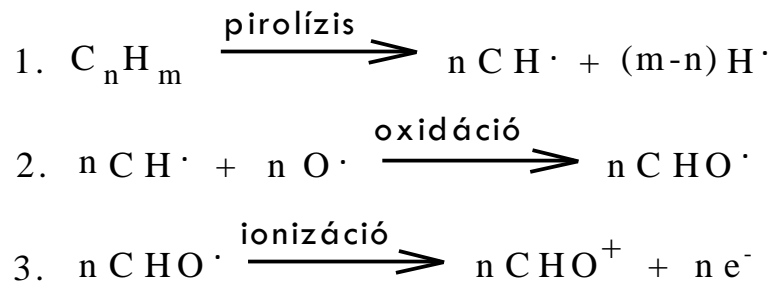
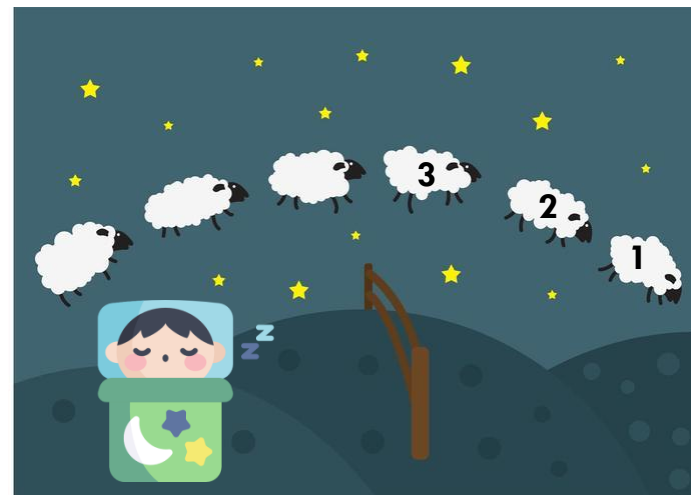
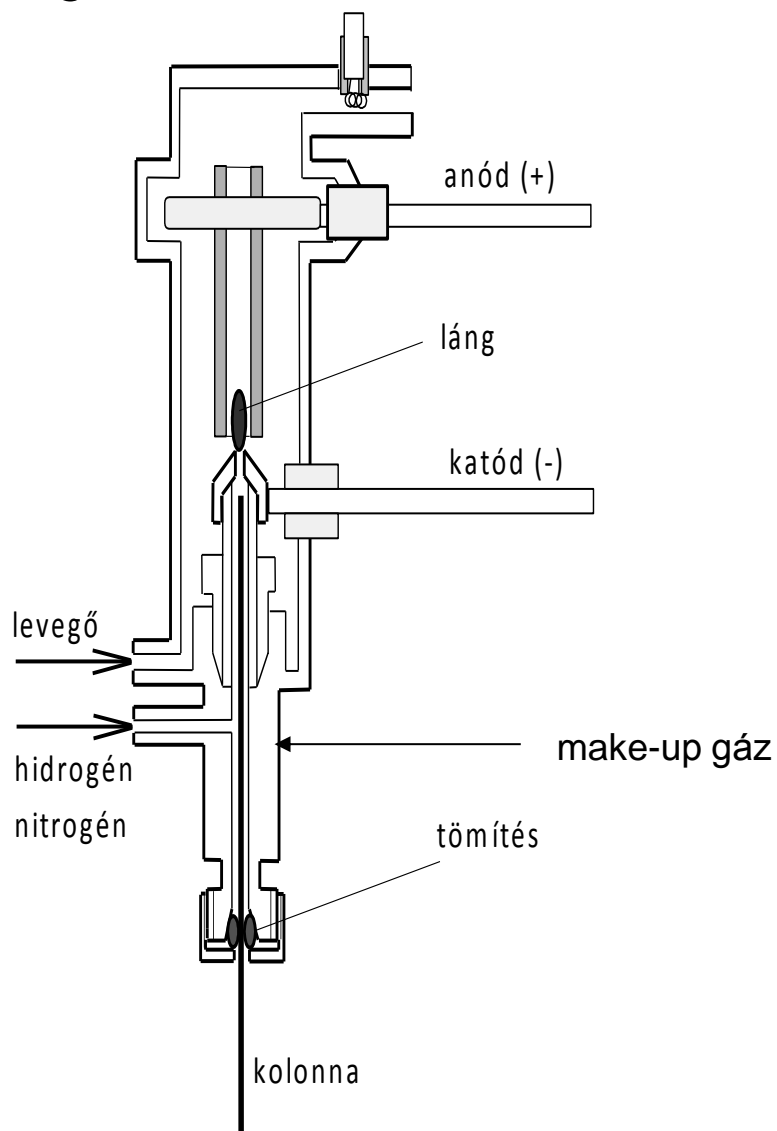
Mozgófázisok (vivőgázok)



Az ionizációs detektorok működési elve



FID (flame ionization detector): hidrogén láng ionizációs detektor



- **CH gyök** produkció eltérő
- ~~hangyasav, formaldehid~~
- **CCl₄** 😊

Kromatográfiás paraméterek:

Bruttó retenciós idő

Holtidő

Redukált retenciós idő (az állófázisban eltöltött idő)

Kolonna hossza

Lineáris áramlási sebesség

Megoszlási hányados

Retenciós tényező

Alapvonali csúcshélesség

Relatív csúcshélesség

Elméleti tányérszám

Elméleti tányérmagasság

t_R [min]

t_M, t_0 [min]

$t'_R = t_R - t_0$ [min]

L [m]

$u = \frac{L}{t_0}$ [cm/s]

$K = \frac{c_s}{c_m}$ [-]

$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{n_s}{n_m}$ [-]

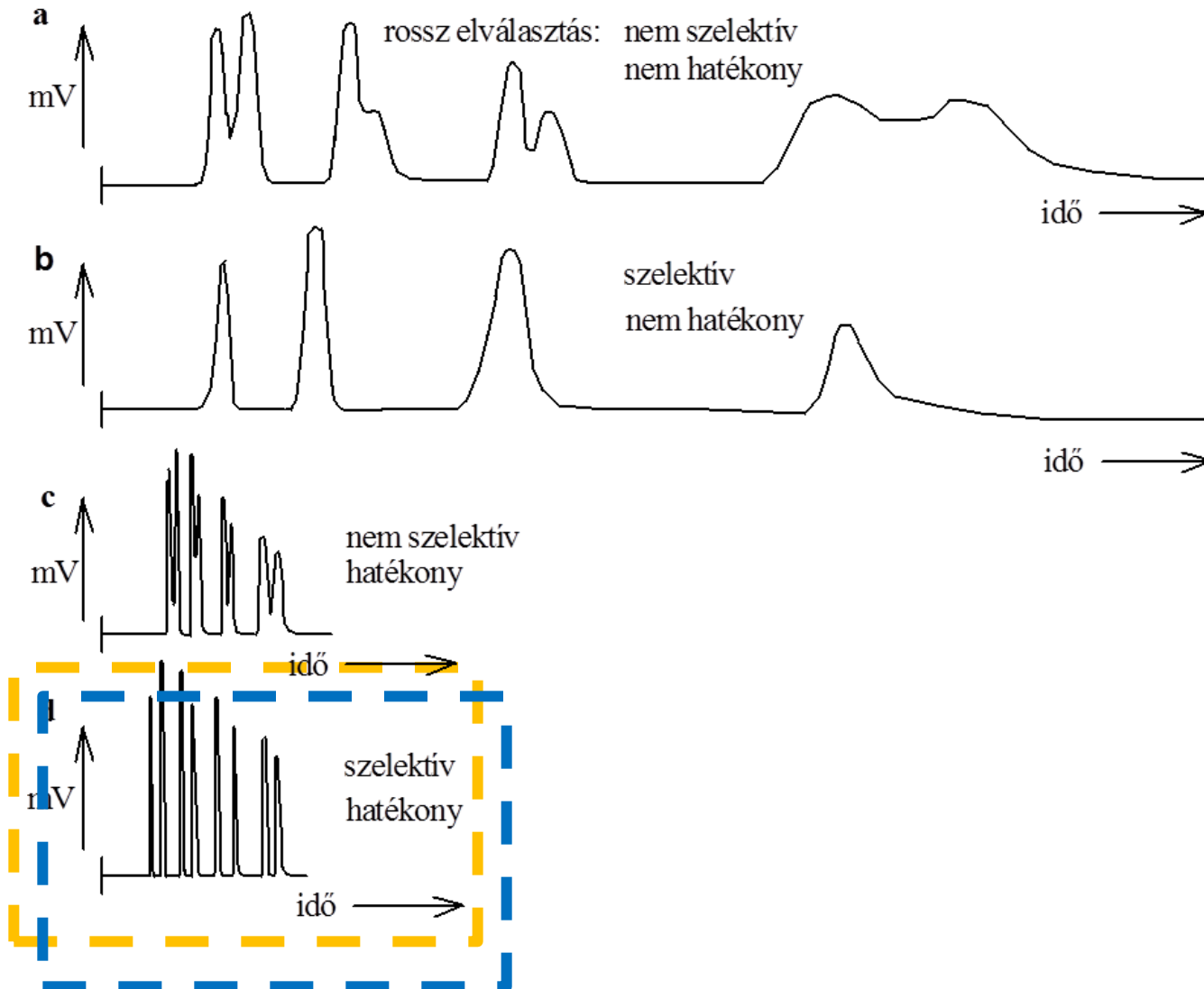
w [s]

$\frac{w}{t_R}$ [-]

$N = 16 \times \left(\frac{t_R}{w}\right)^2$ [-]

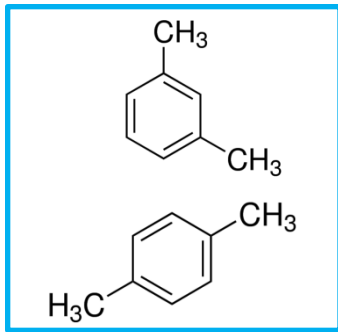
$H = HETP = \frac{L}{N}$ [mm]

Szelektivitás, hatékonyság, felbontás, elemzési idő

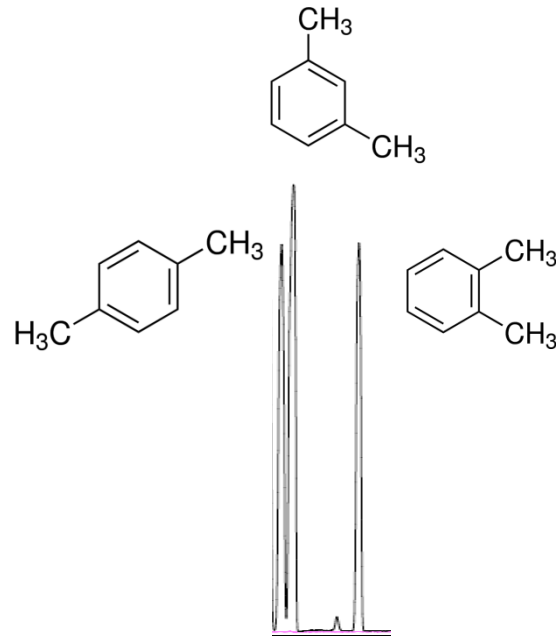


Szelektivitás (α)

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{R,2'}}{t_{R,1'}} > 1$$



100 % dimetil-polisziloxán



100 % polietilén-glikol

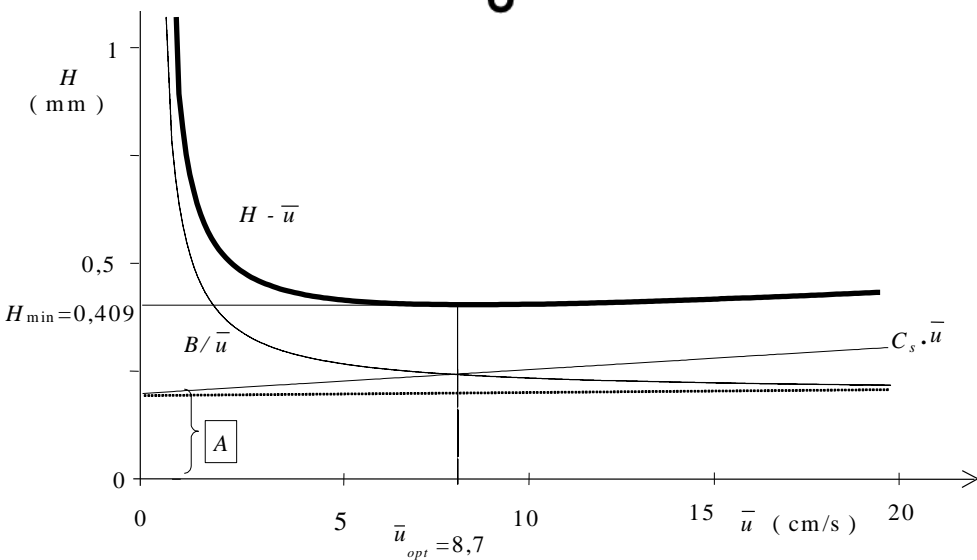
Az α értéke csak a hőmérséklettől és az állófázis ill. a minta anyagi minőségétől függ.

Hatékonyság van Deemter egyenlet

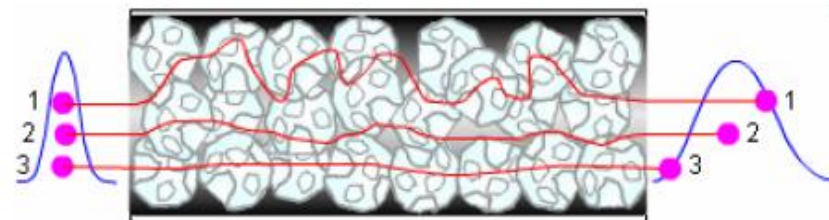
HPLC kolonnákra és töltött GC oszlopra!



