

**PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM**

Kémia Doktori Iskola

**A RENTENCIÓ ÉS TÖMEGÁRAM ALAPJAI  
SZUPERKRITIKUSFLUIDUM-KROMATOGRÁFIÁBAN**

PhD értekezés tézisei

**RÉDEI CSANÁD**

Témavezető:

**DR. FELINGER ATTILA**

egyetemi tanár



**PÉCS, 2023**

# 1. Bevezetés

A szuperkritikusfluidum-kromatográfia (SFC) egyre nagyobb figyelmet kap számos területen, mind akadémiai, mind ipari területeken egyaránt. Ezt az elválasztástechnikai módszert széles körben alkalmazzák az analitikai és preparatív kromatográfiában, a kriminalisztikában, a királis elválasztásokban, a gyógyszeriparban és az élelmiszeriparban. Alaputatással a kromatográfusok csak egy kisebb csoportja foglalkozik, és olyan témákra fókuszálnak, mint pl. a mozgófázis sűrűségének vagy a mintaoldószer és a szerves módosítószer adszorpciójának hatása. Az SFC elterjedése az elmúlt évtized gyors technológiai fejlődésének köszönhető, amely a folyadékkromatográfia (LC) mellett rendkívül életképes és összemérhető, de végső soron kiegészítő eljárássá tette.

Az SFC-nek általában három nagy előnyt tulajdonítanak a folyadékkromatográfiával szemben, amelyek a szén-dioxid fizikai-kémiai tulajdonságainak köszönhetőek: (1) költséghatékonyabb és környezetbarátabb az LC-hez képest az alacsonyabb szerves oldószerfelhasználás miatt; (2) a mozgófázis alacsony viszkozitása nagyobb áramlási sebességet és ezáltal gyorsabb elválasztásokat tesz lehetővé, miközben gyors diffúziós folyamatok és kisebb csúcshatások, ezáltal nagyobb hatékonyság érhető el és (3) a mozgófázis elúciós ereje "jól hangolható" a hőmérséklet, a nyomás és a szerves módosítószer koncentrációjának változtatásával.

SFC-ben a mozgófázis a szerves módosítószer és egyéb additívek mellett elsősorban szén-dioxidból áll. Az LC esetén leggyakrabban használt oldószerek gyakorlatilag összenyomhatatlannak tekinthetők. Ez azonban nem igaz SFC esetén a szén-dioxid összenyomhatósága miatt, ami a kromatográfias rendszerben számos termodinamikai és kromatográfias tulajdonság változásához vezet, mint például a mozgófázis sűrűsége, viszkozitása, hőmérséklete, sebessége, szolvatációs ereje, továbbá a retenciós tényezők és az oszlop hatékonysága. A változások számos nehézséget okoznak az SFC-vel foglalkozó kromatográfusoknak, ami alaposabb megismerést és megközelítést igényel a negatív hatások kiküszöböléséhez, különösen akkor, ha a mozgófázisban nincs szerves módosítószer.

A fentiekből következik az is, hogy a beállított és a valódi térfogatáram eltérnek egymástól, ami nagy probléma, amikor retenciós időket és holtidőket szeretnénk átszámolni retenciós térfogatokká, illetve holttérfogatokká. Ehhez két dologra van szükség, az egyik a tömegáram pontos ismerete, amely az egyetlen olyan áramlási paraméter, amely állandónak tekinthető egy SFC rendszerben. Emiatt nagyon jól használható a tényleges térfogatáram pontos meghatározására. A másik tényező a holtidő pontos ismerete, egy szintén gyakran figyelmen kívül hagyott paraméter, amelynek meghatározása mindig is problémás volt SFC-ben, mivel a rendelkezésre álló módszerek nem annyira univerzálisak, mint a folyadékkromatográfiában.

