PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Adszorpció és megoszlás leírása fordított fázisú folyadékkromatográfiában

PhD értekezés

Vajda Péter

Témavezető:

Dr. Felinger Attila

egyetemi tanár

PÉCS, 2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés **3**

2. Tudományos előzmények **5**

2.1. Szilikagél alapú oszloptöltetek 5

2.1.1. Szilikagél alapú fordított fázisú töltetek 5

2.2. Elegyadszorpció 6

2.2.1. A folyadék-szilárd határfelület 7

2.2.2. A felületi többletizoterma 8

2.3. Módszerek az adszorpciós folyamatok leírására 10

2.3.1. Frontális elemzés 10

2.3.2. Izotermaegyenletek 12

2.3.3. Az egyensúlyi-diszperzív elmélet kromatográfiás folyamatok modellezésére 15

2.3.4. Az adszorpciós energiaeloszlás 18

3. Kutatási célkitűzések **20**

4. Kísérleti körülmények **22**

4.1. Anyagok és eszközök 22

4.2. Különböző felületi borítottságú állófázisok szintézise 22

5. Mérések és eredmények **25**

5.1. Inverz méretkizárásos kromatográfia 25

5.2. Oldószeradszorpció-elegyadszorpció 30

5.2.1. Szerves oldószer-víz elegyek felületi többletizotermái nem utószilanizált fordított fázisú oszlopokon 30

5.2.2. Az adszorbeálódott oldószerrétegek 33

5.2.3. Az utószilanizálás hatása szerves oldószerek adszorpciójára 37

5.2.4. Szerves oldószerek adszorpciójának jellemzése egyensúlyi izotermáik alapján 41

5.3. Fenol és anilin visszatartásának molekuláris mechanizmusa 56
5.3.1. Szerves oldószer-víz elegyek hatása fenol retenciós tulajdonságaira . . . 56
5.3.2. A szilanolcsoportok aktivitásának hatása fenol és anilin retenciójára . . . 72
5.3.3. Fenol és anilin nagykoncentrációjú csúcsainak modellezése 78

6. A tudományos eredmények összefoglalása 85

7. Tézispontok 89

8. Megjelent közlemények 90

9. Köszönetnyilvánítás 93

Irodalomjegyzék 94

1. Bevezetés

Az elválasztási folyamat során alkalmazott mintakoncentrációk alapján megkülönböztethetünk lineáris, és nemlineáris kromatográfiát. A lineáris kromatográfia vagy analitikai kromatográfia az általánosan használt eljárás, kis koncentrációjú komplex minták elválasztására, szennyeződések, alkotórészek kimutatására. A nemlineáris kromatográfia nagy koncentrációjú minták tisztításával foglalkozik.

A linearitás vagy nemlinearitás valójában az adott komponens izotermájának alakjára utal. Minden izoterma a kísérleti körülményektől függő koncentrációtartományban egy lineáris szakasszal indul amelyet, a mintakoncentrációt növelve, egy görbült szakasz követ. Az izotermák alapvetően megszabják a vonatkozó alkotó viselkedését kromatográfiás rendszerekben. Előrejelzést adnak milyen koncentrációig áll fenn a lineáris viselkedés, és mely koncentrációküszöbtől kell figyelembe venni az izoterma görbületéből adódó hatásokat.

A nemlineáris oszlopkromatográfia alkalmazásával részletes betekintést nyerhetünk az oszlopban lévő tölteten, vagy más szóval adszorbensen végbemenő visszatartási mechanizmusokról. Az információkat az egyes komponensek egyensúlyi izotermáinak meghatározásával és értelmezésével nyerhetjük. Az izoterma lineáris része azonban meglehetősen kevés információt szolgáltat, ezért a retenciós mechanizmusok pontos felderítéséhez a mintavegyület koncentrációjának meg kell haladnia a lineáris tartományt, azaz az oszlopot túl kell terhelnünk. A túlterhelés hatására a lineáris tartományban tapasztalható Gauss-görbe alakú csúcsok megváltoznak. A retenció folyamatának és a fellépő csúcstorzulások tanulmányozásának, valamint mindezen tényezők számítógépes modellezésének a preparatív kromatográfiás eljárások költség- és anyagfelhasználásának optimalizálásában rejlik jelentősége.

Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia gyakorlatában jelentős szerepet tölt be a fordított fázisú folyadékkromatográfia. A nagy mechanikai stabilitású porózus szilikagél mikroszemcsék előállítása és felületük módosítása különböző apoláris szerves vegyületekkel, leggyakrabban n-alkánokkal nagy változatosságot és széles körű alkalmazhatóságot biztosít a fordított fázisú folyadékkromatográfiás elválasztásokhoz. A mintakomponensek visszatartása a felületre kémiailag kötött szerves fázis és az ennél minden esetben polárisabb oldószer közötti megoszláson alapul.

Ezen értekezésben fordított fázisú, oktadecilcsoportokkal módosított porózus szilikag-

él alapú folyadékkromatográfiás oszlopokat vizsgálunk. Tárgyaljuk a gyakran használt vízszerves oldószerek megoszlási viszonyait az egyes tölteken. Tesztmolekulák nemlineáris viselkedését tanulmányozva bemutatjuk milyen folyamatok játszanak szerepet visszatartásukban. Túlterhelt elúciós csúcsok alakjainak változásán keresztül szemléltetjük az adszorbens felületi tulajdonságainak hatását nagy koncentrációjú preparatív folyamatokra.

2. Tudományos előzmények

2.1. Szilikagél alapú oszloptöltetek

A szilikagél mint oszloptöltetek alapanyaga kiemelkedő hatást gyakorolt a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia kialakulására, elterjedésére és folyamatosan tartó fejlődésére. A közel szabályos gömb alakú, szűk méreteloszlású mikroszemcsék, mint oszloptöltetek szintézise alapvetően szükséges reprodukálható, gyors és hatékony elválasztások végrehajtásához. A szilikagél nyomásállósága, nagy pH-tartományban való használhatósága, kémiai stabilitása miatt a modern folyadékkromatográfiás mérések túlnyomó többségét ilyen alapú tölteteken végzik. Napjainkban kereskedelmi forgalomban teljesen porózus, tömör magvú (porózus héjú), illetve teljesen tömör (nem porózus) szilikagél szemcsék kaphatóak. Az analitikai feladattól függően a töltetszemcsék átlagos átmérője, a töltet fajlagos felülete, a töltet pórussugara megválasztható.

A módosítatlan szilikagél felületén sziloxán- és szilanolcsoportokat találunk, melyek alapvetően meghatározzák a szilikagéllel töltött oszlopokon végzett elválasztások során a retenció mechanizmusát. Szilanolcsoportok több formáját különböztethetjük meg: szabad szilanolcsoportok, geminális helyzetű szilanolcsoportok illetve vicinális helyzetűek. A folyadékkromatográfia sokrétű igényeit, a proteomikától egészen a gyógyszerhatóanyagvizsgálatokig egyféle kémiai tulajdonságú állófázissal – mint a szilikagél – nem lehet kielégíteni. Az állófázisok sokrétűsége a szilikagél felületének kémiai módosításával szintetizált töltetekkel biztosítható. Egyszerűen kivitelezhető reakciókban a szilikagél felületére akár polárisabb – ikerionos szerkezetű, diol stb. –, akár különböző lánchosszúságú apoláris láncok – rendszerint n-alkil-láncok – köthetők.

2.1.1. Szilikagél alapú fordított fázisú töltetek

Fordított fázisú folyadékkromatográfiás elválasztásoknál a mozgófázis lényegesen polárisabb az állófázisnál. A szilikagél felületi szilanol-, és sziloxáncsoportjai azonban viszonylagosan polárisnak mondhatók, mint arra az előbbiekben utaltunk, fordított fázisú apoláris töltetek a szilikagél felületi módosításával állíthatók elő.

Fordított fázisú töltetek szintézisének kezdeti szakaszában a szilikagél felületén lévő szilanolcsoportok alkoholokkal történő direkt észteresítése történt, amely során a felületen egy egyrétegű apoláris réteg keletkezett. Ennek a technikának a továbbfejlesztése volt a felületi szilanolcsoportok klórral történő szubsztitúciója, majd ezen klórszubsztituensek reakciója Grignard-reagenssel, illetve alkil-aminokkal. Az apoláris felület így készen állt, azonban az ilyen módon kötött fázisok vizes közegben használhatatlanná váltak gyors hidrolízisük miatt [1, 2]. Az észteresített állófázisokkal párhuzamosan elindult a kutatás hidrolízisnek ellenálló és nagy termikus stabilitású apoláris kémiailag kötött állófázisok szintézisére. Abel [3] szilánokkal végzett kísérletei nagy előrelépést jelentettek, majd Steward és Perry [4] oktadecil-klórszilánok használatát javasolták a szilikagél hordozó apolárissá tételére.

A fenti eredmények képzik alapját a mai napig kereskedelmi forgalomba hozott állófázisok szintézisének. A modern fordított fázisú töltetek jelentős részét n-alkil láncokkal módosítják (C_1, C_8, C_{18}, C_{30}, stb.), de az egyéb apoláris ligandumok használatán (pl. fenil) kívül poláris funkciós csoportokat tartalmazó ligandumok is széles körben alkalmazottak [5]. Ezen változatosság és nagy hatékonyság teszi a modern folyadékkromatográfiát az egyik leggyakrabban használt analitikai eljárássá.

2.2. Elegyadszorpció

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) gyakorlatában használt mozgófázisok többsége biner elegy. Egy szerves oldószer (leggyakrabban metanol, acetonitril, izopropil-alkohol, tetrahidrofurán stb.) és víz elegye. Fordított fázisú folyadékkromatográfiában alapvető megfigyelés, hogy a szerves oldószer koncentrációját növelve az adott kísérleti körülmények között, az egyes mintakomponensek retenciója csökken. A mintavegyület visszatartására gyakorolt hatása alapján fordított fázisú rendszerekben a szerves oldószert erős-, míg a vizet gyenge eluensnek nevezzük.

Fordított fázisú folyadékkromatográfiában a visszatartás elsődleges hajtóereje az oldott anyagnak oldatfázisból az adszorbens felszín felé történő hidrofób kölcsönhatásokon alapuló kiszorítása [6, 7]. A hidrofób kölcsönhatások jelentőségét figyelembe véve írták le a molekulán lévő poláris funkciós csoportok hatását a retenciós folyamatokra [8, 9]. Azonban a retenció fordított fázisú folyadékkromatográfiában sokkal bonyolultabb folyamat, minthogy leírható legyen kizárólag hidrofób kölcsönhatásokkal. A hidrofób felszín azonban nem „tökéletes”, a szilikagél felületének módosítása során az összes felületi poláris csoportot nem lehet alkil-szililezéssel deaktiválni, ezen szabad poláris csoportok egyes esetekben jelentős hatást fejtenek ki a mintavegyületek visszatartásának mechanizmusára [10]. Ezen megfontolások alapján már az 1970-es évek második felében leírták a maradék szilanolcsoportoknak a mintavegyületek visszatartására gyakorolt hatását [11–14]. A fenti megfigyelésekből

következik, hogy nemcsak az oldott anyag, hanem az oldószerként használt szerves oldószer is hidrofób kölcsönhatásba lép az állófázissal. Ezen kölcsönhatást befolyásolják a molekulán lévő poláris funkciós-, és az oszloptöltet felületén lévő szabad szilanolcsoportok. A fenti megfontolások alapján az adszorbens felületéhez közel fordított fázisú rendszerben a szerves oldószer feldúsulása lesz megfigyelhető az adszorbens kémiai tulajdonságainak függvényében. A„tiszta" mozgófázishoz – azaz a szemcsék közti elegyösszetételhez – viszonyítva a szilárd-folyadék határfelületen – porózus töltet esetén lényegében a pórusokban – feldúsult szerves oldószermennyiséget nevezzük felületi többletnek. A következőkben a felületen történő megkötődés meghatározásának dinamikus módszereit vesszük sorra, azonban az egyes oldószerek adszorpciós energiái meghatározhatóak más módszerekkel is pl. kalorimetriával [15].

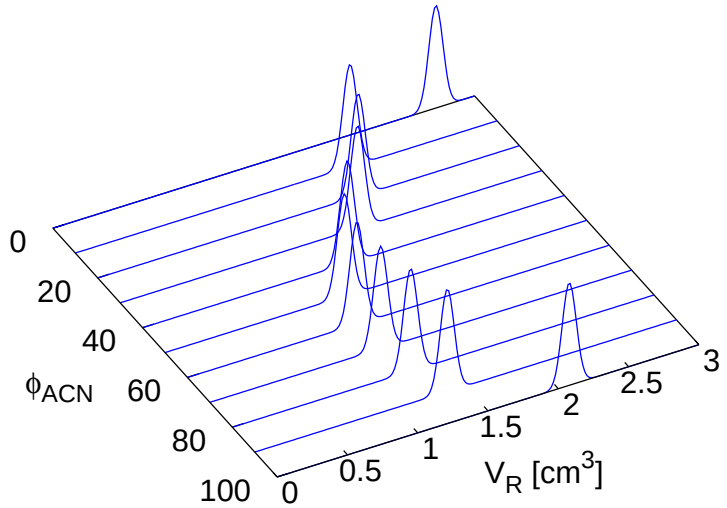
2.2.1. A folyadék-szilárd határfelület

Egy elegykomponens felületi többletének meghatározásához fordított fázisú folyadékkromatográfiában alapvetően szükséges a folyadék-szilárd határfelület meghatározása. A határfelület meghatározása ugyanis jelentős nehézségekbe ütközik, nem írható le olyan egyszerűen, mint gáz-szilárd rendszerekben. Fordított fázisú folyadékkromatográfiás rendszerekben az álló- és mozgófázis közti határ definiálása okozza a problémát. A szilikagél felületére kötött alkilláncok fizikai és kémiai tulajdonságai ugyanis változnak attól függően, hogy milyen a vele kapcsolatba kerülő mozgófázis fizikai és kémiai tulajdonsága [16–21]. Az előbi megfontolások alapján születtek meg a fordított fázisú folyadékkromatográfia állófázis- és retenciós modelljei, melyek az állófázis hidrofób rétegét folyadékszerűnek-tekinti, illetve „folyadék-rendezett kristályszerű" átmenetet tételez fel a mozgófázis elegyösszetételének és polaritásának függvényében [22].

A mozgófázis összetétele befolyásolja az alkil-láncok konformációját, jelentős hatást gyakorol a mintakomponensek retenciójára, meghatározza a retenció mechanizmusát [23–25]. A mozgófázis térfogatának meghatározásával és az oszlop geometriai paramétereinek (átmérő és oszlophossz) ismeretében az állófázis térfogata is kiszámítható. A folyadékfázis és az adszorbens közti határfelület meghatározása tehát kulcsfontosságú a retenció mechanizmusának leírásához [26, 27].

Egy biner elegy adott összetételével egyensúlyba hozott folyadékkromatográfiás oszlopra az elegy egyik komponensének kis mennyiségét injektálva az oldat törésmutatóját, vagy alacsony hullámhosszon (195-200 nm) az elnyelését detektálva ún. rendszercsúcs megjelenését tapasztaljuk. Az elegy összetételét változtatva ugyanazon elegykomponens rendszercsúcsainak retenciós térfogatai megváltoznak. A változás oka, hogy az egyes elegykomponensek feldúsulása, illetve ritkulása az egyensúlyi elegyösszetétellel párhuzamosan változik.

Az oszlop holttérfogata (V_0) – az oszlopban lévő folyadékfázis térfogata – biner elegyek



2.1. ábra. Acetonitril tipikus rendszercsúcsai különböző acetonitril–víz elegyeknél fordított fázisú oszlopon.

adszorpciójának vizsgálatakor számítható az egyes rendszercsúcsok retenciós térfogatának integrálásával, ha azt feltételezzük az egyik komponens sem adszorbeálódik [28, 29]:

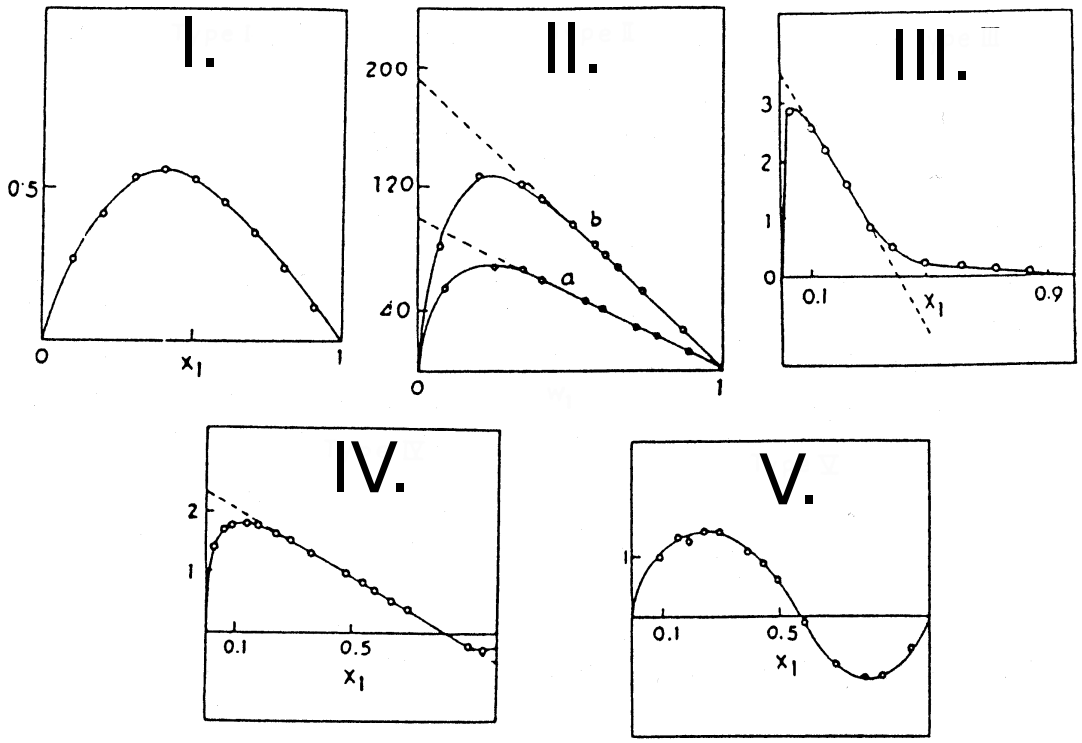
$$V_0 = \frac{1}{C_{max}} \int_0^{C_{max}} V_R(C)dC \tag{2.1}$$

ahol C_{max} az adott elegyösszetevő maximális koncentrációja.

2.2.2. A felületi többletizoterma

A felületi többletizotermák öt fő típusát foglalja össze a 2.2. ábra. Az első három típus (I-III) sorolható egy csoportba, mivel a vizsgált elegykomponens a maximumán történő átfutás után mindvégig pozitív marad, tehát az adszorbens a teljes elegyösszetétel alatt az egyik komponens iránt mutat affinitást. A IV. és V. esetben azonban a maximumpont elérése után a görbe csakhamar negatívvá válik. Ezen viselkedés magyarázata, hogy az adszorbens ezen görbeszakaszon az elegy másik komponensét fogja magához vonni, ez utóbbi adszorpciója válik uralkodóvá a fázishatáron [30].

A kromatográfiás oszlopon kétkomponensű elegyek adszorpciójának elméleti alapját Riedo és Kováts [32] dolgozták ki. A felületi többletizoterma kísérleti meghatározása azon



2.2. ábra. Felületi többletizotermák öt fő csoportja Schay [31] nyomán. Az elegy egyik összetevőjének moltörtjének (x_1) függvényében ábrázolva az adott összetételhez tartozó felületi többletet.

az elven nyugszik, hogy meghatározzuk az elegykomponensek oszlopbeli eloszlását, majd ezt összevetjük egy olyan ideális állapottal, ahol a felületnek nincs hatása az elegyösszetételre a határrétegben [29].

A gyakorlati megvalósítás során a vizsgálandó töltetet egyensúlyba hozzuk az egyik tiszta elegykomponenssel, majd a másik komponens térfogatszázalékát lépésenként növelve több elegyösszetétellel állítjuk be az egyensúlyi állapotot, végül megtesszük ezt a másik tiszta oldószert használva mozgófázisként. Minden egyensúlyi lépésben a vizsgálandó elegykomponens még éppen detektálható mennyiségét (1-2 μl) injektáljuk a különböző egyensúlyi állapotokban. Az oldószercsúcs vagy rendszercsúcs egyes mozgófázis összetételeknél mért retenciós térfogatának segítségével számítjuk a felületen lévő többletkoncentrációt. Ezt az eljárást nevezzük a kis zavarások módszerének.

Fordított fázisú töltetek esetében a szerves oldószer felületi többletizotermáját vizes oldatokból az állófázis felületére normálva a következő összefüggés szerint számíthatjuk [33]:

$$\Gamma(C) = \frac{1}{S}\int_0^C (V_R(c) - V_0)\,dc \tag{2.2}$$

ahol V_R a vizsgált elegyösszetevő oldószercsúcsának retenciós térfogata, adott C elegykon-

centrációnál [mol/dm^3]. V_0 az oszlop holttérfogata, S az oszlopban lévő töltet teljes felülete (m^2), Γ a komponens felületi többlete az adott elegyösszetételnél [mol/m^2].

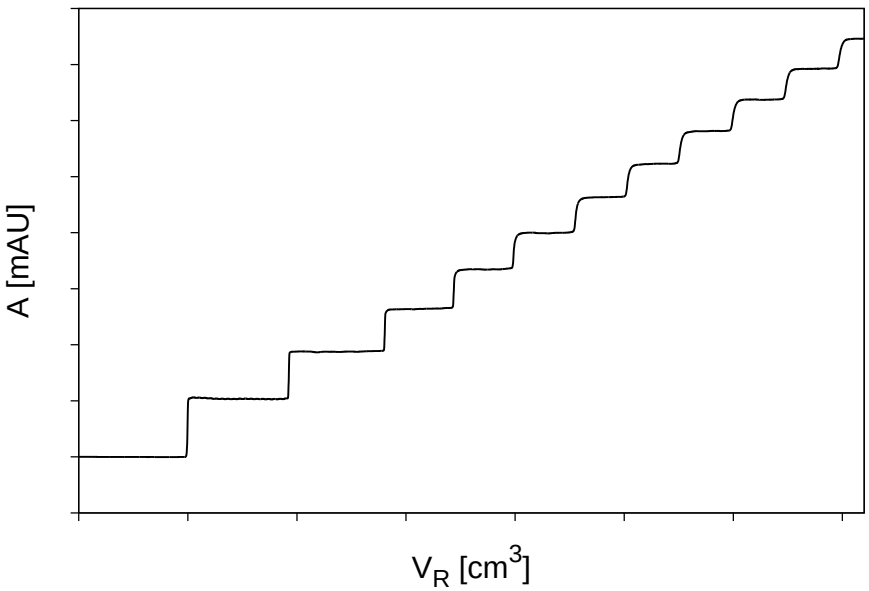
2.3. Módszerek az adszorpciós folyamatok leírására

A legtöbb folyadékkromatográfiával vizsgált vegyület oldhatósága korlátozott az alkalmazott mozgófázisokban. Szemben a korlátlanul elegyedő folyadékokkal, melyeket mozgófázisként használunk, az egyes mintakomponensek többletizotermája nem határozható meg. Méréseink csak a többletizoterma kezdeti szakaszára korlátozódnak, relatíve híg oldatok esetében ezen koncentrációtartományban az felületen történő megkötődés adszorpciós izoterma-egyenletekkel írhatók le. Az adszorpciós izotermák meghatározását és leírását mutatja be ez a fejezet.

2.3.1. Frontális elemzés

A frontális elemzés egyike a kromatográfia három főbb módszerének (frontális, elúciós, kiszorításos kromatográfia). A frontális technikát adszorpciós izotermák meghatározására először James és Phillips [34], illetve Schay és Székely [35] alkalmazták. Napjainkban szinte kizárólag az oszloptöltetek jellemzésére, illetve a visszatartás mechanizmusának felderítésére használatos technika. Alapja a mintavegyület ismert koncentrációjú oldatának átáramoltatása a tiszta oldószerrel egyensúlyba hozott oszlopon [36, 37], majd a front retenciós térfogatának meghatározása. Gyakorlati kivitelezése kétféle módon történhet, az ún. egylépcsős, illetve a lépcsőzetes módszer szerint. Az egylépcsős módszerben a tiszta mozgófázissal egyensúlyban lévő oszlopra egy adott koncentrációjú oldatot pumpálunk, majd az áttörés és egyensúlybeállás után a tesztvegyületet teljes mértékben eluáljuk az oszlopról. Az újra a tiszta oldószerrel egyensúlyba hozott oszlopra egy másik koncentrációban pumpáljuk a mintavegyület törzsoldatát, meghatározva ezen front retenciós térfogatát is. A lépcsőzetes technikánál a vizsgált molekulát nem mossuk le az oszlopról, hanem az egyes áttörések után megfelelő időt hagyva az egyensúly beállására az adott koncentrációnál, hirtelen megemeljük a törzsoldat koncentrációját, az egyensúly beálltát a kromatogramon megjelenő plató jelzi. Ezután ismét megemeljük a törzsoldat koncentrációját és így tovább a maximális koncentráció eléréséig. A 2.3. ábra szemlélteti a frontális elemzés kromatogramját. A kísérlet során 11 lépésben jutottunk el a tiszta oldószerrel egyensúlyba hozott oszloptól a maximális törzsoldatkoncentrációval egyensúlyban lévő oszlopig.

A módszer hatékony alkalmazásához az adott komponens retenciós tényezőjének (k') 1 és 5 közé kell esnie, ennek megfelelően kell megválasztani a kísérlet során alkalmazott mozgófázis összetételét [38].



2.3. ábra. Lépcsőzetes technikával kifejlesztett frontális kromatogram, melynél a maximális törzsoldatkoncentrációt 11 lépésben érjük el.

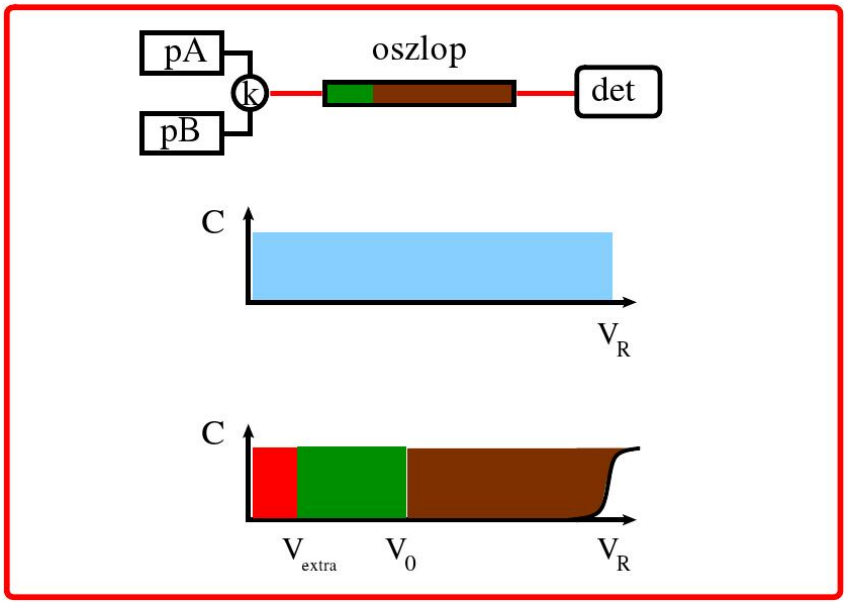
A tölteten adszorbeálódott mintavegyület koncentrációja (q) g/dm^3-ben kifejezve az adott egyensúlyi mozgófázis koncentrációjánál (C) g/dm^3 oldott anyagra – a lépcsőzetes technikát alkalmazva – a következőképpen számítható [39, 40]:

$$q_{i+1} = q_i + \frac{(C_{i+1} - C_i)\left(V_{R,i+1} - V_0 - V_{extra}\right)}{V_n} \tag{2.3}$$

ahol q_i és q_{i+1} a vizsgált anyag felületen megkötődött koncentrációja, amikor az állófázis egyensúlyban van C_i és $C_{\mathrm{i+1}}$ mozgófázisbeli koncentrációjával az i-edik és $(i+1)$-edik lépcsőben. $V_{\mathrm{i+1}}$ az áttörési görbe inflexiós pontja az $(i+1)$-dik lépcsőnél, V_0 az oszlop holttérfogata, V_{extra} a kromatográfiás rendszer holttérfogata V_n a normálásra használt adszorbenstérfogat (az állófázis térfogata V_{sf}, illetve a kémiailag kötött fázis térfogata V_{kf}) [39, 41].

A frontális elemzés gyakorlati kísérleti elrendezését, és a kritikus rendszertérfogatokat jeleníti meg a 2.4. ábra. Frontális kísérletek során két szivattyúra van szükségünk, melyek egy közös keverőtartályba továbbítják az általuk szállított folyadékot. Az A jelű szivattyú (pA) továbbítja a tiszta oldószert, míg a B jelű (pB) a vizsgált vegyület törzsoldatát. A keverő (k) segítségével a törzsoldat és az oldószer tetszőleges elegye továbbítható az oszlopra egy meghatározott teljes áramlási sebességgel. Különböző színek jelzik az ábrán az egyes

térfogatelemek hozzájárulását a teljes retenciós térfogathoz. Különböző hozzájárulásokból áll össze az a térfogat, melyet a kísérleti rendszer teljes holttérfogatának nevezhetünk. Egy részről magának a kromatográfnak a holttérfogatából (piros szín), más részről az oszlopban jelenlévő folyadékfázis térfogatából (zöld szín), melyet az oszlop holttérfogatának nevezünk. A kromatográf holttérfogata az összekötő csövek térfogatából, a keverőtartály térfogatából, illetve a detektorcella térfogatából adódik össze. A holttérfogatok pontos meghatározása kulcskérdés a pontos izoterma meghatározásokhoz [42, 43].

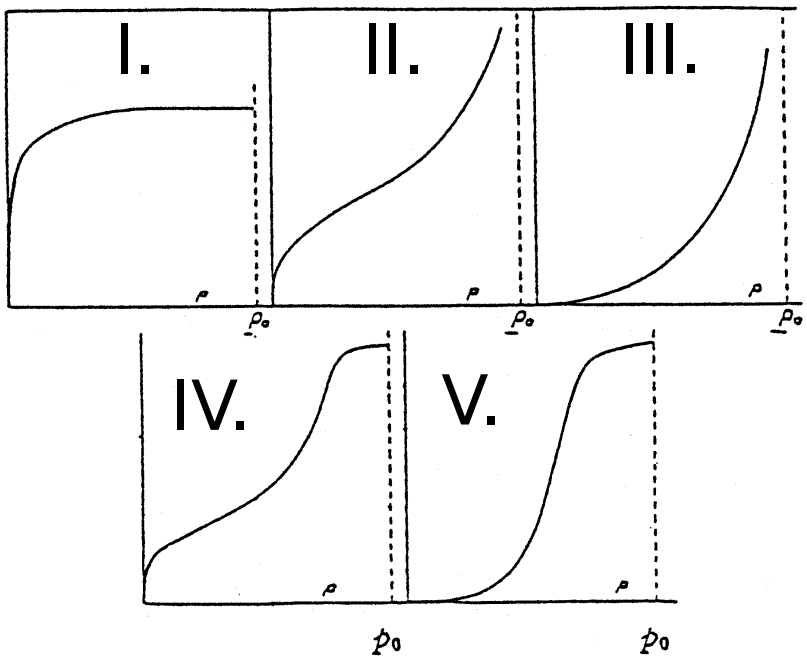


2.4. ábra. A frontális elemzés kísérleti elrendezése és a kritikus rendszertérfogatok. pA és pB jelölik a két szivattyút, k a keverőtartályt, míg det. felirat jelzi a detektorcellát.