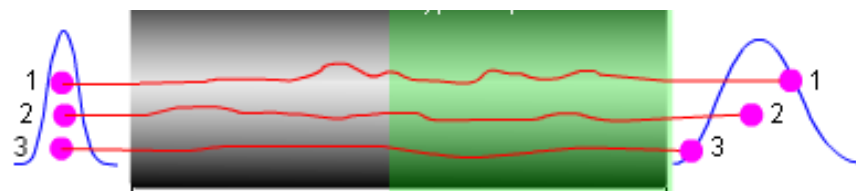
$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C_s \bar{u}$$



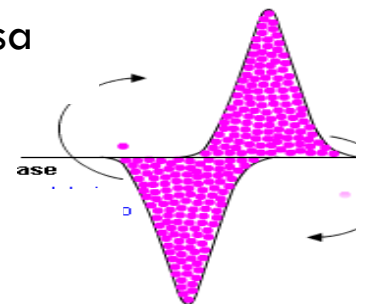
„**A**” tag: eddy (örvény) „diffúzió”



„**B**” tag: lineáris diffúzió

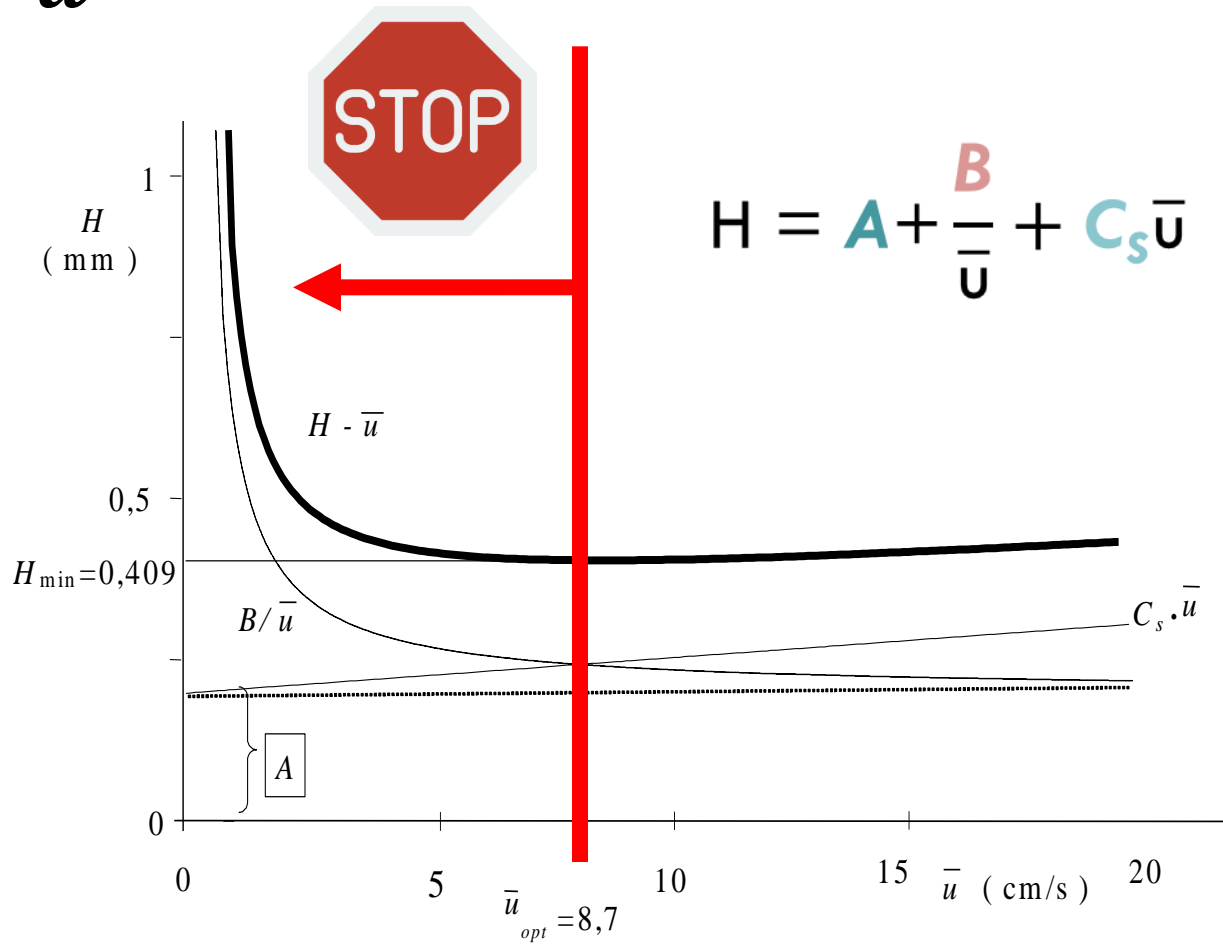


„**C_s**” tag: állóf. → mozgóf. anyagátmenet ellenállása



Hatékonyság

HETP- \bar{u}



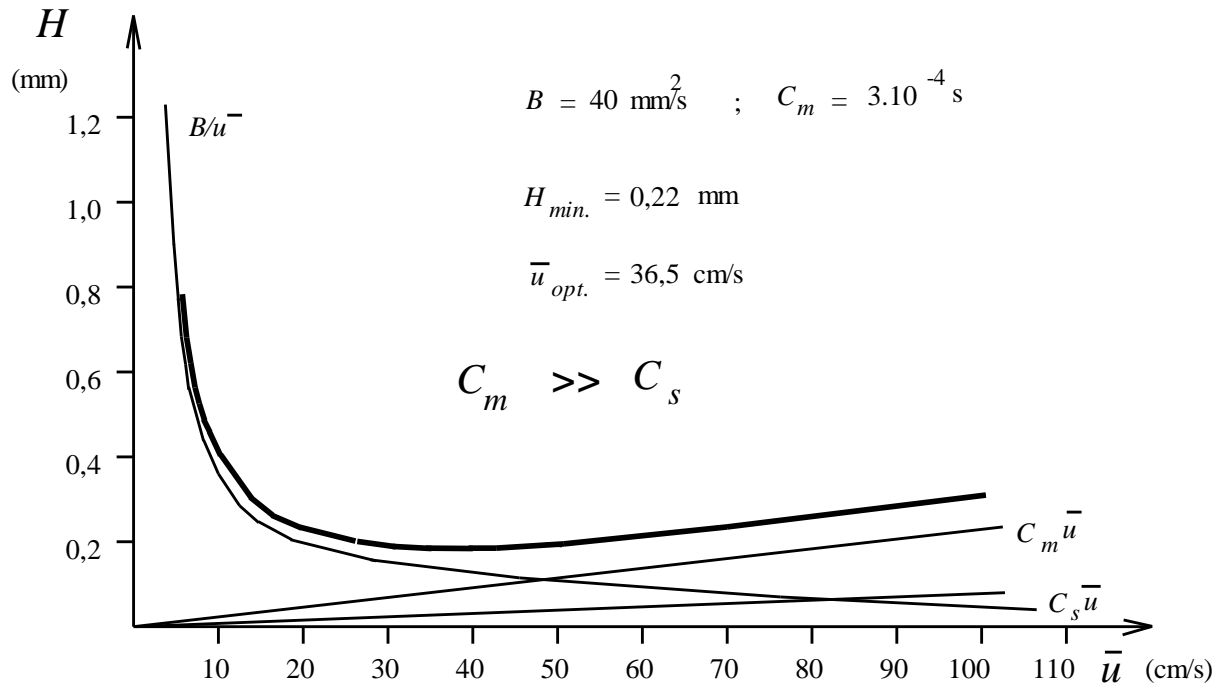
v

Hatékonyság

Golay-egyenlet

Kapilláris kolonnára!

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_s \bar{u} + C_m \bar{u}$$

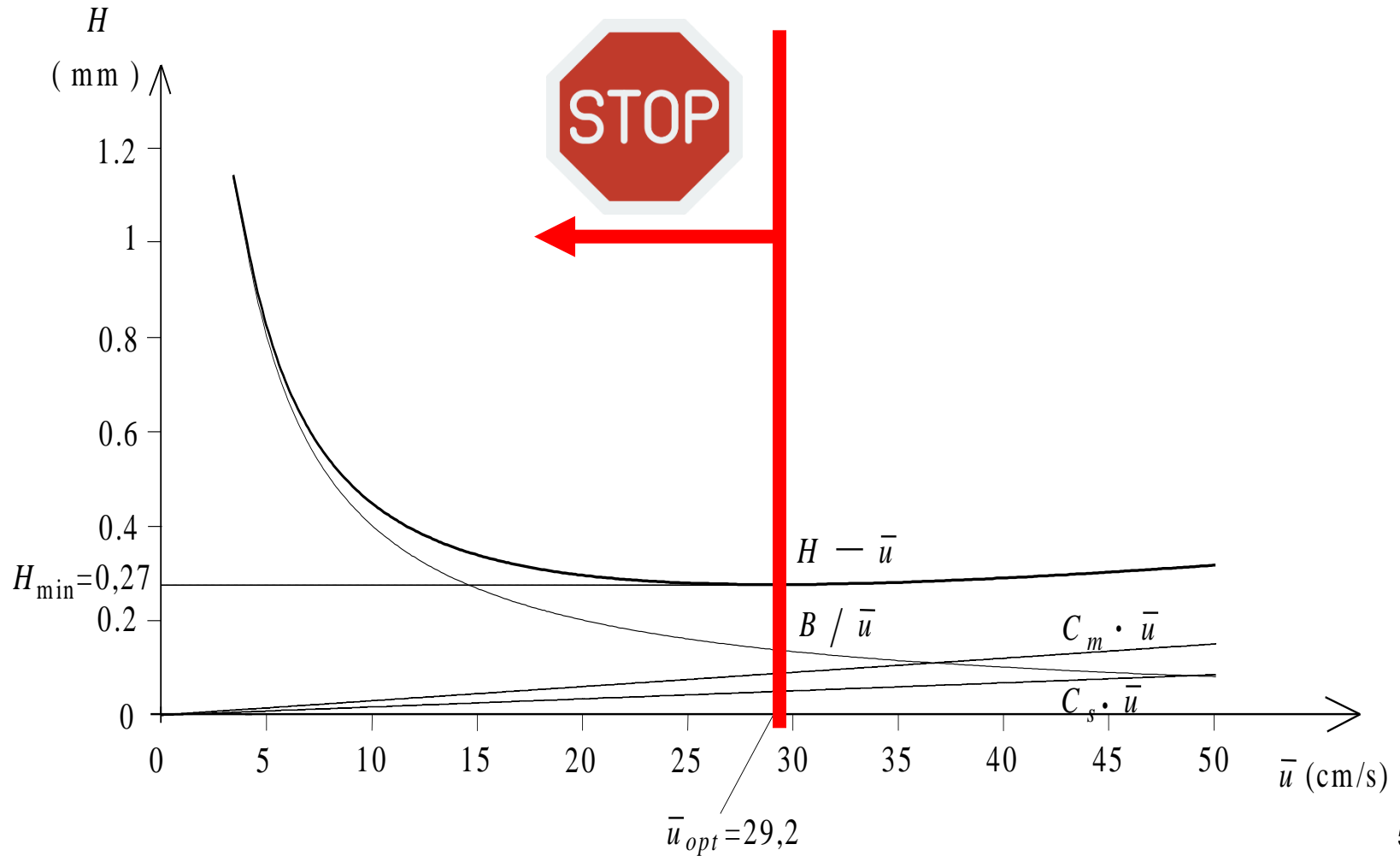


Mozgó → álló anyagátmenet csúcshélesítő hatása

Szemcsés töltetű kolonnáknál elhanyagolható.

Hatékonyság

Golay - egyenlet



Hatékonyság

van Deemter - egyenlet

HPLC kolonnákra és töltött GC oszlopra!

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C_s \bar{u}$$

Golay - egyenlet

Kapilláris kolonnára!

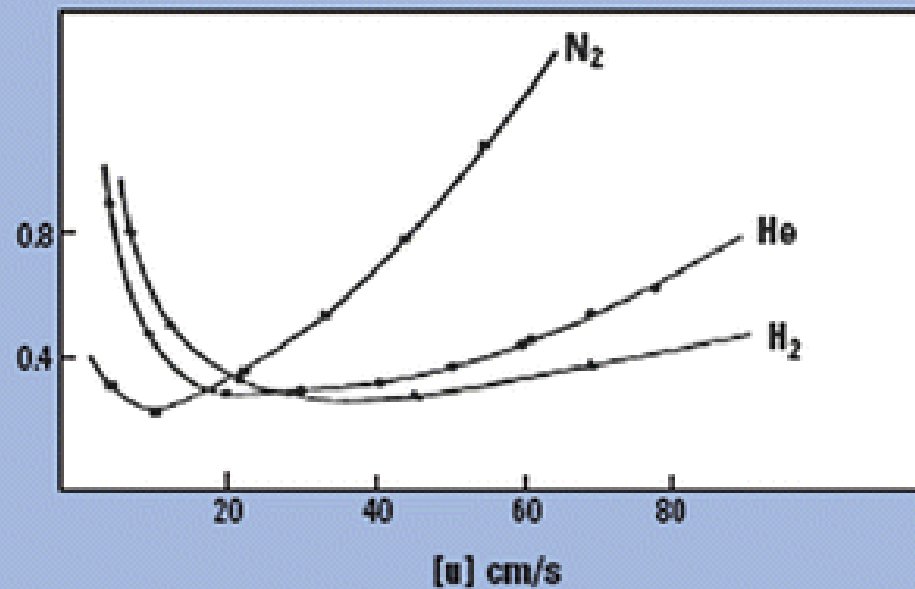
$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_s \bar{u} + C_m \bar{u}$$

Hatékonyság

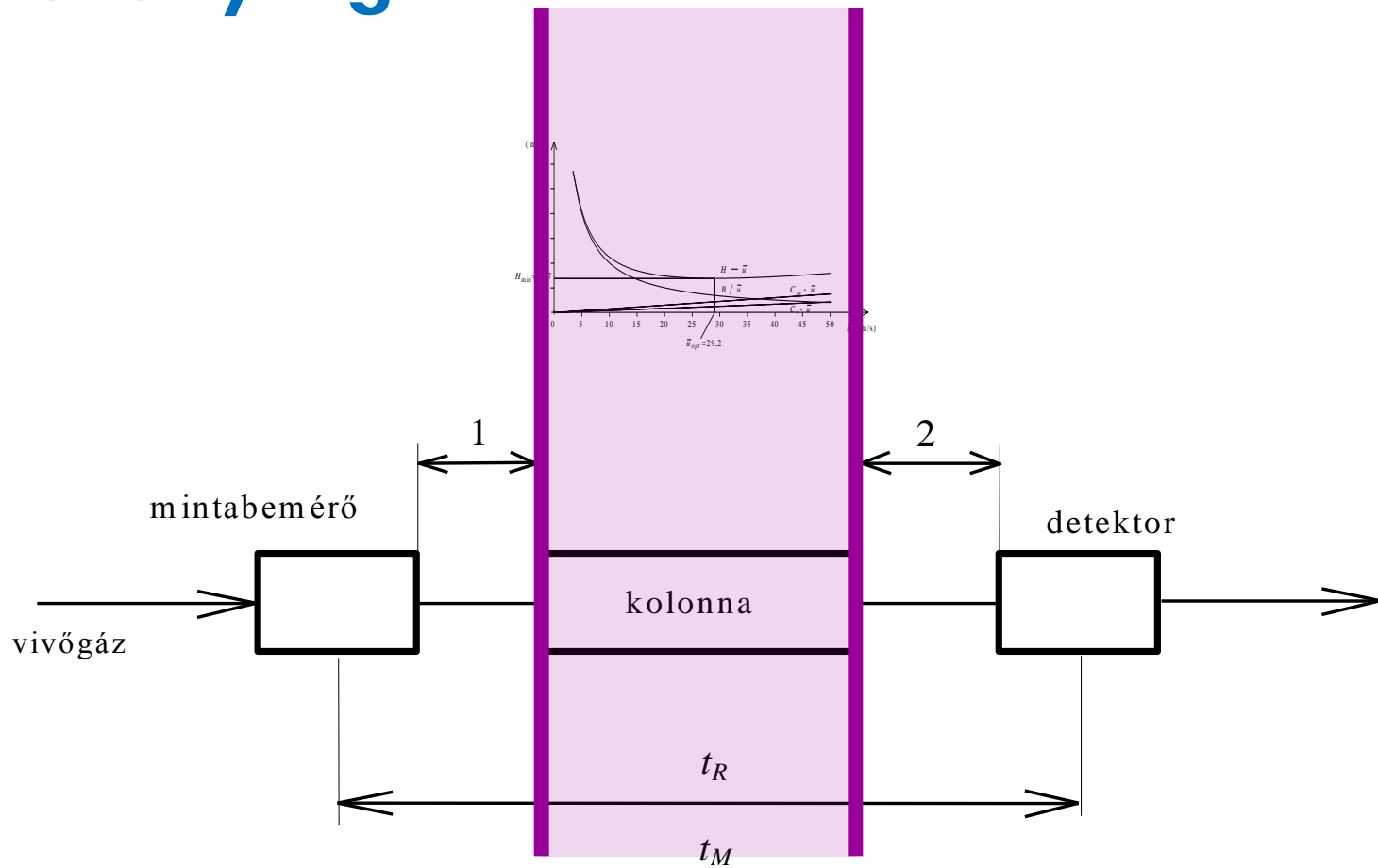
HETP – [u] curve for C17 at 175 °C with $k = 4.95$