## 2. Kutatási célkitűzések

Munkánk célja az volt, hogy jobban elmélyedjünk az SFC alapjaiban, kiemelt figyelmet fordítva a tiszta szén-dioxid mozgófázisok esetében megfigyelhető szokatlan retenciós viselkedésekre, a pontos tömegáram-mérésekkel kapcsolatos kihívásokra és végül a holtidő meghatározási lehetőségeinek és korlátainak feltérképezésére. Kutatási céljaink az a következők voltak:

1. *n*-alkilbenzol homológok szokatlan retenciós viselkedésének és a különböző mintaoldószerek kromatográfiás hatékonyságra gyakorolt hatásának vizsgálata:
  - a) különböző állófázisok és mintaoldószerek (acetonitril, heptán és metanol) tesztelése rendellenes retenciós viselkedés megállapítására;
  - b) egykomponensű adszorpciós izotermák meghatározása a bi-Langmuir-modell és az inverz módszer (IM) alkalmazásával;
  - c) kompetitív bi-Langmuir adszorpciós izotermák meghatározása a minta oldószer és komponensek versengésének megértéséhez;
  - d) numerikus modell megalkotása a kompetitív adszorpció szimulációjának érdekében a valós és két hipotetikus vegyület esetén.
2. A pozíció, a kísérleti körülmények és az injektálások tömegáram-mérésre gyakorolt hatásának felderítése:
  - a) a Coriolis-áramlásmérő (CFM) és a nyomásmérő az SFC rendszer különböző pontjain történő elhelyezésének hatásának tanulmányozása;
  - b) a nyomás és a hőmérséklet tömegáramra gyakorolt hatásának vizsgálata;
  - c) az injektálások egyensúlyi tömegáramra gyakorolt hatásának vizsgálata.
3. A holtidő-meghatározás határainak és a dinitrogén-oxid, mint új holtidő marker alkalmazhatóságának vizsgálata:
  - a) különböző, korábban holtidő markerként használt vegyületek összehasonlítása;
  - b) a mozgófázis szerves módosítószer tartalmának hatásának vizsgálata;
  - c) az állófázis holtidő markerekre gyakorolt lehetséges hatásának felderítése.

## 3. Anyagok és eszközök

### Műszerek

A kísérleteket egy Waters ACQUITY UPC<sup>2</sup> SFC rendszerrel (Milford, MA, USA) végeztük el. A műszer egy kettős szivattyúrendszerrel, 10 µl térfogatú hurokkal ellátott automatikus mintaadagolóval, oszloptermosztáttal, fotodiódasoros (PDA) detektorral és nyomásszabályzóval volt felszerelve. A műszert az Empower 3 kromatográfias szoftver vezérelte. A műszer oszlopon kívüli térfogata 60 µl volt a huroktól a detektorcelláig, amelyet nulla térfogatú összekötővel mértünk meg. Minden retenciós térfogatot korrigáltunk ezzel a hozzájárulással. Dinamikus szivárgási tesztekkel végeztünk a CO<sub>2</sub> és az oldószer szivattyúk esetén, amelyekben az összes pumpafej megfelelt.

Néhány kísérletet egy Agilent 1260 Infinity II SFC rendszerrel végeztünk el, amely szintén kettős szivattyúval, automata mintaadagolóval, oszloptermosztáttal, diódasoros detektorral (DAD) és SFC vezérlőmodullal volt felszerelve. A műszert az Agilent ChemStation szoftver vezérelte.

A mozgófázis tömegáramát a Bronkhorst High-Tech B.V. (Ruurlo, Hollandia) mini CORIFLOW tömegárammérő műszerével mértük (modellszám: M13-ABD-11-0-S, sorozatszám: B11200776A). Ez a modell  $\pm$  (a leolvasott érték 0,2%-a + 0,5 g/h) pontosságot biztosít, amely 0,01 g/min CO<sub>2</sub> érzékenységnek feleltethető meg.

A tömegárammérő kalibrálását úgy ellenőriztük, hogy a CO<sub>2</sub>-t kikötöttük a kettős szivattyúrendszerből, majd vizet pumpáltunk a CFM-en keresztül 0,50; 1,00 és 1,50 ml/min beállított áramlási sebességgel 5 percig szobahőmérsékleten, miközben a vizet egy előre lemért főzőpohárba gyűjtöttük. A CFM leolvasott értékei minden esetben a várható tömegáram elfogadható tartományán belül voltak.

A nyomásértékeket az oszlop bemeneténél és kimeneténél egy OMEGA Engineering (Norwalk, CT, USA) DPG4000 külső nyomásmérőjével rögzítettük.