2.3.2. Izotermaegyenletek

Az egyensúlyi izotermák teremtenek kapcsolatot a vizsgált vegyület adott egyensúlyi koncentrációja (C), és az ezen egyensúlyi koncentrációval egyensúlyban lévő adszorbensen megkötődött koncentrációja (q) között. Az izotermákat lefutásuk alapján Brunauer és szerzőtársai öt csoportba sorolják [44]. A fizikai adszorpciót leíró görbék öt főcsoportját a 2.5. ábra szemlélteti. Az ötféle izoterma közül a folyadékkromatográfia gyakorlatában az I-es típussal találkozhatunk a leggyakrabban [45–48]. Ez a típus egyrétegű, ún. Langmuir-típusú adszorpciót ír le.

Az adszorpciót általánosan tárgyalva megkülönböztetünk ideális vagy nemideális folyamatot. Az ideális adszorpció esetén a megkötődött molekulák közötti kölcsönhatások elhanyagolhatóak. Az adszorbeálódott molekulák közti kölcsönhatás hiányában nem épül ki az adszorbeálódott molekularétegen felül több adszorbeálódott réteg, ami ezzel szemben megtörténik nemideális adszorpció esetén. Az adszorpció energiaeloszlása alapján beszélünk



2.5. ábra. Fizikai adszorpció izotermáinak öt főtípusa [44] nyomán gáz-szilárd rendszerekre. Az adszorrbeálódott koncentráció ábrázolása az adott komponens parciális nyomásának függvényében.

homogén, illetve heterogén adszorpcióról. Homogén adszorpció esetén az adszorbens felszínén csak egyféle adszorpciós centrumot különíthetünk, míg heterogén adszorpció esetén legalább kétféle, különböző adszorpciós energiával rendelkező független kötőhely található az adszorbensen. A következő pontokban sorra vesszük a folyadékkromatográfia gyakorlatában leggyakrabban felhasznált izoterma egyenleteket.

Ideális adszorpciót homogén adszorpciós felszínen leíró egyenletek

Ebbe a csoportba sorolt izoterma egyenletek adszorpciós energiaeloszlása egycsúcsú, megfelelően a homogén adszorpciós felszínnek. A Langmuir-egyenlet a leggyakrabban használt izoterma modell adszorpciós folyamatok leírására [49]:

$$q = \frac{aC}{1 + b_{s1}C} = \frac{q_{s1}b_{s1}C}{1 + b_{s1}C} \tag{2.4}$$

ahol a az izoterma kezdeti meredeksége:

$$a = q_{s1}b_{s1} \tag{2.5}$$

ahol q_{s1} az adszorbens telítési kapacitása, b_{s1} az adszorpció egyensúlyi állandója. A másik ilyen típusú adszorpciót leíró egyenlet a Jovanović-izoterma [50]:

$$\Theta = 1 - e^{-bsC} \tag{2.6}$$

és

$$\Theta = \frac{q}{q_s} \tag{2.7}$$

ahol Θ a felület adszorpciós helyeinek borítottsága, megmutatja a hozzáférhető adszorpciós hányadrészén következett be adszorpció.

Ideális adszorpciót heterogén felszínen leíró egyenletek

A Langmuir-egyenlet kiterjeszthető heterogén felületeken végbemenő ideális adszorpciós folyamatokra is. Két egymástól független adszorpciós gócot feltételezve, a bi-Langmuir egyenlet a következőképpen írható fel:

$$q = \frac{q_{s1} b_{s1} C}{1 + b_{s1} C} + \frac{q_{s2} b_{s2} C}{1 + b_{s2} C} \tag{2.8}$$

ahol q_{s1} és q_{s2} a két független adszorpciós góc telítési kapacitása, az adszorpciós folyamatra jellemző egyensúlyi állandókkal b_{s1} és b_{s2}. A bi-Langmuir egyenlethez tartozó energiaeloszlás kétcsúcsú. Egy másik széles körben alkalmazott egyenlet heterogén adszorbensen végbemenő ideális adszorpció leírására a Tóth-egyenlet [51]:

$$q = \frac{q_s b C}{(b_s + C^t)^{1/t}} \tag{2.9}$$

ahol t a heterogenitási paraméter. Ha t értéke egy a Tóth-egyenlet Langmuir-egyenletté alakul. A Tóth-egyenlethez tartozó energiaeloszlás egycsúcsú, a heterogenitás fokát a görbe félérték-szélessége adja meg.

Nemideális adszorpciót homogén felszínen leíró egyenletek

A Langmuir elméletből kiinduló nemideális adszorpciós folyamatok leírására Brunauer, Emmett és Teller nevéhez fűződik [52]. Az egyenlet homogén adszorpciós felszínekre:

$$q = \frac{q_{s1} b_s C}{(1 - b_L C)(1 - b_L C + b_s C)} \tag{2.10}$$

ahol q_{s1} az adszorbens egyrétegű telítési kapacitása, b_s az állófázissal történő kölcsönhatás egyensúlyi állandója, és b_L az adszorbeálódott molekulák közötti kölcsönhatás egyensúlyi állandója. Magasabb b_L érték az adott molekula nagyobb hajlamát fejezi ki többrétegű adszorpcióra. A 2.10 egyenlet a Langmuir-egyenletté egyszerűsödik, amint b_L nullává válik, ha $b_L = b_s$ az egyenlet ún. anti-Langmuir izotermává alakul, amely a III-as típusba sorolható. BET-egyenlet által leírt adszorpció nemcsak fordított fázisú rendszerekben, hanem normál fázisú oszlopokon is megfigyelhető a folyadékkromatográfia gyakorlatában [53].

Versengés leírása az adszorpciós helyekért

Több komponens jelenlétében versengés alakul ki az adszorpciós helyekért, mely modellezésére már nem alkalmasak az egykomponensű rendszerekre alkalmazott egyenletek, azonban az egykomponensű rendszerek leírásából származó adatok segítségével leírhatóvá válik a versengés. Amennyiben kétkomponensű rendszerben az egyik komponens Langmuir, míg a másik BET típusú adszorpciót mutat külön-külön meghatározva adszorpciójuk típusát, a versengést leíró egyenlet a következőképpen alakul:

$$q = \frac{q_s b_{s1} C_1}{(1 - b_L C_1)(1 - b_L C_1 + b_{s1} C_1 + b_{s2} C_2)} \tag{2.11}$$

ahol q_s az oszlop telítési kapacitása, C_1 és C_2 az egyes és kettes komponens egyensúlyi koncentrációja, b_{s1} és b_{s2} a fenti komponensek adszorpciós egyensúlyi állandói versengés nélküli állapotban. b_L a nemideális adszorpciót mutató komponens molekulái között fellépő kölcsönhatás egyensúlyi állandója, ugyancsak a versengés nélkül.

2.3.3. Az egyensúlyi-diszperzív elmélet kromatográfiás folyamatok modellezésére

Túlterhelt elúciós csúcsok és áttörési görbék matematikai modellezésére széles körben alkalmazott a kromatográfia egyensúlyi-diszperzív modellje. A modell egy előre meghatározott izotermaegyenlet paramétereinek becslésére szolgál.

Amennyiben az anyagátadás kinetikája gyors, a kromatográfiás folyamat tömegmérlegegyenlete a következőképpen írható fel egy egykomponensű rendszerre az egyensúlyi-diszperzív elmélet segítségével [40].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + F\frac{\partial q_i}{\partial t} + u\frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{a,i}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \tag{2.12}$$

ahol C_i és q_i az i-dik komponens egyensúlyi koncentrációja a mozgó-, illetve az állófázisban. z az hossz, t az idő, és F a fázisarány, melyet a következő egyenlet segítségével számíthatunk:

$$F = \frac{1-\epsilon_T}{\epsilon_T} = \frac{1-V_m/V_G}{V_m/V_G} \tag{2.13}$$

ahol ϵ_T az oszlop teljes porozitása, V_m a mozgófázis térfogata az oszlopban (az oszlop holttérfogata), V_m=V_{ex}+V_{porus}. V_G a rozsdamentes acélcső geometriai térfogata. Az egyensúlyi-diszperzív modell a gyors anyagátadáson kívül az oszlop véges hatékonyságát feltételezi, amelynek okait $D_{\mathrm{a,i}}$-be a látszólagos diszperziós állandóba sűríti. $D_{\mathrm{a,i}}$ magába foglalja az összes diffúziós és nemegyensúlyi folyamatot, amely a kromatográfiás csúcs szélesedéséhez vezet. Azonban mindezen hatásoknak elhanyagolhatóan kisebb hozzájárulásuk lehet a csúcsszélesedéshez, mint a nemlinearitás miatt bekövetkező folyamatoknak. A látszólagos diszperziós együttható számítása a következő egyenlet alapján történik:

$$D_{a,i} = \frac{Hu}{2} \tag{2.14}$$

ahol H az oszlop elméleti tányérmagassága, u pedig a mozgófázis lineáris áramlási sebessége.

A tömegmérleg-egyenlet kezdeti és határfeltételei

A $t = 0$ időpillanatban az oldott anyag koncentrációja mind a mozgó-, mind az állófázisban zérus, az állófázis a tiszta oldószerrel tart egyensúlyt.

Az ún. bemenő koncentrációprofil képezi a tömegmérleg egyenlet határfeltételét. Mint azt már a frontális elemzés tárgyalásakor említettük, a kromatográf keverőtartálya, detektorcellája és összekötő csövei extra térfogatot jelentenek, mely térfogatban a túlterhelt csúcs deformálódik, szélesedik, ennek azonban nincs köze az oszlopban végbemenő adszorpciós folyamatokhoz. Mindezek miatt a bemenő koncentrációprofil pontos leírása kulcsfontosságú a túlterhelt elúciós csúcsok modellezésénél [54].

A bemenő koncentrációprofil meghatározásakor a kromatográfiás rendszerből az oszlopot kiemeljük, és egy nulltérfogatú összekötővel helyettesítjük, majd ugyanazon oldószer és törzsoldat párossal ugyanakkora térfogat injektálását hajtjuk végre, melyet az oszlopra is in-

jektálunk. Az oszlop nélkül felvett koncentrációprofil segítségével modellezhető a rendszer hozzájárulása a csúcsszélesedéshez.

Az injektálás pillanatában a vizsgált molekula koncentrációprofilja négyszög alakú, de a sávot körülvevő tiszta oldószer jelenlétében a keverőtartályon, az összekötő csöveken és a detektorcellán való átáramlás során fellépő hatások szélesítik és elmossák a sáv éles határait. A sávszélesítő hatások három fő eredője [42]: (1) az összekötő csövekben lejátszódó hosszirányú diffúzió, (2) exponenciális szélesedés a keverőhatások miatt, (3) az injektált sáv véges szélessége. Mindezen hatások figyelembe vételére többféle lehetőség áll rendelkezésünkre. Legegyszerűbben egy az injektálási idővel megegyező szélességű és az injektált koncentrációval megegyező magasságú négyszögimpulzussal. Ezzel azonban a fentiek miatt jelentős hibát véthetünk. Egy másik, pontosabb és elterjedt leírásmódja a bemenő profilnak az ún. Dankwerts-határfeltételek [55].

Méréseink során egy Gauss-görbe, egy exponenciálisan csökkenő függvény és egy négyszögimpulzus konvolúciójából előálló függvényt használtunk a tömegmérleg egyenlet kezdeti feltételeit leíró koncentrációprofil modellezésére [56]. A módosított exponenciálisan módosított Gauss-függvényt (EMG) a következő egyenlet adja meg [57]:

$$\begin{aligned} C(t) = \frac{1}{2a}\,\mathrm{erfc}\frac{t_0 - t}{\sqrt{2}\sigma} - \mathrm{erfc}\frac{t_p + t_0 - t}{\sqrt{2}\sigma} + \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} + \frac{t_0 - t}{t}\right) \\ \times \left[e^{t_p/\tau}\mathrm{erfc}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau} + \frac{t_p + t_0 - t}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \mathrm{erfc}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau} + \frac{t_0 - t}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.15}$$

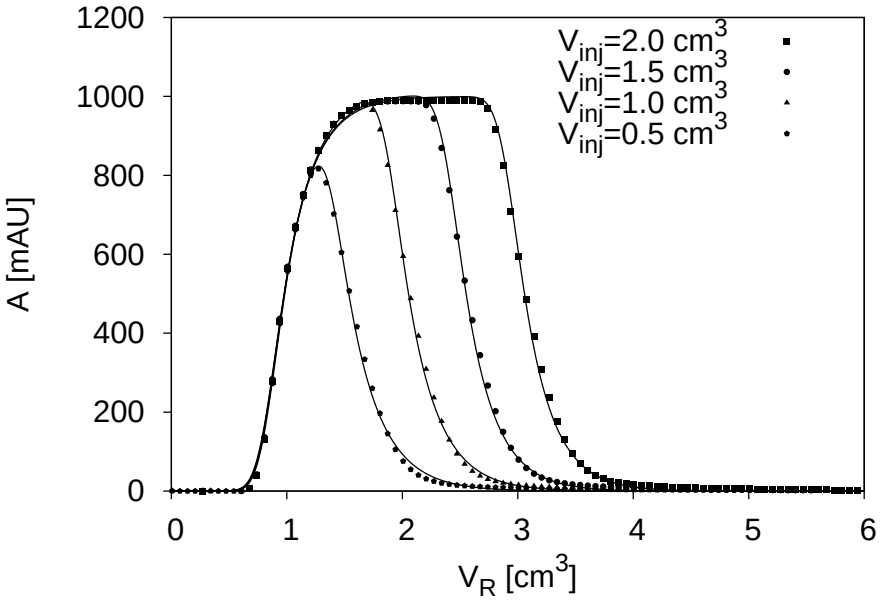
ahol t_0 az összekötő csövekben töltött idő, σ a gauss-görbe félértékszélessége, és τ a keverőhatások időállandója és t_p az injektálási idő. A 2.6. ábra mutatja be fenol bemenő profiljait különböző injektálási térfogatokon, és az illesztett 2.15 függvényt.

A számított és kísérleti kromatogram összehasonlítása

A tömegmérleg egyenlet megoldása a Rouchon algoritmussal történt. A kísérleti és számított elúciós csúcs összehasonlítása és az eltérés minimalizálása a következő függvény végrehajtásával történt:

$$\min \sum_i (C_i^{\mathrm{calc}} - C_i^{\mathrm{meas}})^2 \tag{2.16}$$

ahol C_i^{calc} és C_i^{meas} a kísérleti és a számított koncentrációk az i-dik pontban. Minden egyes közelítési ciklus után az izotermaparaméterek változtatásával minimalizáltuk a fenti függ-



2.6. ábra. A rendszertérfogatok hatását bemutató oszlop nélküli csúcsok különböző injektálási térfogatoknál, illetve az illesztett 2.15. egyenletek görbéi.

vényt egy simplex algoritmus segítségével [58].

2.3.4. Az adszorpciós energiaeloszlás

Minden folyadékkromatográfiában alkalmazott adszorbens felülete heterogén. Ez a heterogenitás azonban nem minden esetben jelenik meg az adszorpciós folyamatokban. Egy igen érzékeny módszer az adszorpciós folyamat heterogenitásának leírására az adszorpciós energiaeloszlás számítása. Mint azt Jaroniec kimutatta [59], a globális adszorpciós izoterma és az adszorpciós egyensúlyi állandó közötti kapcsolat a következő egyenlettel adható meg gáz-szilárd rendszerekben:

$$q(P) = \int_a^b f(\epsilon)\Theta(\epsilon, P)d\epsilon \tag{2.17}$$

ahol $q(P)$ az adszorbeálódott anyagmennyiség, az adott vegyület parciális nyomásánál P, $f(\epsilon)$ az adszorpciós energia-eloszlás, $\Theta(\epsilon, P)$ a lokális adszorpció egyenlete, és ϵ az adszorpciós energia. Az elmélet kiterjesztése folyadék-szilárd rendszerre, és a részletes numerikus számítási módszer a következő irodalmi helyeken található [60, 61]. A 2.18. egyenlet folyadék-szilárd adszorpcióra Langmuir izotermát feltételez lokális modellként [49] az ad-

szorpciós viselkedést pedig a következő egyenlet adja meg [62, 63] :

$$q(C) = \int_a^b \phi(lnb(\epsilon)) \frac{b(\epsilon)C}{1+b(\epsilon)C} d(\ln b(\epsilon)) = \int_a^b f(\epsilon) \frac{b(\epsilon)C}{1+b(\epsilon)C} d(\ln b(\epsilon)) \tag{2.18}$$

ahol $\phi(\ln K)$ az adszorpció szabadenergiájának eloszlása, és $f(\epsilon)$ az adszorpciós egyensúlyi állandó eloszlása ahol a és b az adszorpciós egyensúlyi állandó legnagyobb és legkisebb értéke.

Az 2.18. egyenlet által megadott tartomány felosztása után, az adszorbeálódott anyagmennyiség (q(C_i), amelyik egyensúlyban a mozgófázisbeli egyensúlyi koncentrációjával (C_j) közelítően megadható a következő egyenlettel:

$$q_{cal}^k(C_j) = \sum_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} f^k(\epsilon_i) \frac{b(\epsilon_i)C_j}{(1-b_L(\epsilon_i)C_j)(1-b_L(\epsilon_i)C_j + b(\epsilon_i)C_j)} \Delta\epsilon \tag{2.19}$$

$$j \in [1, M]; i \in [1, N] \tag{2.20}$$

és

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon_{max} - \epsilon_{min}}{N-1} \tag{2.21}$$

ahol k index a várhatóérték-maximalizáló algoritmus által elvégzett számítási ciklusokat jelöli, N az adszorpciós energiatartomány felosztására használt pontok száma, M a számításhoz használt izoterma adatpontok száma.

3. Kutatási célkitűzések

Kutatásaink céljául tűztük ki a gyakorlatban leggyakrabban használt C_{18}-as láncokkal módosított szilikagél alapú töltetek felületi borítottságának és a szabad szilanolcsoportok hatásának vizsgálatát oldószerelegyek adszorpciójára és kis molekulatömegű tesztvegyületek retenciós tulajdonságaira.

Kísérleteink során a folyadékkromatográfia gyakorlatában gyakran használt szerves oldószer-víz elegyek megoszlási viszonyait vizsgáltuk a tiszta oldószer és a szilárd-folyadék határrétegben. Az oldószerek adszorpciójának leírását követően egy gyengén savas (fenol) és egy bázikus karakterű (anilin) tesztvegyület segítségével írtuk le a szilanolcsoportok, illetve a hidrofób láncoknak a retenciós folyamatban betöltött szerepét. Kutatási céljaink áttekintése:

1. A C_{18}-as töltetek folyadékfázisban történő vizsgálata inverz méretkizárásos kromatográfia alkalmazásával. A mozgó-, és állófázis térfogatának, illetve az oszlopban lévő töltet pórustérfogatának meghatározása. A felület módosítása nyomán az oszlopokba juttatott szerves ligandumok térfogatának meghatározása.

2. A fordított fázisú folyadékkromatográfiás oszlopokon lejátszódó oldószeradszorpció felderítése, az egyes szerves oldószerek retenciós tulajdonságainak jellemzése többletizotermáik alapján. A pórusok nedvesedésének viszonyainak feltárása különböző polaritású oldószerelegyek vizsgálatával.

3. Szerves oldószer-víz elegyek adszorpciós izotermáinak meghatározása, az adszorpciós folyamat modellezése. Az egyes szerves oldószerek megkötődésében szerepet játszó adszorpciós centrumok feltérképezése, az adszorpció heterogenitásának leírása.

4. Az alkalmazott mozgófázis szerves összetevőjének hatásainak leírása fenol egyensúlyi izotermáira, túlterhelt elúciós csúcsaira. A töltetek telítési kapacitásának, és az adszorpciós egyensúlyi állandók, az adszorbeálódott molekulák közti kölcsönhatás feltérképezése utószilanizált oszlopokon.

5. A szabad szilanolcsoportok szerepének felderítése fenol és anilin visszatartásának mechanizmusára, egyensúlyi izotermáikra, túlterhelt elúciós csúcsaikra, a két tesztvegyület azonos kísérleti körülmények között végbemenő adszorpciójának összehasonlításával.

6. Túlterhelt elúciós csúcsok alakjának előrejelzése különböző felületi borítottságú oszlopokon egyensúlyi izoterma paraméterek alapján. A túlterhelt elúciós csúcsalak és a felületi borítottság összefüggésének feltérképezése, elválasztások, és a versengés modellezése különböző felületi borítottságú oszlopokon.

4. Kísérleti körülmények

4.1. Anyagok és eszközök

Az oszloptöltetek alacsony hőmérsékletű nitrogén-adszorpcióval történő jellemzésére ASAR 2010 (ver. 2.0) szorpciós készüléket (Micrometrics, Norcross, CA), míg az elemi összetétel meghatározására 240 CHN-analizátort (Perkin-Elmer, Norwalk) használtunk.

A töltetek kromatográfiás oszlopokba töltésére DT 122 pumpát (Haskel, Burbank, CA) használtunk.

A kromatográfiás kísérleteinket Agilent 1100-as folyadékkromatográfon (Palo Alto, CA) végeztük, mely bináris pumpából, automata mintaadagolóból 100 μl mintahurokkal, oszloptermosztátból és diódasoros detektorból épült fel. Méréseinket 1 cm^3/perc térfogatáramon, és állandó 298 K hőmérsékleten végeztük.

A kísérletek során használt szerves oldószerek és vegyszerek mind HPLC minőségűek voltak, toluol, hexán, metanol, acetonitril, etanol, izopropil-alkohol, tetrahidrofurán, fenol és anilin szállítója a Sigma-Aldrich (Steinheim, Németország) volt. A bidesztillált ioncserélt vizet Milli-Q rendszerrel (Millipore, El Paso, TX) állítottuk elő.

A fordított fázisú töltetek pórusainak vizes közegben végbemenő nedvesedési viszonyait Shimadzu UFLC folyadékkromatográf segítségével, Agilent Zorbax XDB C_{18}-as tölteten vizsgáltuk.

4.2. Különböző felületi borítottságú állófázisok szintézise

A dolgozatban vizsgált kromatográfiás töltetek ugyanazon Kromasil-100 porózus szilikagél (Akzo Nobel, Bohus, Svédország) kémiai módosításával készültek. A szilikagél fizikai tulajdonságait a 4.1. táblázat foglalja össze.

A szilikagél kémiai módosítása, a szilanizálás légmentesen zárt reaktorban játszódott le. A nyers szilikagélt vákuumban szárítottuk (10^{-3} Pa) 190 ^{0}C-on 12 órán keresztül. A különböző felületi borítottságú töltetek szintéziséhez a nyers szilikagélhez dimetil-oktadecil-klórszilánt (Wacker GmbH, München, Németország) és morfolint (Sigma-Aldrich, Steinheim, Németország) adtunk megfelelő mennyiségben. A szilanizálás befejeztével a reak-

4.1. táblázat. A Kromasil-100 szilikagél főbb fizikai-kémiai tulajdonságai

átlagos szemcseátmérő [d_p]	5 μm
fajlagos felület [S_{BET}]	313 m^2/g
átlagos pórusátmérő [D]	101 Å
fajlagos pórustérfogat [V_p]	0,87 g /cm^3
szilanolcsoportok felületi koncentrációja [α_{OH}]	7,1 μmol/m^2

tánsokat szűréssel különítettük el a terméktől, toluollal, metanollal majd hexánnal mosva. A mosási fázist a termék szárítása követte. A fent leírt módszerrel különféle felületi borítottságú töltetet állítottunk elő 0,33-3,27 μmol/m^2 tartományban. A módszer részletes leírását megtalálható a szakirodalomban [64, 65] A pontos felületi borítottságot a töltet elemanalízisével számolhatjuk. A töltet széntartalmának ismeretében a töltet felületi borítottsága számítható a Berendsen-egyenlet segítségével [66]:

$$\alpha_{C_{18}} = \frac{10^6 P_C}{1200 n_C - P_C(M_{C_{18}} - n_x)} \frac{1}{S_{BET}} \tag{4.1}$$

ahol $\alpha_{C_{18}}$ a dimetil-oktadecil-láncok felületi borítottsága [μ mol/m^2], P_C a széntartalom [%], n_C a szénatomok, míg n_x a reaktív csoportok száma a szilikagél módosításához használt dimetil-oktadecil-ligandumban és S_{BET} a töltet fajlagos felülete [m^2/g]. $M_{C_{18}}$ a szintézishez használt dimetil-oktadecil-klórszilán molekulatömege.

A szilanizálás dimetil-oktadecil-klórszilánnal mindössze a felületén lévő szilanolcsoportok maximálisan kb. 50 %-át köti le. A C_{18}-as láncok alatti felszínen jelentős koncentrációban vannak jelen szabad szilanol-csoportok. A szabad szilanol-csoportok számának csökkentésére hatékonyan alkalmazható az ún. utószilanizálás. Utószilanizálás során a szárított C_{18}-as láncokkal módosított tölteteket morfolin jelenlétében kisebb térigényű trimetil-klórszilánnal reagáltatjuk. A reakció 12 óráig tartott, majd a fent leírt szűrés, mosás és szárítási fázis következett.

A 11 féle töltet fizikai tulajdonságait alacsony hőmérsékletű nitrogén-adszorpcióval (LT-NA – low temperature nitrogen adsorption) határoztuk meg. Elemanalízis segítségével határoztuk meg a C_{18}-as láncok felületi borítottságát $\alpha_{C_{18}}$, míg alacsony hőmérsékletű nitrogén-adszorpcióval az átlagos pórusátmérőt D, a fajlagos pórustérfogatot V_{fp} és a töltetek fajlagos felületét S_{BET}. A töltetek legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságait a 4.2 táblázat foglalja össze.

A 11 féle töltetet a részletes fizikai-kémiai vizsgálatok után a tölteteket toluolban szuszpendáltuk rozsdamentes acélcsövekbe (4,6 ×125 mm) töltöttük 500 bar nyomáson. Így hat utószilanizált – erre utal az EC jelölés –, és öt utószilanizálás nélküli C_{18}-as kromatográfi-

4.2. táblázat. Elemanalízissel, alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpció segítségével meghatározott töltettulajdonságok

töltet	utó-szilanizálás	$\alpha_{C_{18}}$ [μ mol/m^2]	D [Å]	V_{fp} [cm^3/g]	S_{BET} [m^2/g]
327	X	3,27	54,3	0,385	160,5
327EC	√	3,27	55,3	0,371	167,2
295	X	2,95	55,6	0,423	174,3
295EC	√	2,95	56,9	0,379	166,5
168	X	1,68	63,7	0,568	213,7
168EC	√	1,68	60,8	0,509	212,0
111	X	1,11	69,1	0,671	241,5
111EC	√	1,11	64,2	0,576	231,8
033	X	0,33	84,6	0,822	281,1
033EC	√	0,33	84,0	0,655	243,3
000EC	√	0,00	90,0	0,684	239,8

ás oszlophoz jutottunk, melyek különböznek mind a C_{18}-as láncok felületi borítottságában, mind a felületen lévő szabad szilanol-csoportok koncentrációjában.

5. Mérések és eredmények

5.1. Inverz méretkizárásos kromatográfia

A töltetek részletes fizikai vizsgálata és oszlopba töltése után folyadékfázisban is fel kell deríteni az egyes oszlopokban lévő töltetek geometriáját. Ilyen vizsgálatokra kiváló eszköz az inverz méretkizárásos folyadékkromatográfia.

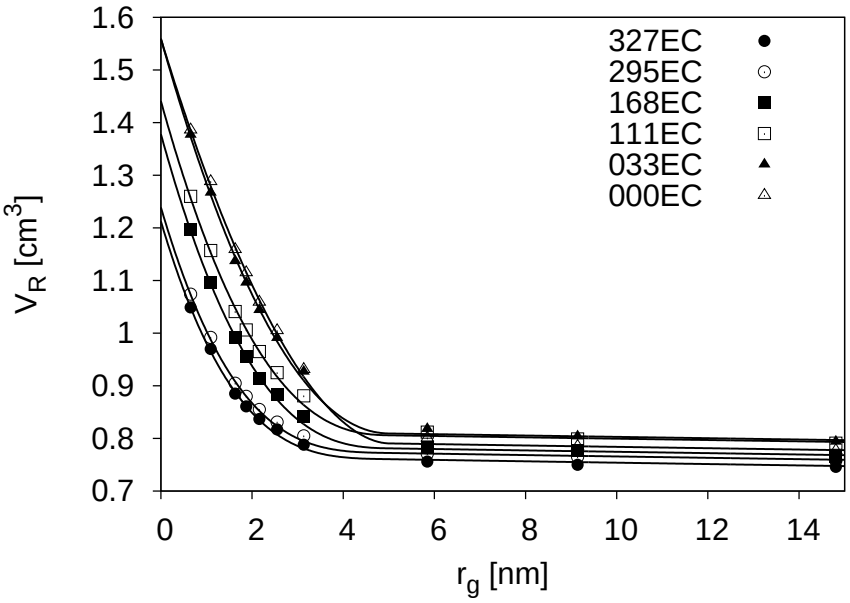
Az inverz méretkizárásos kromatográfia alkalmazásával részletes képet kaphatunk a kromatográfiás oszloptöltet fizikai tulajdonságairól. Az oszlop geometriai paramétereinek pontos ismerete kulcsfontosságú az adszorpciós mechanizmusok tanulmányozása során, mivel minden számítás és következtetéseink levonása ezen paraméteken nyugszik. Az oszlopok jellemzésére, és a mérési eredmények kiértékelésére az inverz méretkizárásos kromatográfia sztochasztikus elméletét használtuk [67].

Az oszlopban lévő mozgófázis V_m, illetve a szemcsék közti mozgófázis térfogatának V_{ex} meghatározása polisztirol standardokkal történt, melyek molekulatömegei a következők voltak: M_W= 580, 1480, 3070, 3950, 5120, 6930, 10100, 31420, 70950, 170800, 578500, 1233000 és 3250000 Da. A 31420 Da-nál nagyobb molekulatömegű polisztirol polimerek teljesen kizáródnak a pórusokból, lehetővé téve a szemcsék közötti térfogat meghatározását. Az oszlopban lévő teljes mozgófázis térfogat meghatározása az 580 és 6930 Da közötti polimerekkel lehetséges, melyek megközelítőleg a teljes oszloptérfogatot bejárva eluálódnak kis méretüknél fogva. A polisztirol molekulákat tetrahidrofuránban oldottuk, melyet méréseink során mozgófázisként is alkalmaztunk.