Capillary column: OV-101 25 m, 0.25 mm ID. 0.4 μm film

HETP (mm)

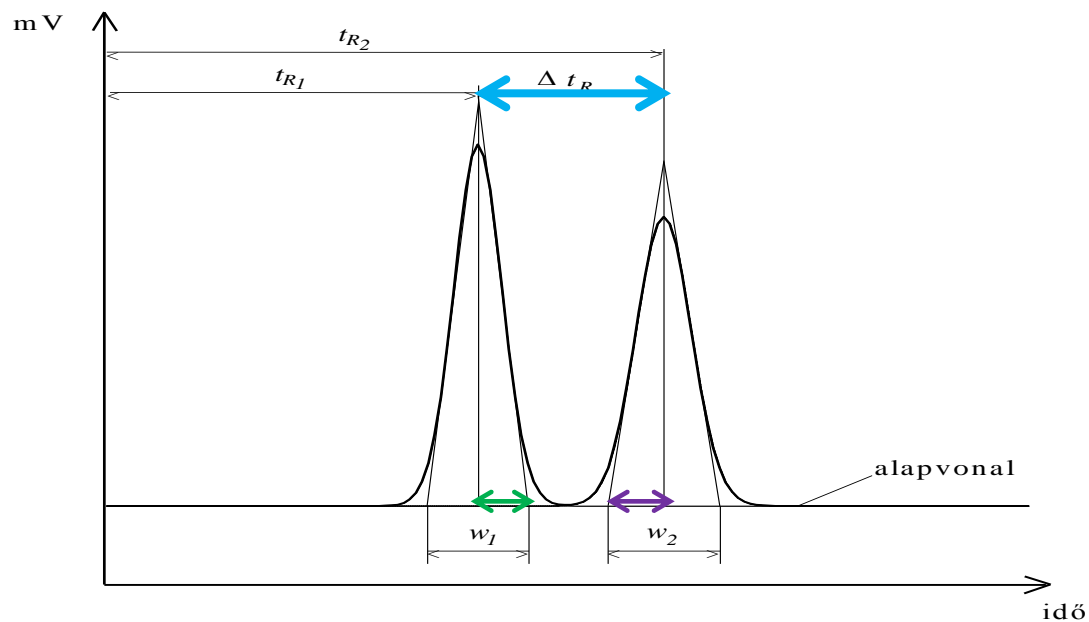


Hatékonyság

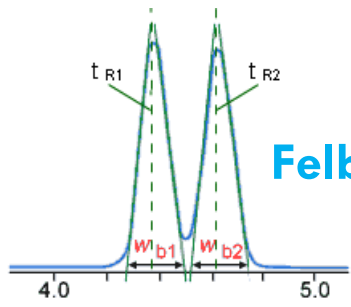


Felbontóképesség (R_s)

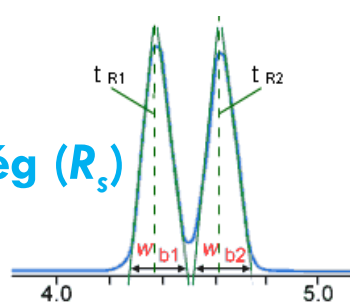
$$R_s = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{\frac{w_1}{2} + \frac{w_2}{2}} = 2 \times \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{w_1 + w_2} = 2 \times \frac{\Delta t_R}{w_1 + w_2} \geq 1,5$$



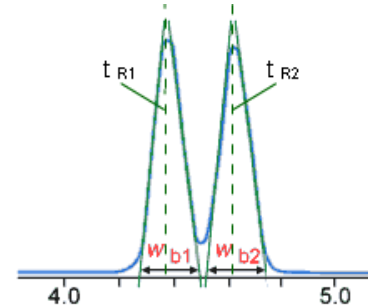
Felbontóképesség (R_s)



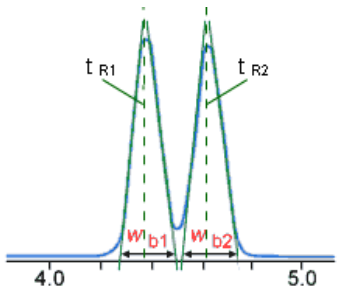
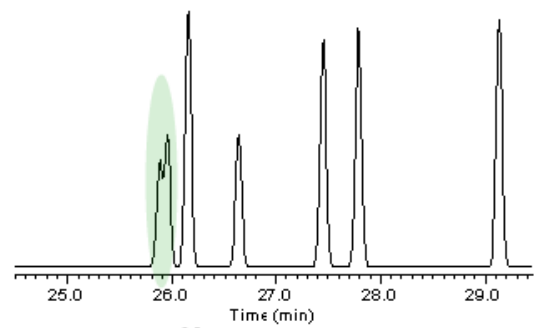
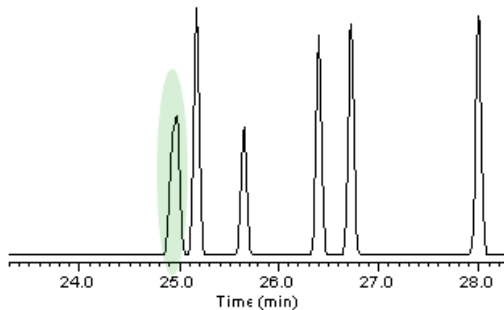
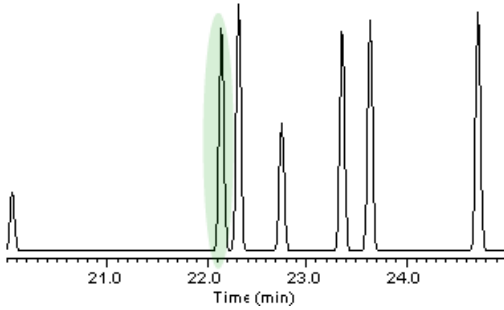
R_s 0.0



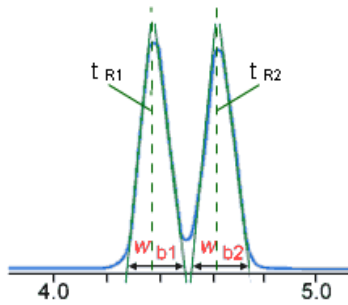
R_s 0.5



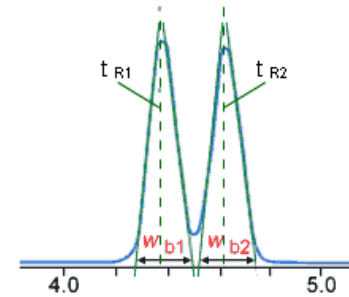
R_s 0.7



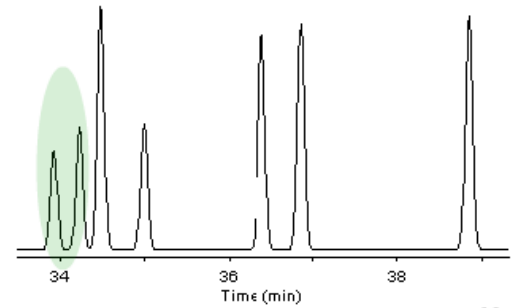
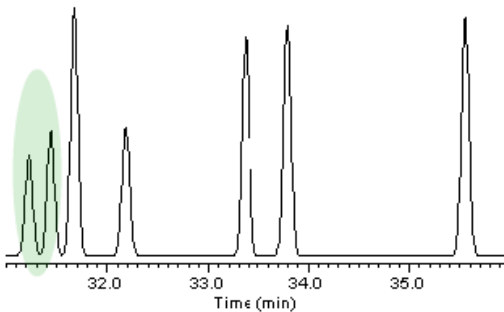
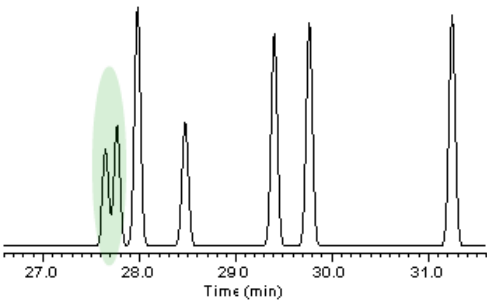
R_s 1.0



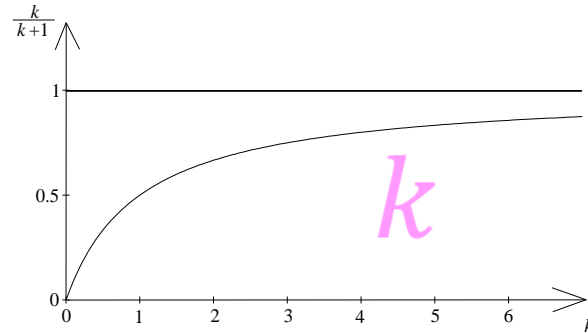
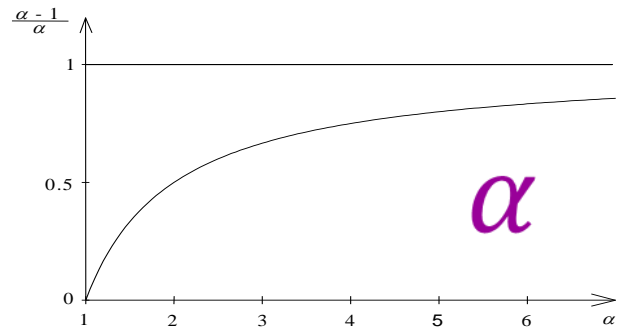
R_s 1.5



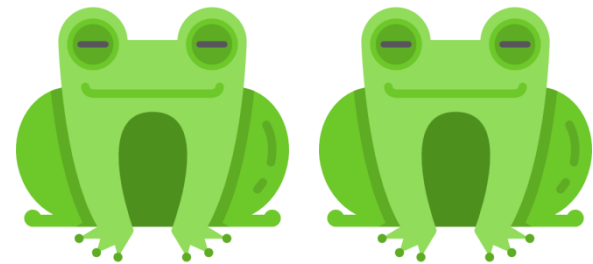
R_s 2.0



Felbontóképesség (R_s)



$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k}{k + 1} \geq 1,5$$



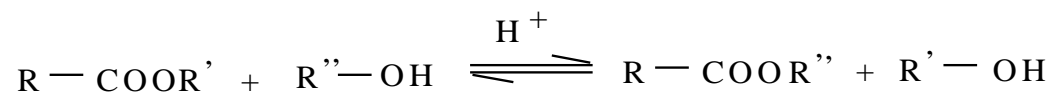
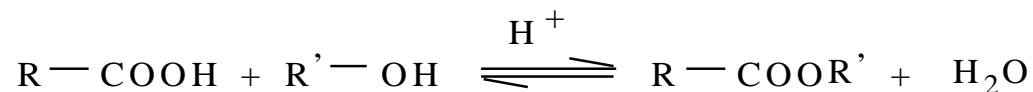
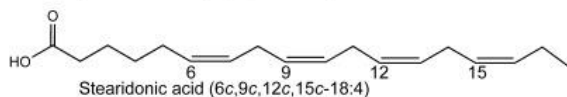
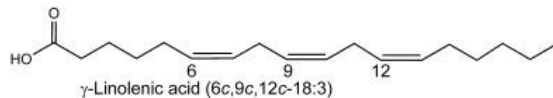
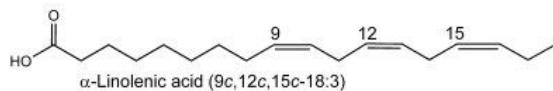
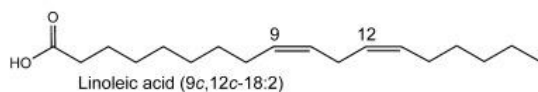
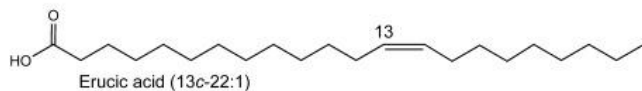
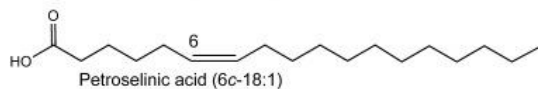
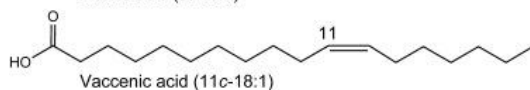
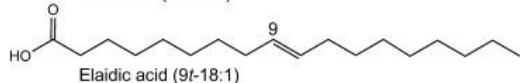
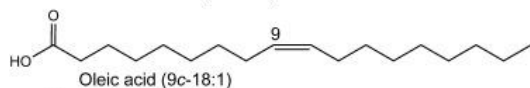
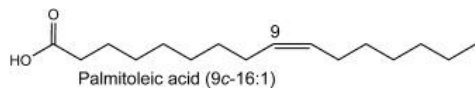
Felbontóképesség (R_s)

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{\bar{k}}{\bar{k} + 1} \geq 1,5$$



N	α	k	$\sqrt{N}/4$	$(\alpha - 1)/\alpha$	$k/(1+k)$	R_s
20×10^3	1,05	5	35,35	0,05	0,83	1,47
40×10^3	1,05	5	50,00	0,05	0,83	2,08
60×10^3	1,05	5	61,23	0,05	0,83	2,54
80×10^3	1,05	5	70,70	0,05	0,83	2,93
20×10^3	1,10	5	35,35	0,09	0,83	2,64
20×10^3	1,15	5	35,35	0,13	0,83	3,81
20×10^3	1,20	5	35,35	0,17	0,83	4,99
20×10^3	1,05	10	35,35	0,05	0,90	1,60
20×10^3	1,05	15	35,35	0,05	0,94	1,66
20×10^3	1,05	20	35,35	0,05	0,95	1,68

Zsírsavak meghatározása



Reagensek:

alkohol (metanol, i-propanol) + kénsav

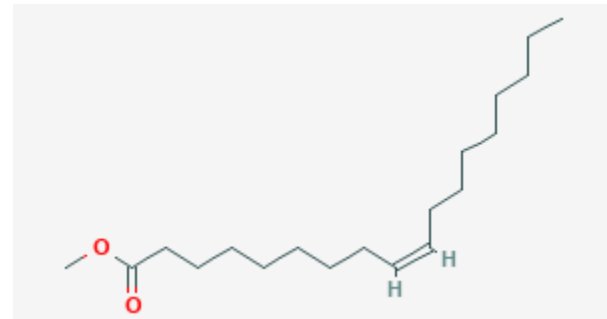
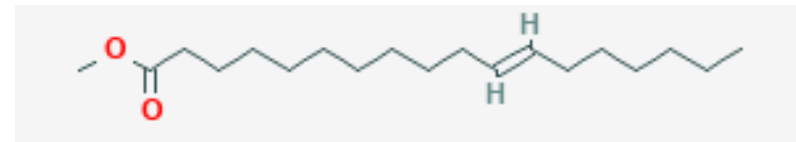
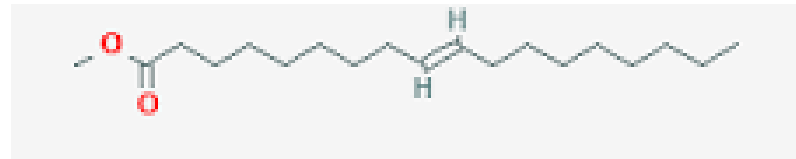
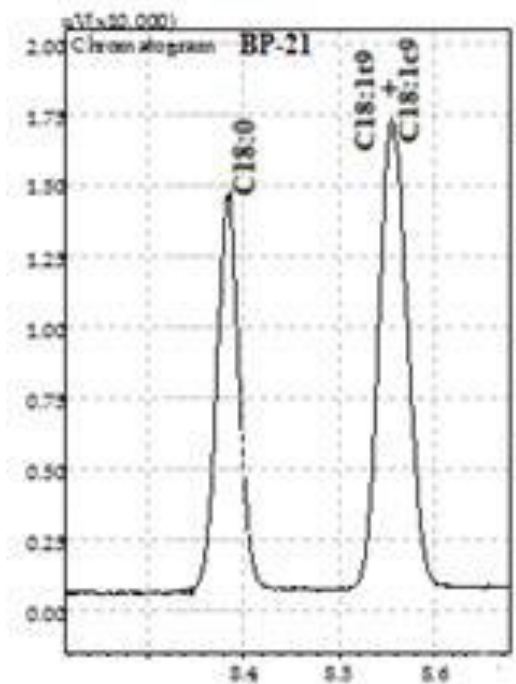
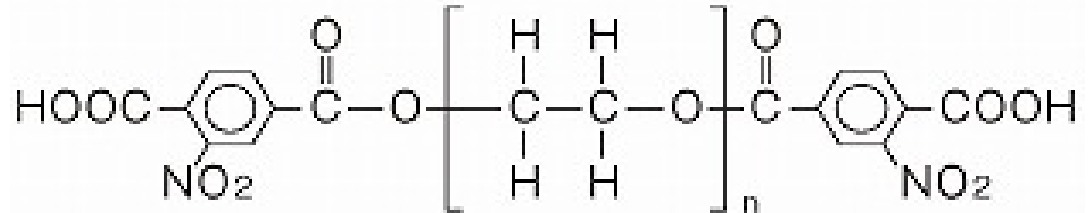
diazometán (átészterezésre)

alkohol (metanol) + bór-trifluorid

nátrium-metilát.