### Kísérletek

#### Versengés

A versengési vizsgálatok korai szakaszában több állófázist is teszteltünk szokatlan retenciós jelenségek után kutatva. Végül a Sigma-Aldrich 3 µm átmérőjű részecskékkel töltött 4,6 × 150 mm Supelcosil ABZ+Plus alkilamid oszlopát választottuk a további vizsgálatokhoz. Az oszlop teljes térfogata  $V_{\text{tot}} = 2,492 \text{ cm}^3$  volt. A holtterefogatot két módszerrel becsültük meg, egy a tömegkülönbségeken alapuló statikus módszerrel, amely általában alulbecslést ad, valamint

holdidő markerként használt heptán segítségével. Mindkét módszer nagyon hasonló eredményeket adott, így végül a  $V_0 = 1,590 \text{ cm}^3$  értéket vettük figyelembe. A mozgófázis teljes térkitöltési tényezője  $\varepsilon_t = 0,638$  volt.

A mozgófázis sűrűségének kiszámítását az oszloptermostát hőmérséklete és az oszlop külső nyomásmérővel mért bemeneti és kimeneti nyomása alapján végeztük el. A sűrűségeket a National Institute of Standards and Technology (NIST) REFPROP adatbázis segítségével határoztuk meg. Az átlagos térfogatáramot ( $\bar{F}_v$ ) a mozgófázis keverő után mért tömegáramából és az oszlop bemeneti és kimeneténél mért sűrűségek számtani közepéből számított átlagos sűrűségből ( $\bar{\rho}$ ) becsültük.

A kromatográfiás méréseket 100%  $\text{CO}_2$  mozgófázissal végeztük. A beállított térfogatáram 1,00 ml/min volt, a tényleges térfogatáram 60 °C-on és 150 bar ellennyomáson 1,18 ml/min volt. Az oszlop hőmérsékletét 35 és 60 °C között változtattuk, az nyomásszabályzót 105, 150 vagy 200 barra állítottuk be. Az mintaadagolási térfogat 2,0  $\mu\text{l}$  volt. Az alkil-benzolok detektorjelét 190 és 400 nm között rögzítettük, az optimális csatornák 260 és 273 nm voltak.

A minták acetonitril, metanol vagy heptán oldószerben benzolt, etilbenzolt, butilbenzolt, hexilbenzolt, oktilbenzolt, decilbenzolt, dodecilbenzolt, tetradecilbenzolt és oktadecilbenzolt tartalmaztak. A koncentrációkat rendre 0,5; 0,7; 1,1; 1,8; 2,2; 3,4; 4,5; 5,0 és 5,4 g/l-re állítottuk be.

Az eredmények kiértékelése során az oszlop hatékonyságát az elméleti tányérszámmal jellemeztük, amelyet exponenciálisan módosított Gauss-függvények (EMG) a kísérleti adatokra illesztésével kaptunk. Az illesztést PeakFit v4.12 szoftverrel végeztük. Az illesztés után a tányérszámot a csúcsok átlagos retenciós időt jelölő első momentumából ( $\mu_1$ ) és a varianciájukat jellemző második centrális momentumából ( $\mu_2$ ) számítottuk ki. Elvégeztük a detektor lineáris kalibrációját is az abszorbanciák koncentrációvá alakítása érdekében, amely a kromatográfia egyensúlyi-diszperzív (ED) modelljének használatához szükséges.

## Tömegáram

A tömegárammal kapcsolatos vizsgálatok során két oszlopot használtunk, egy Waters Spherisorb Silica oszlopot (5  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  100 mm) és a Sigma-Aldrich Supelcosil ABZ+Plus alkilamid oszlopot (3  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  150 mm). Minden kísérletet 100%-os  $\text{CO}_2$  mozgófázissal végeztünk, 1 ml/min beállított térfogatárammal. Az mintaadagolási térfogat 2,0  $\mu\text{l}$  volt, a detektor jelét 190 és 400 nm között rögzítettük. Az oszloptermostátot 20 vagy 40 °C hőmérsékletre, míg a nyomásszabályzót 104 vagy 150 bar értékre állítottuk be.

A teljes tömegáramot és a nyomást közvetlenül az oszlop bemeneténél és kimeneténél mértük különböző konfigurációkban. Az adatgyűjtés során minden műszert egyensúlyba hoztunk, majd hexán injektáltunk. A kromatogramokat 3 percig rögzítettük, amely alatt a CFM jelet is rögzítettük, amely a CFM cellán áthaladó eluens tömegáram, sűrűség és hőmérséklet profiljából állt. Három párhuzamos mérést végeztünk minden hőmérséklet- és nyomásbeállításhoz, minden konfigurációra és a két oszlopra, valamint egy zero térfogatú összekötőre.