A sztochasztikus elmélet alkalmazásához szükséges az egyes polisztirol polimerek folyadékfázisbeli méretének, azaz forgási sugarának becslése. A forgási sugár r_G [nm] számítása a molekulatömeg M_W [g/mol] ismeretében a következőképpen számítható [68]:

$$r_G = \frac{k_B T M_W^{\beta}}{4\pi\eta K} \tag{5.1}$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet [K], β = 0,549 , η a mozgófázis viszkozitása [$\mathrm{Nm^2/s}$] és $K = 3.0 \times 10^{-8}$ [$\mathrm{m^2/s}$]. A polisztirol polimerek retenciós térfogatait korrigáltuk az



5.1. ábra. A különböző forgási sugarú polisztirol standardok retenciós térfogatainak változása a forgási sugár növekedésével hat utószilanizált oszlopon.

oszlopon kívüli hozzájárulásokkal, azaz az összekötő csövek, illetve a detektorcella térfogati hozzájárulásával, majd a korrigált retenciós térfogatokat V_R a forgási sugár ellenében ábrázoltuk, ezt követően nemlineáris illesztéssel meghatároztuk a következő egyenletrendszer paramétereit [68]:

$$V_R = \frac{V_{\text{ex}}}{1 + 2\lambda - C\lambda^2} + V_{\text{porus}} \left(1 - \frac{r_G}{r_p}\right)^m \tag{5.2}$$

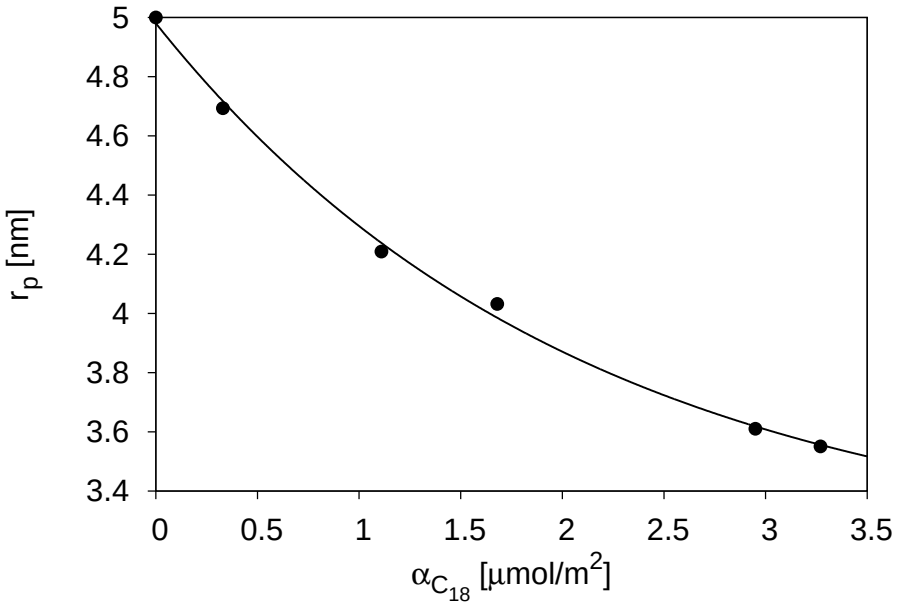
és

$$V_R = \frac{V_{\text{ex}}}{1 + 2\lambda - C\lambda^2} \tag{5.3}$$

ahol

$$\lambda = \frac{3\sqrt{\pi}}{2} \frac{r_G}{d_{\text{part}}} \frac{1 - \epsilon_e}{\epsilon_e} \tag{5.4}$$

ahol C egy állandó, értéke 2,698, V_{porus} a töltet pórustérfogat, r_p a nyers szilikagél átlagos



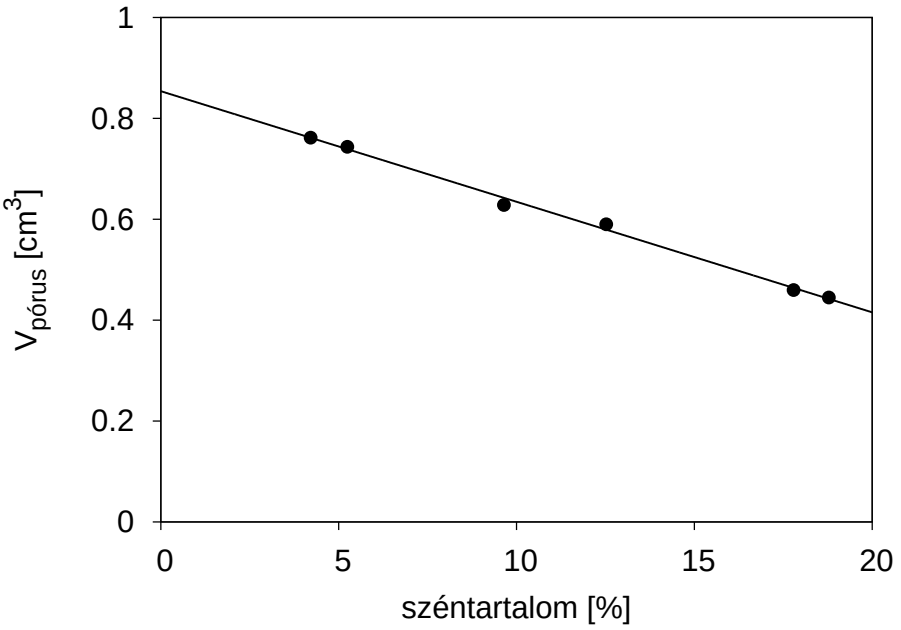
5.2. ábra. A pórustérfogat változása az oktadecil-láncok felületi borítottságának változásával.

pórussugara, m a pórus fraktáldimenziója, V_{ex} az oszlop pórusok közti térfogata, d_{part} a szilikagél szemcsék átlagos átmérője. Az 5.2. egyenletet a következő feltételekkel illesztettük: $r_G < r_p$; míg az 5.3. egyenletet az alábbi feltétel teljesülése esetén alkalmaztuk: $r_G > r_p$. Az illesztés során becsült paraméterek összegezve a következők voltak: V_{ex}, V_{porus}, és m minden egyes oszlopra.

A polisztirol standardok retenciós térfogatainak változását a forgási sugár függvényében az utószilanizált oszlopokon foglalja össze az 5.1. ábra. A polimer standardok retenciós térfogatai csökkennek a polimerek forgási sugarának növekedésével, az egyre nagyobb forgási sugarú polimerek egyre kisebb oszloptérfogatot képesek bejárni.

Az előzőkben leírt eljárás szerint meghatározott oszlopparamétereket az 5.1. táblázat foglalja össze.

Az m paraméter értékét a csak utószilanizált C_1-es (000EC) oszlopon határoztuk meg, feltételezve, hogy a pórussugara megegyezik a nyers szilikagélével. A többi oszlop esetében az így kapott m=1,85 értéket használtuk az illesztések során. Az átlagos pórussugár változását mutatja be az 5.2. ábra a töltet felületi borítottságának függvényében. Mint az látható a szilikagél C_{18}-as láncokkal, illetve utószilanizálással történő módosítása nemcsak a felület polaritását változtatja meg, de jelentősen lecsökkenti az átlagos pórussugarat, aminek következtében a pórustérfogatok is kisebbek lesznek, mint a nyers szilikagél esetében.



5.3. ábra. A pórustérfogat változása a töltet széntartalmának függvényében, és a módosítatlan szilikagéllel töltött hipotetikus oszlop pórustérfogatának meghatározása egyenesillesztéssel.

A fordított fázisú folyadékkromatográfiás elválasztások során a retenciót meghatározó kölcsönhatások jelentős része hidrofób. A hidrofobicitásért a szilikagél felületére kötött ligandumok a felelősek, mindezek miatt fontos információt szolgáltathat az egyes oszlopokban lévő szerves fázis térfogata. A felületre kötött állófázis térfogatot V_{kf} az oszlopok széntartalmának , illetve az adott oszlop pórustérfogatának ismeretében becsülhetjük. Az 5.3. ábra mutatja be az oszlopok pórustérfogatának függését a széntartalomtól. Amennyiben feltételezzük, hogy minden egyes oszlopban azonos mennyiségű szilikagél található, a pontsorozatra illesztett egyenes y-tengelymetszete megadja a módosítatlan szilikagél pórustérfogatát $V_{porus,0}$. Mivel a szemcsék közti mozgófázis térfogata V_{ex} legfeljebb 3,3%-al tér el az átlagos értéktől, eszerint a szilikagél módosítása a pórustérfogatot jelentősen, ezzel szemben a szilikagél felszínét elhanyagolható mértékben érinti, azaz a szilikagél mennyisége azonosnak tekinthető minden oszlopban.

A tengelymetszet, azaz $V_{porus,0}$ értéke 0,861 cm^3-nek adódott. Felhasználva a szilikagél fajlagos pórustérfogatát, (0.87 m^3/g) az egyes oszlopokban lévő sziligagél tömege m_{silica}=0.9891 g. A kötött szerves fázis térfogata V_{ligand} könnyen számítható, amint a nyers szilikagéllel töltött elméleti oszlop pórustérfogatából $V_{porus,0}$ kivonjuk az egyes oszlopok pórustérfogatát. Az ilyen módon számított értékek az 5.1. táblázatban találhatók.

5.1. táblázat. A tizenegy fordított fázisú folyadékkromatográfiás oszlop főbb fizikai tulajdonságai. A geometriai térfogat V_G, az oszlopok pórusok közti térfogata V_{ex}, pórustérfogata $\mathrm{V}_{\mathrm{porus}}$, a kötött fázis térfogata V_{kf} és az állófázis térfogata V_{sf}, valamint az oszloptöltet átlagos pórussugara r_p.

oszlop	V_G [cm^3]	V_{ex} [cm^3]	V_{porus} [cm^3]	r_p [nm]	V_{kf} [cm^3]	V_{sf} [cm^3]
327	2,08	0,80	0,45		0,44	0,83
327EC	2,08	0,77	0,45	3,55	0,41	0,86
295	2,08	0,78	0,47		0,41	0,83
295EC	2,08	0.78	0,46	3,61	0,39	0,84
168	2,08	0,82	0,62		0,26	0,64
168EC	2,08	0.79	0,59	4,03	0,26	0,70
111	2,08	0,85	0,70		0,19	0,53
111EC	2,08	0.81	0,63	4,21	0,23	0,64
033	2,08	0,88	0,83		0,05	0,37
033EC	2,08	0.82	0,74	4,69	0,11	0,52
000EC	2,08	0.80	0,76	5,00	0,09	0,52

5.2. Oldószeradszorpció-elegyadszorpció

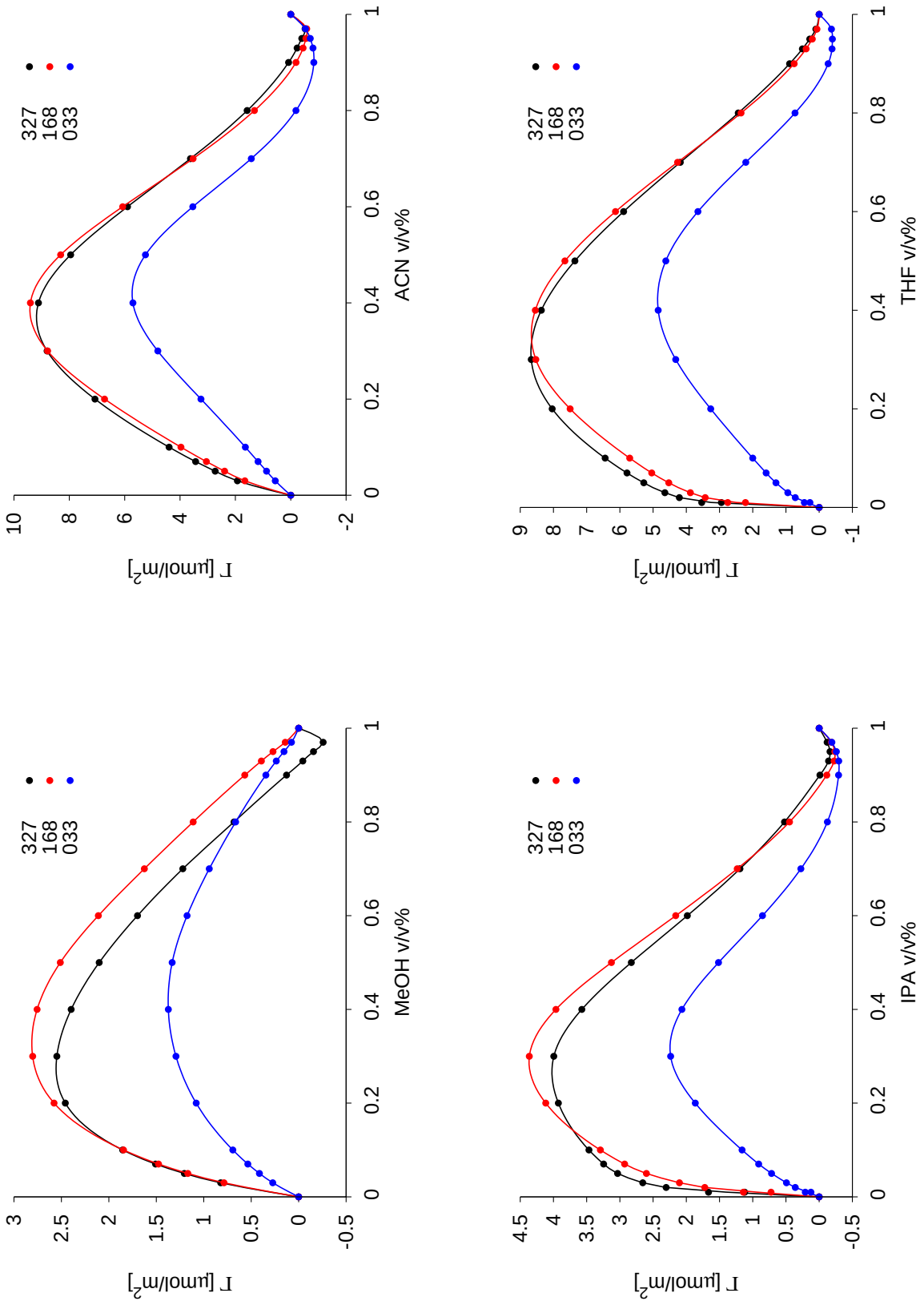
Az értekezés ezen részében az elegyadszorpció kromatográfiás vonatkozásait tekintjük át. Többféle szerves oldószer–víz elegy viselkedését tanulmányozzuk fordított fázisú folyadékkromatográfiás oszlopokon, megvizsgáljuk az utószilanizálás hatását, frontális elemzéssel meghatározzuk az egyes oldószerek adszorpciós izotermáit és adszorpciós energiaeloszlásait, megbecsüljük az egyes szerves oldószerek a pórustérfogat hányadrészét töltik ki.

5.2.1. Szerves oldószer-víz elegyek felületi többletizotermái nem utószilanizált fordított fázisú oszlopokon

Négy, a folyadékkromatográfia gyakorlatában széleskörűen alkalmazott oldószer (metanol, acetonitril, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán) felületi többletizotermáját határoztuk meg a kis zavarások módszerével vizes oldatukból, 298 K-en, öt nem utószilanizált C_{18}-as oszlopon. A mérések állandó, 1 cm^3/perc térfogatárammal történtek. A vizsgált oszlopokat a tiszta szerves oldószerrel, majd szerves oldószer-víz elegyekkel (97, 95, 93, 90, 80, 70, 60, 50, 40 , 30, 20, 10, 7, 5, 3 v/v% szerves oldószertartalommal), végül tiszta vízzel hoztuk egyensúlyba. Minden egyensúlyi lépésben a szerves oldószer 1,5 μl mennyiségét injektálva, és tölteteken átáramoltatott mozgófázis törésmutatóját regisztrálva határoztuk meg a megjelenő oldószercsúcsok retenciós térfogatát. Az 5.4. ábra ad áttekintést a négy vizsgált szerves oldószer felületi többletizotermáiról, három nem utószilanizált oszlopon, egy nagy (327), egy közepes (168) és egy kis felületi borítottságú (033) oszlopon illusztrálva a többletizotermák változását a felületi borítottsággal.

Metanol adszorpciója

Metanol esetében csak nagy felületi borítottságnál mutat a többletizoterma negatív többletet nagy metanol koncentrációnál. Ez arra utal, hogy a kisméretű, kissé hidrofób metanol molekula, mind a poláris, mind az apoláris adszorpciós helyeken képes megkötődni [29]. Vízadszorpció csak nagy felületi borítottságoknál figyelhető meg, mint negatív többlet a szerves oldószer többletizotermáján. A víz adszorpciója a felület hozzáférhető, szabad szilanolcsoportjaihoz kötődik. A kis felületi borítottságú oszlopokon mért többletizotermákról hiányzó negatív többlet oka a metanol molekulák relatíve nagy polaritása, ami miatt képes megközelíteni a felület poláris gócait, valamint hidrogénkötéseket alakít ki mind a szabad szilanolcsoportokkal, mind pedig az azokon adszorbeálódott vízmolekulákkal. A metanol molekulák ezen kölcsönhatásai energetikailag sokkal kedvezőbbek, mint a kis poláris molekula izolációja az állófázis hidrofób régióiban [69]. A felületi borítottság növekedésével a metanol többlete növekszik egészen addig, amíg a töltet fajlagos felületének csökkenése



5.4. ábra. Metanol, acetonitril, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán felületi többletizormái vizes elegyükből, három nem utószilanizált oszlopon bemutatva.

nem kompenzálja az előbbi tendenciát.

Acetonitril adszorpciója

Ellentétben a metanol többletizotermáinál tapasztaltakkal, a felületi borítottságtól függetlenül az acetonitril mindegyik görbén mutat negatív többletet nagy acetoniril koncentrációknál. Mint már említettük a szerves oldószer negatív többlete a szabad szilanolcsoportokon történő vízadszorpcióhoz köthető. Jelentős a különbség metanol-víz rendszerhez képest, mivel az acetonitril molekulák nem képesek hidrogénkötések kialakítására, így az állófázisban meglévő poláris csoportok minden felületi borítottságnál szinte versenytárs nélkül hozzáférhetőek a vízmolekulák számára. A víz felületi többlete növekszik az acetonitril-víz elegy víztartalmának csökkenésével, a negatív többlet pedig egyre kifejezettebb lesz a felületi borítottság csökkenésével.

A felületi borítottság növekedésével egyre kevesebb szilanolcsoport lesz hozzáférhető a vízmolekulák számára, ami a szerves oldószer negatív többletének csökkenését vonja maga után. A víz koncentrációjának csökkenésével az elegyben kialakul a víz felületi többlete. Amint a víz koncentrációja 20 v/v% alá csökken több rétegben adszorbeálódhat a maradék szilanolcsoportokon.

Izopropil-alkohol adszorpciója

Összehasonlítva az izopropil-alkohol többletizotermáit a metanol esetében tapasztalttal, megállapítható, hogy minden felületi borítottságnál kialakul negatív többlet, valamint az izopropil-alkohol maximális felületi többlete másfélszerese a metanolénak. Mindkét különbség az alkohol szénláncának hosszával hozható összefüggésbe. Az izopropil-csoport nagyobb apolaritása elősegíti a hidrofób felületeken történő megkötődést, amely az adszorbeálódott szerves oldószer mennyiségét jelentősen megnöveli. Emellett a hosszabb szénlánc azonban gátolja a molekula hozzáférését az állófázis mélyén elhelyezkedő poláris csoportokhoz. A szerves oldószer árnyékolásának hiánya ebben az esetben jelentősebb vízadszorpciót tesz lehetővé, amely a szerves oldószer kifejezettebb negatív többletét eredményezi.

Tetrahidrofurán adszorpciója

Tetrahidrofurán többletizotermái nagyfokú hasonlóságot mutatnak az acetonitril esetében meghatározottakkal. A tertahidrofurán felületi többlete nő a felületi borítottság növekedésével. Kis szerves oldószer koncentrációk mellett a szerves oldószer felületi többlete nagyobb, mint acetonitril esetében. Szerves oldószerben gazdag elegyekből minden felületi borított-

ságnál mutat negatív többletet. Mindkét viselkedés a tetrahidrofurán apoláris jellegére vezethető vissza.

5.2.2. Az adszorbeálódott oldószerrétegek

Az adszorbeálódott oldószerrétegek számát az Everett által javasolt formula szerint számíthatjuk [70–73]:

$$t = -\left(\left[\frac{dn_1^e}{dx_1^e} \right]_I (x_1^l a_1^* + [1 - x_1^l] a_2^*) + (a_2^* - a_1^*)[n_1^e]_I \right) \tag{5.5}$$

ahol I a többletizoterma inflexiós pontja az izoterma leszálló ágán, $x_{1,I}^l$ az elegy moláris összetétele, $[n_1^l]_I$ az adszorbeálódott többlet, és $[\frac{dn_1^e}{dx_1^l}]_I$ az inflexiós pontba húzott érintő meredeksége. Az a_1 és a_2 paraméterek az egyes molekulák felületigényét mutatják be, amint azok hidrofób felszínen adszorbeálódnak. Az egyes általunk vizsgált molekulákra ezen értékeket az 5.2. táblázat foglalja össze:

5.2. táblázat. Az egyes oldószerek fizikai tulajdonságai, és felületigényei hidrofób felszínnel történő kölcsönhatás során [72]nyomán.

oldószer	M_i [g/mol]	ρ_i [g/cm^3]	a_i^* (Å^2)	a_i^* (m^2/mol)
metanol	32	0,792	22	130000
acetonitril	41	0,782	26	160000
izopropil-alkohol	60	0,785	34	200000
tetrahidrofurán	72	0,886	35	210000
víz	18	0,998	13	78000

A szükséges számítások elvégzése után az 5.5 egyenlet alapján számított molekularétegek átlagos számát az 5.3 táblázat foglalja össze.

5.3. táblázat. Az adszorbeálódott molekularétegek átlagos száma az 5.5.egyenlet alapján.

oszlop	MeOH	ACN	IPA	THF
327	0,521	3,066	1,723	3,163
295	0,568	3,019	1,801	3,287
168	0,549	3,067	1,777	3,290
111	0,515	3,239	1,822	3,134
033	0,271	2,442	1,137	2,230

Számításaink szerint egyrétegű adszorpció a metanol esetében mutatható ki, az erősebb eluensek esetében az adszorbens felülete felett legalább két molekularéteg szerves oldószer helyezkedik el. A többrétegű adszorpciót mutató oldószerek összehasonlítását metanol rétegvastagságára történt normalizálás segítségével végeztük el. A normálizált adszorbeálódott molekularétegek számát az 5.4 táblázat foglalja össze.

5.4. táblázat. Az adszorbeálódott molekularétegek átlagos száma a metanol rétegvastagságára normalizálva.

oszlop	ACN/MeOH	IPA/MeOH	THF/MeOH
327	5,88	3,31	6,07
295	5,32	3,17	5,79
168	5,59	3,24	5,99
111	6,29	3,54	6,09
033	8,94	4,20	8,23

Nagy felületi borítottságoknál a hányadosok állandóak, míg kis felületi borítottságnál növekedést mutatnak, amely a metanol gyenge kölcsönhatására utal a hidrofób alkilláncokkal, amely szembetűnővé az extrém kis felületi borítottságú tölteten fejeződik ki. Mind a számított, mind a normalizált adszorbeálódott rétegvastagság adatokból kitűnik a hidrofób kölcsönhatások erősségének sorrendje a négy vizsgált erős eluens esetében. A legerősebb kölcsönhatás tetrahidrofurán, míg a leggyengébb metanol esetében figyelhető meg. Általánosságban elmondható, hogy az alkoholok sokkal gyengébb kölcsönhatást mutatnak az apoláris felszínnel, mint az aprotikus molekulák. A másik oldalról szemlélve azonban az alkohol molekulák képessége hidrogén-kötések kialakítására nagyban befolyásolja az állófázis szolvatációjában betöltött szerepüket.

Az adszorbens felületének heterogenitása

A felületi többletizotermák elméleti modellje az 5.6 egyenlet értelmében egy fordított fázisú folyadékkromatográfiás oszloptöltet heterogén adszorpciós felszínnek feltételez, amely szerves oldószer–víz elegyek adszorpciójában kétféle adszorpciós góccal vesz részt. Az első góc a hidrofób kölcsönhatásokat veszi figyelembe, ezeket a felületre kötött apoláris ligandumokhoz, míg a poláris kölcsönhatásokat leíró második gócot a maradék szilanolcsoportokhoz rendeli. A kétféle adszorpciós hely különbözőképpen és különböző adszorpciós energiákkal lép kölcsönhatásba az egyes oldószer molekulákkal. Az egyenlet [72] szerint:

$$\Gamma = At\left(\epsilon\frac{(K_{ligand}-1)x_1^l(1-x_1^l)}{K_{ligand}a_1^*x_1^l+a_2^*(1-x_1^l)}+[1-\epsilon]\frac{(K_{szilanol}-1)x_1^l(1-x_1^l)}{K_{szilanol}a_1^*x_1^l+a_2^*(1-x_1^l)}\right) \tag{5.6}$$

ahol K_{ligand} és K_{szilanol} paraméterek írják le az oldószer ligandumokkal, illetve szilanolcsoportokkal létrejövő kölcsönhatásokat, míg ϵ a felület heterogenitását jellemző paraméter. Az egyenlet levezetése során alkalmazott egyszerűsítések miatt a becsült paraméterértékekből csak az egyes oldószerek adszorpciójának nagyságrendi összehasonlítására nyílik lehetőség. Az egyenletben szereplő x_1^l az adott oldószer moltörtje az adott oldószerelegyben. Az előbbi komponens moltörtjét az adott elegyben lévő térfogatszázalékából (ϕ_1) az alábbi egyenlet segítségével számolható ki:

$$x_1^l = \frac{1}{1 + ((1-\phi_1)/\phi_1)(\rho_2/\rho_1)(M_1/M_2)} \tag{5.7}$$

ahol ρ_1 és ρ_2 a biner elegy két komponensének, a szerves oldószernek és víznek a sűrűsége, valamit M_1 és M_2 az oldószerek moláris tömege.

Amennyiben az adszorbens felülete homogén, az izoterma leszálló ágán az inflexiós pont x_1^l = 1-nél található (I-es típusú többletizoterma) [31]. Kísérleteink során IV-es és V-ös típusú többletizotermákat határoztunk meg, melyek leszálló ágán meghatározott inflexiós pontja x_1^l = 0,18 - 0,58 régióban található. A vizsgált oszlopok heterogenitásának becslését, illetve az 5.6. egyenlet becsült paramétereit az 5.5 táblázatban foglaljuk össze.

A felület becsült heterogenitásának (ϵ) átlagértékei az öt vizsgát oszlopra: metanol esetében 0,97, acetonitril esetében 0,81, izopropil-alkohol esetében 0,73, valamint tetrahidrofurán esetében 0,58. A legnagyobb heterogenitást izopropil-alkohol esetében, míg a legkisebbet metanol esetében tapasztaljuk. Az eredmények jó összhangban vannak az egyes szerves oldószerek molekuláris sajátságaival. A legnagyobb homogenitást az adszorpciós felszín metanollal való kölcsönhatása esetén mutatja. A viszonylag kicsi, apoláris metanol molekula mind az alkil-láncokkal, mind a szabad szilanolcsoportokkal képes kölcsönhatás kialakítására. Az adszorbens felszínt metanollal „feltérképezve” a heterogenitás minimális. A legnagyobb heterogenitást izopropil-alkohol esetében tapasztaljuk, amely hosszabb izopropil-csoportja következtében sokkal erősebben hat kölcsön az apoláris ligandumokkal, míg a szabad szilanol csoportokkal való kölcsönhatása éppen nagyobb hidrofobicitása miatt gátolt válik. Az egyes molekulák kölcsönhatását a szabad szilanol-csoportokkal fejezi ki a K_{szilanol} paraméter. Ennek átlagértéke metanolra, acetonitrilre, izopropil-alkoholra és tetrahidrofuránra sorrendben 0,0005, 0,09 , 0,19 és 0,27. Minél kisebb K_{szilanol} értéke annál kisebb mértékű vízfeldúsulás következik be az állófázison nagy szerves oldószer elegykoncentrációknál. Az egyik szélsőséget metanol esetében tapasztaljuk, mely erős kölcsönhatása a felületi szilanol csoportokkal gátolja a vízmolekulák adszorpcióját ezen poláris csoportokon. A legnagyobb negatív többletet izopropil-alkohol esetében látjuk felületi többletizotermáin, melyet az izopropil-alkohol szilanol csoportokkal való gátolt kölcsönhatása tehető

5.5. táblázat. Az 5.6. egyenlet alapján becsült paraméterek a négy vizsgált szerves oldószer adszorpciójának leírására

oszlop	ϵ	K_{ligand}	$K_{szilanol}$
metanol			
327	0,911	16,85	0,0015
295	0,923	17,94	0,0010
168	1	12,61	0,0000
111	1	12,81	0,0000
033	1	9,941	0,0000
acetonitril			
327	0,8137	8,591	0,095
295	0,8089	9,091	0,094
168	0,8271	7,882	0,075
111	0,8301	7,054	0,074
033	0,7752	5,240	0,103
izopropil-alkohol			
327	0,5641	73,64	0,3222
295	0,5616	89,43	0,2997
168	0,6191	36,74	0,2478
111	0,5923	29,41	0,2531
033	0,5785	13,90	0,2515
tetrahidrofurán			
327	0,7066	46,26	0,2548
295	0,6953	45,90	0,2340
168	0,7307	27,04	0,2123
111	0,7711	18,16	0,1479
033	0,7651	8,712	0,1217

felelőssé, mely okán a vízmolekulák hozzáférése a poláris csoportokhoz nem gátolt a szerves oldószer által. A K_{ligand} paraméter növekszik az alkil-láncok felületi borítottságának növekedésével, amely jelenségért az állófázis egyre növekvő hidrofobicitása a felelős. A K_{ligand} átlagértékei izopropil-alkoholra 48,6 , tetrahidrofuránra 29,2 , metanolra 14,0 míg acetonitrilre 7,5. A modell egyszerűsítéseiből adódóan ezen eredményekből csak azt a következtetést vonhatjuk le, hogy legerősebb kölcsönhatást az alkil-láncokkal izopropil-alkohol és tetrahidrofurán esetében tapasztaljuk, míg a két kisebb poláris molekula lényegesebben gyengébb kölcsönhatás kialakítására képes a hidrofób felszínnel.

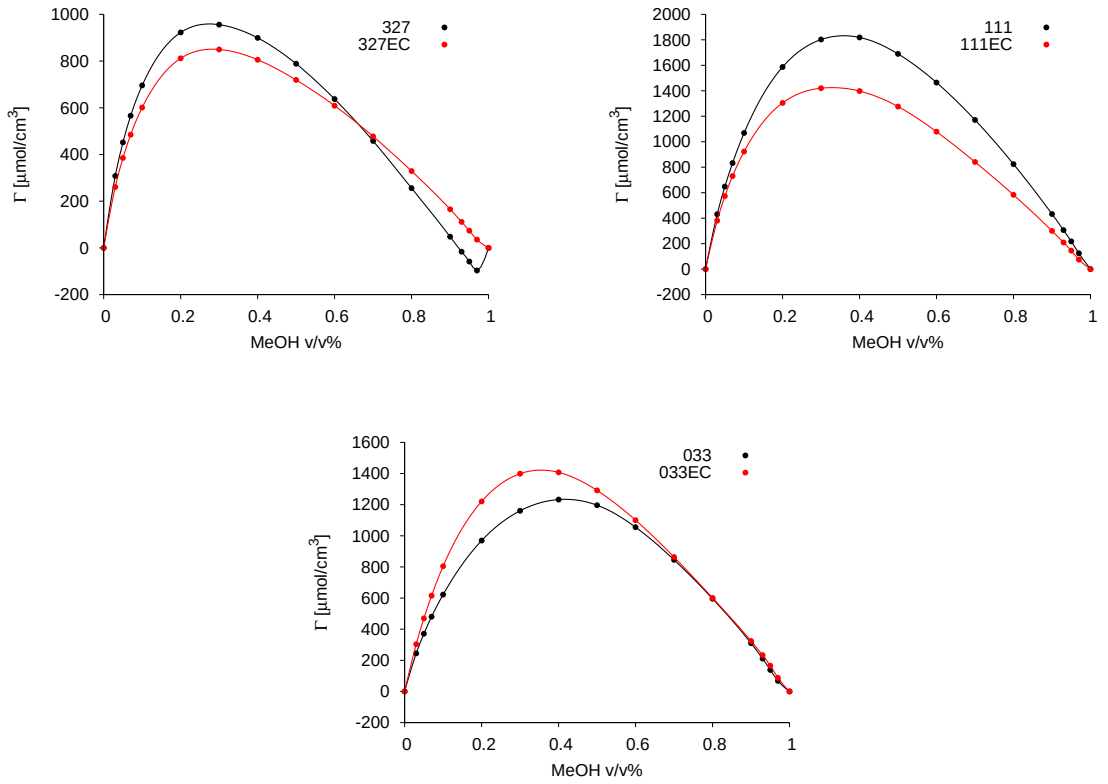
5.2.3. Az utószilanizálás hatása szerves oldószerek adszorpciójára

Meghatároztuk négy szerves oldószer felületi többletizotermáját vízzel alkotott kétkomponensű elegyeikből nem utószilanizált oszlopokon. Magyarázatot adtunk adszorpciós viselkedésükre, jellemeztük kölcsönhatásaikat az oszlop szerves fázisával, illetve a maradék szilanolcsoportokkal.