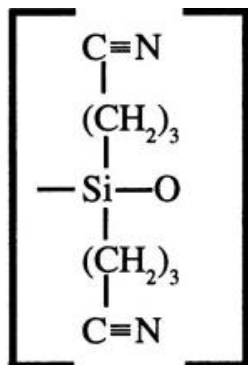
Sejtek zsírsavprofiljának meghatározása

BP-21 állófázis



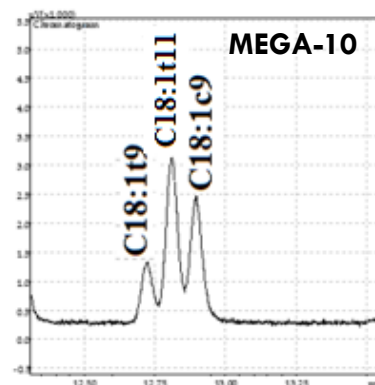
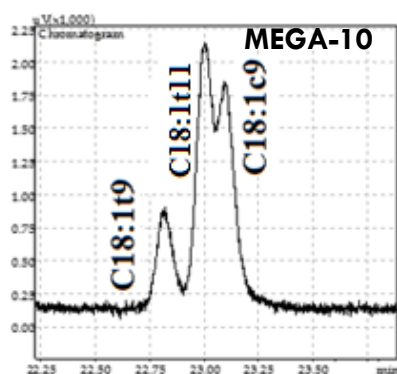
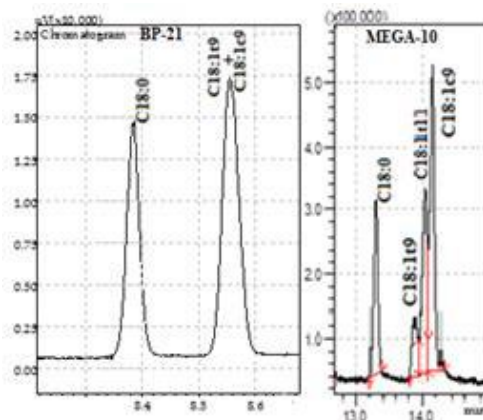
Sejtek zsírsavprofiljának meghatározása

MEGA-10



30 m

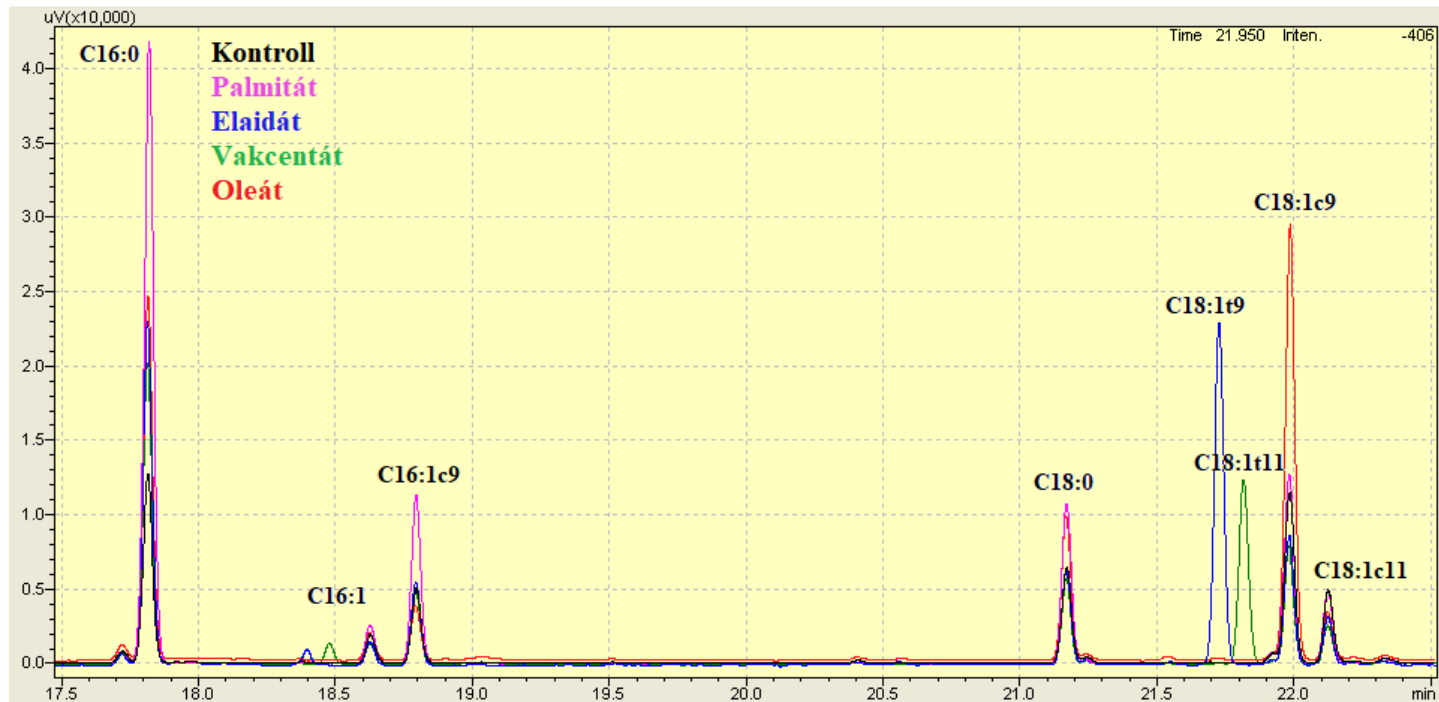
$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k}{k + 1} \geq 1,5$$



Sejtek zsírsavprofiljának meghatározása

Zebtron, ZB-88 **60 m**

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k}{k + 1} \geq 1,5$$



Dr. Tóth Blanka, Górnagy Zsófia, Mátyási Judit



Mi?

Minőségi azonosítás lehetőségei

- 1. Retenciós adatok közvetlen összehasonlítása
- 2. Addíciós módszer
- 3. „Finger print” azonosítás
- 4. Retenciós indexek használata (relatív retenciók)
- 5. Specifikus detektorok használata

1. Minőségi azonosítás retenciós adatok közvetlen összehasonlításával

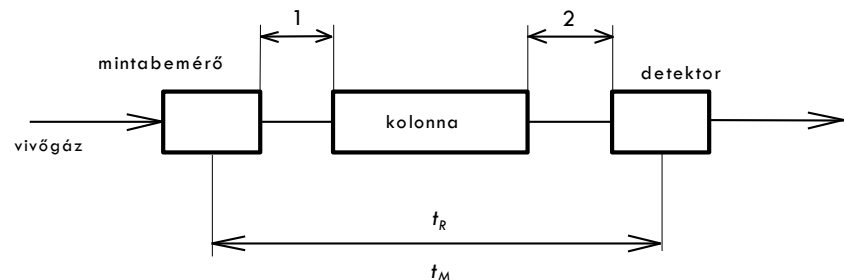
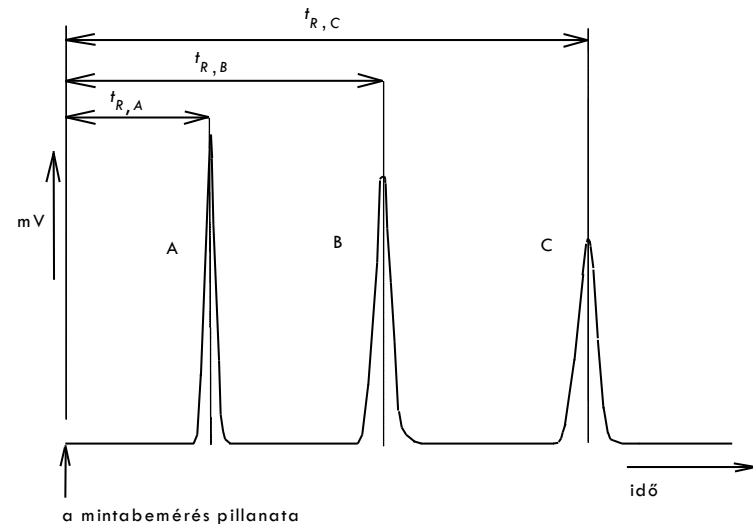
1. Retenciós idők

t_R

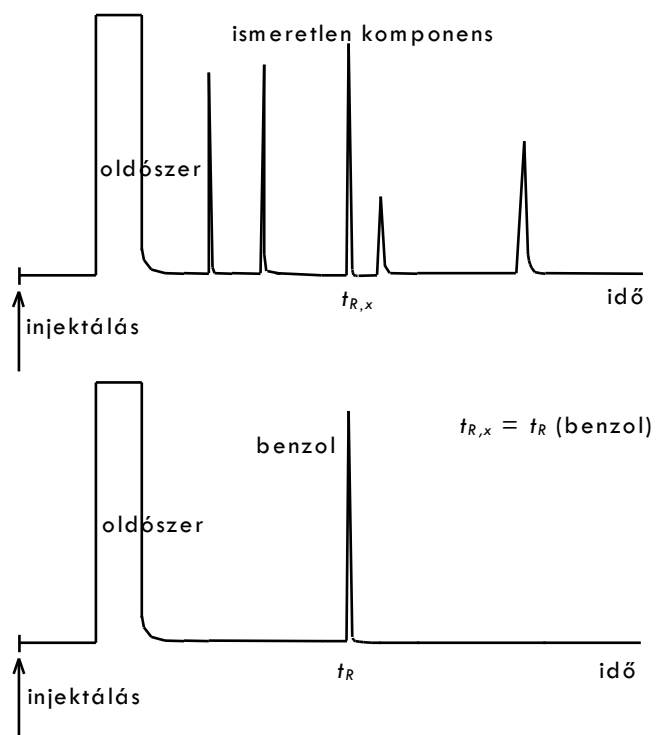
2. Retenciós térfogatok

V_R

$$V_R = t_R * F$$



1. Minőségi azonosítás retenciós adatok közvetlen összehasonlításával



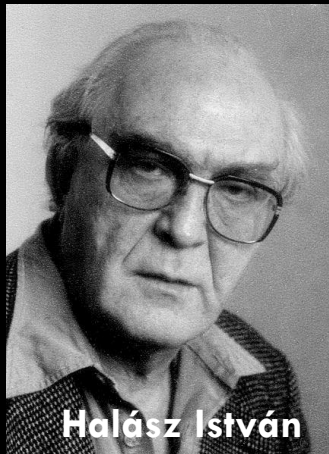
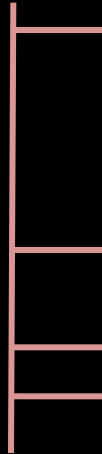
A kromatográfiás „magyar maffia”



Horváth Csaba



Kováts Ervin



Halász István

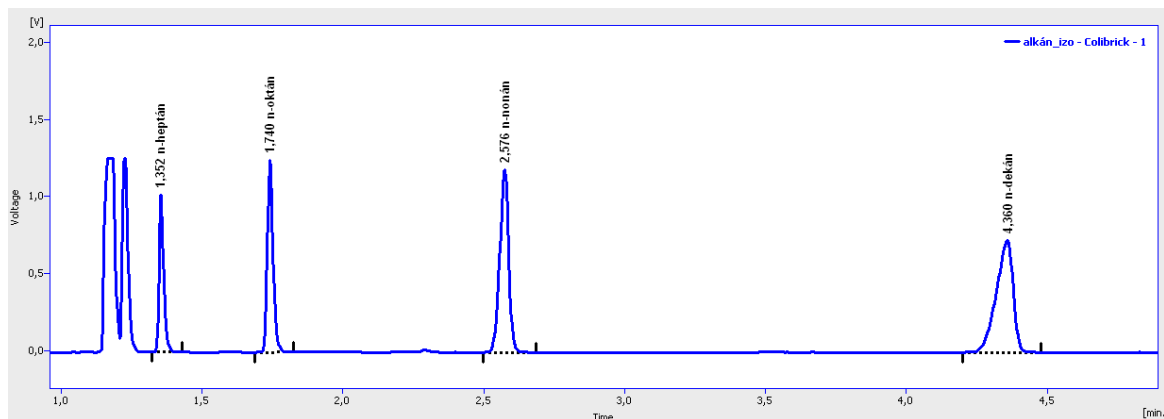


Ettre László



4. Minőségi azonosítás retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

Megfigyelés



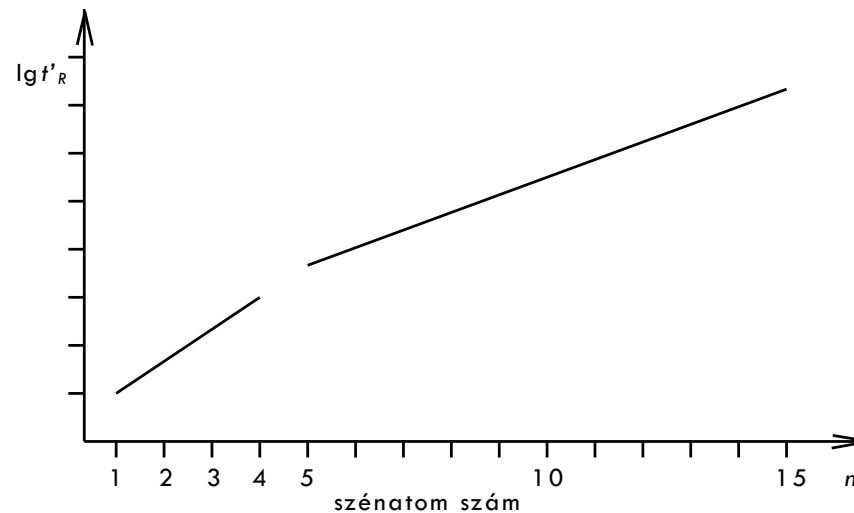
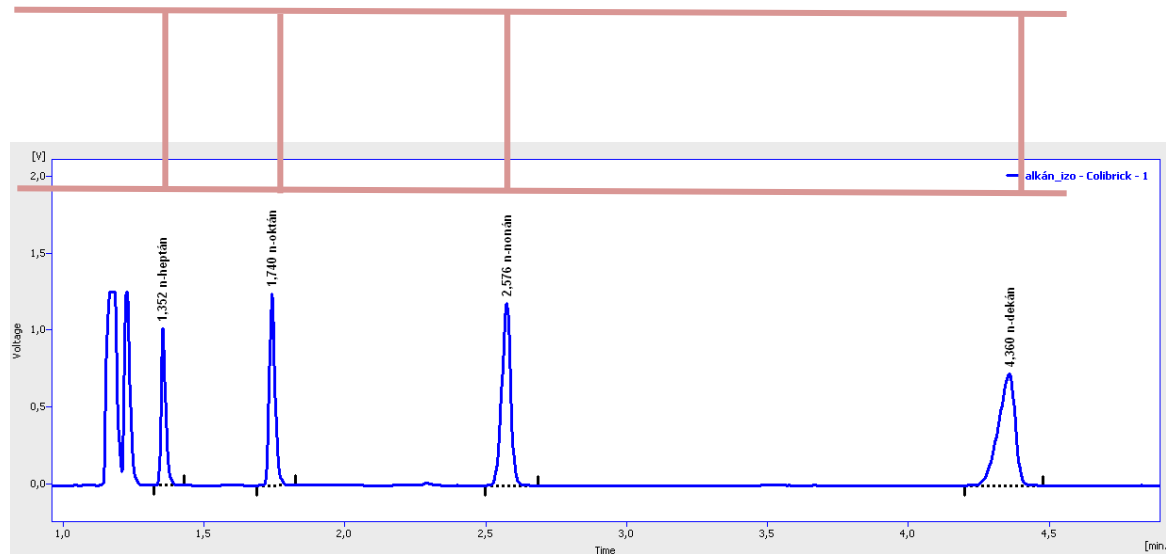
Minden homológ sorra!
Minden állófázison!