A holtidő méréseket ugyanezekkel a kísérleti körülményekkel és oszlopokkal végeztük, de a CFM és a nyomásmérő nélkül. Holtidő markernek a dinitrogén-oxidot választottuk. A gázt egy percig buborékolattuk metanol oldószerben, majd az oldatot három párhuzamos méréssel injektáltuk. A detektálási hullámhossz 195 és 200 nm volt.

Az oszlopon kívüli térfogatokat és varianciákat a tömegárammérővel és nélküle az oszlop, CO<sub>2</sub> szivattyú és a nyomásszabályzó kikötésével határoztuk meg. Ezután három párhuzamos mérést végeztünk 70/30 MeOH/H<sub>2</sub>O mozgófázissal, 0,25 ml/min térfogatáram mellett. Majd EMG függvényeket illesztettünk a kísérleti profilokra, és az oszlopon kívüli térfogatokat és varianciákat az első abszolút momentum, illetve a második centrális momentum segítségével számoltuk ki. A CFM (és nyomásmérő) nélküli térfogat 60 µl volt, a variancia pedig 406 µl<sup>2</sup>. A CFM bekötésével a térfogat 2,06 ml volt, a variancia pedig 1,67 ml<sup>2</sup>, tehát a CFM térfogati hozzájárulása 2,00 ml volt.

## Holtidő

A holtidő vizsgálatokhoz két Waters Spherisorb Silica oszlopot (5 és 10 µm; 4,6 × 100 mm), egy Symmetry C18 (3 µm; 4,6 × 150 mm), egy Viridis BEH (1,7 µm; 3,0 × 50 mm) és egy Torus Diol (1,7 µm; 3,0 × 50 mm) oszlopot használtunk, valamint a Sigma-Aldrich Supelcosil ABZ+Plus alkilamid oszlopát (3 µm; 4,6 × 150 mm) és egy (S,S) Whelk-O1 (1,8 µm; 4,6 × 100 mm) oszlopot, amely a Ferrarai Egyetem Kémiai, Gyógyszerészeti és Agrártudományi Tanszékén szintetizált teljesen porózus részecskékkel volt töltve.

A kísérleteket 1 ml/min beállított térfogatáram mellett végeztük. A minták hexán, aceton (10 V/V% metanolban), dinitrogén-oxid (1 min metanolban) és 1,3,5-tri-*terc*-butilbenzol (TTBB; 0,01 mg/ml) voltak, míg a mozgófázis vagy tiszta szén-dioxid volt, vagy pedig 5, 10, 15 és 20% metanol szerves módosítószerrel keverve. A mintaadagolási térfogat 2,0 µl volt. A detektor jelét 190 és 400 nm között rögzítettük. A kolonna hőmérséklete 20 vagy 40 °C volt, míg az ellennyomást 104 vagy 150 bar értékre állítottuk be.

## 4. Eredmények

A minta oldószerének és az oldott anyagok kompetitív adszorpcióját vizsgáltuk és modelleztük szuperkritikusfluidum-kromatográfiával. Modellvegyületként *n*-alkilbenzol homológok sorozatát választottuk, oldószerként pedig acetonitrilt, metanolt és heptánt. Előkísérletek után a versengést egy alkilamid oszlopon, 60 °C-on, 150 bar ellennyomáson és tiszta szén-dioxid mozgófázis mellett sikerült azonosítanunk. Metanol esetében az oszlop hatékonyságának csökkenése, a retenciók idők eltolódása és a csúcshélesség változása alapján könnyen azonosítható volt a versengés, mivel ezeknek a tulajdonságoknak a változása a metanol sáv környékén volt a legnagyobb.

Egykomponensű adszorpciók izotermákat határoztunk meg a metanol és az oldószersávot körülvevő két alkilbenzol esetében. Az állófázis heterogén felületének adszorpciók energiaeloszlása miatt a bi-Langmuir izotermát választottuk, majd az izoterma paramétereit az inverz módszer segítségével határoztuk meg, ahol az egyensúlyi-diszperzív modell által biztosított differenciális tömegmérleg egyenletet egy módosított Rouchon algoritmus segítségével integráltuk. Az eredmények nagyon jó egyezést mutattak a kísérleti és számított profilok között, valamint a két különböző adszorpciók hely viselkedését is feltártuk. A telítési kapacitás szempontjából minden komponens körülbelül két nagyságrenddel jobban preferálta az 1-es helyet kötőhelyet.