Ezen részben megvizsgáljuk milyen változások következnek be acetonitril és metanol adszorpciójában, amennyiben a szabad szilanolcsoportok nagy részét apoláris trimetil-szilán-csoportokkal kötjük le, azaz az oszlopot utószilanizáljuk [74].

Az utószilanizálás hatása metanol adszorpciójára

Az utószilanizálás metanol adszorpciójára gyakorolt hatását három oszloppáron mutatjuk be. Mindhárom oszloppár csak az utószilanizálás meglétében, illetve nemlétében különbözik, a C_{18}-as láncok felületi borítottsága minden esetben megegyezik. Nagy felületi borítottságú oszlopon (327/327EC), mint arra az előző részben kitértünk metanol negatív felületi többletet mutat nagy metanol koncentrációknál, ami víz adszorpciójára utal az állófázis poláris csoportjain. Ezen poláris csoportok számának és hozzáférhetőségének utószilanizálással való csökkentése többféle hatással van a metanol kölcsönhatására az állófázissal. Utószilanizálás hatására a metanol felületi többletkoncentrációja lecsökken. Ez a jelenség bizonyítja a metanol molekulák relatíve erős affinitását a maradék szilanolcsoportokhoz, másik részről pedig a többi oldószerrel összehasonlítva kicsiny hidrofobicitását. Nagy metanol koncentrációnál az utószilanizálás hatására eltűnik a metanol negatív többlete. A szabad szilanolcsoportok egy részének reagáltatása trimetil-szilánnal megnöveli az állófázis hidrofobicitását, amely jelentősen gátolja kis poláris molekulák szilanolcsoportokhoz való hozzáférését. Közepes felületi borítottságnál (111/111EC) hasonló folyamatok figyelhetők meg. Mind a poláris, mind a hidrofób kölcsönhatások gátlása miatt az utószilanizált oszlopon mért izoterma minden pontja alacsonyabb metanol-többlet koncentrációhoz tartozik, a metanol feldúsulása a folyadék-szilárd határrétegben lecsökken utószilanizálás hatására. Alacsony felületi borítottságú oszlopon (033/033EC) a fentiekben vázolt tendencia megváltozik. Nagyobb metanol többletet láthatunk az utószilanizált fázison. Habár a metanol összehasonlítva acetonitrillel, nagyobb affinitást mutat a szabad szilanolcsoportok irányába, azonban határrétegben való feldúsulását hidrofób kölcsönhatások irányítják. A C_{18}-as láncok 0,33 μmol/m^2 felületi borítottsága csaknem „csupasz” szilikafelszínt jelent, ez azonban nem elégséges jelentősebb metanol feldúsuláshoz, ahhoz megfelelő nagyságú apoláris felszín szükséges. Ennek hiányában a határréteg kevesebb metanolt fog tartalmazni.



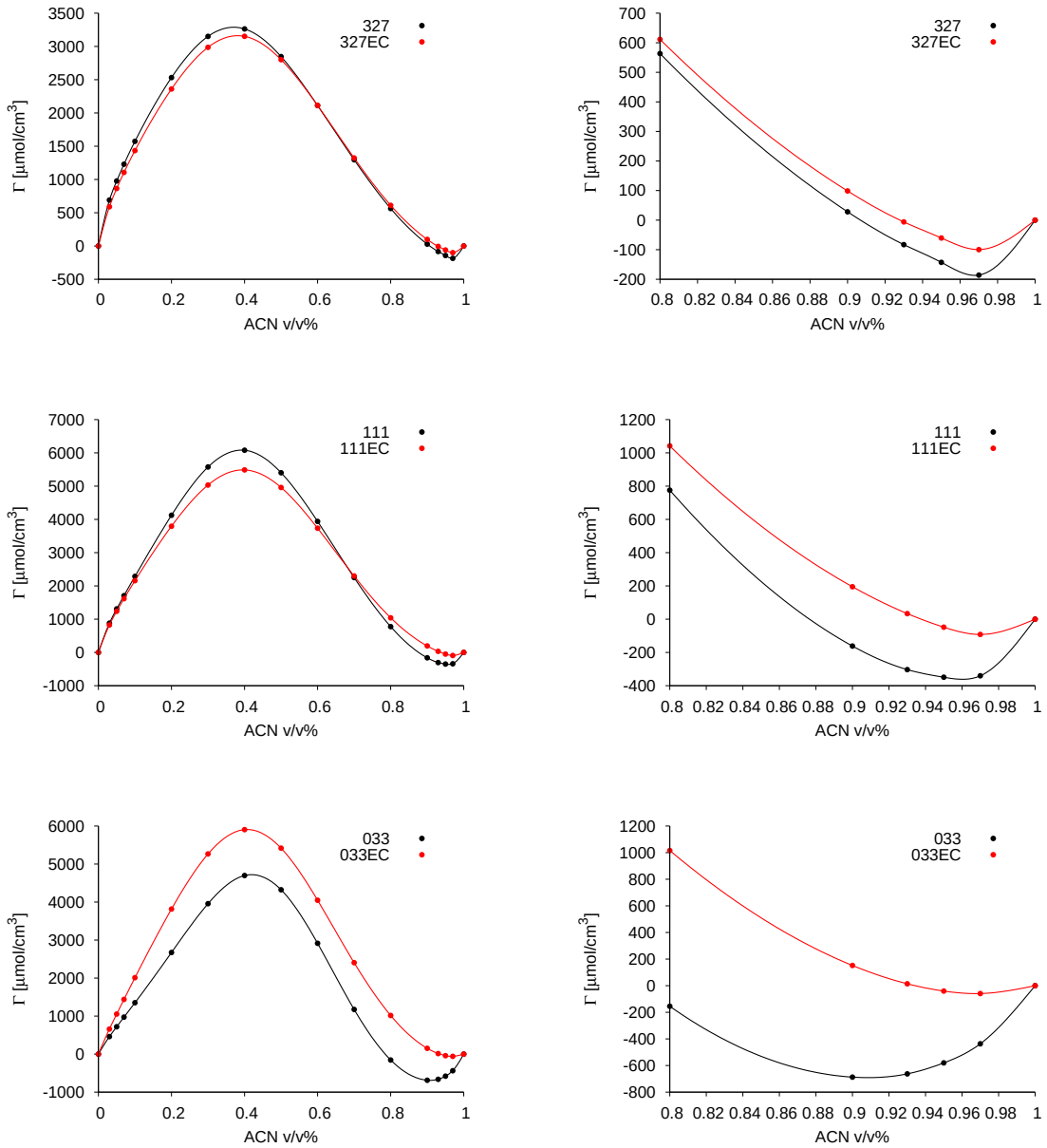
5.5. ábra. Az utószilanizálás hatása metanol felületi többletizotermájára három oszloppáron.

Az utószilanizálás hatása acetonitril adszorpciójára

Metanollal összehasonlítva az acetonitril sokkal kevésbé képes poláris kölcsönhatások kialakítására a szabad szilanolcsoportokkal, feldúsulását a határrétegben sokkal inkább meghatározza a felület polaritása. Többletizotermái egységes alakot mutatnak, nagy felületi többletet mutat 40 v/v% -nyi acetonitrilt tartalmazó elegykoncentráció körül, míg nagy acetonitril koncentrációjú elegyek esetében kifejezett negatív többlet figyelhető meg. A nem utószilanizált oszlopokon a felületi borítottság csökkenésével – az állófázis apolaritásának csökkenésével – csökken az adszorbeálódott acetonitril maximális koncentrációja. Ezzel ellentétes tendencia figyelhető meg az utószilanizált oszlopokon (5.6. ábra). A felületi borítottság csökkenésével folyamatosan növekszik a maximális acetonitril koncentráció.

Az izotermák negatív többlete hasonlóan a metanol esetében tapasztaltakkal párhuzamban jelentősen lecsökken utószilanizálás hatására. Ezen jelenség szembetűnően a legkisebb felületi borítottságú oszlopokon mért izotermák negatív részén jelentkezik. Az utószilanizálás nélküli oszlopon (033) már 80%-os acetonitril tartalomnál negatív többletet mutat a szerves oldószerre. Az utószilanizált oszlopon (033EC) ezen negatív többlet pozitívba fordul. Az utószilanizálás nemcsak az acetonitril feldúsulását segíti elő, de jelentősen csökkenti a víz-

molekulák hozzáférését a maradék szilanol csoportokhoz. A határréteg az utószilanizálás hatására szerves oldószerben gazdagabb, vízben szegényebbé válik.



5.6. ábra. Az utószilanizálás hatása acetonitril felületi többletére, kinagyítva a nagy acetonitril koncentrációknál tapasztalható negatív többlet.

5.2.4. Szerves oldószerek adszorpciójának jellemzése egyensúlyi izotermáik alapján

A kis zavarások módszerével meghatározott felületi többletizotermák elemzésével értékes információkhoz juthatunk, de az oszlop telítési kapacitásáról, az adszorpció egyensúlyi állandójáról csak durva becslések állnak rendelkezésünkre. Az előbbiekről és az oszlopok heterogenitásáról részletesebb képet nyerhetünk amennyiben az egyes szerves oldószerek izotermáit frontális elemzéssel határozzuk meg [75]. Az egyensúlyi izotermák kiértékelésével részletesen leírhatjuk az egyes szerves oldószerek adszorpciójának mechanizmusát.

A frontális elemzés kivitelezésekor az A jelű szivattyú továbbította a tiszta oldószert (víz), míg a B jelű pumpa az egyes vizsgált szerves oldószerek (acetonitril, etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán) vizes oldatait, a törzsoldatokat. A szerves oldószer–víz elegyek törzsoldataiban a szerves oldószerek koncentrációi a következők voltak: 176,0 g/dm^3 a metanol, 177,5 g/dm^3 az acetonitril, 196,6 az izopropil-alkohol és 220,0 g/dm^3 a tetrahidrofurán esetében. Az egyes oldószerek maximális moltörtje vizes oldatukban 0,102 (ACN) és 0,069 (THF) közé estek. Ezen moltört értékek elhanyagolhatóvá teszik a szerves oldószer egyensúlyi koncentrációját, az oldószer vízhez képest az egyes alkalmazott egyensúlyi lépéseknél, és így az egyensúlyi izotermák meghatározhatóvá válnak [31].

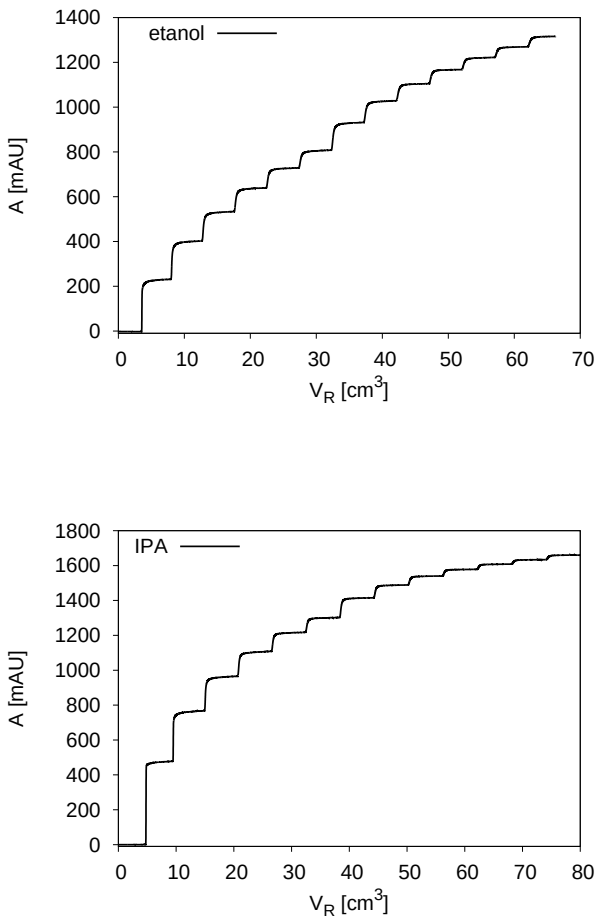
Az első egyensúlyi lépcsőben a szerves oldószer törzsoldat a teljes térfogatáram 5%-át tette ki. Az első egyensúlyi lépcsőt még 12 követte, egészen addig a lépésig, amíg a B jelű pumpa továbbította a teljes térfogatáramot. Az áttörési görbesort UV detektorral követtük 190 nm-en – kivéve tetrahidrofurán esetében, ahol 205 nm-en végeztük a detektálást. A mérések állandó 1 cm^3/perc térfogatárammal és állandó 298 K hőmérsékleten történtek.

Az oszlopok felületi borítottságának csökkenésével az egyes szerves oldószerek retenciós tényezője csökken. Amint a retenciós tényező egy küszöb alá esik, az egyes frontok korrigált retenciós ideje állandóvá válik, az izoterma egy félegyenessé válik, a frontális technika ilyen esetekben nem alkalmazható. A metanol még a legnagyobb felületi borítottságú oszlopon sem rendelkezett elég nagy retencióval tiszta vízből, így egyensúlyi izotermája nem határozható meg. A többi oldószer közül is csak a tetrahidrofurán elég apoláris, hogy mind a hat vizsgált oszlopon értékelhető izotermákat nyerhessünk a frontális elemzés végeredményeként.

Oldószerek frontális elemzése

Etanol és izopropil-alkohol áttörési görbesorát mutatja be az 5.7. ábra a 168EC jelű közepes felületi borítottságú utószilanizált oszlopon. Az áttörési görbesort deriváltuk, majd a derivált görbe maximumpontjaihoz tartozó retenciós térfogat értékeit felhasználva a 2.3 egyenlet alapján számítottuk az egyes egyensúlyi koncentrációknál a felületen adszorbeálódott

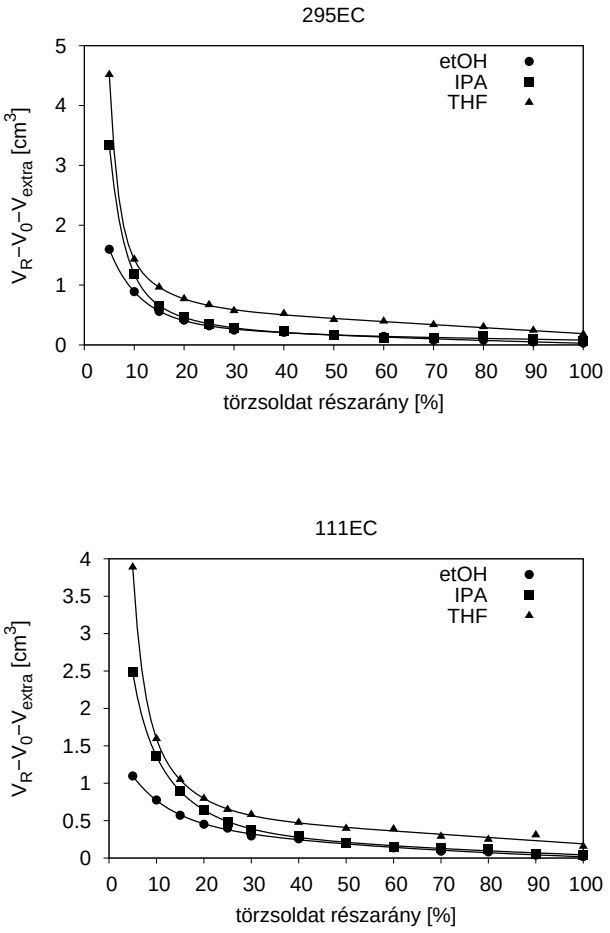
szerves oldószer koncentrációkat.



5.7. ábra. Etanol és izopropil-alkohol áttörési görbesorai a 168EC oszlopon λ = 190nm-en detektálva.

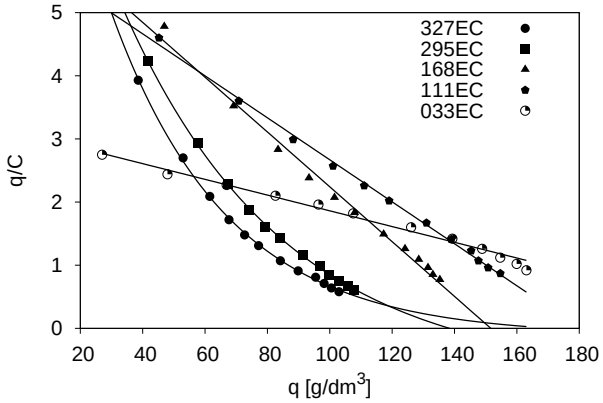
Az egyes frontok korrigált retenciós térfogatainak változását a törzsoldat térfogatszázalékának a függvényében mutatja be az 5.8. ábra egy közepes felületi borítottságú oszlopon. Mindkét oszlopon hasonló trend fedezhető fel. A legnagyobb retenciót a tetrahidrofurán mutatja, majd ezt követi az izopropil-alkohol, végül az etanol következik. A felületi borítottság csökkenésével mindegyik oldószer retenciója lecsökken, a töltet polaritásának növekedése miatt. Mindegyik görbére jellemző, hogy növelve a törzsoldat egyensúlyi koncentrációját a frontok retenciója csökken, egészen a rendszer holttérfogatáig. Ezen jelenség egyértelműen a Langmuir-típusú adszorpcióra utal.

A következő lépésben az egyes izoterma adatpontok Scatchard-ábrázolását hasonlítottuk össze, hogy segítséget nyújtson az adszorpciós izoterma típusának meghatározásában. Az izopropil-alkohol izoterma adatpontjainak Scatchard-ábrázolását mutatja be az 5.9. áb-



5.8. ábra. Az egyes frontok korrigált retenciós térfogata egy nagy és egy közepes felületi borítottságú oszlopon összehasonlítva. A frontok korrigált retenciós térfogatai a törzsoldat térfogatszázalékának a mozgófázisban függvényében.

ra öt különböző felületi borítottságú oszlopon. A Scatchard ábrázolásban az egyes nyers izoterma adatpontok trendje információt ad az adszorpció típusáról, meghatározza mely izoterma-modellel írható le az adott adszorpciós rendszer. Nagy felületi borításoknál konvex alakú Scatchard ábrát mutatnak az etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán izoterma adatpontjai. Az ilyen alakú görbe Tóth, Langmuir-Freundlich vagy bi-Langmuir izotermára utal. Az alkoholok alacsony felületi borítottságú oszlopokon, illetve az acetonitril a négy nagyobb felületi borítottságú oszlopon számított izotermájának Scatchard ábrázolása egy egyenesre esik, amely egyértelműen a Langmuir-izoterma által leírt adszorpciós folyamatot tételezi fel. Tetrahidrofurán esetében csak a 000EC oszlop esetében találkozhatunk ilyen jelenséggel.

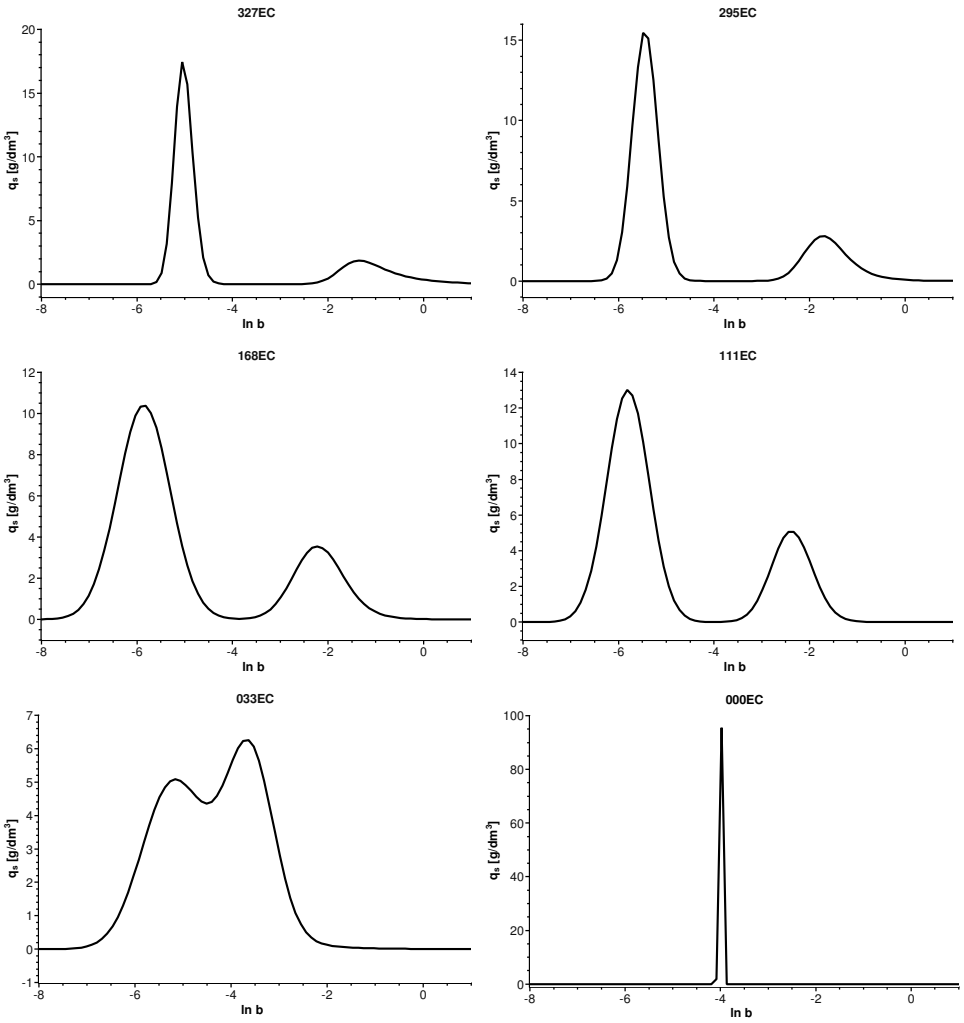


5.9. ábra. Izopropil-alkohol adszorpciós izoterma adatpontjainak Scatchard-ábrázolása öt utószilanizált állófázison.

Oldószerek adszorpciós energiaeloszlása

A várhatóérték-maximalizálás módszerét alkalmazva meghatároztuk az adszorpciós izoterma paramétereket az izoterma adatpontokból. A helyes izoterma-modell kiválasztásához segítséget nyújt a Scatchard-ábrázolás és az adszorpciós energiaeloszlás eredményeinek összevetése. Az összes számítás során az egyensúlyi állandó tartományt (b_{min}= 0,00033 dm^3/g és b_{max}= 2,72 dm^3/g) kétszáz ponttal osztottuk fel logaritmikusan egyenlő közökkel, és a szoftver egymillió iterációt végzett el. Az 5.10. ábra ad áttekintést a tetrahidrofurán adszorpciós energiaeloszlásáról a hat tanulmányozott oszlopon.

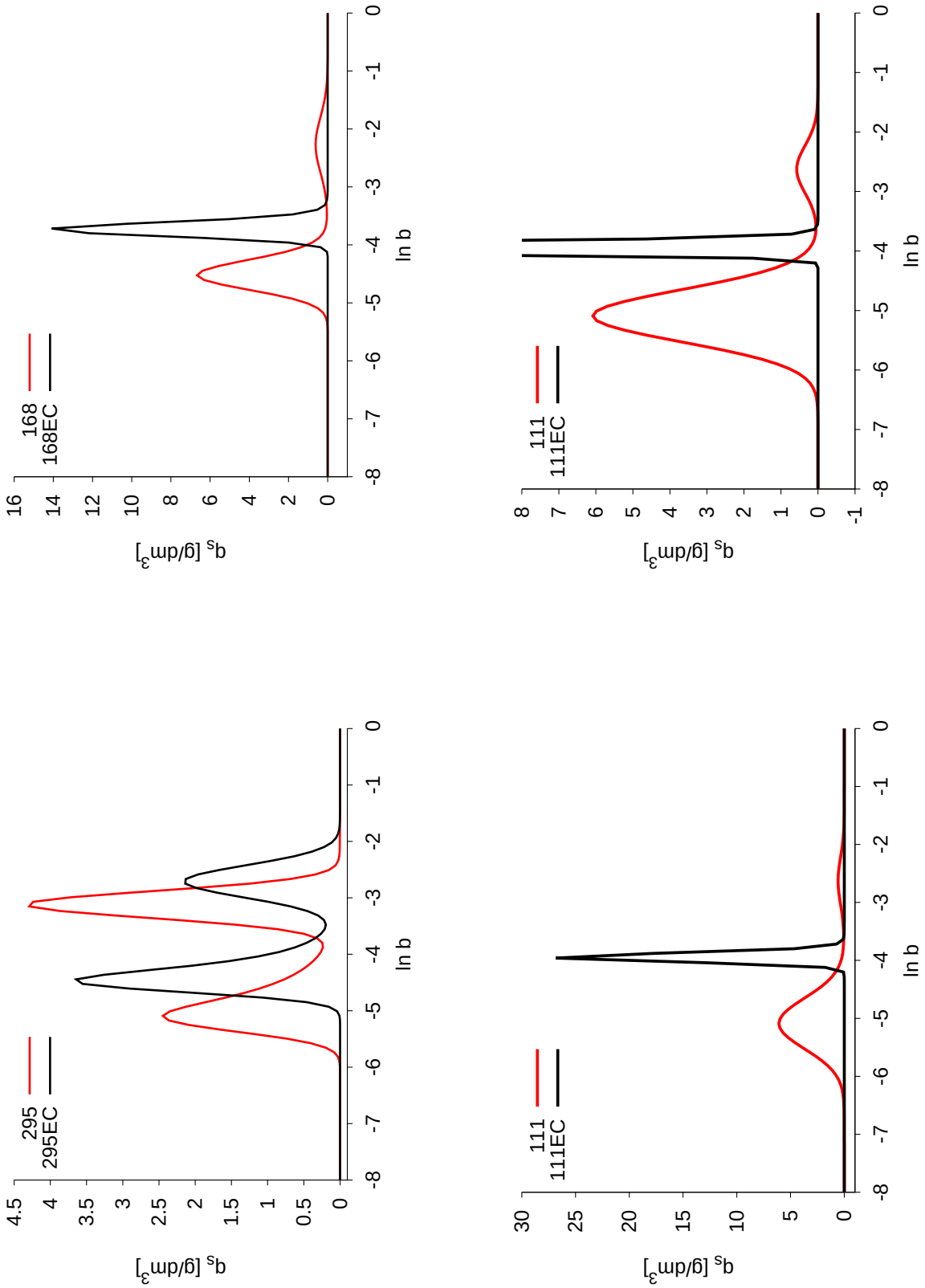
Öt energiaeloszlás jó egyezésben a konvex Scatchard ábrázolásokkal két jól elkülöníthető csúccsal rendelkezik. A kétcsúcsú energiaeloszlás a bi-Langmuir izoterma által leírt adszorpciós viselkedést támasztja alá. A felületi borítottság csökkenésével mindkét adszorpciós helyhez tartozó csúcs területe növekszik, azaz az egyes adszorpciós helyek telítési kapacitása növekszik a pórustérfogat és a C_{18}-as láncok közötti tér növekedésével. A pórustérfogat növekedése a kisebb energiájú adszorpciós folyamatok számára hozzáférhető adszorpciós helyek számát növeli, míg a láncok közti tér növekedése a nagyobb energiájú megoszlási folyamatok helyeinek számát, miáltal az egyes adszorpciós gócok telítési kapacitása megnövekszik. A csúcsmaximumok, azaz az egyes gócok átlagos adszorpciós egyensúlyi állandói közelítenek egymáshoz a felületi borítottság csökkenésével, mígnem a csak utószilanizált 000EC oszlopon már csak egy csúcsot találunk, amely tanúsága szerint az adszorpciós felület homogénné vált, ami megfelel az ezen az oszlopon tapasztalt egyenes Scatchard ábrázolásnak. Ellentétben a tetrahidrofuránnal az etanol és izopropil-alkohol csak a két nagyobb felületi borítottságú oszlopn mutat bimodális eloszlást, alacsonyabb felületi borítottságo-



5.10. ábra. Tetrahidrofurán adszorpciós energia-eloszlása hat utószilanizált oszlopon.

kon az eloszlás homogénné válik.

Ezen viselkedés magyarázatára három pár oszlopon (295/295EC, 168/168EC, 111/111EC) vizsgáltuk az utószilanizálás hatását etanol adszorpciójára. Mindhárom pár oszlopon ugyanazon módszer szerint végeztük el a frontális elemzéseket, és számítottuk az izoterma adatpontokat. A számított adszorpciós energia-eloszlásokat foglalja össze az 5.11. ábra. Az eredményekből tisztán látszik, hogy az etanol energia-eloszlása kétcsúcsú marad kisebb felületi borítottságú oszlopokon is. Nagy felületi borítottságú oszlopon a kétcsúcsú energia-eloszlás az utószilanizált oszloppal összehasonlítva a nagyobb energiák felé tolódik, és a nagy energiájú adszorpciós helyhez tartozó csúcs alatti terület lecsökken. Az utószilanizálás során deaktivált poláris csoportok miatt az etanol számára hozzáférhető adszorpciós helyek száma csökken. A töltet apolaritásának növekedése miatt azonban energiájuk megnő. Alacsonyabb felületi borítottságoknál az utószilanizálás még hatékonyabb, a



5.11. ábra. Az utószilanizálás hatása etanol adszorpciója három fordított fázisú oszloppáron.

nagyenergiájú hely teljesen eltűnik, azonban a kis energiájú hely a fentiekkel összhangban eltolódik nagyobb energia felé.

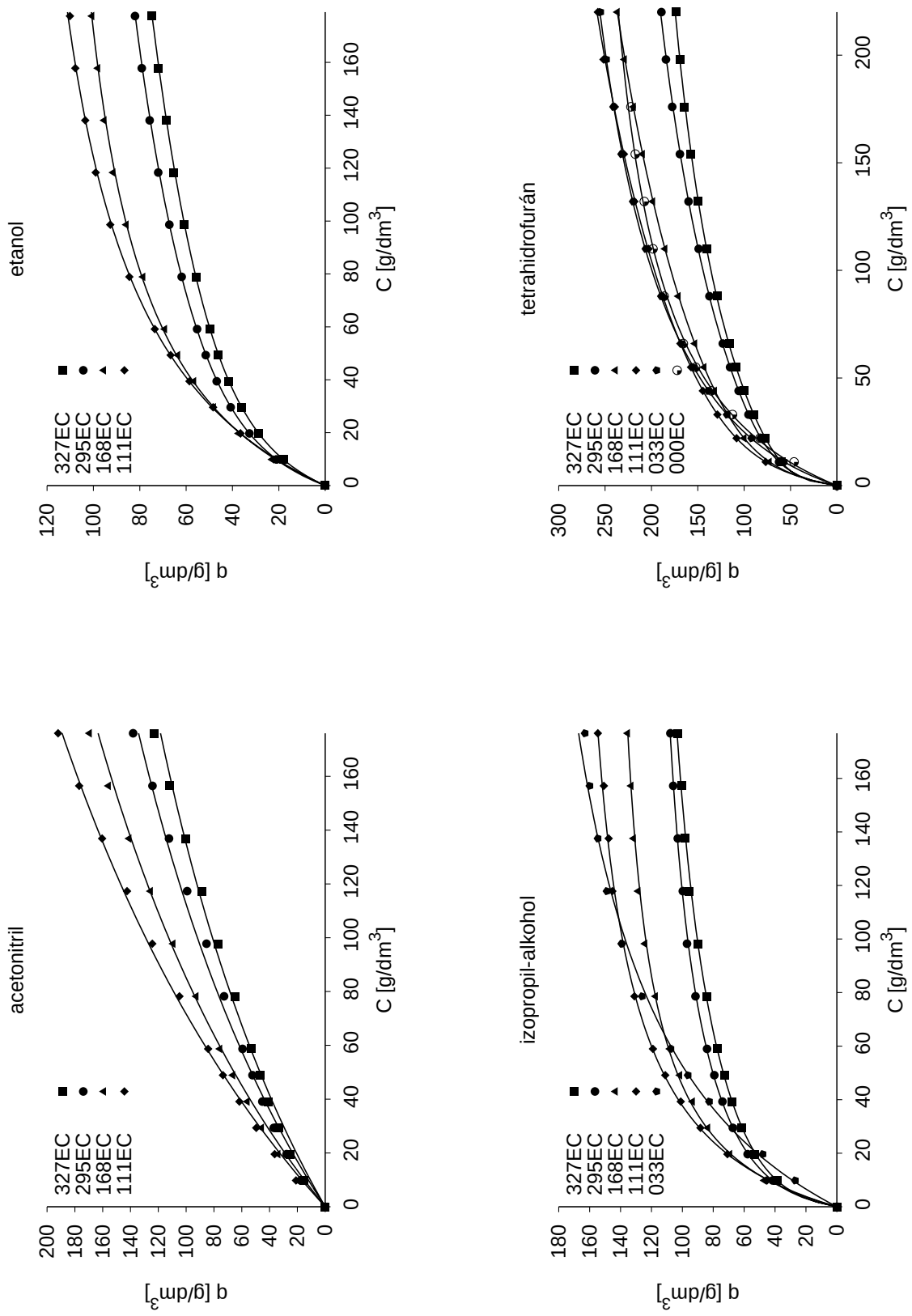
Az adszorpciós folyamatok modellezése

A Scatchard-ábrázolások és adszorpciós energiaeloszlások figyelembe vételével a Langmuir és a bi-Langmuir egyenlet segítségével írtuk le az egyes oldószerek adszorpciós viselkedését a hat utószilanizált oszlopon. A kiválasztott izoterma egyenletek paramétereit Levenberg-Marquardt görbeillesztéssel határoztuk meg. Az izoterma adatpontokat és a legjobban illeszkedő izoterma görbéket foglalja össze az 5.12. ábra, az görbeillesztéssel becsült, és a várhatóérték-maximalizálással becsült izoterma paramétereket az 5.6. táblázat alapján hasonlíthatjuk össze.