”””exponencialitási törvény”””

4. Minőségi azonosítás „SKÁLA”

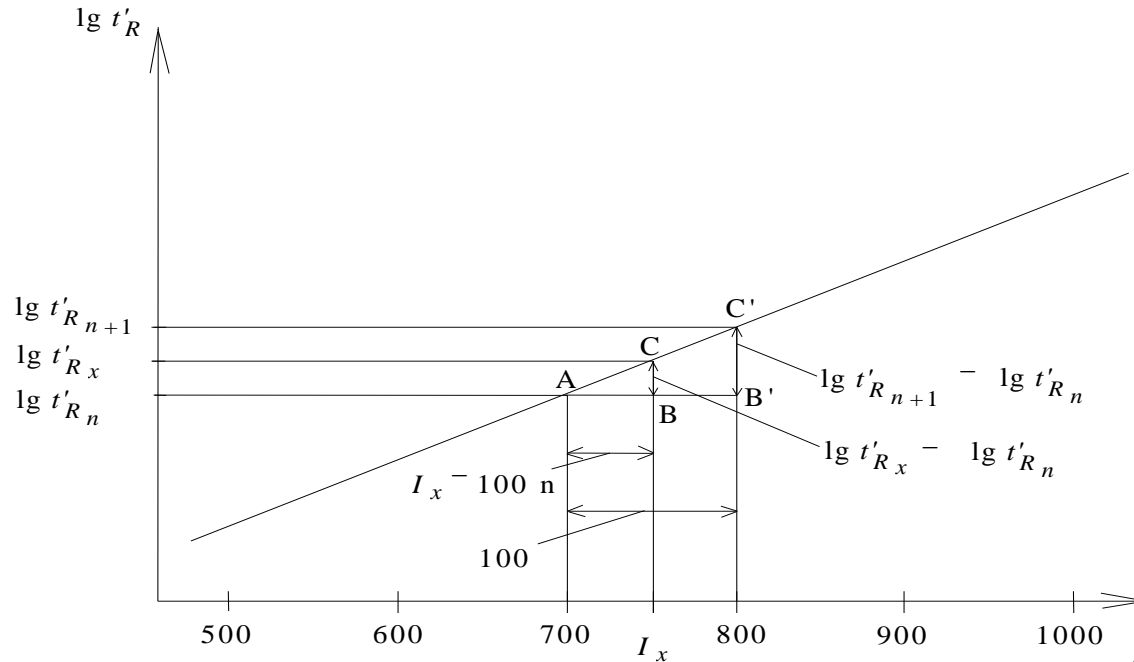
retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

Linearitási törvény



4. Minőségi azonosítás

retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek



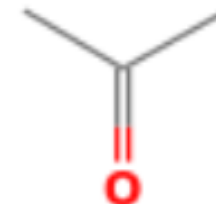
$$I_x = 100 \frac{\lg t'_{R,x} - \lg t'_{R,n}}{\lg t'_{R,n+1} - \lg t'_{R,n}} + 100 n$$

$$t'_{R,n} < t'_{R,x} < t'_{R,n+1}$$

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67641&Units=SI&Mask=2000#Gas-Chrom>

Kovats' RI, non-polar column, isothermal

[View large format table.](#)



Column type	Active phase	Temperature (C)	I	Reference	Comment
Capillary	HP-1	110.	470.23	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	20.	470.9	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	30.	470.7	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	40.	470.1	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	50.	469.67	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	60.	469.5	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	70.	469.28	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	90.	469.41	Héberger, Görgényi, et al., 2002	50. m/0.32 mm/1.05 µm
Capillary	HP-1	110.	470.	Héberger and Görgényi, 1999	50. m/0.32 mm/1.05 µm, N2
Capillary	HP-1	50.	470.	Héberger and Görgényi, 1999	50. m/0.32 mm/1.05 µm, N2
Capillary	HP-1	70.	469.	Héberger and Görgényi, 1999	50. m/0.32 mm/1.05 µm, N2
Capillary	HP-1	90.	469.	Héberger and Görgényi, 1999	50. m/0.32 mm/1.05 µm, N2
Capillary	SE-30	100.	481.	Golovnya, Syomina, et al., 1997	25. m/0.32 mm/1. µm, He
Capillary	SE-30	110.	484.	Golovnya, Syomina, et al., 1997	25. m/0.32 mm/1. µm, He
Capillary	SE-30	80.	477.	Golovnya, Syomina, et al., 1997	25. m/0.32 mm/1. µm, He
Capillary	SE-30	90.	478.	Golovnya, Syomina, et al., 1997	25. m/0.32 mm/1. µm, He
Capillary	SE-54	110.	488.7	Grigor'eva, Vasil'ev, et al., 1989	15. m/0.28 mm/2.5 µm, Ar
Capillary	SE-54	130.	488.2	Grigor'eva, Vasil'ev, et al., 1989	15. m/0.28 mm/2.5 µm, Ar
Capillary	SE-54	150.	485.0	Grigor'eva, Vasil'ev, et al., 1989	15. m/0.28 mm/2.5 µm, Ar

4. Minőségi azonosítás

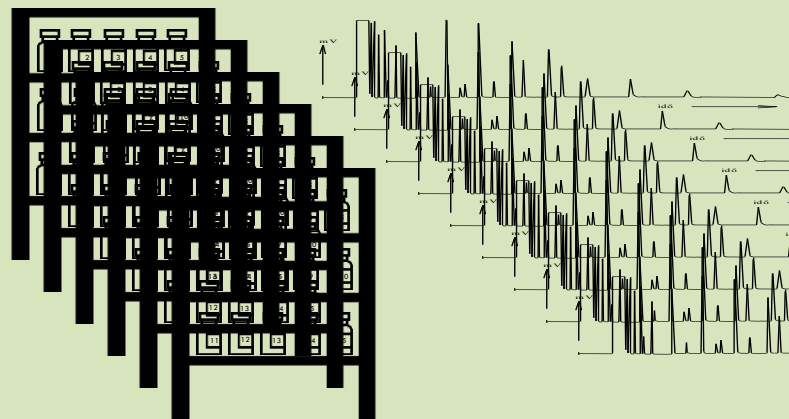
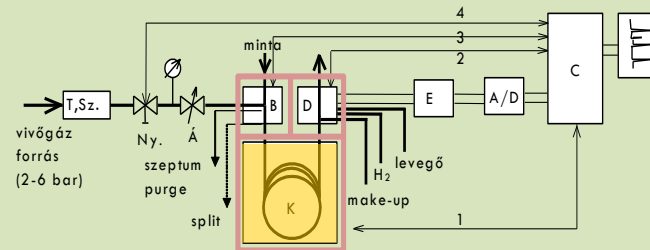
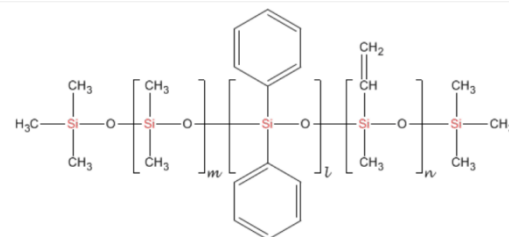
retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

Retencios indexek SE-54 fazison 70 C homersekleter

Nev	RI
i-butyl-acetat	773.3
toluol	774.2
1;1;2-triklor-etan	775.5
dimetil-formamid	782.6
3-hexanol	794.3
ciklopentanon	795.1
2-hexanol	798.1
mezitil-oxid	800.4
terc-pentil-acetat	809.6
2;2-dimetil-1-propil-acetat	812.3
n-butyl-acetat	813.7
tetraklor-etilen	816.5
3-metil-2-butyl-acetat	830.5
etil-ciklohexan	839.2
1-nitro-butan	841.6
diaceton-alkohol	842.7
3-pentil-acetat	848.6
4-metil-2-hexanon	849.2
klor-benzol	852.4
5-metil-2-hexanon	858.4
etil-benzol	866.4
n-hexanol	867.7
m-xilol	873.6
p-xilol	874.0
3-metil-1-butyl-acetat	876.6
2-metil-1-butyl-acetat	879.1
dibutil-eter	883.1
ciklohexanol	886.4
bromofora	890.2
2-heptanon	891.0
sztirol	894.8
o-xilol	897.1
ciklohexanon	897.4
etilenglikol-monobutil-eter	906.4
etilcelloszolv-acetat	907.6
n-pentil-acetat	914.3
i-propil-benzol	927.8
3-hexil-acetat	935.6
5-metil-3-heptanon	942.5
3-metil-2-heptanon	945.3
2-hexil-acetat	946.0
n-propil-benzol	955.8
m-etil-toluol	963.7
p-etil-toluol	965.2
n-heptanol	969.8
1;3;5-trimetil-benzol	970.4
2;6-dimetil-4-heptanon	971.0
o-etil-toluol	981.5
terc-butyl-benzol	993.9
1;2;4-trimetil-benzol	994.6

Retencios indexel SE-54 fazisor 70 C hőmérsékleten

Név	RI
metanol	372.1
etanol	446.6
acetón	491.0
i-propanol	491.0
etil-formiát	517.0
terc-butanol	521.5
metil-acetát	529.1
diklor-metán	537.9
n-propanol	554.0
nitro-metán	566.5
transz-1:2-diklor-etilén	570.3
1:1-diklor-etán	583.0
2:3-butandion	587.8
etil-metil-ke-ton	597.2
szek-butanol	598.1
etil-acetát	613.8
kloroform	623.9
i-butanol	624.2
tetrahidrofuran	635.5
etilenglikol-monometil-eter	635.5
terc-pentanol	639.8
1:1:1-triklor-etán	654.5
nitro-etán	655.0
1:2-diklor etán	655.6
i-propil-acetát	661.0
n-butanol	661.2
2:2-dimetil-1-propanol	669.6
benzol	671.6
szenetetra-klorid	672.2
ciklohexán	672.4
3-metil-2-butanol	679.9
3-pentánol	697.6
3-pentánol	698.2
terc-butil-acetát	702.0
2-nitro-propan	703.0
1:2-diklor-propan	705.1
triklor-etilén	705.3
1:4-dioxán	711.5
metil-metakrilát	712.1
3:3-dimetil-2-butanon	712.6
etilenglikol-monoetil-eter	
n-propil-acetát	
metil-ciklohexán	
2-kloretil-vinil-eter	
3-metil-1-butanol	
2-metil-1-butanol	
i-butil-metil-ke-ton	
1-nitro-propan	
2-metil-3-pentánol	
n-pentanol	



Referencia alkánok ?



4. Minőségi azonosítás retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

Analitikai probléma:

Folyadék minta két ismeretlen komponensének minőségi meghatározása

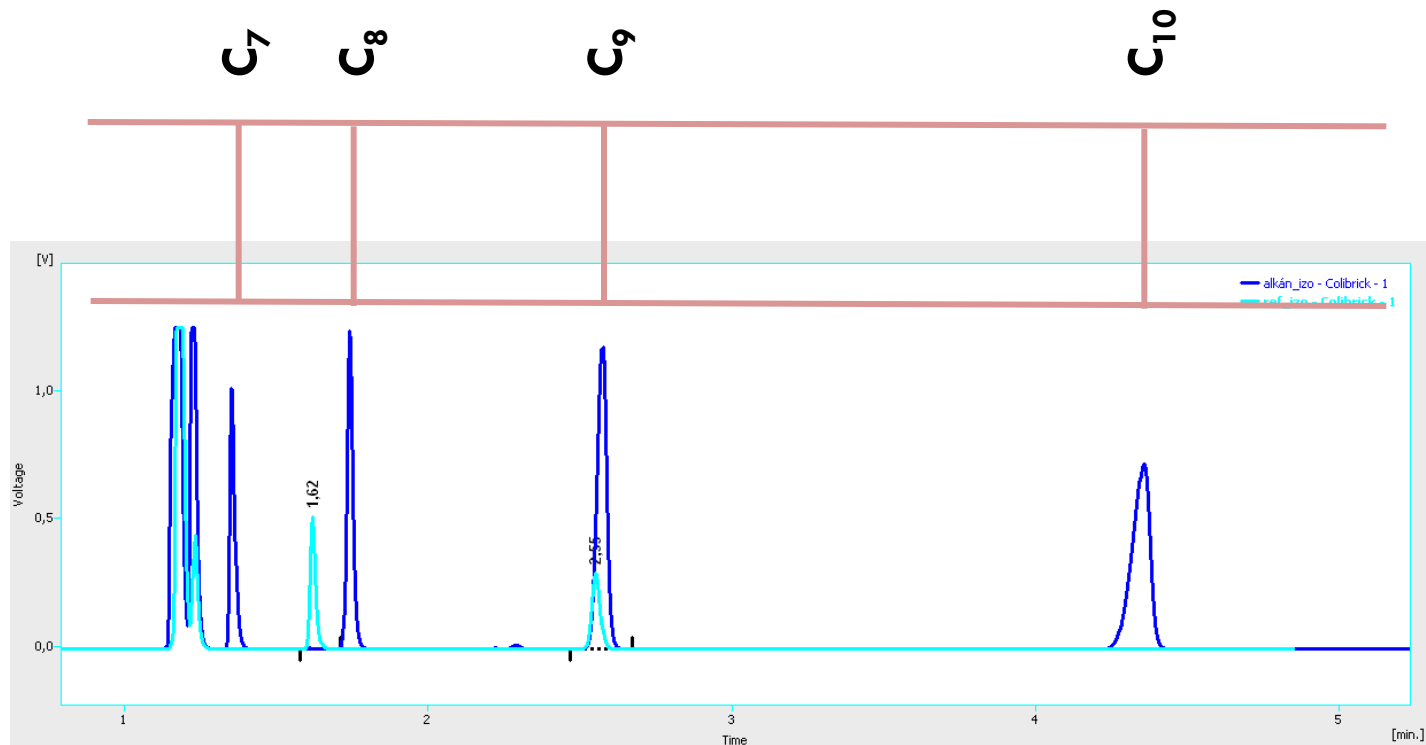


n-hexános oldat

Ismeretlen komponens 1
Ismeretlen komponens 2

4. Minőségi azonosítás

retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

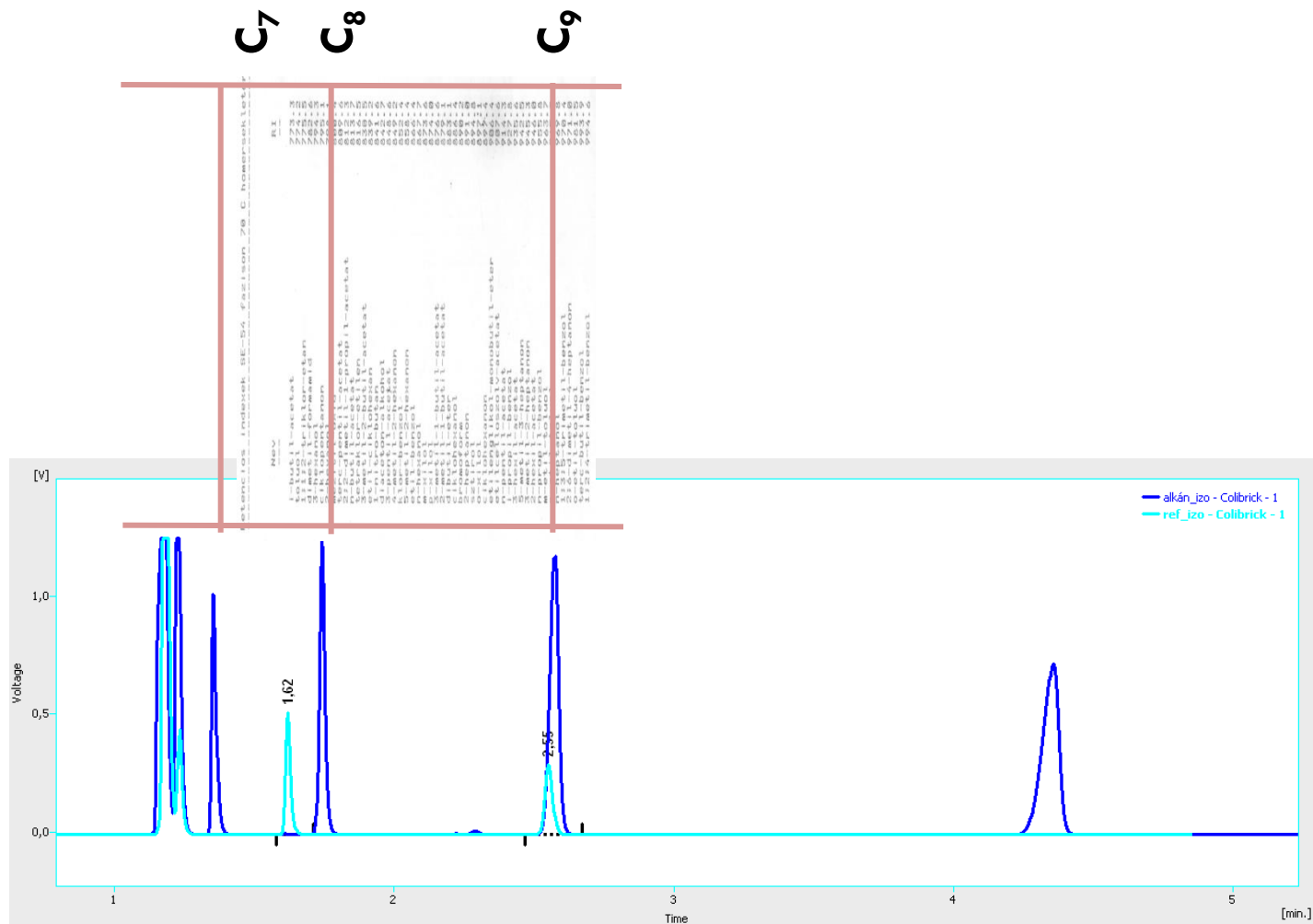


t_M meghatározása

$t_{R,n} \longrightarrow t_{R,n}' \longrightarrow \lg t_{R,n}', I_n$

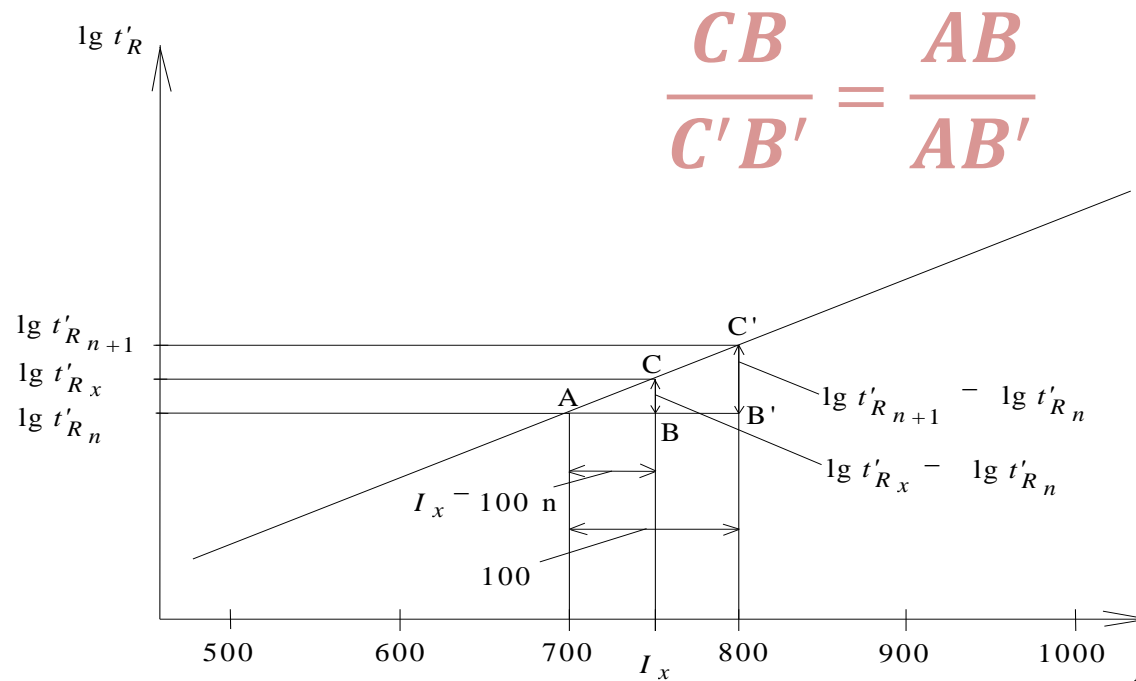
$t_{R,x} \longrightarrow t_{R,x}' \longrightarrow \lg t_{R,x}' \longrightarrow I_x$

4. Minőségi azonosítás retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek



4. Minőségi azonosítás

retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek



$$I_x = 100 \frac{\lg t'_{R,x} - \lg t'_{R,n}}{\lg t'_{R,n+1} - \lg t'_{R,n}} + 100 n$$

$$t'_{R,n} < t'_{R,x} < t'_{R,n+1}$$

4. Minőségi azonosítás

retenciós indexekkel, Kováts-féle retenciós indexek

Retencios indexek SE-54 fazison 70 C homerseklete

Nev	RI
i-butyl-acetat	773.3
toluol	774.2
1;1;2-triklor-etan	775.1
dimetil-formamid	782.6
3-hexanol	794.3
ciklopentanon	795.1
2-hexanol	798.1
mezitil-oxid	800.4
terc-pentil-acetat	809.6
2;2-dimetil-1-propil-acetat	812.3
n-butyl-acetat	813.7
tetraklor-etilen	816.5
3-metil-2-butyl-acetat	830.5
etil-ciklohexan	839.2
1-nitro-butan	841.6
diaceton-alkohol	842.7
3-pentil-acetat	848.6
4-metil-2-hexanon	849.2
klor-benzol	852.4
5-metil-2-hexanon	858.4
etil-benzol	866.4
n-hexanol	867.7
m-xilol	873.6
p-xilol	874.0
3-metil-1-butyl-acetat	876.6
2-metil-1-butyl-acetat	879.1
dibutil-eter	883.1
ciklohexanol	886.4
bromofora	890.2
2-heptanon	891.0
sztírol	894.8
o-xilol	897.1
ciklohexanon	897.4
etilenglikol-monobutil-eter	906.4
etilcelloszolv-acetat	907.6
n-pentil-acetat	914.3
i-propil-benzol	927.8
3-hexil-acetat	935.6
5-metil-3-heptanon	942.5
3-metil-2-heptanon	945.3
2-hexil-acetat	946.0
n-propil-benzol	955.8
m-etil-toluol	963.7
p-etil-toluol	965.2
n-heptanol	969.8
1;3;5-trimetil-benzol	970.4
2;6-dimetil-4-heptanon	971.0
o-etil-toluol	981.5
terc-butyl-benzol	993.9
1;2;4-trimetil-benzol	994.6

C₇

C₈

C₉

C₁₀

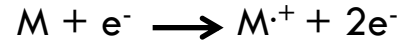
Mi a megoldás?

Sok esetben

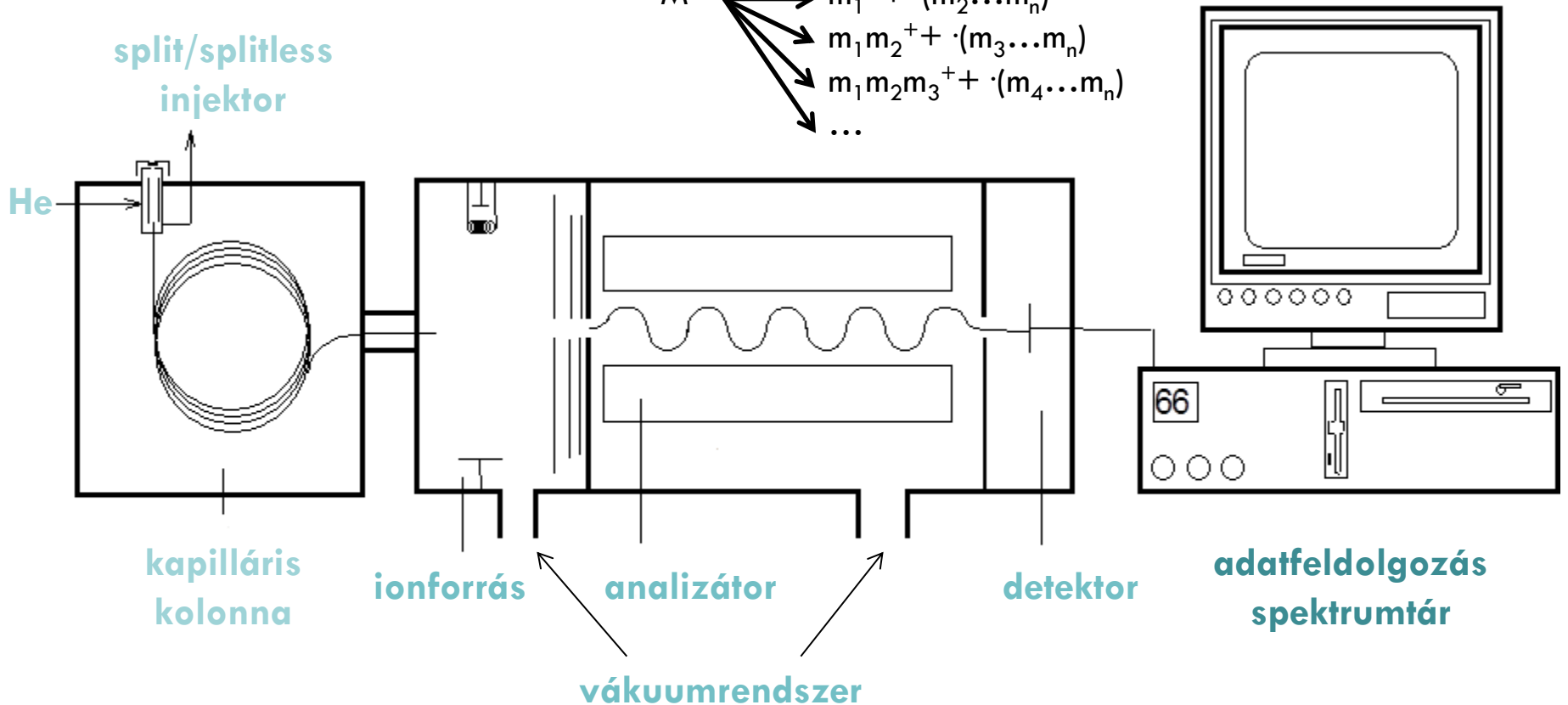
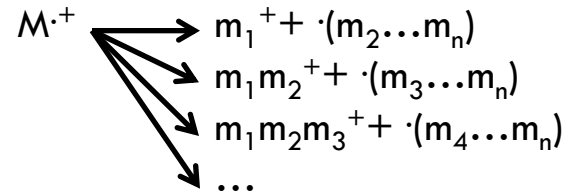
GC-MS

GC-MS-DS

1. A molekula ionizációja



2. Hasadás és/vagy átrendeződés



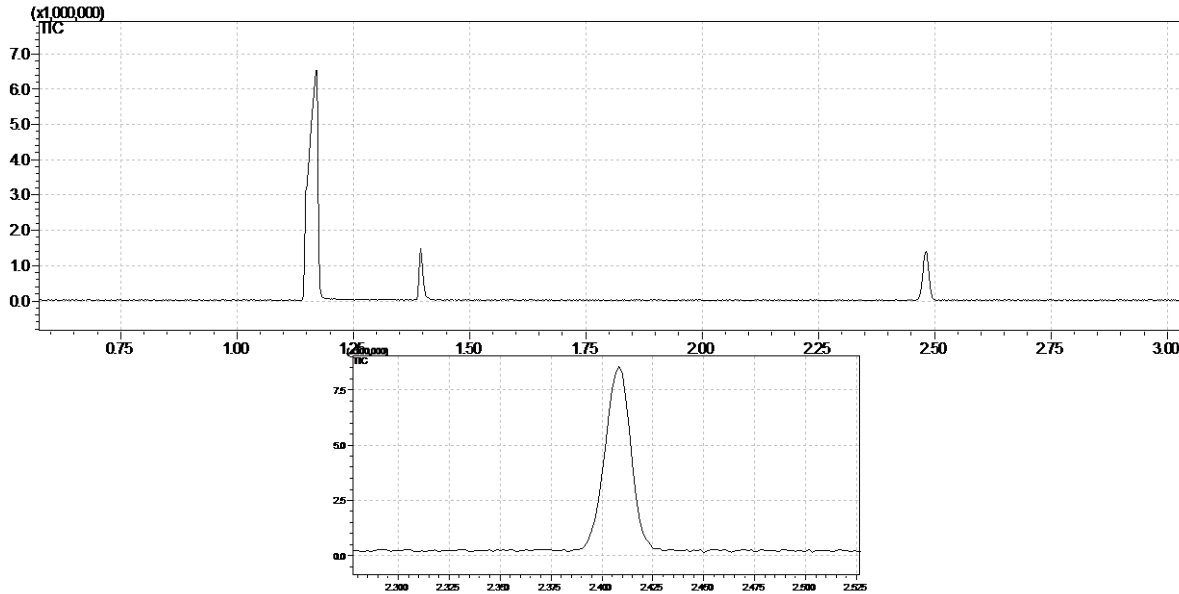
GC

MS

DS

GC-MS rendszerből származó információ

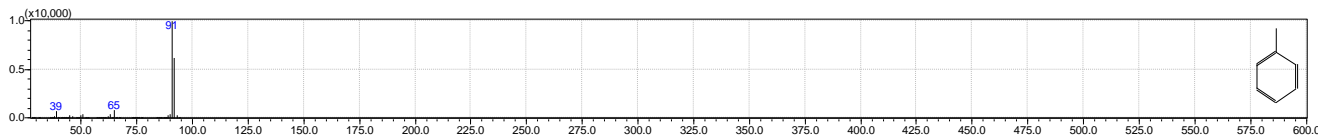
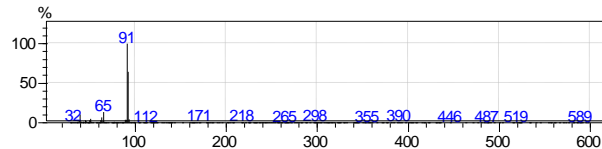
1. kromatogram (TIC, teljes ionáram kromatogram)