A kompetitív bi-Langmuir izotermát választották a versengés modellezésére. A modell a meghatározott paramétereit és a korábbihoz hasonló numerikus megközelítést alkalmazta. *In silico* kísérleteket végeztünk, ahol minden oldott anyag koncentrációját analitikai tartományban állítottunk be. Az oldószer mennyiségét lépésről lépésre növeltük, hogy utánozzuk a valódi injektálásokat. Az alkilbenzolok mellett két hipotetikus oldott anyagot (H1 és H2) is vizsgáltunk, a metanolhoz képest eltérő retenciókkal. Az oktilbenzolra, a decilbenzolra és a H1 vegyületre egyaránt hatással volt a kiszorítószerként működő, erősen adszorbeáló metanol által okozott kiszorító hatás, amely torz, összenyomott profilokat és rendellenes hatékonyságot eredményezett. A H2 vegyületet a nagy feleslegben lévő, gátlószerként működő metanol befolyásolta, amely ún. elnyúlásos hatást eredményezett, mivel elnyújtott csúcsalakokat és csökkent hatékonyságot eredményezett.

A tömegáram viselkedésével kapcsolatos munkánk azt mutatta, hogy bár a tömegáram az egyetlen állandónak tekintett áramlási paraméter SFC-ben, a kromatográfiás műszer különböző pontjain mindig számíthatunk némi eltérésre, mivel a CFM megváltoztatja a rendszer konfigurációját. Az oszlopok bemenete és kimenete közötti tömegáramok összehasonlítása 0,6% és 4,2 % közötti eltéréseket mutatott. Figyelembe véve, hogy a vizsgálatban csak tiszta CO<sub>2</sub>-t használtunk mozgófázisként, az eltérések nem voltak túl nagyok. A szerves módosítószert és aditíveket is tartalmazó mozgófázisok esetében még kisebb eltérésekre lehet számítani. Precizitással kapcsolatos vizsgálataink kimutatták, hogy a pontos, reprodukálható tömegáramok

mérése alacsony áramlású, alacsony viszkozitású környezetben akkor is nehéz, ha az SFC rendszer beépített öndiagnosztikája nem mutat szivárgást, a CFM kalibráció megfelelő és minden eljárást lépcsőről lépésre követünk.

A nyomásmérések az oszlopok hosszától és részecskeméretétől függően eltérő nyomáseséseket mutattak ki. Érdekes módon a tömegárammérőn jelentős nyomásesést tapasztaltunk, amely a bemeneti oldalon hangsúlyosabb volt (1,5–2 bar), ami a mozgófázis áramlására gyakorolt enyhe hatásra utal.

A nyomás és a hőmérséklet tömegáramra gyakorolt hatásának vizsgálata azt mutatta, hogy az előbbinek nagyobb, míg a hőmérséklet-változásnak csak minimális hatása volt. Az injektálás hatásának vizsgálata azt mutatta, hogy bár a tömegáram kezdeti csökkenése nagymértékű volt az egyensúlyi állapothoz képest, az injektálási idő és a holtidő átlagát véve jelentősen csökkent ezt a hatást. Nagy retenciával rendelkező vegyületek használata tovább csökkentheti az injektálás káros hatását.

Holdító markerek szempontjából a dinitrogén-oxid jó választás lehet SFC esetén. Alkoholokban jól oldódik, a mintaelőkészítés egyszerű és a minta egy napig elég stabil. Ezenkívül a gáz tulajdonságai biztosítják, hogy SFC mérések során nem történjen adszorpció vagy versengés az állófázison. Az előzetes vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgált vegyületek közül a dinitrogén-oxid mutatta a legalacsonyabb elúciós időt, ami arra utal, hogy nem kötődött meg az oszlopon, míg a többi vegyület bizonyos mértékű retenciót, illetve torzult, zajos csúcsalakokat mutatott.

A detektálás azonban problémás volt, mivel a dinitrogén-oxid jele nagyon alacsony intenzitású volt a minta alacsony koncentrációja miatt. Az UV spektruma sem túl előnyös, mert a vegyület csak a 190-220 nm tartományban detektálható, ahol a legtöbb SFC-ben alkalmazott szerves módosítószer cut-off hullámhossza is található. Így az oldószerek a jelet elfedik, amit kísérleteink során többször is tapasztaltunk, különösen akkor, ha a mozgófázis 10% vagy annál több metanolt tartalmazott.