Acetonitril esetében, annak gyenge megkötődése miatt a paraméterek durva becsléssel adhatók csak meg. A kisenergiájú helyek telítési kapacitása (q_{s1}) növekszik a felületi borítottság csökkenésével, míg az ezen helyhez tartozó egyensúlyi állandó b_1 növekszik közepes felületi borítottságú oszlopig (168EC), majd csökken a felületi borítottság csökkenésével az etanol és izopropil-alkohol esetében. A telítési kapacitás növekedése a pórustérfogat növekedésével áll összefüggésben, amíg a töltet hidrofobicitásának csökkenése egy határon túl már erősen gyengíti az adszorpciós energiát, ami az egyensúlyi állandó csökkenését vonja maga után [76].

A nagyenergiájú adszorpciós hely etanol és izopropil-alkohol esetében csak a két nagy felületi borítottságú oszlopon figyelhető meg, és az utószilanizálás hatására eltűnnek a kisebb felületi borítottságú tölteteken, a nagyenergiájú helyek a maradék szilanolcsoportokkal történő kölcsönhatásokhoz kapcsolódik. Az alkoholos hidroxidcsoport hidrogénhidak kialakításával képes erős kölcsönhatás kialakítására a maradék szilanolcsoportokkal. A felületi borítottság csökkenésével azonban az utószilanizálás is hatékonyabbá válik az oktadecilláncok kisebb sztérikus gátlása miatt. Így a hozzáférhető szabad szilanolcsoportok száma drasztikusan csökken, ami a nagyenergiájú adszorpciós góc eltűnésével jár együtt.

A vizsgált szerves oldószerek közül a leginkább apoláris tetrahidrofurán az izopropil-alkoholal és etanollal összehasonlítva másként viselkedik a vizsgált adszorbenseken. Az oszlop telítési kapacitása növekszik a 111EC oszlopig, majd csökken a két utolsó kis felületi borítottságú oszlopon. A telítési kapacitás növekedése egészen az alacsony felületi borítottságú oszlopoig rávilágít a tetrahidrofurán sokkal erősebb hidrofób kölcsönhatási képességeire az apoláris felszínnel. A nagyenergiájú adszorpciós góc tetrahidrofurán esetében a kötöttszerves fázis és a mozgófázis közötti megoszlási folyamatokhoz köthető, amely folyamat nem kötődik szorosan a szabad szilanolcsoportokhoz, habár egy sokkal gyengébb poláris-poláris kölcsönhatás ebben az esetben sem zárható ki. A kisenergiájú adszorpciós helyek az álló- és a amozgófázis határfelületén történő adszorpcióhoz köthető. A két adszorpciós hely egyen-



5.12. ábra. Acetonitril, etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán adszorpciós izoterma adatpontjai és a legjobban illeszkedő izoterma-egyenletek görbéi.

5.6. táblázat. Az adszorpciós energiaeloszlás (AED) számítása során a várhatóérték-maximalizálás módszerével, és a frontális elemzés (FA) adataiból görbeillesztéssel meghatározott izoterma paraméterek összehasonlítása.

oszlop-	q_{s1} [g/dm^3]		b_1 [dm^3/g]		q_{s2} [g/dm^3]		b_2 [dm^3/g]	
kód	FA	AED	FA	AED	FA	AED	FA	AED
acetonitril								
327EC	300,17	n.a.	0,0037	n.a.				
295EC	340,25	n.a.	0,0037	n.a.				
168EC	401,18	n.a.	0,0039	n.a.				
111EC	487,71	n.a.	0,0036	n.a.				
etanol								
327EC	99,11	115,85	0,0021	0,0016	54,03	55,98	0,0428	0,0387
295EC	94,44	90,82	0,0028	0,0022	56,39	67,87	0,0491	0,0473
168EC	128,91	132,34	0,0201	0,0174				
111EC	148,83	149,98	0,0165	0,0172				
izopropil-alkohol								
327EC	85,72	85,02	0,0101	0,0081	50,02	53,26	0,1661	0,1291
295EC	78,65	76,51	0,0151	0,0106	52,64	56,36	0,1533	0,1335
168EC	154,01	157,71	0,0409	0,0294				
111EC	181,43	183,25	0,0325	0,0282				
033EC	233,68	238,67	0,0142	0,0133				
tetrahidrofurán								
327EC	193,62	195,58	0,0071	0,0061	57,49	59,81	0,3693	0,1867
295EC	233,45	241,24	0,0047	0,0041	72,59	74,13	0,2131	0,1388
168EC	300,43	346,91	0,0036	0,0028	106,82	111,92	0,1211	0,0908
111EC	313,26	343,81	0,0037	0,0031	123,46	128,74	0,0994	0,0811
033EC	216,81	220,22	0,0071	0,0037	137,78	149,03	0,0385	0,0269
000EC	291,28	296,67	0,0193	0,0183				

súlyi állandójának különbsége csökken a felületi borítottság csökkenésével. A megoszlási folyamatok energiája egyre kisebb lesz, mígnem megkülönböztethetetlenné válik a 000E, ahol az oktadecil láncok hiányában a megoszlási folyamatokra nem nyílik lehetőség. Ellentétben az izopropil-alkohollal és etanollal tetrahidrofurán esetében az utószilanizálás miatt nem gátoltak a megoszlási folyamatok kis felületi borítottságú tölteteken, míg a molekula nagyobb hidrofobicitása miatt az adszorpció energiája is felülmúlja az alkoholok esetében tapasztaltakat.

Oldószerek túlterhelt elúciós csúcsainak modellezése

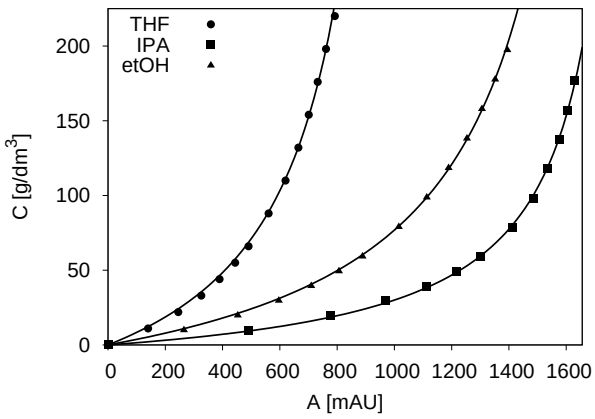
Túlterhelt elúciós csúcsok modellezése értékes, új információkat szolgáltathat a pórusok nedvesedési viszonyairól, az ad- és deszorpciós folyamatokról. Etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán túlterhelt elúciós csúcsait modelleztük a Rouchon-algoritmus segítségével. A számítások elvégzéséhez szükséges nemlineáris koncentráció-kalibrációt a következő egyenlettel hajtottuk végre:

$$C = \frac{p_1 A}{1 - p_2 A} \tag{5.8}$$

ahol p_1 és p_2 az illesztett paraméterek, és A az abszorbancia. A frontális elemzés kromatogramjait felhasználva az egyes platókhoz tartozó elnyelés értékeket ábrázoltuk az ugyanehez a platóhoz tartozó egyensúlyi koncentráció függvényében. A tömegmérleg egyenlet határfeltételének az EMG-függvényt használtuk [56]. A nemlineáris koncentráció-kalibrációt mutatja be az 5.13. ábra.

Az injektált mintatérfogat minden esetben 2 cm^3 volt. Az oszlopokat egyensúlyba hoztuk vízzel, majd a B jelű szivattyú segítségével hajtottuk végre az injektálást, 1 cm^3/perc állandó térfogatáram mellett. Az 5.14. ábra foglalja össze az etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán túlterhelt elúciós csúcsalakjait a 295EC oszlopon.

Az etanol és izopropil alkohol esetében hosszan elnyúló csúcsalakot láthatunk, amely az egyrétegű Langmuir- típusú adszorpcióra jellemző. Tetrahidrofurán esetében egy tüske látható a csúcs elején, amely csúcs relatív nagysága nem csökken amennyiben lecsökkentjük az injektált térfogatot. Ez arra utal, hogy nem az oszlop túlságosan nagy túlterhelésével hozható összefüggésbe. A tüske sokkal inkább a pórusok nedvesedéséhez köthető, amely tetrahidrofurán esetében sokkal lassabb folyamat mint alkoholok esetén. A kísérleti és számított túlterhelt elúciós csúcsok összehasonlítása látható az 5.15. ábrán. A számításokat a Rouchon algoritmussal végeztük, a frontális elemzés során meghatározott izoterma paraméterekkel, melyek a számítás során állandóak voltak. A számított csúcsalakok jó egyezést mutatnak a kísérletesen meghatározottakkal etanol és izopropil-alkohol esetében. Tetrahid-



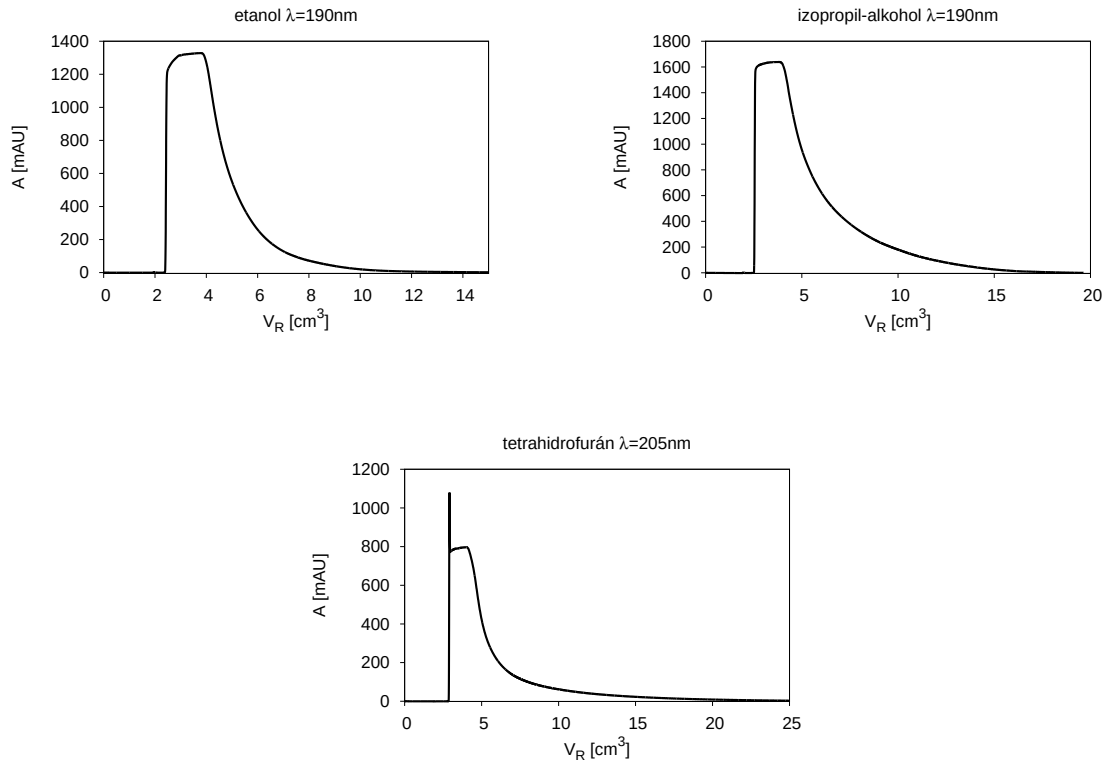
5.13. ábra. Etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán fényelnyelésének és az adott koncentrációjának összefüggésének leírása az 5.8 egyenlet segítségével.

rofurán esetében az eltérés az „ideális” modelltől sokkal inkább kifejezett. A fent leírt pórus újranedvesedési folyamat, és az állófázis növekvő polaritása a felületi borítottság csökkenésével eltéríti a csúcsalakot a számítottól.

Pórusok újranedvesedése fordított fázisú töltetek esetében

A következő rész bemutatja a fordított fázisú oszlopok használatának hátulütőit víz mint mozgófázis alkalmazásakor. A tiszta vízzel egyensúlyba hozott fordított fázisú porózus folyadékkromatográfiás oszlopban a mozgófázist alacsony térfogatszázaléknyi szerves oldószert tartalmazó szerves oldószer-víz elegyre cserélve nyomásemelkedést okoz az oszlop bemeneténél, mivel az elegy viszkozitása minden esetben magasabb a tiszta vízénél. Ez a nyomásemelkedés hozzáférhetővé tehet olyan pórusokat is, amelyeket vízzel a túl kicsi nyomás miatt nem lehetett nedvesíteni. Az apoláris pórus túl kis pórusbementi nyomáskor kiszorítja a pórustérfogatban helyet foglaló poláris folyadékot. Egyes pórusok a mozgófázis számára hozzáférhetővé válását értjük újranedvesedésen. Ez a folyamat kétféleképpen mehet végbe, amennyiben a nyomás meghaladja azt a küszöbértéket, amelynél a poláris oldószer kiszorítása már nem lehetséges az apoláris pórusokból, illetve amennyiben mozgófázis polaritása lecsökken, pl. magasabb szerves oldószertartalmú mozgófázis alkalmazásakor. Az újranedvesedés folyamatát az 5.15. ábra tetrahidrofuránra vonatkozó részén követhetjük nyomon. Mindezen hatásokat önti matematikai formába a Washburn-egyenlet:

$$r_p = \frac{-2\gamma}{P} cos(\theta) \tag{5.9}$$

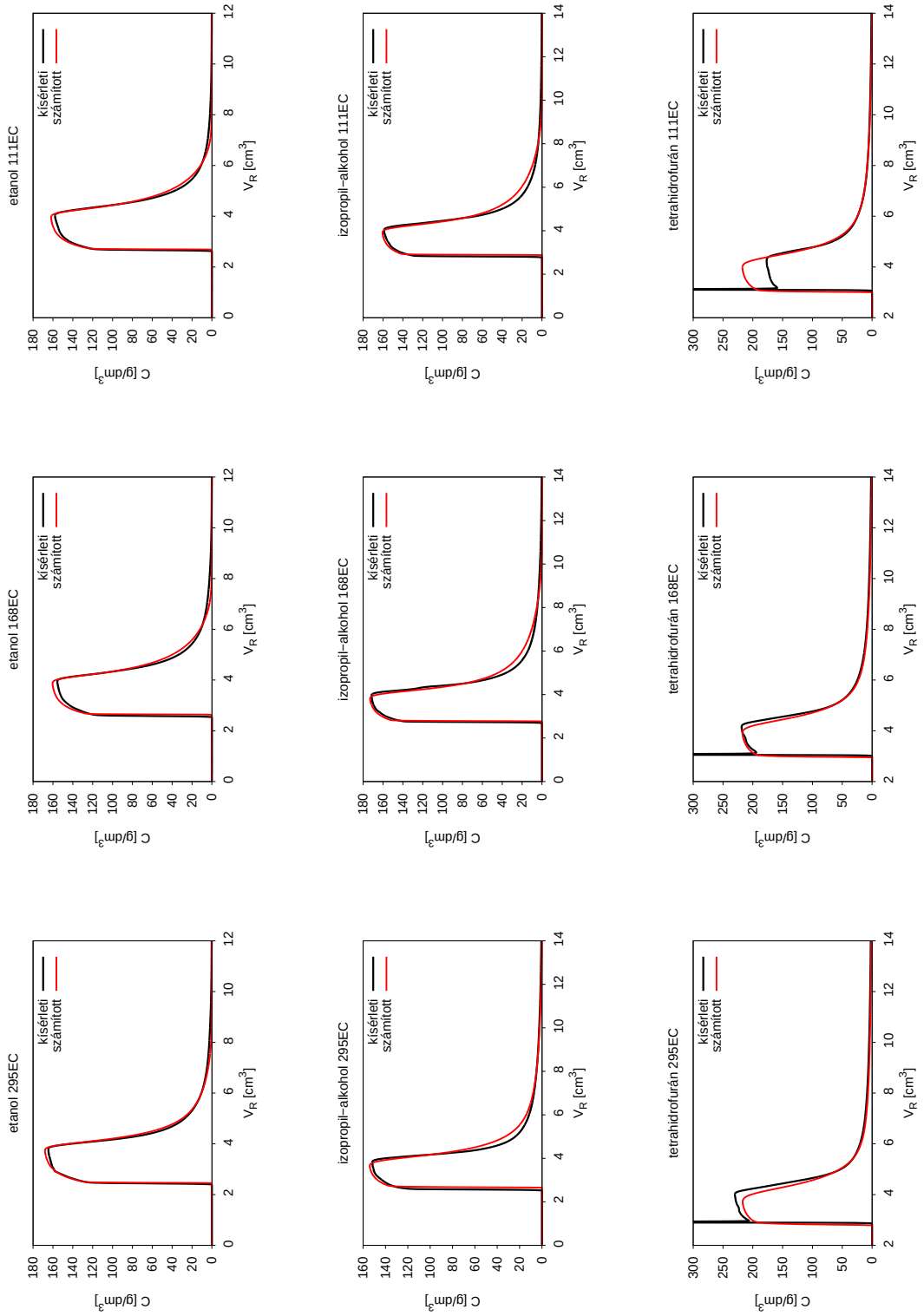


5.14. ábra. Etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán túlterhelt elúciós csúcsalakjainak összehasonlítása a 295EC oszlopon.

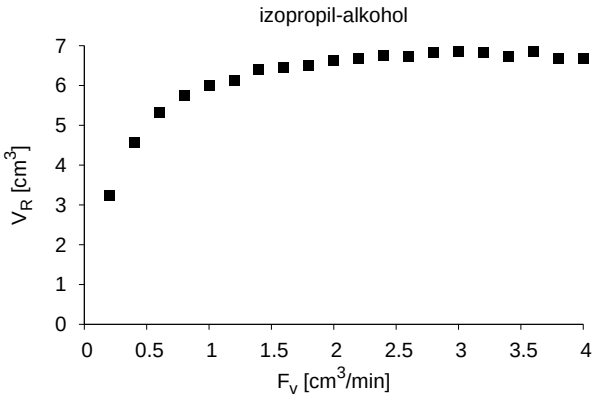
ahol γ a felület és a folyadékfelszín között ébredő feszültség, r_p a pórus sugara és θ az adszorbens és a folyadékfázis közötti érintkezési szög.

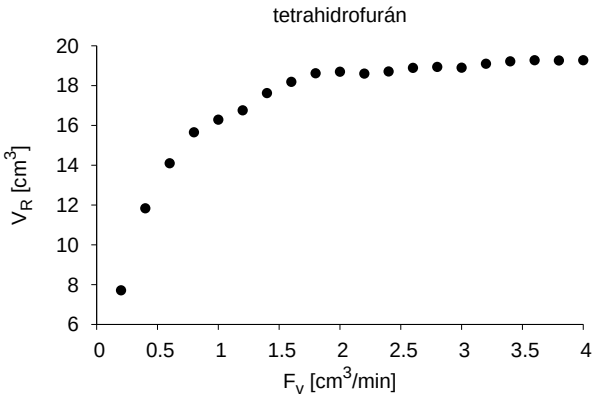
A térfogatáram változásának hatását izopropil-alkohol és tetrahidrofurán oldószercsúcsának retencióstérfogatára Agilent Zorbax XDB C_{18}-as oszlopon (4,6 × 150 mm) követtük nyomon egy a nagy bemeneti nyomás biztosítására alkalmas Shimadzu UFLC folyadékkromatográf segítségével, vizet használva mozgófázisként. Az oszlopot minden kísérlet előtt tiszta acetonitrillel hoztuk egyensúlyba, amely biztosította az összes pórus nedvesedését, majd a szerves oldószert cseréltük le a tiszta vízzel 4 cm^3/perc térfogatárammal (ez az oszlopgyártó által javasolt maximálisan alkalmazható bementi nyomást jelentette esetünkben). A térfogatáramot kis lépésenként csökkentve, minden egyes lépésnél 0,5 μl izopropil-alkoholt, illetve tetrahidrofuránt injektáltunk, és mértük a csúcsok retenciós térfogatát. Ezen kísérletek végeredményét foglalja össze az 5.16. ábra.

Magas bemenő nyomáson a retenciós térfogatok változása nem jelentős, de 200 bar-os bemeneti nyomás alatt jelentős csökkenés figyelhető meg, a pórusokból gyorsuló ütemben szorul ki a víz. A folyadékkromatográfia gyakorlatában általánosan használt 1 cm^3/perc



5.15. ábra. Számított és kísérletesen meghatározott túlterhelt elúciós oldószercsúcsok három utószilanizált oszlopon. Számítások során 200 elméleti tányért tételeztünk fel.



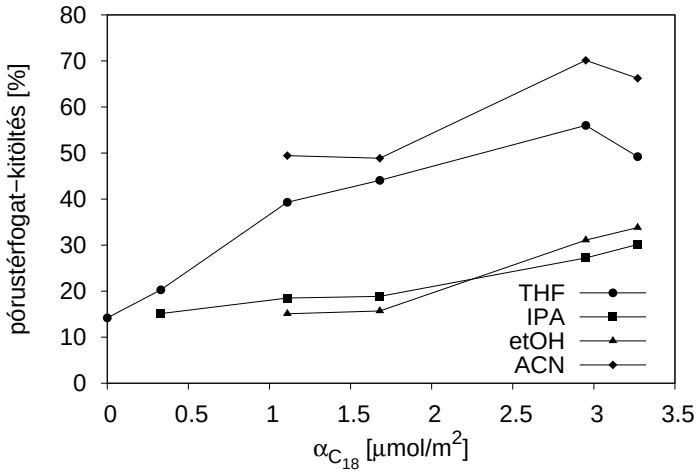


5.16. ábra. A térfogatáram változásának hatása az egyes oldószercsúcsok retenciós térfogataira. Az oldószercsúcsok retenciós térfogata jelzik, hogy az adott szerves moekula mekkora oszloptérfogatot képes bejárni, azaz a pórusok mekkora hányada hozzáférhető, azaz nedvesített az adott bementei nyomáson.

áramlási sebességnél tetrahidrofurán esetében a retenciós térfogat 15%-al, míg izopropil-alkohol esetében 10%-al kisebb a nagy áramlási sebességeknél mérttel. Amennyiben méréseinket nem megfelelően nagy nyomáson végezzük, a pórusok polaritásának, valamint a mozgófázis polaritásának függvényében az oszlop jelentős pórustérfogatához nem férünk hozzá, amely jelentős hiba forrása lehet.

Szerves oldószerek póruskitöltése

A szerves oldószer által kitöltött pórustérfogat számítható a teljes telítési kapacitás, a pórustérfogat, az adszorbens térfogata és az adott oldószer sűrűségének ismeretében. A számítások eredményét mutatja be az 5.17. ábra.



5.17. ábra. Az egyes szerves oldószerek póruskitöltése, a pórustérfogat százalékában a felületi borítottság függvényében.

A tanulmányozott oldószerek két nagyobb csoportba oszthatók, alkoholok és aprotikus molekulák. Az alkoholok jelentősen kisebb pórustérfogatot foglalnak el mint az aprotikus oldószerek. A szerves oldószer-víz elegyek elemi "cellája" az oldószercluster, amely az oldószerelegy összetételétől, az összetevők kémiai tulajdonságaitól, illetve az elegyet érő erőhatások milyenségétől függ (pl. hidrofób felszín közelében az oldószerclusterek összetétele megváltozik, összehasonlítva az erőhatás nélküli clusterösszetétellel [77]. A jellemző cluster-összetétel tehát a szerves oldószer , és az alkalmazott állófázis kémiai tulajdonságainak függvénye. Az aprotikus oldószerek póruskitöltése jó egyezést mutat utószilanizált C_{18}-as oszlopokon mért többletizotermák alapján számított molekuláris rétegvastagság adatokkal [73], és a póruskitöltési számításokkal [78] fordított fázisú oszlopokon.A vizsgált fordított fázisú töltetek esetében a felületi borítottság csökkenésével a pórus összetétele és a clusterösszetétele vízben gazdagabbá válik, amint a pórus apolaritása csökken.

5.3. Fenol és anilin visszatartásának molekuláris mechanizmusa

A dolgozat ezen szakaszában sorra vesszük a fordított fázisú folyadékkromatográfiás elválasztásokat befolyásoló legfontosabb tényezőket. Elsőként különböző szerves oldószer-víz elegyek befolyását vizsgáljuk fenol retenciójának mechanizmusára utószilanizált oszlopokon. A szabad szilanolcsoportok hatását anilin és fenol retenciójának összehasonlításával mutatjuk be. Az utószilanizálás hatékonyságát ugyancsak ezen két vegyület segítségével tekintjük át. A retenciót meghatározó hatások sorravétele után bemutatunk egy módszert, mellyel egyes preparatív folyamatok optimalizálhatók a C_{18}-as láncok felületi borítottságának változtatásával, felhasználva az adott vegyület izoterma adatait.

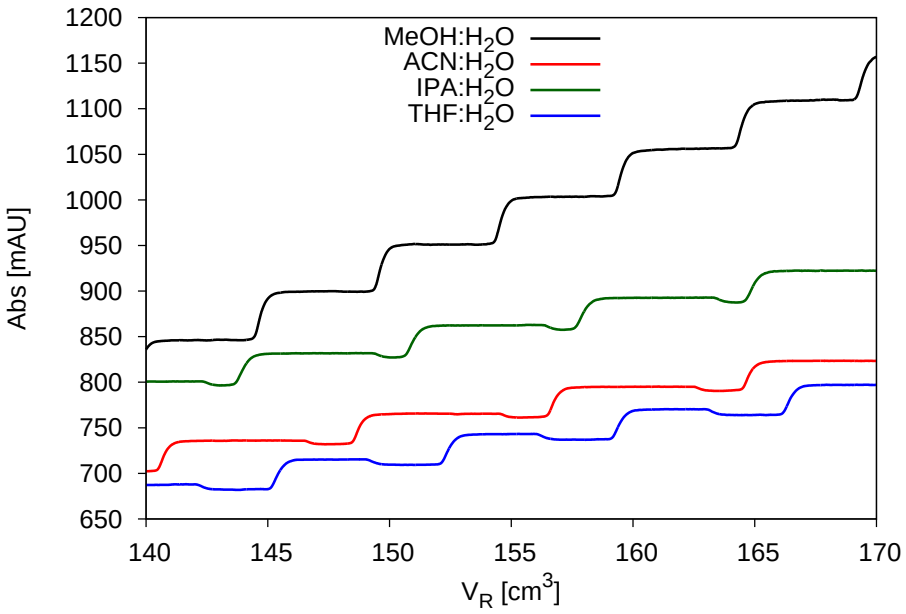
5.3.1. Szerves oldószer-víz elegyek hatása fenol retenciós tulajdonságaira

Ezen kísérleteink során a szerves oldószer-víz elegy szerves oldószer részét változtatva vizsgáltuk a fenol retenciós tulajdonságait hat utószilanizált tölteten. Metanol, acetonitril, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán-víz elegyeket használtunk oldószerként, sorrendben 20, 30, 25 és 40 v/v% arányban. Fenol törzsoldatok és az oldószerelegyek összetételét az oldhatósági viszonyok, illetve a szükséges retenció biztosításának figyelembe vételével határoztuk meg. Metanol-víz elegyben 80 g/dm^3, acetonitril-víz elegyben 30 g/dm^3, izopropanol-víz elegyben 35 g/dm^3 valamint tetrahidrofurán-víz elegyben 10 g/dm^3 koncentrációjú fenol törzsoldatokkal végeztük méréseinket. Detektálás UV-detektorral történt $\lambda = 293$ nm-en, az oszlopot állandó 298 K hőmérsékleten tartva.

Adszorpciós izoterma adatpontok meghatározása

Lépcsőzetes gradienssel kivitelezett frontális elemzést alkalmazva határoztuk meg a fenol adszorpciós izoterma adatpontjait minden egyes oldószerelegyből mind a hat oszlopon. Méréseink során az A jelű szivattyú továbbította a tiszta oldószereket, míg a B jelű szivattyú a fenol törzsoldatokat. Huszonöt egymást követő áttörési görbét regisztráltunk, a fenol törzsoldat térfogatszázalékos koncentrációját egyenletesen, minden lépcső után 4%-al növelve egészen addig míg a teljes 1 cm^3/perc térfogatáramot a B jelű szivattyú továbbította. Az 5.18. ábrán mutatjuk be az áttörési görbesorok egy részletét a 168EC jelzetű oszlopon a négy oldószerelegyből. A metanol-víz elegy kivételével a frontok megjelenése előtt az állandó koncentrációt jelző vízszintes platókon különböző nagyságú és hosszúságú detektorjel csökkenések figyelhetők meg. Ezen másodlagos platók egyre kifejezettebbekké válnak amint a fenol törzsoldat koncentrációja növekszik a tiszta oldószerelegy rovására. A másodlagos platók nagysága és hossza az IPA < ACN < THF sorrendben növekszik egy adott

oszlopon. Az oktadecil láncok felületi koncentrációjának csökkenésével ugyancsak nő a másodlagos platók nagysága és hossza (327EC < 295EC < 168EC < 111EC < 033EC < 000EC). Másodlagos platók megjelenését két összemérhető retenciós tényezővel rendelkező komponens keverékének frontális elemzésénél figyelték meg [79]. Általánosságban a másodlagos platók megjelenése versengésre utal az egyes elegyösszetevők között az adszorpciós helyekért. Ez megváltoztatja az egyes komponensek visszatartásának mechanizmusát, melyet a versenytárs vegyület nélkül mutatnának, illetve a versengés megjelenik a kromatogramon is.



5.18. ábra. Fenol lépcsőzetes áttörési görbesorai különböző oldószerelegyekből. Megfigyelhető a másodlagos platók megjelenése és egyre kifejezettebbé válása az oldószerelegy változásával.