2. tömegspektrum

(karakterisztikus)

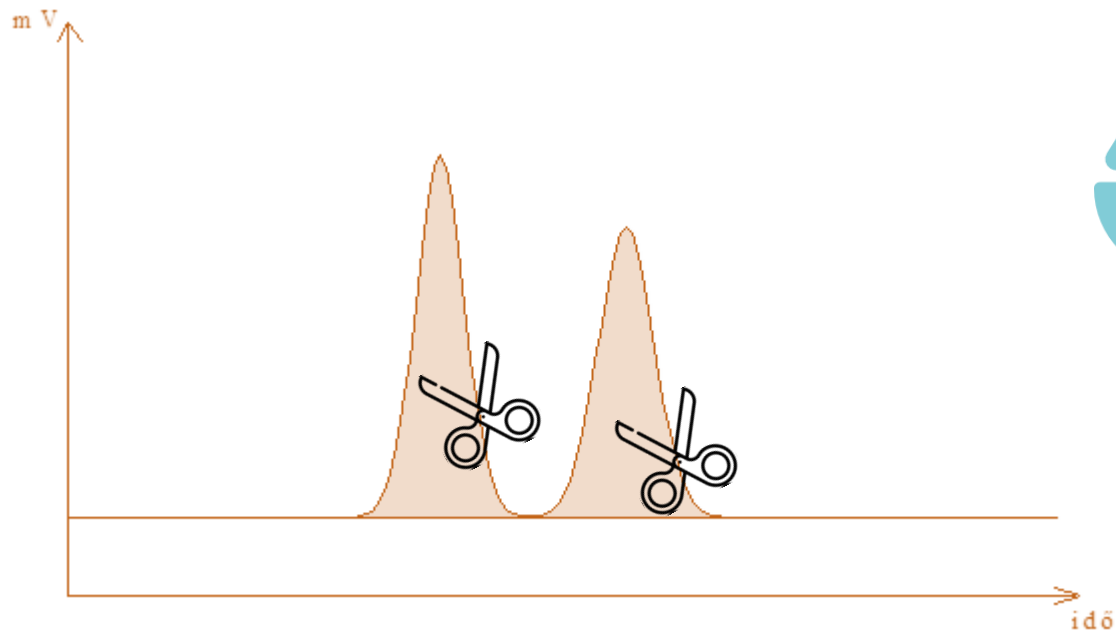
- m/z intenzitások bázisonra vannak normalva
- „ujjlenyomat”



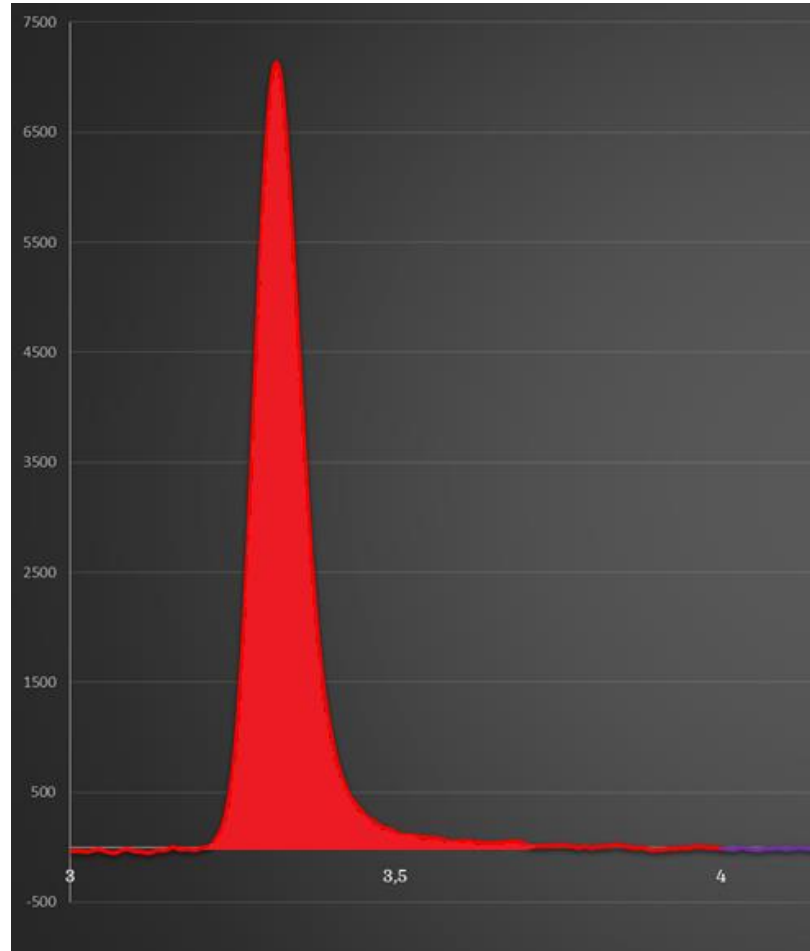


Mennyi?

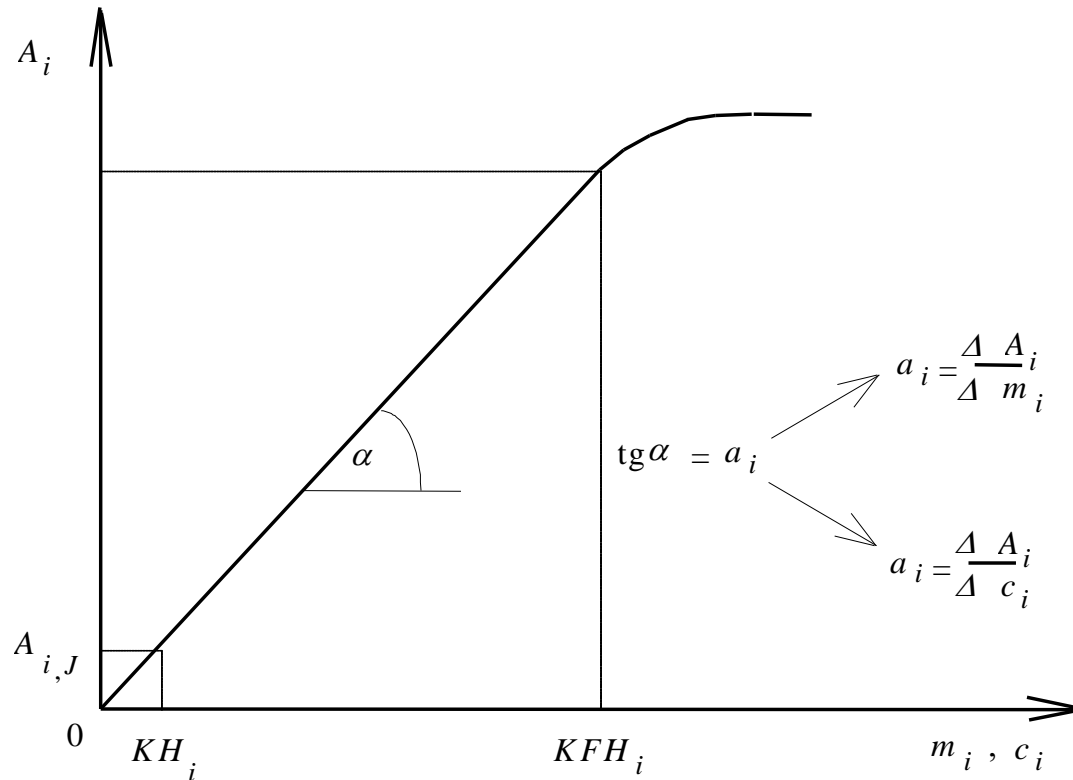
A mennyiségi elemzés alapjai



Csúcs alatti terület, Area



A mennyiségi elemzés alapjai



$$A_i = a_i m_i$$
$$A_i = a_i c_i$$

a_i

A mennyiségi elemzés módszerei

Csoportosítás az **érzékenység** felhasználása szerint:

1. Kalibráció

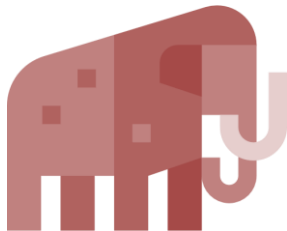
a_i -t kísérleti úton határozzuk meg

2. Addíció

a_i -t nem határozzuk meg, de feltételezzük állandóságát a méréssorozaton belül

3. Belső standard

$\frac{a_i}{a_s}$ relatív érzékenységet használunk



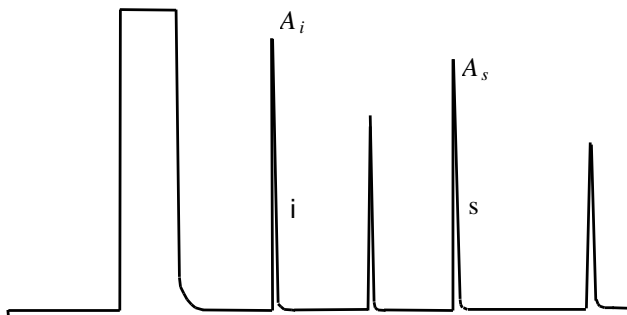
3. Belső standard módszer

A. Egy pontos belső standard módszer

1. Belső standard választása meghatározandó alkotóhoz

1. Mérhető legyen
2. Retenciós ideje hasonló legyen a meghatározandó alkotóhoz
3. Fizikai kémiai tulajdonságai legyenek hasonlóak a vizsgálandó komponenshez → jelképzése a detektorban legyen hasonló

2. Relatív érzékenység meghatározása standardok segítségével; ismert összetételű oldat gázkromatografálása



$$A = a m$$

ismeretlen

$$A_i = a_i m_i$$

belső std

$$A_s = a_s m_s$$

$$\frac{A_i}{A_s} = \frac{a_i m_i}{a_s m_s}$$

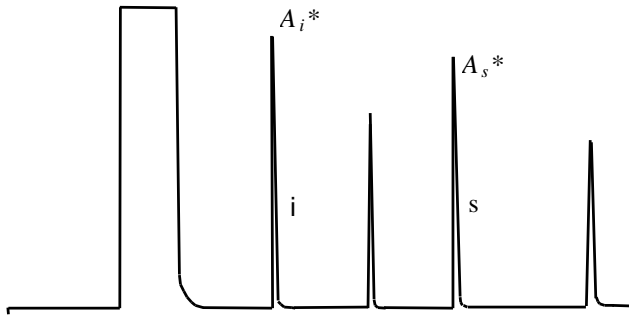
$$f = \frac{A_i m_s}{A_s m_i}$$

f

3. Belső standard módszer

A. Egy pontos belső standard módszer

3. Minta mérése, melyhez ismert mennyiségben adtuk a belső standardot



$$\text{minta} \quad A_i^* = a_i^* m_i^*$$

$$\text{belső std} \quad A_s^* = a_s^* m_s^*$$

$$\frac{A_i^*}{A_s^*} = \frac{a_i^* m_i^*}{a_s^* m_s^*}$$

$f^* = f$

$$m_i^* = \frac{A_i^* m_s^*}{A_s^* f}$$

Az eredmény számítása és megadása

$$m_i = \frac{m_s A_i^*}{f_i A_s^*}$$

$$m_{i,x} = \bar{m}_i \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (m_i - \bar{m}_i)^2}{n - 1}}$$

m_i ; m_s : tömegek, i a mérendő, s a belső standard
 A_i ; A_s : csúcsterületek, * a mintában mért mennyiség
 f_i : relatív érzékenység
 t : Student-paraméter
 s : korrigált tapasztalati szórás
 n : mérések száma

1. Kalibrációs módszer alkalmazhatósága

- Gáz minták analízise
- Tájékoztató elemzés
- Linearitási tartomány kimérése

2. Addíciós módszer alkalmazhatósága

- Összetett minták esetében, **mátrixhatás** figyelembevételére.