A különböző oszlopok összehasonlítása arra utalt, hogy az állófázis enyhén befolyásolta a dinitrogén-oxid kimutatását, ez azonban ellentmond a vegyület holtidő markerként való felhasználása mögött meghúzódó elméletnek. Egy még átfogóbb tanulmánnyal az alkalmazhatóság korlátai tovább bővíthetők.



## 5. Tézispontok

1. Megállapítottam, hogy a metanol mintaoldószer és  $n$ -alkilbenzol homológok versengtek egymással a megkötődésért tiszta szén-dioxid mozgófázisok esetén szuperkritikusfluidum-kromatográfiában. A zónát, ahol a versengés zajlott, az oszlophatékonyság csökkenése, a retenciós idők eltolódása és a csúcshélességek változása alapján azonosítottam, amelyeket a kiszorításos hatás és az elnyúlásos hatás idéztek elő.
2. Meghatároztam a metanol és a hozzá legközelebb eső két alkilbenzol egykomponensű adszorpció izotermáit az inverz módszer segítségével. Igazoltam a vegyületek bi-Langmuir viselkedését, majd a kompetitív bi-Langmuir izoterma felhasználásával numerikus módszert állítottam össze. Modelleztem az oldószer és a valós, valamint hipotetikus vegyületek közötti versengést, majd kimutattam, hogy a rendellenes retenciós viselkedés mögött a kiszorításos és tag-along hatások álltak.
3. Kimutattam, hogy pontos és precíz, a kromatográfiás műszer különböző pontjain elvégzett tömegáram-mérések kis áramlású, alacsony viszkozitású környezetben nagy kihívást jelentenek, mivel az áramlásmérő megváltoztatja a rendszer konfigurációját. Az eltérések elérték a 4,2%-ot is, habár a mozgófázisban alkalmazott szerves módosítószer használata csökkenti az eltéréseket. Kimutattam, hogy az áramlásmérő befolyásolja a mozgófázis áramlását, valamint számottevő oszlopon kívüli térfogatot és varianciát ad a rendszerhez.
4. Kimutattam, hogy a nyomás nagyobb hatással volt a tömegáramra, mint a hőmérséklet. Továbbá bizonyítottam, hogy az injektálások jelentősen zavarják az egyensúlyi tömegáramot, azonban sikeresen mérsékeltem a káros hatást azáltal, hogy az injektálás pontjától az elválasztandó komponens elúciós idejéig tartó átlagos tömegáramokat vettem figyelembe.
5. Megállapítottam, hogy a holtidő pontos méréséhez a dinitrogén-oxid a legjobb holtidő marker, mivel a vizsgált vegyületek közül ez adta a legkisebb elúciós időket. A 10% vagy annál több szerves módosítószert tartalmazó mozgófázisok esetén azonban a detektálás problémás volt, mivel a legtöbb oldószer elfedi a dinitrogén-oxid jelét. Érdekes módon a különböző állófázisok összehasonlítása azt mutatta, hogy az állófázisnak is volt befolyása a detektálhatóságra.

# Megjelent közlemények

## A PhD értékezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Modeling the competitive adsorption of sample solvent and solute in supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2019**, 1603, 348–354. **IF: 4.049**
2. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. The impact of placement, experimental conditions, and injections on mass flow measurements in supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1668, 462919 **IF: 4.1**
3. **Rédei, Cs.**, Buratti, A., Catani, M., Felinger, A. Exploring the limits of application of nitrous oxide as a hold-up time marker in supercritical fluid chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.*, bírálólat alatt **IF: 4.3**

## Az értekezés témájában készült nem referált konferencia absztraktok

1. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Investigation of the retention behaviour of alkylbenzenes on a C18 stationary phase in supercritical fluid chromatography, 11<sup>th</sup> Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods, 2017. szeptember 6–8., 2017, Siófok
2. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Studying the competitive adsorption of alkylbenzenes and methanol in supercritical fluid chromatography, Applications of Supercritical Fluids 2018, 2018. május 17., Budapest
3. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Competitive adsorption in supercritical fluid chromatography: A model, 32<sup>nd</sup> International Symposium on Chromatography (ISC 2018), 2018. szeptember 23–27., Cannes-Mandelieu, Franciaország
4. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Competitive adsorption of sample solvent and analyte in supercritical fluid chromatography, 24<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 2018. október 8–9., Szeged
5. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. A minta és a minta oldószerének kompetitív adszorpciója szuperkritikusfluidum-kromatográfiában, Elvásztástudományi Vándorgyűlés 2018, 2018. november 8–10., Tapolca
6. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Modeling the solute-solvent competition in supercritical fluid chromatography, 8<sup>th</sup> Interdisciplinary Doctoral Conference (IDK 2019), 2019. május 24–25., Pécs

7. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Exploring the limits of nitrous oxide as a tracer in supercritical fluid chromatography, 48<sup>th</sup> International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2019), 2019. június 16–20., Milánó, Olaszország
8. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Comparison of nitrous oxide and other hold-up time markers in supercritical fluid chromatography, 12<sup>th</sup> Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods, 2019. szeptember 11–13., 2019, Siófok
9. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. A tömegárammérés rejtélyei szuperkritikusfluidum-kromatográfiában, METT25, 2021. október 18–20., Egerszalók
10. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Exploring the difficulties of mass flow measurements in supercritical fluid chromatography, 33<sup>rd</sup> International Symposium on Chromatography (ISC 2022), 2022. szeptember 18–22., Budapest
11. **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Exploring the difficulties of neat carbon dioxide as the mobile phase in supercritical fluid chromatography, 33<sup>rd</sup> International Symposium on Chromatography (ISC 2022), 2022. szeptember 18–22., Budapest

## A PhD értekezés témáján kívül készült közlemények

1. Simon, J., **Rédei, Cs.**, Felinger, A. The use of alteration analysis in supercritical fluid chromatography to monitor changes in a series of chromatograms, *J. Chromatogr. A*, **2019**, 1596, 217–225. IF: 4.049
2. Kazmouz, M. Y., **Rédei, Cs.**, Felinger, A. The adsorption of methanol on reversed phase stationary phases in supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1653, 462386 IF: 4.601

## Az értekezés témáján kívül készült nem referált konferencia absztraktok

1. Kazmouz, M. Y.\*, László, Sz.\*, **Rédei, Cs.**, BacsKay, I., Felinger, A. Surface excess isotherms of organic modifier and carbon dioxide mixture in sub- or supercritical fluid chromatography, Applications of Supercritical Fluids 2018, 2018. május 17., Budapest
2. Horváth, É., **Rédei, Cs.**, Boros, B., Felinger, A. Investigation of interactions on chiral zwitterionic stationary phases in enantiomer separation using HPLC and SFC methods, 24<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 2018. október 8–9., Szeged
3. Horváth, É., **Rédei, Cs.**, Boros, B., Felinger, A. Királis vegyületek elválasztása során kialakuló kölcsönhatások elméleti hátterének vizsgálata HPLC és SFC módszerek alkalmazásával, XXIV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2018. október 24–27., Szovátafürdő

4. Simon, J., **Rédei, Cs.**, Zelenyánszki, D., Felinger, A. Komplex mintakeverékből származó komponensek eredetének meghatározás és vizsgálata alterációs analízissel, Elválasztástudományi Vándorgyűlés 2018, 2018. november 8–10., Tapolca
5. Horváth, É., **Rédei, Cs.**, Boros, B., Felinger, A. Királis kromatográfiás mérési módszerek összevetése az elválasztás során kialakuló kölcsönhatások vizsgálata alapján, Elválasztástudományi Vándorgyűlés 2018, 2018. november 8–10., Tapolca
6. Kazmouz, M. Y., **Rédei, Cs.**, Felinger, A. Study of methanol influence on reversed phases in supercritical fluid chromatography, Elválasztástudományi Vándorgyűlés 2018, 2018. november 8–10., Tapolca
7. Simon, J., **Rédei, Cs.**, Zelenyánszki, D., Felinger, A. Two-dimensional correlation and alteration analysis in chromatography for identifying the changes in high-dimensional data, 48<sup>th</sup> International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2019), 2019. június 16–20., Milánó, Olaszország
8. Simon, J., **Rédei, Cs.**, Zelenyánszki, D., Felinger, A. Exploring two- and three-dimensional chromatographic data with alteration analysis, 12th Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods, 2019. szeptember 11–13., 2019, Siófok
9. Kulágin, R., **Rédei, Cs.**, Lindner, W., Felinger, A. Kinidin alapú királis, ikerionos típusú állófázis öregedésének vizsgálata SFC alkalmazásával, METT25, 2021. október 18–20., Egerszalók