A szerves oldószer fizikai-kémiai tulajdonságainak függvénye milyen erősségű versenytársat jelent a fenolmolekulák számára az adszorpciós helyekért folytatott versenyben [80]. Mint arra a felületi többletizotermák tárgyalásánál már rámutattunk, az aprotikus szerves oldószerek a pórustérfogat, illetve az oktedecil-láncok közti tér szignifikáns részét foglalják el. Alkoholok esetében a pórusok vízben sokkal gazdagabbak, alapvetően meghatározva a mintavegyületek diffúziós és adszorpciós viselkedését [78]. A hidrofób felszínhez az alkoholokkal összehasonlítva jelentősebb affinitást mutató acetonitrilt vagy tetrahidrofuránt használva szerves oldószerként a másodlagos platók megjelenése kifejezettebb. Ezen molekulák feldúsulása a szilárd folyadék határrétegben jelentősebb, a fenol molekuláknak egyre erősebb oldószergáton kell áthatolni az adszorpció bekövetkeztét megelőzően.

A C_{18}-as láncok felületi borítottságának csökkenésével párhuzamosan megnő a töltet fajlagos pórustérfogata, ezzel a szerves oldószer mennyisége is növekszik a pórusokban. Ez a megnövekedett térfogat a nagy felületi borítottságú oszlopokhoz képest jelentősebb mennyiségű szerves oldószer felhalmozását teszi lehetővé. Ez a többlet felhalmozódás hatékonyabban gátolja a fenol adszorpcióját mind a nagy-, mind a kis energiájú adszorpciós helyeken. A kromatográfia ideális modellje alapján az oldószer nem adszorbeálódik, ezt az állapotot a metanol-víz elegyekből végzett mérések magas felületi borítottságú oszlopokon közelítik leginkább. Az ideális állapottól való eltérés módosítja a frontok alakját és megjelenési helyét, azaz retenciós idejét.

Az adszorpciós izoterma adatpontok leírása

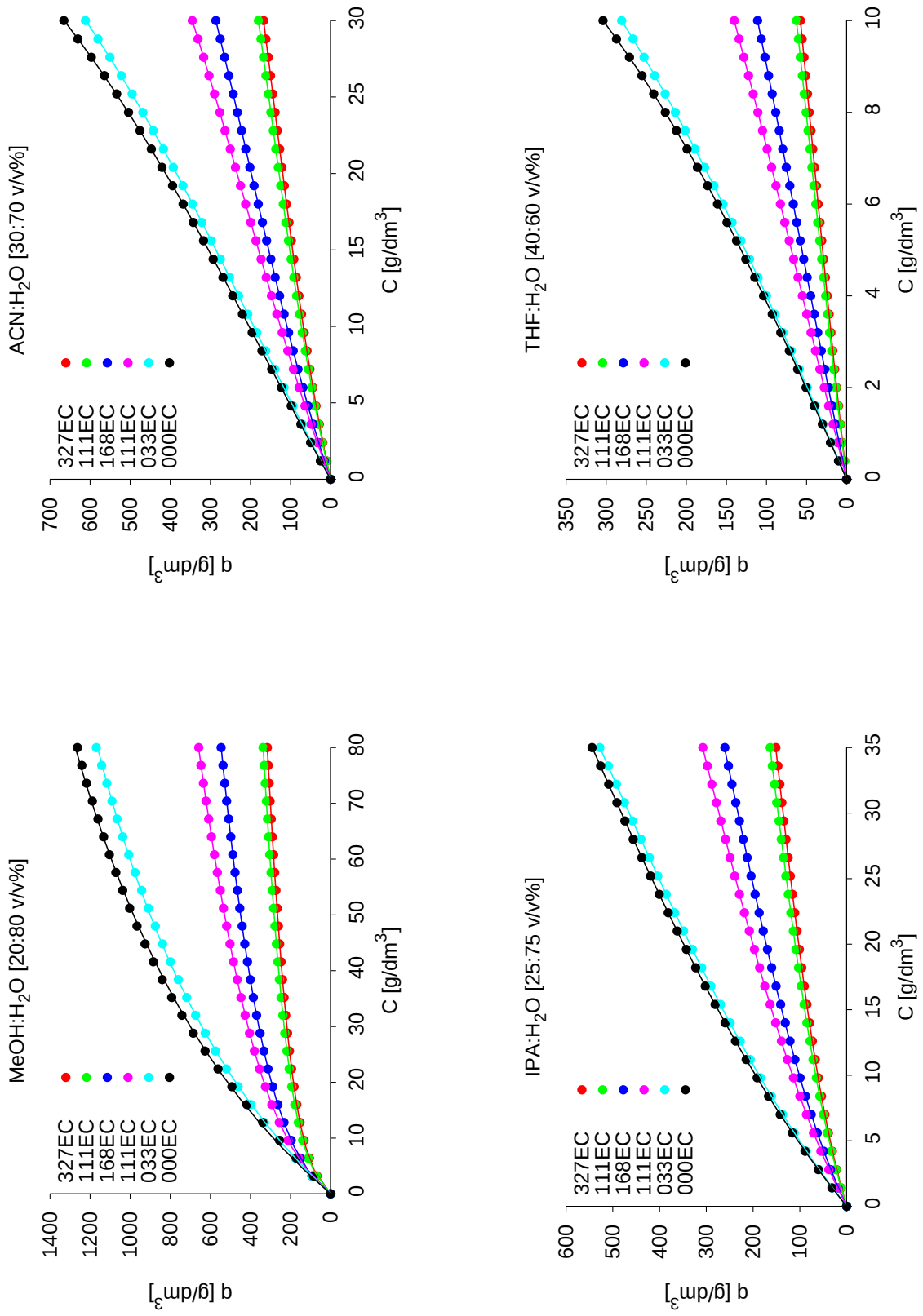
Az egyes frontok retenciós idejének meghatározása a 2.3.1-fejezetben leírtak szerint történt. Minden esetben az elsődleges platóhoz tartozó frontot tekintettük a fenol áttörésének. Az egyes egyensúlyi koncentrációkhoz tartozó adszorbeálódott felületi koncentráció számítása a 2.3 egyenlet segítségével történt. Az adszorbeálódott fenol koncentrációját mind az állófázis térfogatára (V_{af}), mind a kötött szerves fázis térfogatára (V_{kf}) normáltuk.

A számított izoterma adatpontokat ábrázoltuk, majd görbeillesztéssel meghatároztuk az adott kísérleti körülmények között legjobban illeszkedő izoterma egyenletet. Az egyes egyenletek összehasonlítására az illesztések maradék négyzetösszegét (RSS) használtuk. A szignifikánsan kisebb RSS értékkel rendelkező izoterma egyenletek paramétereit használtuk fel a retenció mechanizmusának leírására.

Az 5.19. ábra összegzi a hat oszlopon és négyféle oldószerelegyből meghatározott izoterma adatpontokat és a legjobban illeszkedő izotermaegyenletek görbéit. Metanol-víz elegyet használva oldószerként konkáv izoterma (Langmuir-típus), a többi oldószerelegy esetében konvex alakú izotermát (BET-típus) figyelhetünk meg. A legjobb illeszkedést mutató görbék illesztéséből meghatározott paramétereket az 5.7 táblázat foglalja össze.

Összehasonlítva különböző normalizálási térfogatok hatását a meghatározott izoterma paraméterekre megfigyelhetjük, hogy változás csak a telítési kapacitás értékeiben (q_s) történt (változott a görbe kiindulási meredeksége), azonban mind a felületi adszorpció (b_s), mind az adszorbeálódott rétegeken történő további adszorpció (b_L) egyensúlyi állandója változatlan marad (az izoterma görbülete azonos). Az állófázis térfogatának használata elterjedtebb a szakirodalomban, mint normalizációs térfogat. Az oszlopban lévő állófázis térfogatának meghatározása egyszerűbb művelet, mindössze az oszlopban lévő mozgófázis térfogatértékére (V_{mf}), illetve az oszlop geometriai térfogatértékére van szükségünk:

$$V_{af} = V_G - V_{mf} \tag{5.10}$$



5.19. ábra. Fenol izoterma adatpontjai és a legjobban illeszkedő izoterma görbék, négyféle oldószerelegyből hat utószilanizált oszlopon

5.7. táblázat. Izoterma adatpontokra illesztet izoterma-modellek legjobb illeszkedéséhez tartozó paraméteregyüttesei.

		MeOH:H_2O [20:80 v/v%] C_{fenol} = 80 g/dm^3				ACN:H_2O [30:70 v/v%] C_{fenol} = 30 g/dm^3		
oszlop	V_n	q_{s1} [g/dm^3]	b_{s1} [dm^3/g]	q_{s2} [g/dm^3]	b_{s2} [dm^3/g]	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]
327EC	V_{af}	93,66	0,1370	276,2	0,0037	83,47	0,0484	0,0097
	$\mathbf{V_{kf}}$	**198,1**		**584,3**		**176,6**		
295EC	V_{af}	98,76	0,1335	277,3	0,0041	90,24	0,0474	0,0096
	$\mathbf{V_{kf}}$	**210,1**		**589,8**		**192,0**		
168EC	V_{af}	119,2	0,0996	345,3	0,0051	111,5	0,0437	0,0107
	$\mathbf{V_{kf}}$	**316,2**		**915,6**		**295,7**		
111EC	V_{af}	147,6	0,0716	611,0	0,0027	123,8	0,0414	0,0113
	$\mathbf{V_{kf}}$	**416,5**		**1724**		**349,1**		
033EC	V_{af}	481,8	0,0132			123,3	0,0350	0,0133
	$\mathbf{V_{kf}}$	**2261**				**578,7**		
000EC	V_{af}	444,9	0,0129			105,6	0,0358	0,0140
	$\mathbf{V_{kf}}$	**2506**				**595,1**		

		IPA:H_2O [25:75 v/v%] C_{fenol} = 35 g/dm^3			THF:H_2O [40:60 v/v%] C_{fenol} = 10 g/dm^3		
oszlop	V_n	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]
327EC	V_{af}	76,18	0,0513	0,0071	51,56	0,0592	0,0197
	$\mathbf{V_{kf}}$	**161,2**			**109,1**		
295EC	V_{af}	81,13	0,0510	0,0073	50,29	0,0658	0,0218
	$\mathbf{V_{kf}}$	**172,6**			**107,0**		
168EC	V_{af}	105,0	0,0469	0,0076	70,21	0,0629	0,0240
	$\mathbf{V_{kf}}$	**278,5**			**186,2**		
111EC	V_{af}	124,7	0,0409	0,0071	76,68	0,0659	0,0269
	$\mathbf{V_{kf}}$	**351,9**			**216,3**		
033EC	V_{af}	145,9	0,0321	0,0066	78,82	0,0657	0,0342
	$\mathbf{V_{kf}}$	**684,7**			**370,0**		
000EC	V_{af}	139,7	0,0288	0,0056	54,46	0,0820	0,0412
	$\mathbf{V_{kf}}$	**787,3**			**306,8**		

ahol V_G az oszlop teljes-, vagy geometriai térfogata térfogata, azaz azon acélcső térfogata, amelybe az adszorbenst töltötték. V_G egyszerűen meghatározható minden oszlopra, míg V_{mf} fordított fázisú rendszerek esetében pl. tiokarbamid injektálásával határozható meg. A szerves fázis térfogatának meghatározásához azonban az oszloptöltet részletes, olykor roncsolással járó elemzésére van szükség.

Bonyolultabb meghatározhatósága ellenére a szerves fázis térfogatát használva, pontosabb képet kaphatunk az egyes tesztvegyületek retenciós mechanizmusáról, amennyiben a tölteten alacsony a szilanolcsoportok aktivitása. Fordított fázisú folyadékkromatográfiában a retencióért hidrofób kölcsönhatások felelősek túlnyomó részben, így a szerves fázis térfogatának használata indokolt a teljes állófázis térfogata helyett. V_{af} ugyanis magába foglalja a szilikagél hordozó térfogatát is, amely az áramlási viszonyok kialakításáért felelős, de az adszorpciós folyamatokban csak a felületén lévő szilanolcsoportok vesznek részt. Természetesen a fenti okfejtés egészen addig helytálló, amíg a szilikagél felületén lévő szilanolcsoportok aktivitása nem lép át egy határt, és nem válnak a retenció szempontjából meghatározóvá a szilanolcsoportokon lejátszódó ioncsere-, illetve poláris-poláris kölcsönhatások. A szerves fázis térfogatának alkalmazása tehát helytálló kis szilanol-aktivitású állófázisokon, mint az általunk ezen kísérletekben használt használt utószilanizált töltetek esetében. Azonban jelentős hibát követhetünk le, amennyiben nagyobb szilanol-aktivitású állófázisok esetében alkalmazzuk ezen eljárást, különösen bázikus tesztvegyületek esetében. Nagy szilanolaktivitású töltet esetében a bázikus vegyület erős kölcsönhatások kialakítására képes a maradék szilanolcsoportokkal, amely jelentős hatással van retenciójának mechanizmusára.

A fenol retenciós viselkedésének tárgyalásakor kiindulási pontként a metanol-víz elegyből meghatározott izotermákat tekintettük. Mint arra már utaltunk, ezen rendszer áll legközelebb az ideális állapothoz. Irodalmi adatok megegyeznek abban, hogy fenol retenciója metanol-víz elegyből fordított fázisú rendszerekben több adszorpciós gócot feltételező egyrétegű Langmuir-izotermával írható le. A két, független adszorpciós gócot feltételező bi-Langmuir-izoterma a legáltalánosabban használt egyenlet fenol adszorpciós viszonyainak leírására nagy felületi borítottságú tölteteken. A két góchoz eltérő adszorpciós helyek tartoznak. A nagyobb energiájú adszorpciós gócok az alkil-láncok között helyezkednek el, megoszlási viszonyokat ír le, a mintavegyület szinte „beoldódik” az állófázis szerves szférájába. A kis energiájú helyek az alkil-láncok összessége által kialakított hidrofób erőtérben történő megkötődést írják le – ez az erőtér a láncok feletti pórustérfogatban fejti ki a hatását– , ezen erőtér és a mintavegyület kölcsönhatását tekintjük adszorpciónak. A fenol retenciós tényezőjének csökkenésével, és a C_{18}-as láncok felületi borítottságának jelentős csökkenésével (000EC oszlop) az egy adszorpciós gócot feltételező Langmuir-egyenlet írja le legjobban az adszorpció folyamatát. Ez a megfigyelés erősíti a fenti eszmefuttatást, amennyiben feltételezzük, hogy oktadecil-láncok hiányában megoszlás nem jöhet létre. A felületi borított-

ság hatását különböző vegyületek retenciójára metanol-víz elegyekből részletesen tárgyalja Gritti és Guiochon [76].

Metanolt egy másik szerves oldószerre cserélve az adszorpciós izoterma alapvető változáson megy át. Izopropil-alkohol-, acetonitril-, és tetrahidrofurán-víz elegyekből a fenol többrétegű adszorpciót mutat, melyet a BET egyenlettel modellezhetünk, függetlenül a felületi borítottságtól.

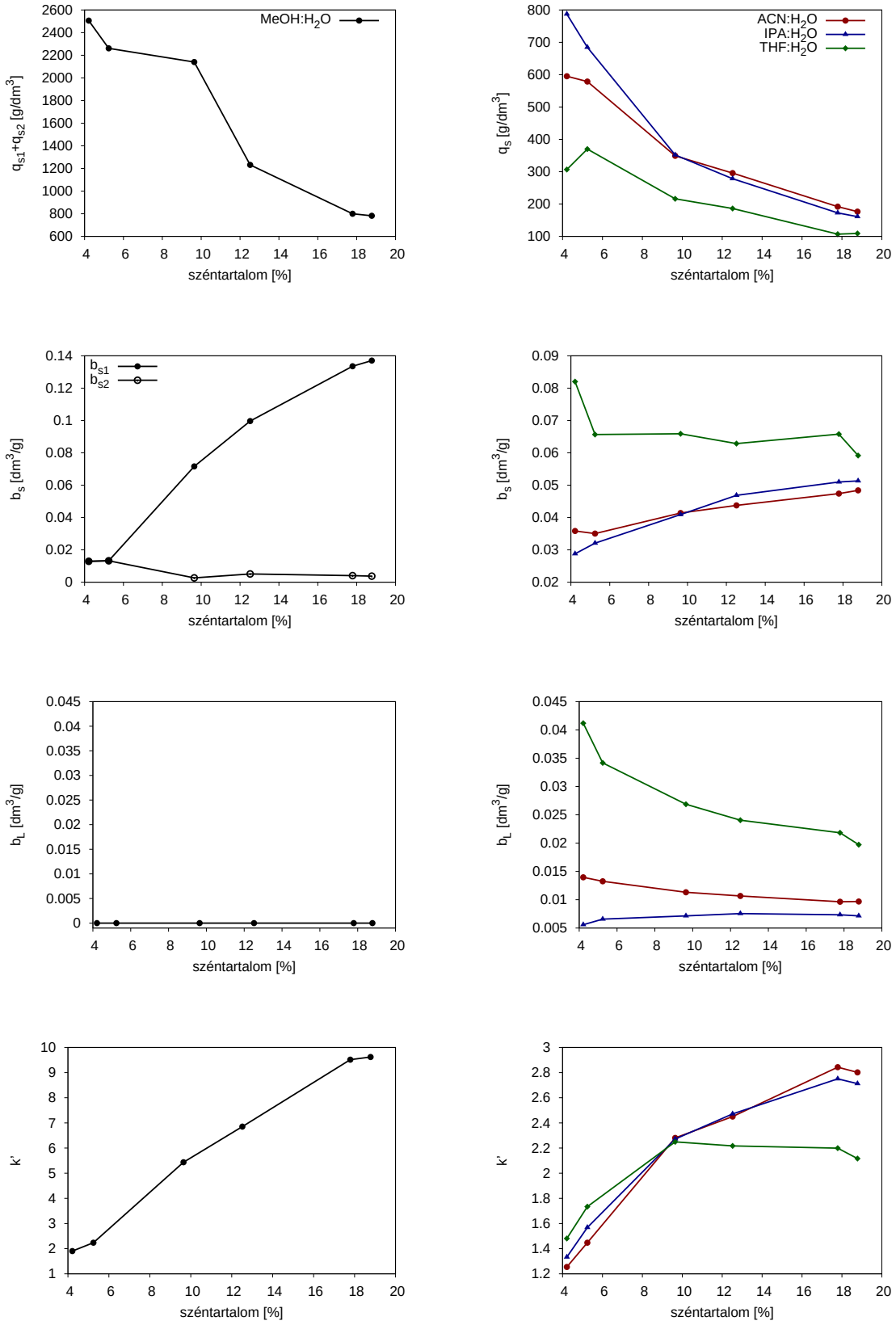
Az 5.26. ábrán ábrázoltuk az adszorpciós izoterma-paramétereket a töltetek széntartalmának függvényében, összehasonlítva azok változását az alkalmazott szerves oldószerek esetében.

Az oszlopok telítési kapacitása (q_s) minden esetben jelentősen csökkennek, amennyiben a metanolt bármely másik, erősebb eluensre cseréljük. A legkisebb telítési kapacitást tetrahidrofurán esetében mértük. A leginkább apoláris oldószer molekula hatékonyan köti le az oszlopon lévő adszorpciós gócok jelentős részét, melyek hozzáférhetőek a fenol molekulák számára, amennyiben metanol-víz elegyet használunk oldószerként. A megoszlási folyamatokat leíró (b_{s1}) egyensúlyi állandó értéke meredeken csökken a C_{18}-as láncok felületi borítottságának, azaz a töltet széntartalmának csökkenésével. Amint az oktadecil-láncok koncentrációja egy bizonyos határ alá süllyed, a megoszlási és az adszorpciós folyamatok megkülönböztethetetlenné válnak, a nagy energiájú adszorpciós góc eltűnik. A folyamat magyarázatához meg kell vizsgálnunk az egyes oktadecil-láncok közti távolságot az adott felületi borítottságoknál.

Minél nagyobb a távolság az egyes ligandumok között, annál kisebb a megoszlás energiája és a 033EC oszlopon a megoszlás és az adszorpció energiája már nem különböztethető meg, és a 000EC oszlopon megoszlási folyamatok már nem is lehetségesek a C_{18}-as láncok hiánya miatt.

Amint metanolt egy erősebb eluensre cseréljük, az oldószermolekulák már hatékonyan foglalják el a nagy energiájú adszorpciós helyeket, a megoszlási folyamatok gátlódnak. Acetonitrilt, izopropil-alkoholt vagy tetrahidrofuránt alkalmazva csak egy adszorpciós gócot találunk. Ezen adszorpciós góc energiája viszont nagyobb, mint a metanol-víz rendszerben az adszorpciós folyamatoké volt. A ligandumok szolvatációja során ugyanis jelentős szerves oldószer felhalmozódása következik be, amely a pórus polaritását csökkenti, ezáltal növelve az adszorpció energiáját. Az egyes adszorbeált rétegeken történő további adszorpció egyensúlyi állandója (b_L), egyre növekszik az alkalmazott szerves oldószer apolaritásával. A legerősebb kölcsönhatás az adszorbeált fenol molekulák között tetrahidrofurán alkalmazásánál figyelhető meg. Langmuir-típusú adszorpció esetén (b_L) értéke definíció szerint zérus, így az ettől való eltérés jó indikátora a nem ideális adszorpció jelenlétének.

A C_{18}-as láncok felületi borítottságának csökkenésével nagyobb vízfeldúsulás következik be az állófázis mélyebb szegmenseiben, a szabad szilanol– csoportokon. Párhuzamosan



5.20. ábra. Fenol izoterma paramétereinek változás az oszlopok széntartalmának változásával. Öszehasonlítva a metanol-víz elegyből meghatározott paramétereket az acetonitril-víz, izopropil-alkohol-víz és tetrahidrofurán-víz elegyekből meghatározottakkal.

a vízfeldúsulással, a határfelületen adszorbeálódott szerves oldószermolekulák által képzett réteg vastagsága csökken. A legnagyobb csökkenést tetrahidrofurán esetében tapasztaltunk, az irodalomban leírtakkal egyezően [73]. Ezek alapján a határfelület a felületi borítottság csökkenésével egyre gazdagabbá válik vízben. Mindezen hatások, és a szerves fázissal történő hidrofób kölcsönhatások felelősek a fenol egyre erősödő többrétegű adszorpciójáért a felületi borítottság csökkenésével.

Egy végtelen híg minta retenciós tényezője (k') a fázisarány (F) és az izoterma kezdeti meredekségének ismeretében (a) számítható:

$$k' = F\ a \tag{5.11}$$

Amennyiben a kötött szerves fázis térfogatával normalizáljuk az izoterma adatpontokat, az izoterma kezdeti meredekségének változását figyelembe kell vennünk. Az oszlop geometriai térfogatát korrigálnunk kell az oszlopban lévő szilikagél térfogatával (V_{szilika}). A helyes retenciós tényező számításához a következő egyenlet alapján kell számítani az oszlop geometriai térfogatát:

$$V_{G,\text{corr}} = V_G - V_{\text{szilika}} \tag{5.12}$$

A fenol retenciós tényezőjének csökkenése metanol-víz elegy mozgófázisként való használatakor sokkal meredekebb, míg ennél mérsékeltebb csökkenés figyelhető meg a többi szerves oldószer felhasználásával készült mozgófázis használatakor. A fenol retenció sorrendje az egyes oldószerelegyekből megfordul a két kisebb felületi borítottságú oszlopon. A nagy felületi borítottságú oszlopokon acetonitril-víz elegyből mértük a legnagyobb retenciót, míg kis felületi borítottságú oszlopokon tetrahidrofurán-víz elegyből mérhető a legnagyobb visszatartás. Közepes felületi borítottságnál mindhárom oldószerből mért retenciós tényező közel azonos. Amint a felületi borítottság egy küszöbérték alá csökken, a szilikagél felületén található szabad szilanolcsoportok hatása jelentőssé válik a fenol retenciós tényezőjére. Minél apolárisabb a szerves oldószer molekula annál inkább kiszorul a szabad szilanol-csoportok környezetéből, ahol jelentős víztöbblet halmozódik fel. Ezen folyamat gátolja a ligandumok szolvatációját, amely jelenség miatt a leginkább apoláris tetrahidrofurán már nem képes kis felületi borítottság esetén olyan erős eluensként, versenytársként viselkedni, mint azt nagy felületi borítottságoknál láthattuk. A metanol utáni második legnagyobb retenciós faktor csökkenést acetonitril-víz elegy használatánál tapasztalhatjuk. Tetrahidrofurán és acetonitril között helyezkedik el a k' csökkenés a mérsékelten apoláris izopropil-alkohol használatakor.

Fenol túlterhelt elúciós csúcsainak modellezése különböző oldószerelegyekből

Az inverz módszer használatával modelleztük a fenol túlterhelt elúciós csúcsait az előbbi oldószerelegyekből. A módszer egy független és gyors paramétermeghatározást tesz lehetővé. Hasznos eszköz a frontális elemzéssel meghatározott izoterma modell és a modell becsült paramétereinek, illetve a modellválasztás helyességének megerősítésére. Túlterhelt elúciós csúcsok mérésére az 5.3.1. fejezetben leírt oldószerelegyeket és törzsoldatokat használtuk. Az A jelű szivattyú továbbította a tiszta oldószerelegyet, míg a B jelű szivattyú segítségével 2,0, 1,5, 1,0 és 0,5 cm^3 térfogatnyi fenol törzsoldatokat injektáltunk az oldószeráramba, majd a tiszta mozgófázissal eluáltuk az oszlopról a fenolt. Kísérleteink során a detektálás hullámhossza és hőmérséklet megegyezett a frontális elemzés során alkalmazottakkal.

Kalibráció A kromatográfia egyensúlyi-diszperzív modelljének alkalmazásához a kromatogramokat detektorjel-idő helyett koncentráció-idő függvényként kell ábrázolnunk. Ehhez a detektor kalibrálását kell elvégezni. Az alkalmazott oldószerelegy függvényében kétféle kalibrációs eljárást alkalmaztunk. Metanol-víz rendszerből a detektorválasz az alkalmazott fenolkoncentráció nagysága miatt már kívül esett a lineáris tartományon. Ebben az esetben az egyes egyensúlyi platókhoz tartozó elnyelést ábrázoltuk az adott platóhoz tartozó egyensúlyi fenolkoncentráció függvényében. A koncentráció-detektorjel összefüggést egy negyedfokú polinom illesztésével írtuk le:

$$C = 0 + p_1 A + p_2 A^2 + p_3 A^3 + p_4 A^4 \tag{5.13}$$

ahol p_1, p_2, p_3, p_4 az illesztett paraméterek és A az abszorbancia. A többi oldószerelegy esetében a detektorválasz a teljes fenolkoncentráció tartományban a lineáris tartományba esett. Ebben az esetben a túlterhelt elúciós csúcsok alatti területek segítségével történt meg a kalibráció. Az injektált mintamennyiség meghatározható az elúciós csúcs integrálásával:

$$m_{\text{inj}} = \int C(V)\, dV = F_v \int C(t)\, dt \tag{5.14}$$

ahol $C(V)$ a koncentráció, és m_{inj} az injektált minta mennyisége, amely a következő egyenlettel számítható:

$$m_{\text{inj}} = V_{\text{inj}}\, C_{\text{inj}} \tag{5.15}$$

ahol V_{inj} és C_{inj} az injektált minta térfogata és koncentrációja, F_v a térfogatáram. Az összefüggés a detektorjel és a koncentráció között:

$$A(t) = wC(t) \tag{5.16}$$

ahol $A(t)$ a detektorjel az adott t pillanatban, és w a válaszegyüttható. w a következő egyenlet segítségével határozható meg:

$$A_T = \int A(t)\, dt = w \int C(t)\, dt = \frac{w m_{\text{inj}}}{F_v} \tag{5.17}$$

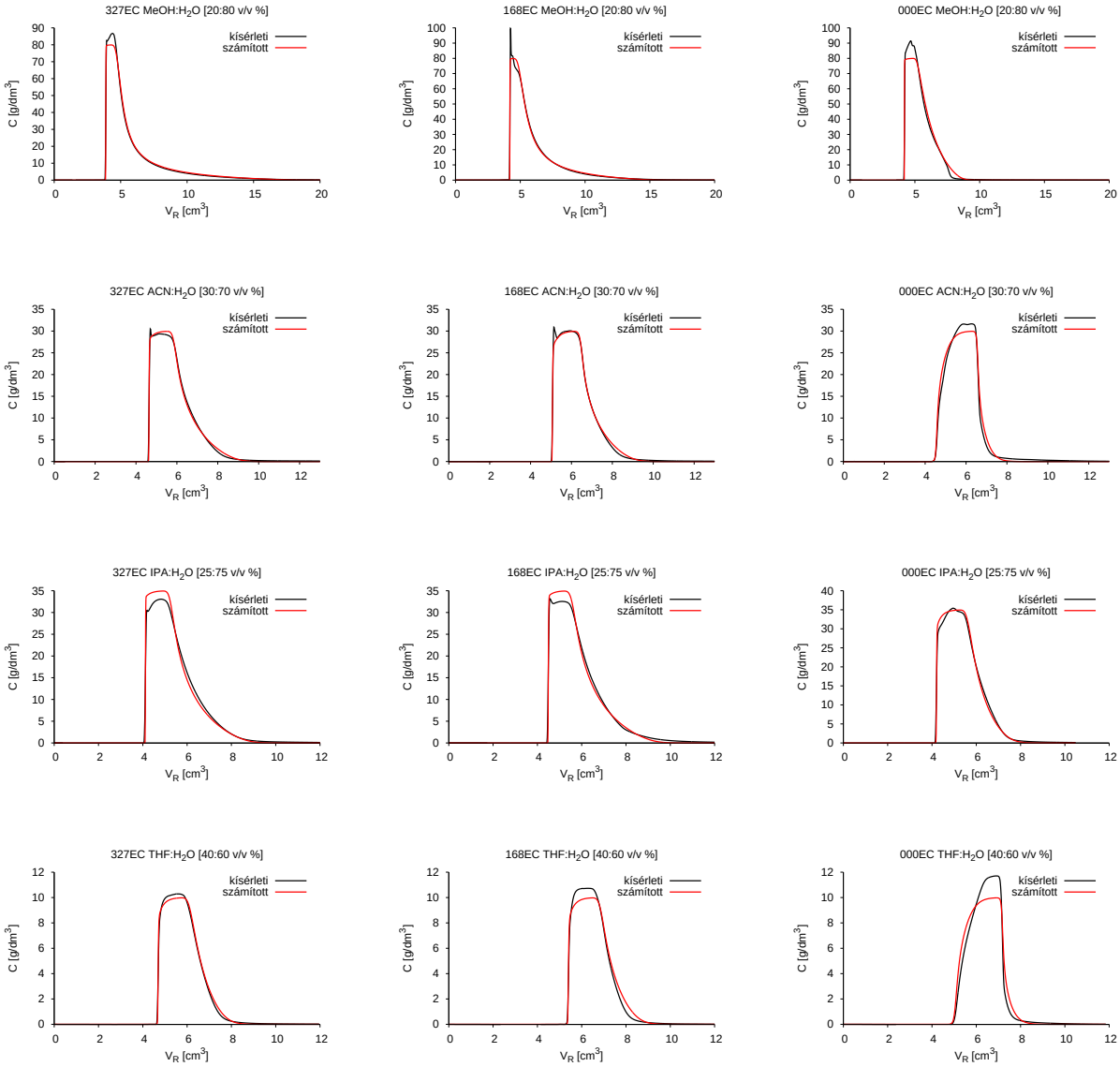
$$w = \frac{A_T F_v}{m_{\text{inj}}} \tag{5.18}$$

ahol A_T a mért csúcs alatti terület. A detektorjel átváltása koncentrációegységekké az 5.18 egyenlet segítségével történt.

Izoterma paraméterek meghatározása az inverz módszer segítségével Az izoterma paraméterek meghatározása nagy koncentrációjú fenol elúciós csúcsokból történt az inverz módszer segítségével. Az alkalmazott izoterma modelleket és a kiindulási paraméteregyütteseket a frontális elemzés eredményeiből vettük át. A frontális elemzés során nyert paramétereket változtatja a numerikus eljárás, amely minimalizálja a különbséget a mért és a számított túlterhelt elúciós csúcs között.