3. Belső standard módszer

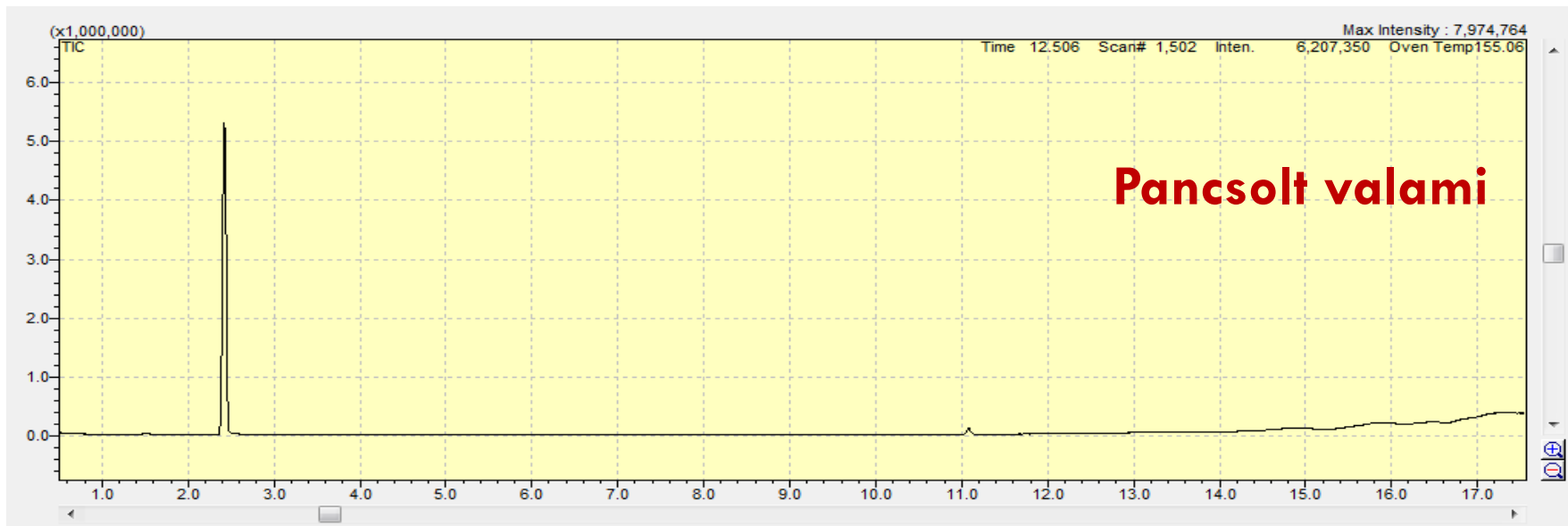
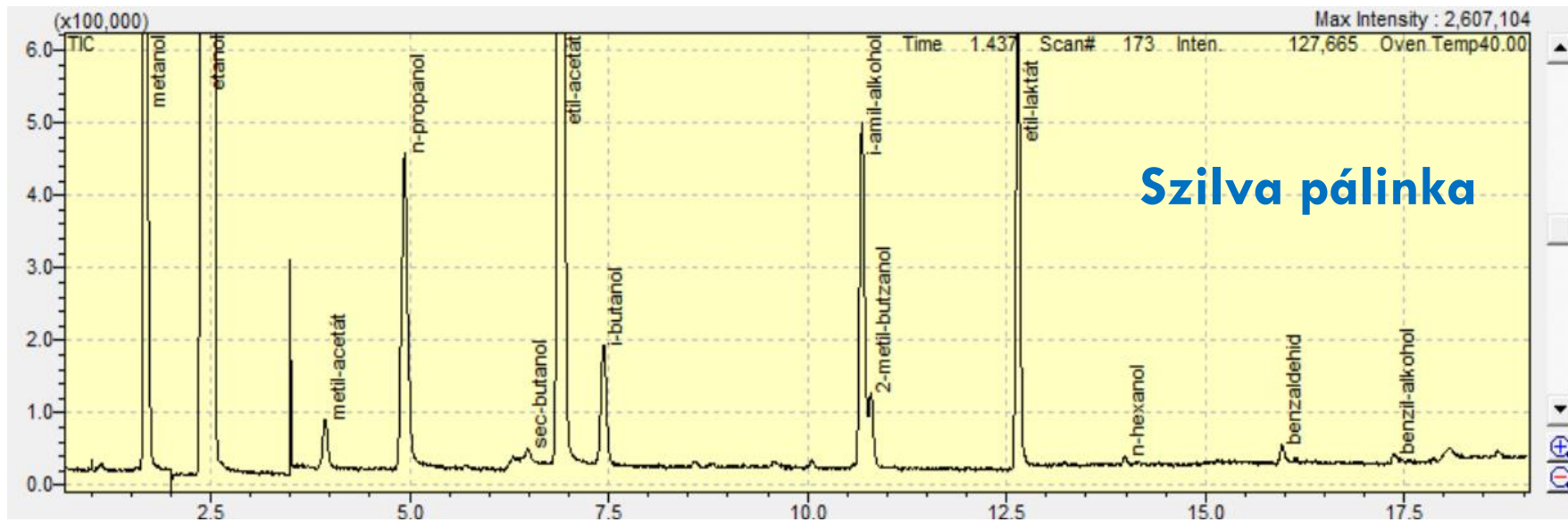
- **Kiküszöböli a mintabevitel térfogati hibáját**

Szeszes ital etanol tartalmának meghatározása



Pálinka-e???

Vagy csak likőr... 😞

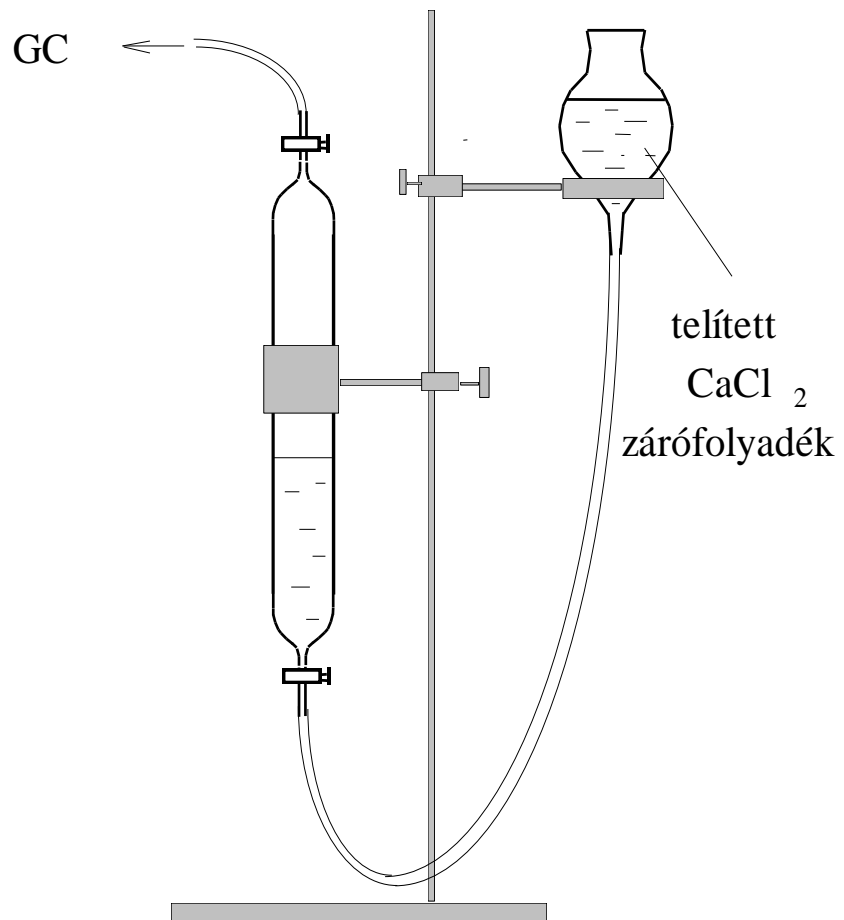


Fontosabb alkalmazási területek

- **Permanens gázok mennyiségi elemzése**
- **Szénhidrogénipari elemzések**
- **Környezetvédelmi analízis**
- **Gyógyszeripari elemzések**
- **Élelmiszerek, mezőgazdasági terméke vizsgálata**

Permanens gázok elemzése

Mintatárolás

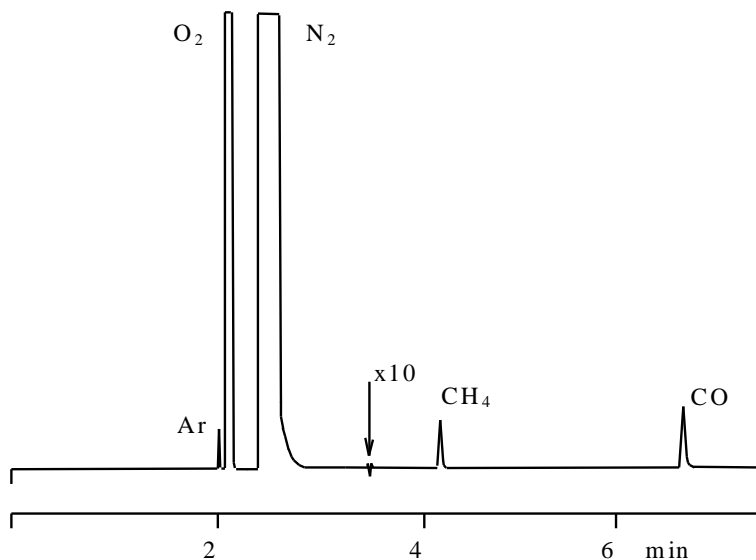


Permanens gázok elemzése

Barlangi levegő összetételének meghatározása

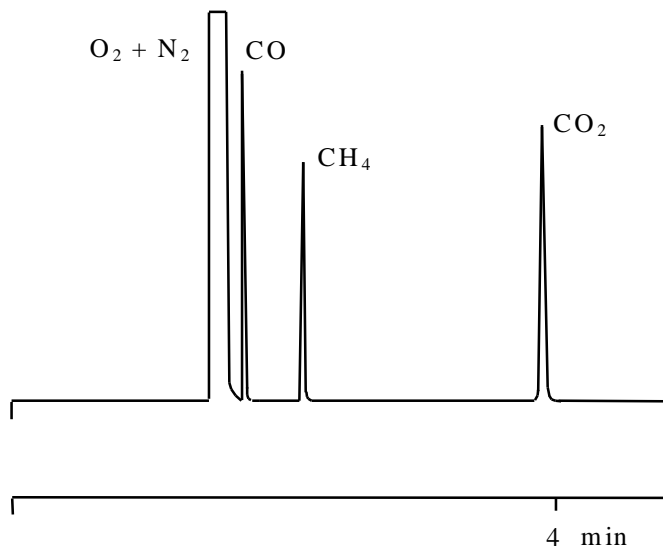


Permanens gázok elemzése



Kolonna: molekulaszita 5Å
Detektor: μ -TCD

CO₂, H₂O irreverzibilisen megkötődik,
regenerálni kell

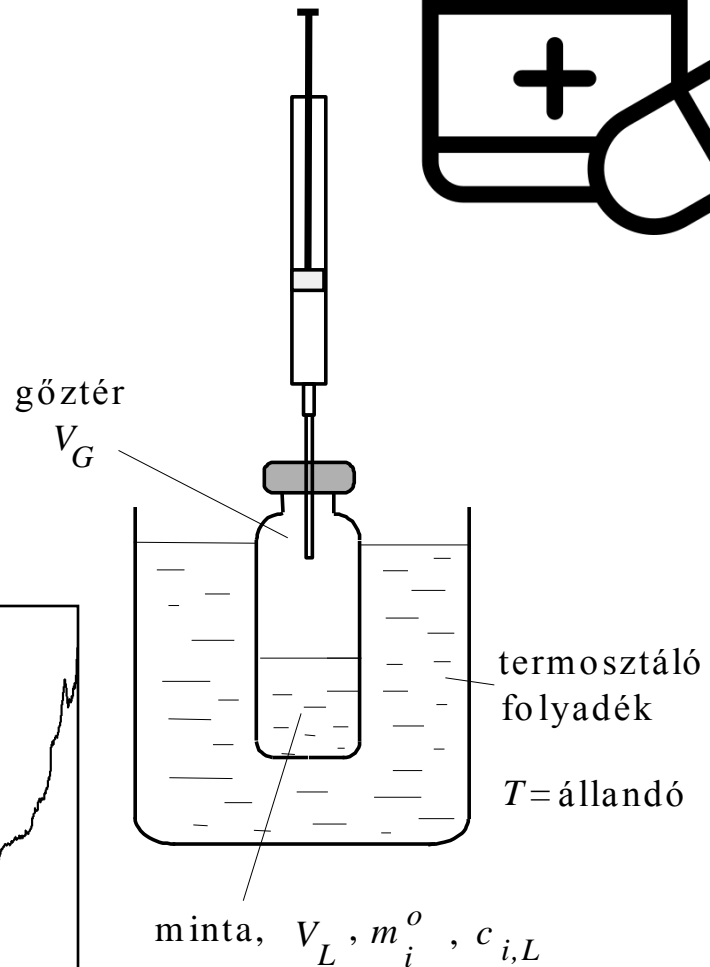
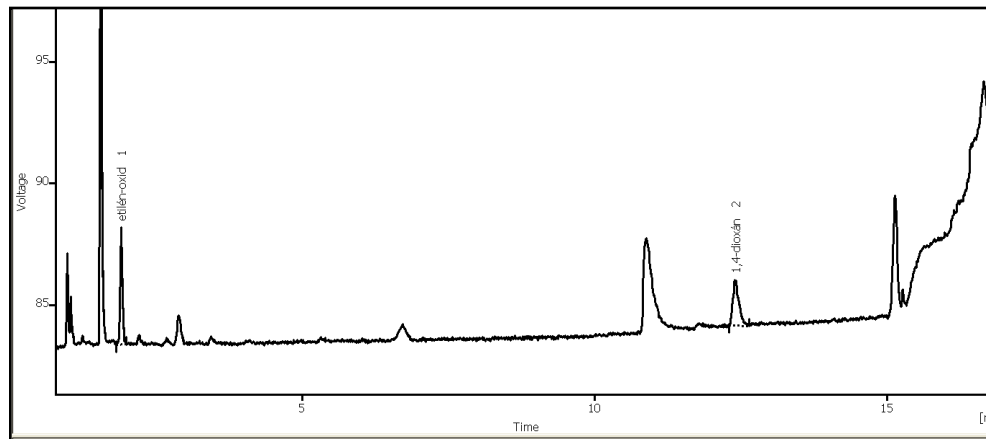


Kolonna: Carboplot P7
Detektor: μ -TCD

O₂, N₂, Ar elválasztás nem jó

Gyógyszeripari elemzések

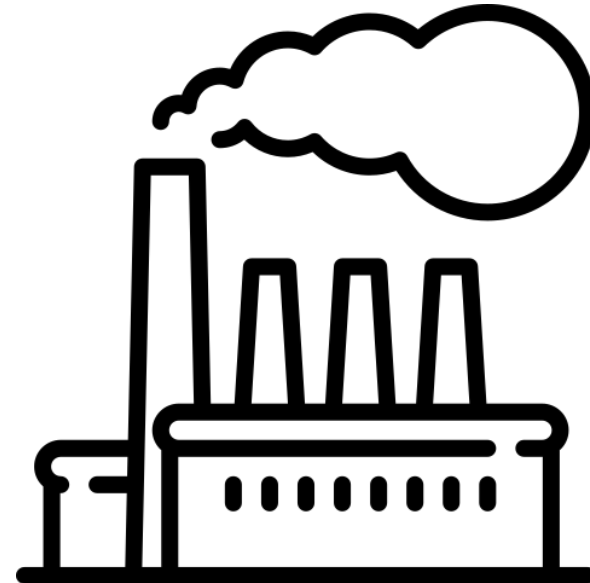
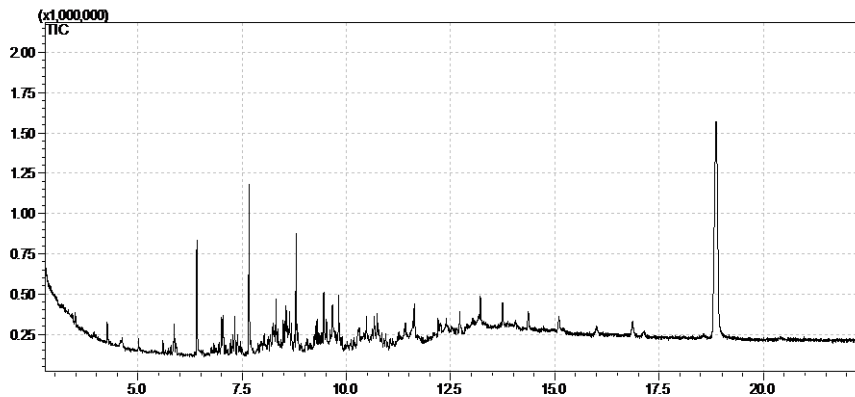
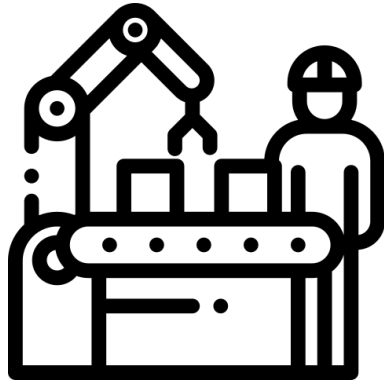
Gőztéranalízis (Head Space, HS)



Néhány példa a szervesanyag tartalom mérésére

GC-MS vizsgálatok

Adszorpciós mintavétel



(x10,000,000)
TIC



Irodalom:

[1] *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai, 2006*, Dr. Balla József

[2] www.chromacademy.com