Az 5.21. ábra foglalja össze a kísérleti és számított túlterhelt elúciós csúcsokat a négyféle oldószerből. Az inverz módszerrel számított izoterma paramétereket az 5.8 táblázat foglalja össze.

Az inverz módszerrel meghatározott paraméterek jó egyezésben vannak a frontális elemzés során meghatározottakkal nagy felületi borítottságú oszlopokon gyengébb eluenseket használva mozgófázisként. A legnagyobb eltérés az ideális egyensúlyi-diszperzív modelltől tetrahidrofurán-víz elegyet használva a 000EC jelű oszlopon tapasztalható, ahol a C_{18}-as láncok hiányoznak a felületről. Az egyensúlyi-diszperzív modell egyszerűsítéseket tartalmaz, a diffúziós együtthatók egy látszólagos diffúziós tagba vannak sűrítve, a modell ideális adszorpciót feltételez stb.. A kísérleti csúcsokat viszonylag jól modellezhetjük alkoholokat használva oldószernek, de az aprotikus oldószerek használatakor a diffúziós folyamatok és az adszorpció folyamata meglehetősen távol áll az ideálistól. Ezen jelenségek magyarázzák az eltérést az egyensúlyi-diszperzív modell segítségével meghatározott, és a frontális elem-



5.21. ábra. Fenol kísérleti és az egyensúlyi-diszperzív modell alkalmazásával számított túlterhelt elúciós csúcsainak összehasonlítása. 2 cm^3-es injektált térfogatokkal.

5.8. táblázat. Fenol túlterhelt elúciós csúcsainak modellezésével, az inverz módszerrel meghatározott izoterma paraméterek.

		MeOH:H_2O [20:80 v/v%] C_{fenol} = 80 g/dm^3				ACN:H_2O [30:70 v/v%] C_{fenol} = 30 g/dm^3		
oszlop	V_n	q_{s1} [g/dm^3]	b_{s1} [dm^3/g]	q_{s2} [g/dm^3]	b_{s2} [dm^3/g]	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]
327EC	V_{af}	92,87	0,1428	282,5	0,0039	88,83	0,0535	0,0092
	$\mathbf{V_{kf}}$	*196,5*		*597,7*		*187,9*		
295EC	V_{af}	99,70	0,1357	284,4	0,0041	98,3	0,0497	0,0089
	$\mathbf{V_{kf}}$	*212,1*		*605,0*		*209,1*		
168EC	V_{af}	115,0	0,1042	341,7	0,0053	121,9	0,0474	0,0100
	$\mathbf{V_{kf}}$	*305,1*		*906,3*		*323,4*		
111EC	V_{af}	146,0	0,0733	621,9	0,0028	137,1	0,0450	0,0102
	$\mathbf{V_{kf}}$	*411,9*		*1754*		*386,8*		
033EC	V_{af}	488,6	0,0132			166,8	0,0315	0,0102
	$\mathbf{V_{kf}}$	*2425*				*782,9*		
000EC	V_{af}	488,6	0,0130			170,9	0,0268	0,0097
	$\mathbf{V_{kf}}$	*2752*				*962,8*		

		IPA:H_2O [25:75 v/v%] C_{phenol} = 35 g/dm^3			THF:H_2O [40:60 v/v%] C_{phenol} = 10 g/dm^3		
oszlop	V_n	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]
327EC	V_{af}	80,66	0,0553	0,0068	52,02	0,0692	0,0175
	$\mathbf{V_{kf}}$	*170,6*			*110,7*		
295EC	V_{af}	88,13	0,0542	0,0065	50,63	0,0773	0,0196
	$\mathbf{V_{kf}}$	*187,5*			*107,7*		
168EC	V_{af}	110,9	0,0535	0,0070	69,75	0,0765	0,0210
	$\mathbf{V_{kf}}$	*294,2*			*185,0*		
111EC	V_{af}	134,3	0,0444	0,0067	81,18	0,0749	0,0219
	$\mathbf{V_{kf}}$	*378,7*			*229,0*		
033EC	V_{af}	158,9	0,0338	0,0065	106,7	0,0571	0,0224
	$\mathbf{V_{kf}}$	*746,1*			*500,7*		
000EC	V_{af}	156,4	0,0299	0,0057	82,53	0,0657	0,0267
	$\mathbf{V_{kf}}$	*880,9*			*465,0*		

zésekből nyert paraméterek között.

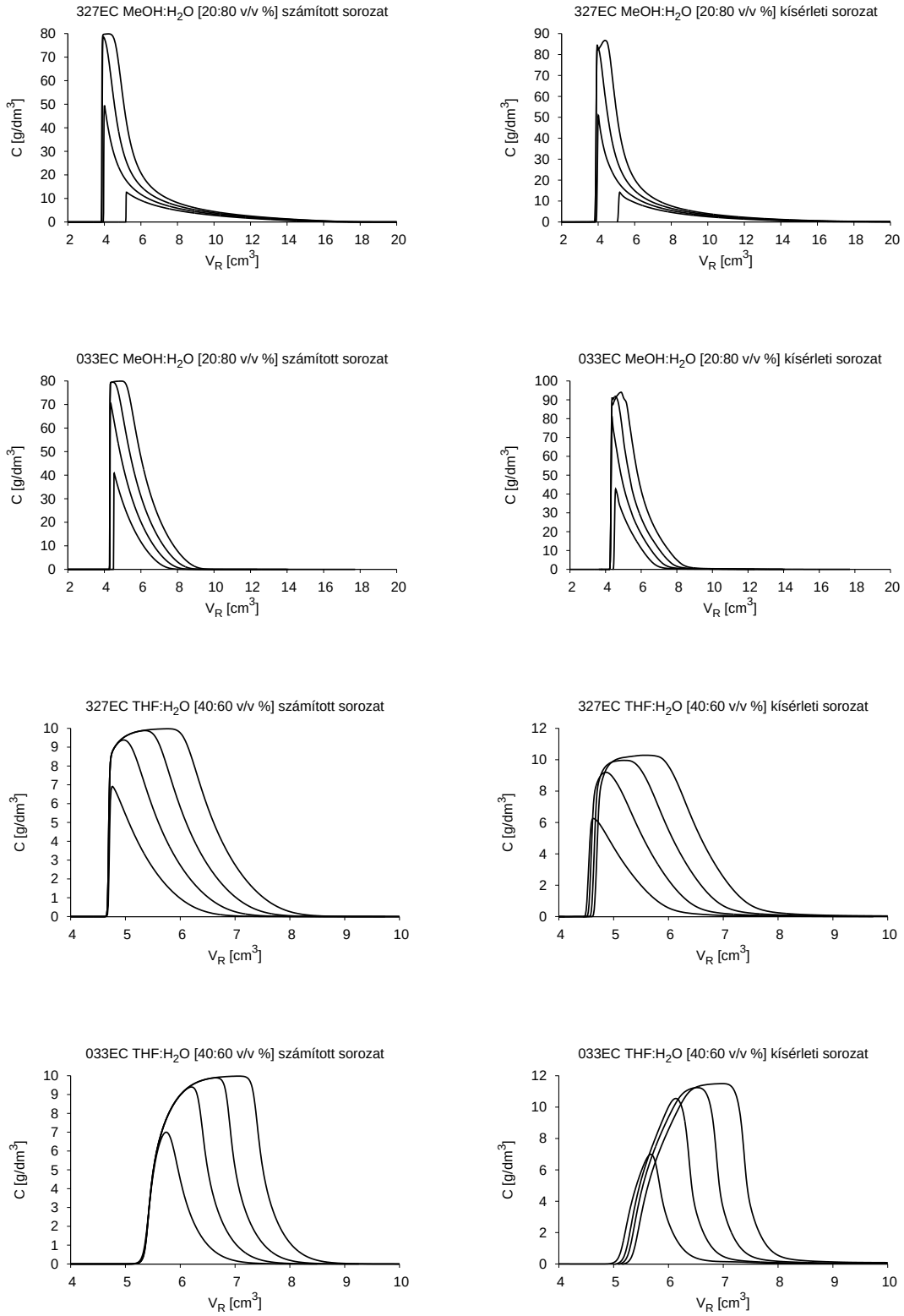
A fenol túlterhelt elúciós csúcsainak alakja tetrahidrofurán-víz és acetonitril -víz rendszerből megváltozik a felületi borítottság csökkenésével. Nagy felületi borítottságú oszlopokon hirtelen felfutó, majd hosszan elnyúló (tailing) alakot mutatnak, míg kisebb felületi borítottságnál elnyúló felfutó és hirtelen lecsengő (frontig) csúcsalakot figyelhetünk meg. Ezen jelenség összeadódva a csúcs helyének változatlanságával felhasználható preparatív kromatográfiás elválasztások tervezésénél.

Az injektált mennyiség hatása a fenol túlterhelt elúciós csúcsaira Az injektált mennyiség hatását a fenol túlterhelt elúciós csúcsaira kísérleti és számított csúcsalakok összehasonlításával derítettük fel. A 2 cm^3-es injektálásokból nyert izoterma paramétereket felhasználva, a tömegmérleg egyenletet ezen paraméterek felhasználásával megoldva számítottunk ki egy túlterhelt elúciós csúcssorozatot különböző injektálási térfogatoknál. A számításokban 4 elúciós csúcsot modelleztünk minden oldószerből, mindegyik vizsgált oszlopon, az injektált térfogatok 2,0 cm^3, 1,5 cm^3, 1,0 cm^3 és 0,5 cm^3 voltak.

Fenol oldatot injektálva a tiszta oldószerrel egyensúlyban lévő állófázis felszínére, a felületen lévő többlet szerves oldószer mennyisége lecsökken. A csökkenő szerves oldószer mennyiség, illetve a megnövekedett fenol mennyiség megváltoztatja az állófázis szolvatáltsági viszonyait, mialatt az injektált sáv keresztülhalad az oszlopon. Az injektált mennyiség változása a fenti okok miatt hatással van az adszorpciós viszonyokra, ezáltal a túlterhelt elúciós csúcsok alakjára is.

Az 5.22. ábra hasonlítja össze a számított és kísérletesen meghatározott csúcssorozatokat egy nagy -illetve egy kis felületi borítottságú oszlopon metanol-víz rendszerből. A számított csúcsok jó egyezést mutatnak a kísérletekben meghatározottal. A frontok retenciós ideje csökken az injektált térfogat növekedésével. A csúcsok az injektált térfogattól és a felületi borítottságtól függetlenül Langmuir-jelleget mutatnak.

Az erősebb eluens hatását tetrahidrofurán-víz rendszeren keresztül mutatjuk be az 5.22. ábrán. Az injektált mennyiség növekedésével ebben az esetben a frontok retenciós térfogata növekszik, és az eltérés az ideális modell alapján számítottól egyre kifejezettebb lesz, ahogy csökken a töltet felületi borítottsága. A csúcsok alakja változást mutat az injektált mennyiség változásával is. Legjobban ez a jelenség nagy felületi borítottságú oszlopokon figyelhető meg. Kis mennyiség injektálása esetén hirtelen felfutó hosszan elnyúló csúcsokat figyelhetünk meg, míg növelve a koncentrációt a csúcsok hirtelen felfutása már nem tiszta Langmuir viselkedést mutat, nagy koncentrációknál már az egyes adszorbeálódott fenol molekulák kölcsönhatásba lépnek, többrétegű adszorpció alakul ki. A határkoncentráció, amely felett az egyrétegű adszorpciót többrétegű váltja fel fokozatosan csökken. Ezen átmeneti koncentráció inflexiós pontként jelenik meg az izotermán.



5.22. ábra. Fenol számított és kísérletesen meghatározott túlterhelt elúciós csúcsainak helyzetének és alakjának változása az injektált mintamennyiség hatására metanol–víz és tetrahidrofurán–víz oldószerelegyekből.

5.3.2. A szilanolcsoportok aktivitásának hatása fenol és anilin retenciójára

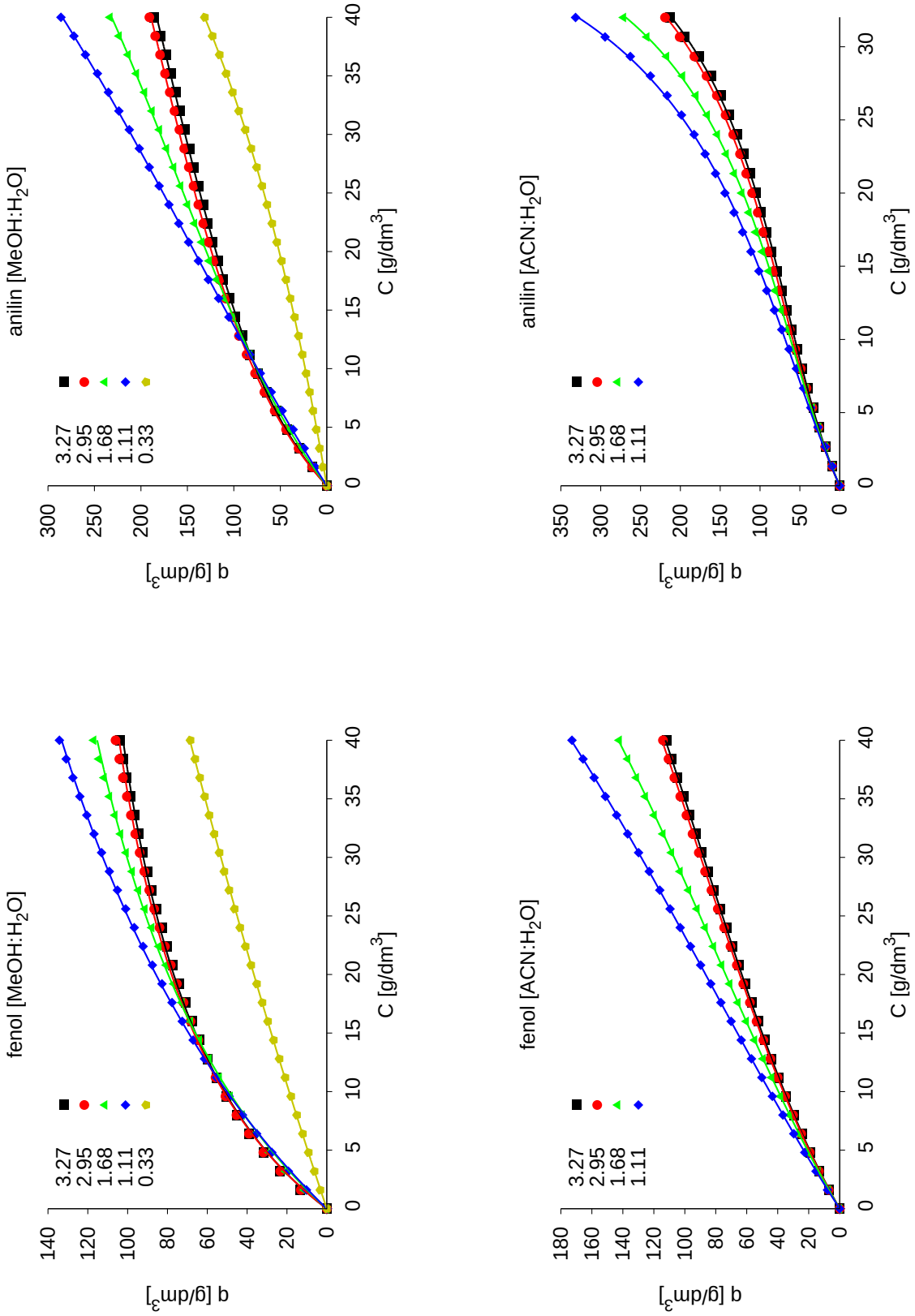
A következőkben öt, nem utószilanizált oszlopon tanulmányozzuk a szabad szilanolcsoportok hatását fenol és anilin retenciós tulajdonságaira frontális elemzés segítségével. A frontális elemzés során az A jelű szivattyú továbbította a tiszta mozgófázist, amely 30% szerves oldószer és 70% víz elegye volt. Szerves oldószerként ezen kísérleteinkben metanolt és acetonitrilt alkalmaztunk. A B jelű szivattyú továbbította a fenol és anilin törzsoldatokat. A fenol törzsoldatok koncentrációja 40 g/dm^3 volt mindkét oldószerben. Anilin esetében metanol-víz elegyben 40 g/dm^3, míg acetonitil-víz elegy esetében 33 g/dm^3 koncentrációjú törzsoldatokkal végeztük méréseinket. Frontális elemzés során minden oszlopon és mind a 4 törzsoldattal huszonöt egymást követő áttörési görbét vettünk fel. UV detektálás 293 nm-en történt, méréseinket 298 K állandó hőmérsékleten végeztük, 1 cm^3/perc térfogatáram mellett.

Anilin és fenol retenciós viselkedésének leírása izotermákkal

Az áttörési görbesorok felvétele után az adszorpciós izoterma adatpontjainak számítása a 2.3 egyenlet alapján történt, a normalizálást minden esetben az állófázis térfogatára végeztük el. A legjobban illeszkedő izoterma modell kiválasztása a görbeillesztés RSS értékei alapján történt. A legjobb illeszkedést mutató izoterma modell illesztése során nyert paramétereket használtuk az adszorpciós folyamatok leírására. A 5.23. ábra összegzi az egyes oszlopokon, a két oldószerelegyből két mintavegyület esetében felvett izoterma adatpontokat és az illesztett izotermákat.

Fenol adszorpciós izotermái metanol-víz elegyből egységesen Langmuir-típusú egyrétegű adszorpciót mutatnak, amely a Brunauer-féle izoterma osztályozás szerint I-es típust jelent [44]. Fenol acetoniril-víz rendszerből, illetve anilin mindkét oldószerelegyből II-es típusú izotermát mutat, konkáv kis koncentrációknál, míg konvex nagy koncentrációknál, mely régiókat inflexiós pont választja el. Az izotermák inflexiós pontjai alacsonyabb egyensúlyi koncentrációk (C) felé mozdulnak el a töltet felületi borítottságának csökkenésével. Az adszorbeálódott molekulák közti kölcsönhatás kisebb egyensúlyi koncentrációnál válik észrevehetővé, a szabad szilanolcsoportok számának növekedésével, illetve az oszlop hidrofobicitásának csökkenésével.

Az I-es típusú izotermákat az egyszerű Langmuir egyenlettel modelleztük. Ezen egyenlet homogén adszorpciós felszínt feltételez, a legjobb illeszkedést a heterogén adszorpciós felszínt leíró bi-Langmuir egyenlet adja. Fenol adszorpcióját metanol-víz elegyekből fordított fázisú folyadékkromatográfiában nagy felületi borítottságú tölteteken a bi-Langmuir egyenlet írja le, addig alacsony felületi borítottságnál az egyszerű Langmuir egyenlet adja



5.23. ábra. Anilin és fenol adszorpciós izoterma adatpontjai, és a legjobban illeszkedő izoterma–egyenletek acetonitril–víz és metanol–víz oldószerelegyekből meghatározva.

5.9. táblázat. Görbeillesztéssel meghatározott izoterma paraméterek anilin és fenol esetében különböző oldószerelegyekből,

$\alpha_{C_{18}}$ [μmol/m^2]	a	q_s [g/dm^3]	b_s [dm^3/g]	b_L [dm^3/g]	RSS
fenol 40 g/dm^3 [MeOH:H_2O]					
3,27	7,74	152,67	0,0507		30,69
2,95	7,72	157,51	0,0490		29,57
1,68	6,44	208,78	0,0308		24,24
1,11	6,03	297,08	0,0203		10,59
0,33	1,96	564,39	0,0035		0,90
fenol 40 g/dm^3 [ACN:H_2O]					
3,27	4,29	112,11	0,0383	0,0078	1,23
2,95	4,37	115,62	0,0378	0,0077	1,67
1,68	4,44	136,57	0,0326	0,0090	1,11
1,11	4,87	182,17	0,0267	0,0087	0,64
anilin 40 g/dm^3 [MeOH:H_2O]					
3,27	11,37	169,05	0,0673	0,0068	28,68
2,95	11,63	182,56	0,0637	0,0063	20,92
1,68	9,65	189,63	0,0509	0,0093	20,48
1,11	8,10	291,06	0,0278	0,0088	13,92
0,33	2,13	175,45	0,0122	0,0100	2,31
anilin 33 g/dm^3 [ACN:H_2O]					
3,27	8,16	78,55	0,1039	0,0207	34,65
2,95	8,64	82,30	0,1050	0,0205	46,90
1,68	8,17	89,66	0,0911	0,0218	57,04
1,11	8,10	110,14	0,0736	0,0219	78,85

a szignifikánsabban jobb illeszkedést. Ezen esetben az egyes izoterma paraméterek (q_s és b_s) összehasonlíthatósága kedvéért nem a legjobban illeszkedő bi-Langmuir, hanem a homogén felszínt feltételező Langmuir egyenletet használtuk fel. Mint arra már rámutattunk, a BET egyenletbe ágyazva megtalálható a Langmuir egyenlet. Amint a b_L paraméter zérussá válik a BET izoterma átalakul az egyszerű Langmuir izotermává. Ebből következően a fent említett két paraméter összehasonlítható, hiszen ugyanazon elméleti megfontolások alapján állnak, azonos folyamatokat írnak le. Az egyszerű Langmuir egyenlet használatának következtében nagy felületi borítottságú tölteteken az illeszett adszorpciós egyensúlyi állandó a felszín heterogenitását leíró nagy és kis energiájú-helyek adszorpciós állandóinak egyfajta átlagát adja. A telítési kapacitás a Langmuir egyenletben a numerikus hibát figyelembe véve közelíti a két független adszorpciós góc telítési kapacitásának összegét. A II-es

típusú izotermákat a BET egyenletet felhasználva modelleztük, az illesztett paramétereket összehasonlítottuk az I-es, és II-es típusú adszorpció esetében.

Az adszorpció Henry állandója (a) acetonitril-víz elegyet oldószerként használva erőteljes csökkenést mutat az oktadecil-láncok felületi borítottságának csökkenésével fenol esetében. Anilin esetében mérsékelt növekedés figyelhető meg, a paraméter meghatározásának numerikus hibáját figyelembe véve a állandónak tekinthető függetlenül a töltet felületi borítottságától. Amennyiben azonos szerves oldószer–víz elegyet használunk fenol és anilin esetében a értéke anilinre nézve minden esetben magasabb, a különbség acetonitril-víz elegy használatakor majdnem kétszeres. A jelentős különbség az anilin amin-csoportjának és a maradék szilanolcsoportokkal való kölcsönhatásából származtatható. Sokkal részletesebb betekintést enged az adszorpció mechanizmusába, ha a Henry állandót felbontjuk komponenseire a 2.5 egyenlet felhasználásával.

Míg a töltetek egyrétegű telítési kapacitása növekszik a felületi borítottság csökkenésével, addig jelentős csökkenést mutat amennyiben a metanol–víz elegyet acetonitril–víz elegyre cseréljük egyazon oszlop esetében. A fenol és anilin visszatartását sokféle független mechanizmus irányítja, ezek közül kiemelt jelentőséggel bírnak a hidrofób kölcsönhatások fordított fázisú folyadékkromatográfiában. A felületi borítottság csökkenésével járó telítési kapacitás növekedés a növekvő pórustérfogattal és fajlagos felülettel hozható összefüggésbe, mint arra az előbbiekben már kitértünk a metanol erősebb eluensre történő cseréje a hidrofób adszorpciós helyek egy részének hozzáférhetetlenné válásával jár a mintamolekulák számára.

Az adszorpciós egyensúlyi állandó (b_s) jellemzi a mintamolekula kölcsönhatását az adszorbens felületével. Anilin esetében b_s értéke magasabb mindkét oldószerelegyből, erősebben hat kölcsön az állófázissal mindkét oldószerelegyből. A b_s paraméterben észlelhető különbség a két mintamolekeula között sokkal szembetűnőbb, ha azt acetonitril-víz elegyből vizsgáljuk. Mint azt a felületi többletizoterma mérésekből tudjuk, metanollal összehasonlítva az acetonitril molekulák affinitása a felületi szilanolcsoportokhoz sokkal gyengébb [73, 81].

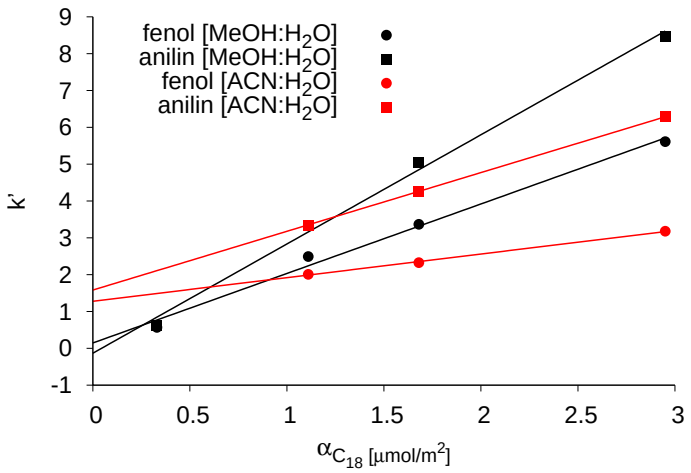
A metanol molekulák hatékonyabban deaktiválják, árnyékolják a felületi szilanolcsoportokat. Az állófázis mélyebb rétegeiben egy szerves oldószerben sokkal gazdagabb oldószer szféra alakul ki, mint acetonitril alkalmazása esetén. Amennyiben összehasonlítjuk az egyensúlyi állandó értékeit metanol-víz és acetonitril-víz elegyekből az anilinre és fenolra meghatározott értékek hasonlóak metanol-víz elegyből, azonban nagy különbséget mutatnak acetonitril-víz elegy esetén. A fenol molekulák kölcsönhatása az adszorbens felszínnel jelentősen csökken amennyiben a metanolt acetonitrilre cseréljük, ezzel szemben anilin esetében ellenkező tendencia figyelhető meg. Ezen ellentétes viselkedés nyilvánvalóan a fenil-hidroxil illetve a fenil-amin funkciós csoport kémiai tulajdonságainak következmé-

nye. A szilanolcsoportok feletti jelentősebb vízfeldúsulás jobban kedvez bázikus kölcsönhatások létrejöttének, mint a több szerves oldószert tartalmazó metanol-víz elegy. Ezzel ellentétben a fenol hidroxil-csoportjának kölcsönhatása kedvezőtlenebb a felületi szilanolcsoportokkal, a megnövekedett elektrosztatikus taszítás következtében.

A b_L paraméter felvilágosítást ad az adszorbeálódott molekulák közötti kölcsönhatás jelenlétéről, valamint annak erősségéről. Langmuir izoterma esetén értéke zérus, amely kizárja ilyen kölcsönhatások létrejöttét. Nagysága a vizsgált molekula kémiai tulajdonságainak, illetve a szilárd-folyadék határrétegben való oldhatóságának függvénye. A határrétegben lévő elegy összetételének megváltozása a felületi borítottság csökkenésével eredményezi b_L értékének emelkedését. Ezen növekedés megnövekedett oldhatóságot feltételez, a nagyobb oldhatóság következtében pedig erősödik az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatás.

Fenol és anilin visszatartása különböző oldószerelegyekből

Az 5.24. ábra mutatja be a fenol és anilin retenciós tényezőjének (k′) függését a felületi borítottságtól, illetve az alkalmazott oldószerelegytől. A végtelen hígítású minta retenciós tényezője az 5.11 egyenlet szerint számítható.



5.24. ábra. Anilin és fenol retenciós tényezőjének változása az alkalmazott oldószerelegy, illetve a felületi borítottság függvényében.

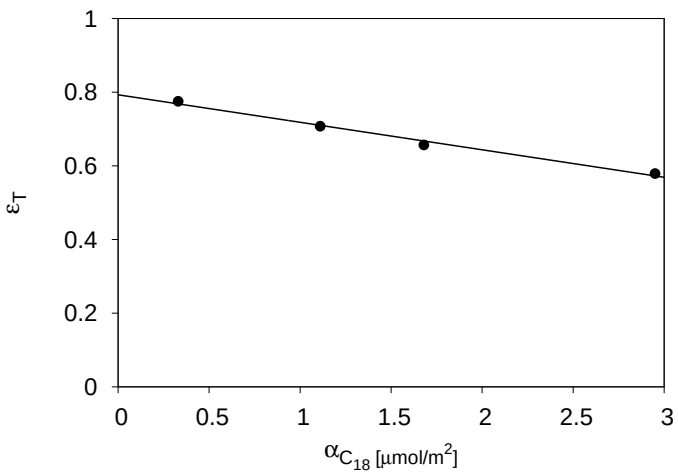
A mozgófázis összetételének változtatása mind az egyenesek meredekségét, mind az y-tengely metszetüket befolyásolja. Az egyenes meredeksége az állófázisok hidrofobicitásának csökkenését, illetve párhuzamos folyamatként a növekvő felületi szilanol-aktivitást tükrözi a felületi borítottság csökkenésével. Az eltérő meredekség az egyes mintamolekulákat összehasonlítva az előbbi szakaszban leírt különböző kölcsönhatások meglétének az eredménye.

A metanolnak acetonitrilre való cserélésével az egyenes meredeksége szintén lecsökken, elsősorban a retenciót leginkább létrehozó hidrofób kölcsönhatások csökkenése következtében.

A tengelymetszet azt az elméleti retenciós tényezőt jelenti, amely végtelen kis mennyiségű C_{18}-as láncot tartalmaz a töltet felületére kötve. Metanol-víz elegyet használva a tengelymetszet zérushoz közeli értékeket ad, az illesztés és a numerikus számítások hibáját figyelembe véve zérusnak tekinthető. Acetonitril-víz elegyből a tengelymetszet értéke nagyobb egynél. Ezen érték viszont nem jelenti azt, hogy anilin acetonitril-víz elegyből szilikagél oszlopon visszatartódna. Az extrapoláció meglehetősen távoli pontról (1,11) történt, ami miatt csak annyi következtetést vonhatunk le az egyenes meredekségéből, hogy a poláris kölcsönhatások ebben az esetben jelentősebben hatást gyakorolnak a vizsgált molekula visszatartására, összehasonlítva azt a fenol esetében tapasztalttal.

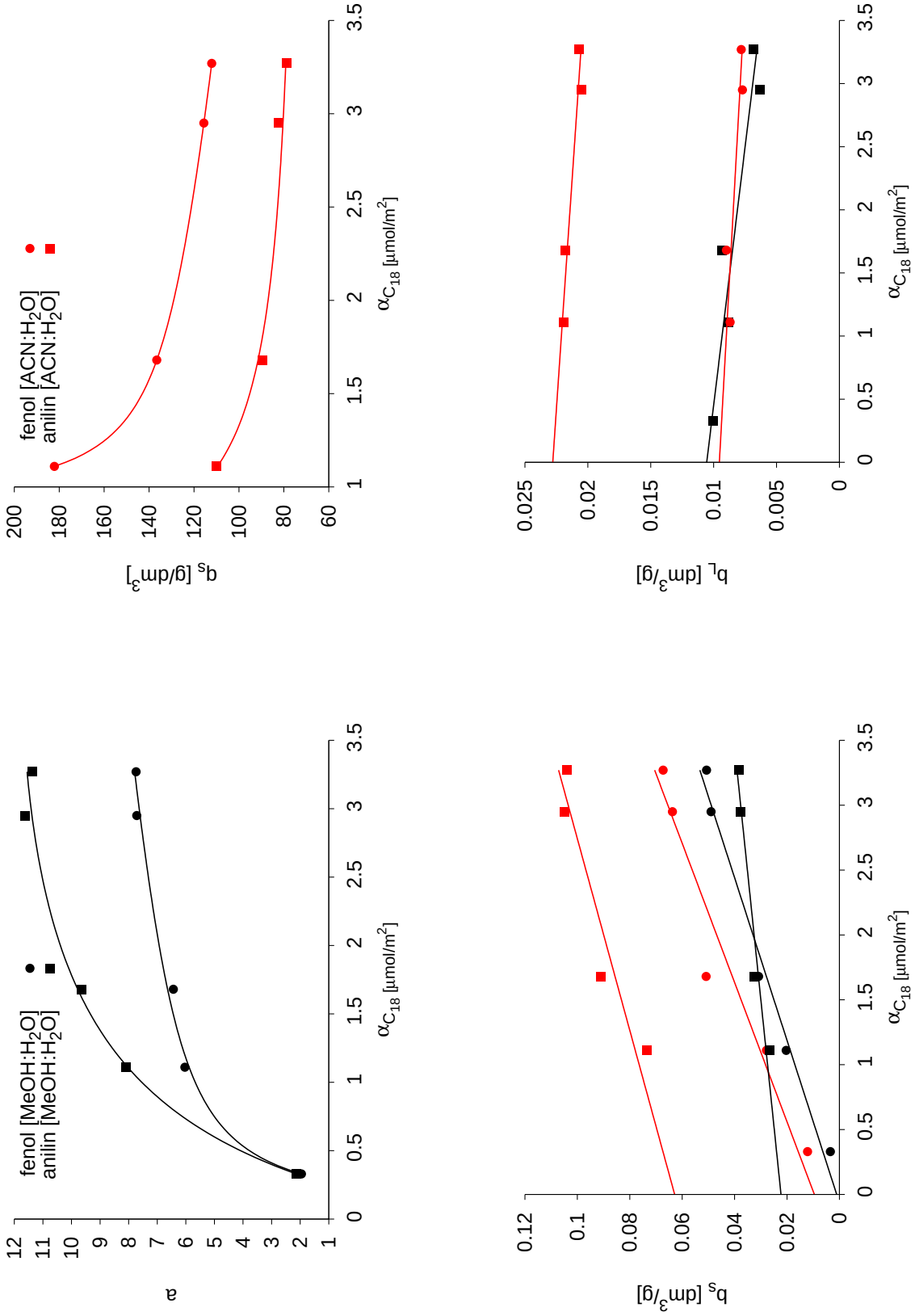
5.3.3. Fenol és anilin nagykoncentrációjú csúcsainak modellezése

A túlterhelt elúciós csúcsok alakja és helye kiemelt jelentőséggel bír preparatív kromatográfiai elválasztások végrehajtásánál, tervezésénél. A túlterhelt elúciós csúcsok numerikus modellezése izoterma adatok alapján kulcsfontosságú ezen tudományterületen. A elkövetkező oldalakon egy számítógépes modellezésen alapuló eljárást mutatunk be amelynek segítségével a felületi borítottság változásával fellépő csúcsalak és retenciós térfogat változások előre jelezhetők, segítséget nyújtva az ideális felületi borítottságú oszlop, megfelelő mintakoncentráció és oldószerelegy kiválasztásában. Kísérleteink során fenol és anilin retenciós tulajdonságait vizsgáltuk preparatív – nagy mintakoncentrációjú – körülmények között. Méréseinket az 5.3.1 fejezetben leírt törzsoldatok és oldószerelegyek segítségével végeztük. A mérések során az A jelű szivattyú segítségével továbbítottuk a tiszta mozgófázist, a B jelű pumpa segítségével injektáltuk a megfelelő térfogatú fenol illetve anilin törzsoldatot.



5.25. ábra. A teljes porozitás (ϵ_T) változása nem utószilanizált oszlopokon az oktadecil-ligandumok felületi borításával ($\alpha_{C_{18}}$).

Amennyiben túlterhelt elúciós csúcs alakját szeretnénk modellezni a C_{18}-as láncok egy tetszőleges adott felületi borítottságánál, mindenek előtt az oszlop teljes porozitásának (ϵ_T) változását kell leírnunk az adott felületi borítottság tartományban. A porozitás adatokon kívül szükségünk van még az egyes izoterma paraméterek változását leíró függvényre is. Az 5.25. ábra mutatja be a fordított fázisú oszlopok porozitásának változását a felületi borítottság függvényében. Mint az ábráról látható, a porozitás változását egy egyenessel írhatjuk le a 2,95-0,33 μmol/m^2 felületi borítottság között. Az egyenes meredekségének és tengelymetszetének ismeretében bármely felületi borítottságú oszlop teljes porozitása számítható a fenti régióban.



5.26. ábra. A frontális elemzéssel meghatározott izoterma paraméterek és a felületi borítottság függvénykapcsolatai.

Az 5.26. ábra mutatja be az egyes, az 5.3.1 fejezetben leírt módszer szerint frontális elemzéssel meghatározott izoterma paraméterek változását a felületi borítottsággal. A monoton trend és a jobb illeszthetőség miatt metanol-víz oldószerekből az a paramétert, az acetonitril-víz elegyekből pedig a q_s paramétert ábrázoltuk a felületi borítottság függvényében, majd a következő függvény illesztésével határoztuk meg a függvénykapcsolatot:

$$f(x) = (p_1\alpha_{C_{18}} + p_2) + p_3\alpha_{C_{18}}/(1 + p_4\alpha_{C_{18}}) \tag{5.19}$$

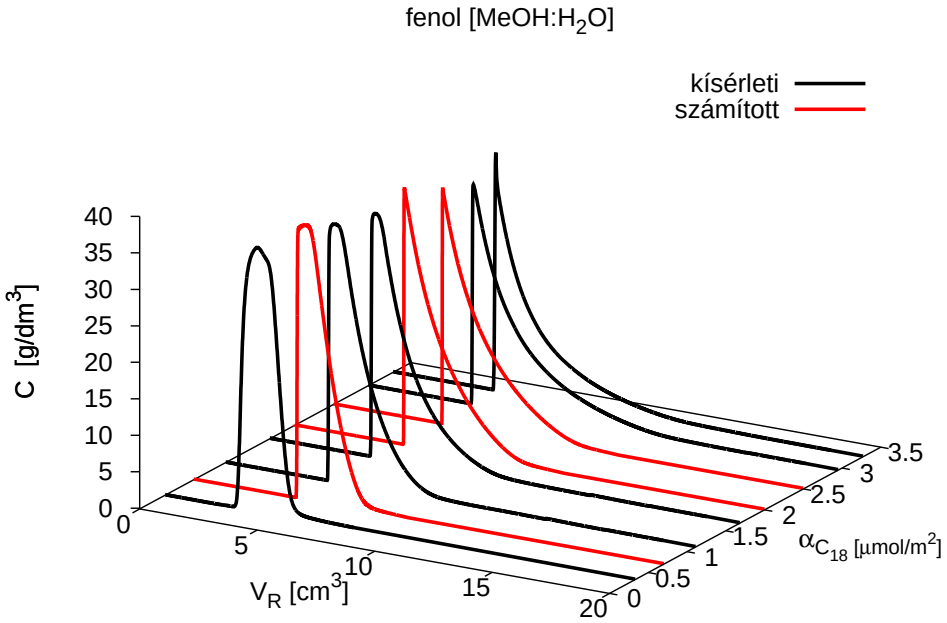
ahol p_1, p_2, p_3 és p_4 az illesztett paraméterek. A b_s és b_L paraméterek esetében egyenes illesztésével határoztuk meg a függvénykapcsolatot.

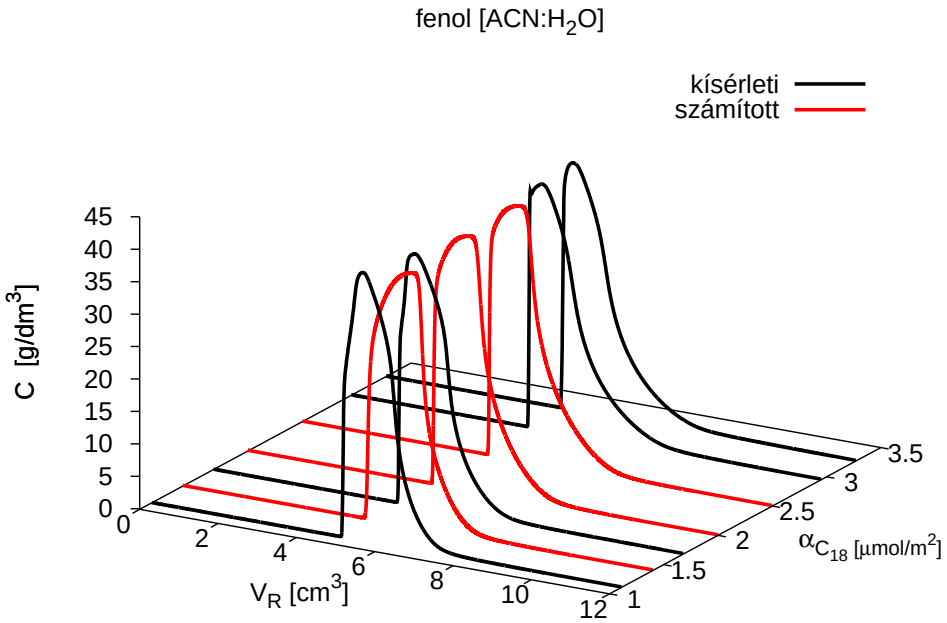
Az izoterma paraméterek és a porozitás változásának ismeretében a felületi borítottsággal, lehetőség van bármely, akárcsak elméletileg létező felületi borítottságon számítani az adott vegyület túlterhelt elúciós csúcsait. Minden egyes szimuláció során a tömegmérleg egyenletet 1000 ciklusban oldottuk meg, az előző számítási ciklus kromatogramját használva a következő számítási ciklus bemenő kromatogramjaként. Az első bemenő kromatogram meghatározásakor az oszlopot egy nulltérfogatú összekötővel helyettesítettük, majd fenol és anilin törzsoldatból is 0,5 cm^3, 1,0 cm^3, 1,5 cm^3 és 2,0 cm^3-t injektálva a kapott kromatogramot egy négyzetes splineal modelleztük. Ez a kromatogram lett az első ciklus bemenő kromatogramja. A módszer részletes leírása megtalálható a következő publikációban [82].

Az 5.27. ábra mutatja be fenol számított és kísérletekben meghatározott túlterhelt elúciós csúcsait metanol-víz és acetoniril-víz oldószerelegyekből a felületi borítottság függvényében.

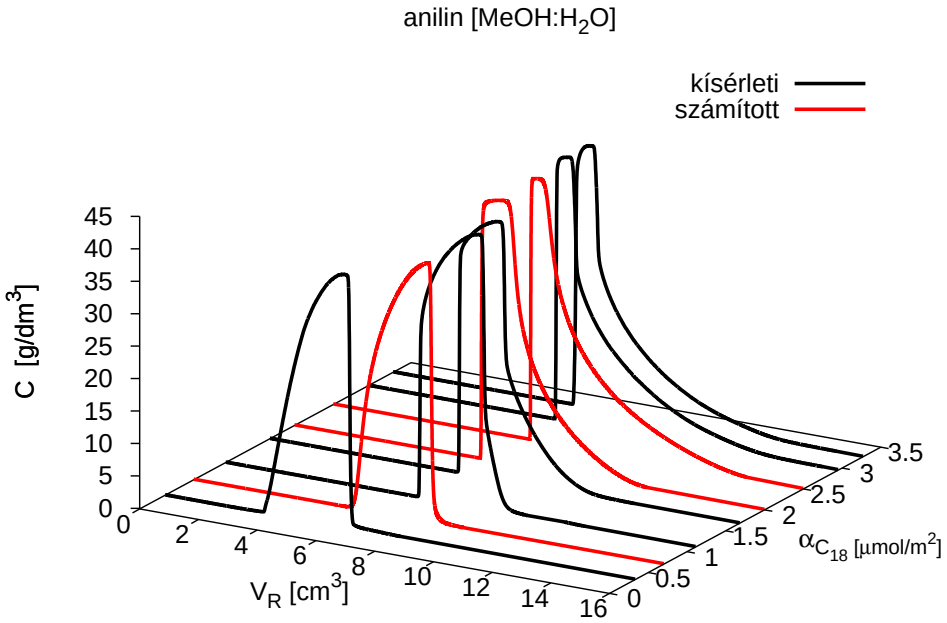
Metanol-víz elegyben oldva a fenolt a csúcsok mindegyike Langmuir-típusú elnyúló lecsengő résszel rendelkezik, mely lecsengő rész egyre rövidebb a felületi borítottság csökkenésével. Acetonitril-víz rendszerből az elnyúló lecsengő rész jelentősen lecsökken és kis felületi borítottságú tölteten nagy koncentrációknál már megjelenik a többrétegű adszorpcióra utaló, a hirtelen felszálló ágat megbontó görbület.

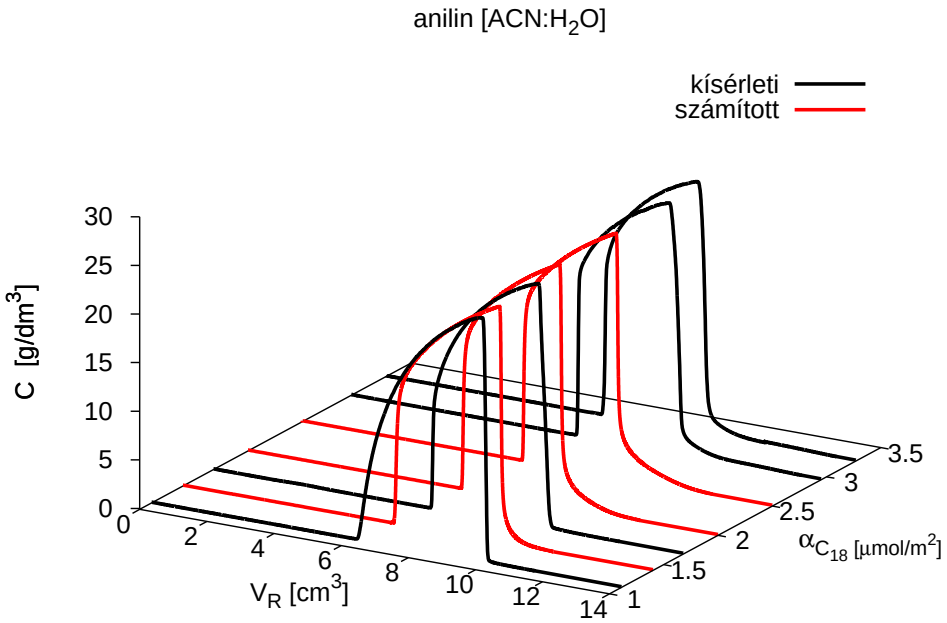
Az anilin kísérleti és számított elúciós csúcsait foglalja össze az 5.28. ábra. Metanol-víz elegyből hasonló tendencia rajzolódik ki, mint a fenol esetében acetonitril-víz eluensből. A hosszan elnyúló csúcsalaktól a nagyobb felületi borítottságoknál az átmenet a kis felületi borítottságnál tapasztalható elnyúló felszálló ágú csúcsalakokig sokkal kifejezettebb mint fenol esetében. Kis felületi borítottságú oszlopokon már kis koncentrációknál uralkodóvá válik a többrétegű adszorpció és a csúcsalak fokozatosan emelkedő felszálló ágúvá válik. A változás a megnövekedett szilanolaktivitásnak köszönhető. A szilanolcsoportok megnövekedett aktivitása – azaz az adszorpció folyamatára gyakorolt markánsabb befolyás – még jobban nyomon követhető acetonitril-víz oldószerelegyből mért elúciós csúcsokon. A lassan emel-





5.27. ábra. Fenol kísérleti és számított túlterhelt elúciós csúcsai metanol-víz és acetonitril-víz elegyekből. Az injektált térfogat 1,5 cm^3, az injektált törzsoldat koncentrációja 40 g/dm^3 volt.

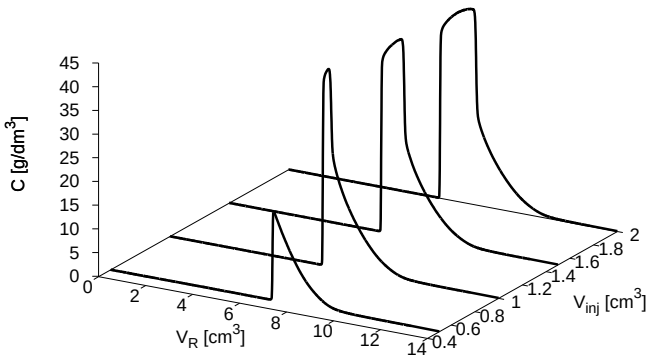




5.28. ábra. Anilin kísérleti és számított túlterhelt elúciós csúcsai metanol-víz és acetonitril-víz elegyekből. Az injektált térfogat 1,5 cm^3 volt.

kedő felszálló ág már nagy felületi borítottságoknál jelentkezik, és teljesen BET-típusúvá válik kis felületi borítottságoknál. Az elnyúló leszálló ág csak nagy felületi borítottságokon kis koncentrációnál figyelhető meg.

Mint az a fentiekből is kitűnik a többrétegű adszorpció a II-es típusú izotermáknál az alkalmazott koncentráció függvénye. A koncentrációküszöböt átlépve megindul az adszorbeálódott molekulák közötti kölcsönhatás, amely jelentős hatást gyakorol a túlterhelt elúciós csúcsok alakjára is. Az 5.29. ábra mutatja be a többrétegű adszorpció koncentrációfüggését. Az ábra metanol-víz oldószerelgyből mutatja be az anilin csúcsalakjának függését az injektált mintatérfogattól a 168 μmol/m^2 felületio borítottságú oszlopon. Amíg az injektált minta mennyisége nem lépi át a küszöbkoncentrációt, a csúcsalak a Langmuir izotermára jellemző, de növelve a koncentrációt kialakul a vegyes többrétegű adszorpciót is jelző BET-típusú csúcsalak.

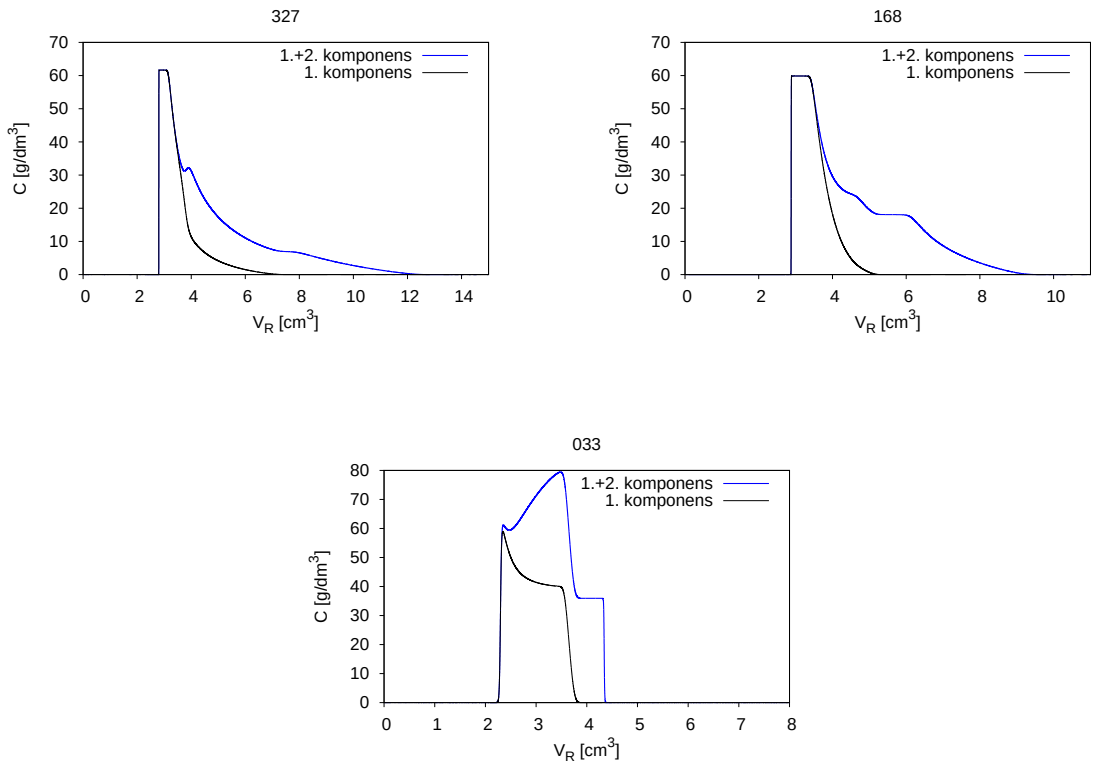


5.29. ábra. Az injektált térfogat hatása (V_{inj}) az anilin túlterhelt elúciós csúcsainak alakjára metanol-víz elegyből a 168 μmol/m^2 felületi borítottságú oszlopon.

Nagykoncentrációjú elválasztások modellezése

Preparatív folyadékkromatográfiában a tisztítandó komponensek gyakran szennyező(k) mellet vannak jelen, így a tisztítási folyamat optimalizálása van szükség. Az egyes komponensek adszorpciós viselkedéséből a 2.11 egyenlet segítségével leírhatóak az oszlopon végbemenő folyamatok, amennyiben a vizsgált anyagok együtt vannak jelen a tisztítandó mintában. A fordított fázisú rendszerek esetében a felületi borítottság, mint változtatható kísérleti paraméter szintén érdemes a figyelemre. Az 5.30. ábra mutatja be két komponens versengését az adszorpciós helyekért három különböző felületi borítottságú oszlopon. A

számításhoz felhasznált izoterma paramétereket az 5.9 táblázatból vettük át. Az ábrákon nyomon követhető, melyek azok a kísérleti időszakok, amelyek során a két anyag egyszerre van jelen, míg elkülöníthetőek egyes szakaszok, mikor csak az egyik komponens eluálódik az oszlopról.



5.30. ábra. Két komponens elválasztásának modellezése egy nagy, egy közepes és egy kis felületi borítottságú oszlopon. A kék vonal jelzi a két komponens együttes jelenlétét, míg a fekete vonal az 1. komponenes egyedi hozzájárulását.

6. A tudományos eredmények összefoglalása

1. KÜLÖNBÖZŐ FELÜLETI BORÍTOTTSÁGÚ FORDÍTOTT FÁZISÚ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS OSZLOPOK JELLEMZÉSE INVERZ MÉRETKIZÁRÁSOS KROMATOGRÁFIÁVAL.

   (a) A termodinamikai számításokhoz nélkülözhetetlen oszloptérfogatokat tetrahidrofuránban oldott monodiszperz polisztirol standardokkal határoztuk meg. Kis molekulatömegű (580-6930 Da) polisztirolokkal az oszlopban lévő teljes folyadékfázis térfogatát (V_{mf}), nagyobb méretű (10100-3250000 Da)– ezáltal a pórusokból kizáródó – molekulákkal az oszlopok szemcsék közti térfogatait (V_{ex}) határoztuk meg.

   (b) A méretkizárásos kromatográfia sztochasztikus modelljének alkalmazásával kimutattuk, hogy a C_{18}-as láncok felületi borítottságának növekedésével a pórussugár (r_p) exponenciálisan csökken, míg az oszlop teljes porozitása (ϵ_{T}) ezzel párhuzamosan lineárisan csökken.

   (c) Az oszlopok fizikai tulajdonságainak leírásával igazoltuk, hogy az oszlopok szemcsék közötti térfogata alig változik a szilikagél kémiai módosítása során. Ezzel szemben az oszlopok pórustérfogata a töltet széntartalmának növekedésével lineárisan csökken. A poláris szilikagél felszín módosítása a pórusok polaritását és térfogatát erőteljesen befolyásolja.

2. BINER SZERVES OLDÓSZER – VÍZ ELEGYEK MEGOSZLÁSÁNAK LEÍRÁSA FELÜLETI TÖBBLETIZOTERMÁIK ALAPJÁN.

   (a) Metanol, acetonitril, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán-víz elegyek hidrofób felszínnel történő kölcsönhatásait írtuk le. Kimutattuk, hogy víz adszorpciója csak a szerves oldószert nagy koncentrációban tartalmazó elegyek esetében mutatható ki, amely a szerves oldószer víz-oktanol megoszlási hányadosának (log P) növekedésével, azaz hidrofobicitásának növekedésével egyre kifejezettebbé válik. Megál-

lapítottuk, hogy a vízadszorpcióra utaló negatív felületi többlet a felületi borítottság csökkenésével ugyancsak növekszik.

(b) Kimutattuk, hogy a szerves oldószer maximális feldúsulása közepes felületi borítottságú (1,11-1,68 μmol/m^2) tölteteken figyelhető meg. Rámutattunk, hogy a nagy felületi borítottság nem feltétlenül jelent nagyobb hatékonyságot.

(c) Tetrahidrofurán és acetonitril esetében kimutattuk, hogy a hidrofób felszínnel történő kölcsönhatás erősebb több molekularétegnyi távolságra ható, míg alkoholok esetében a vízmolekulákkal kialakuló hidrogénhidak miatt kisebb erősségű, csak 1-2 molekularétegnyi távolságra ható.

(d) Igazoltuk, hogy utószilanizálás hatására a szerves oldószer negatív többlete jelentősen csökken, azaz az utószilanizálás hatékonyan gátolja víz feldúsulását az állófázis mélyebb rétegeiben.

3. SZERVES OLDÓSZEREK HIDROFÓB FELSZÍNEKEN TÖRTÉNŐ MEGKÖTŐDÉSÉNEK LEÍRÁSA EGYENSÚLYI IZOTERMÁIK ALAPJÁN.

(a) Acetonitril, etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán adszorpciós viselkedését írtuk le egyensúlyi izotermáik alapján vizes elegyeikből. Kimutattuk, hogy nagy felületi borítottságú oszlopokon minden szerves oldószer adszorpciója heterogén folyamat, bi-Langmuir izotermával írható le. Alkoholok esetében már közepes felületi borítottságnál, ezzel szemben tetrahidrofurán esetében csak a leginkább poláris állófázis esetében C_1 alakul át a heterogén adszorpció homogén, Langmuir-egyenlettel leírhatóvá.

(b) Az egyes szerves oldószermolekulák adszorpciós energiaeloszlásának számításával megerősítettük a heterogén adszorpció homogénné alakulását a felületi borítottság, illetve az oszloptöltet hidrofobicitásának csökkenésével. Az energiaeloszlások elemzésével rámutattunk, hogy az oktadecil láncok felületi borítottságának csökkenésével a nagy-, illetve a kis-energiájú adszorpciós helyek kötési energiái egyre közelebb kerülnek egymáshoz, míg végül az adszorpció egyetlen gócra korlátozódik.

(c) Etanol adszorpciójának példáján bemutattuk az utószilanizálás hatását az adszorpció energiaeloszlására. Kimutattuk, hogy az utószilanizálás hatására: (i) nagy felületi borítottságú oszlopon a bimodális energiaeloszlás megmarad, az adszorpciós energiák nagyobb energia felé tolódnak, és a nagy energiájú adszorpciós góc telítési kapacitása jelentősen lecsökken. (ii) Az utószilanizálás a kisebb felületi borítottságú tölteteken eliminálja a nagyenergiájú adszorpciós gócot, a megmaradó kisenergiájú adszorpciós helyet nagyobb energiájúvá alakítva.

(d) Az izoterma adatpontokhoz illesztett izoterma egyenletek paramétereinek elemzésével megerősítettük, hogy a maximális telítési kapacitás a közepes felületi borítottságú tölteteknél figyelhető meg.

4. A SZERVES OLDÓSZER HATÁSA A FENOL VISSZATARTÁSÁNAK MECHANIZMUSÁRA UTÓSZILANIZÁLT FORDÍTOTT FÁZISÚ OSZLOPOKON.

   (a) Kimutattuk, hogy a metanol-víz elegyből tapasztalható I-es, Langmuir-típusú adszorpció II-es típusú többrétegű adszorpcióvá alakul át a metanol más szerves oldószerre cserélésekor (acetonitril, izopropil-alkohol vagy tetrahidrofurán). Megállapítottuk, hogy az I-es típustól való eltérés mértéke a szerves molekula polaritásának függvénye.

   (b) Rámutattunk, hogy a referenciaként használt metanol-víz elegyhez képest a töltetek telítési kapacitása lecsökken. A csökkenés acetonitril, illetve izopropil-alkohol alkalmazásakor kisebb mértékű, míg jelentősebb csökkenés figyelhető meg tetrahidrofurán-víz elegy alkalmazásakor.

   (c) A frontális elemzés adatsorai alapján meghatározott izoterma-paraméterek segítségével modelleztük a fenol túlterhelt elúciós csúcsait. A kromatográfia egyensúlyi-diszperzív modelljének segítségével összehasonlítottuk a kísérletileg nyert és a számított csúcsalakokat, majd a különbséget minimalizálva a két csúcs között numerikusan meghatároztuk a mért elúciós csúcs leírásához legmegfelelőbb izoterma-paramétereket.

5. A SZILANOLAKTIVITÁS HATÁSA ANILIN ÉS FENOL RETENCIÓS TULAJDONSÁGAIRA. A FENIL-AMIN ÉS A FENIL-HIDROXIL CSOPORTOK KÖLCSÖNHATÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA A FELÜLETEN LÉVŐ SZABAD POLÁRIS CSOPORTOKKAL.

   (a) Kimutattuk, hogy metanol víz elegyet használva a fenil-amin csoportok hatására a már említett I-es típusú adszorpciós izoterma fenol esetében II-es típusú izotermává alakul. Az adszorbeálódott molekulák közti kölcsönhatás erősségét növeli, ha a metanolt acetonitrilre cseréjük.

   (b) Megállapítottuk, hogy acetonitril hatására a szabad szilanolcsoportok jobban hozzáférhetőkké válnak a mintamolekulák számára. Acetonitril-víz elegyben az anilin adszorpciós egyensúlyi állandója közel duplájára emelkedik a metanol-víz elegyben tapasztaltakhoz képest, míg a fenol adszorpciós energiája közel megegyező mindkét oldószerelegyből.

(c) Az adszorbeálódott molekulák közti kölcsönhatást elemezve kimutattuk, hogy mind a felületi borítottság csökkenése, mind a metanol acetonitrilre cserélése elősegíti többrétegű adszorpció kialakulását.

6. NEMLINEÁRIS ELVÁLASZTÁSOK ÉS ELÚCIÓS CSÚCSOK MODELLEZÉSE EGYENSÚLYI IZOTERMA PARAMÉTEREK ALAPJÁN.

(a) Numerikus számítások segítségével modelleztük anilin és fenol túlterhelt elúciós csúcsainak alakváltozását a felületi borítottsággal, illetve a szerves oldószer változásával.

(b) Meghatároztuk a függvénykapcsolatot az oktadecil láncok felületi borítottsága és az egyes izoterma paraméterek között. A függvény kapcsolat segítségével lehetőség nyílik tetszőleges, akár hipotetikus felületi borítottságú oszlopon egykomponensű, illetve kétkomponensű túlterhelt rendszerek számítógépes modellezésére, az elválasztás tervezésére.

7. Tézispontok

1. Inverz méretkizárásos kromatográfia alkalmazásával feltártuk az egyes folyadékkromatográfiás oszlopok fizikai tulajdonságait, a felületi módosítás ezekre gyakorolt hatásait.

2. Kimutattuk, hogy szerves-oldószer–víz elegyek használatakor az elegyösszetétel, és a szerves molekula polaritásának függvényében az apoláris felületen jelentős szerves oldószer feldúsulás figyelhető meg. Kevésbé poláris szerves oldószerek esetében kis vízkoncentrációjú elegyekből vízadszorpciót figyeltünk meg.

3. Meghatároztuk acetonitril, etanol, izopropil-alkohol és tetrahidrofurán egyensúlyi izotermáit vizes elegyeikből. Számításaink során rámutattunk, hogy az adszorpció heterogenitása egyértelműen a szabad szilanolcsoportok jelenlétéhez köthető.

4. Fenol retenciós viselkedésének összehasonlításával különböző oldószerelegyekből meghatároztuk a szerves módosító hatását az oldott anyag visszatartásának mechanizmusára. Kísérleteink felfedték, hogy az erősebb eluensek az adszorbens nagy energiájú adszorpciós helyeit hozzáférhetetlenné teszik a vizsgált tesztvegyület számára. A hozzáférhető adszorpciós helyek számának csökkenése a fenol visszatartását jelentősen mérsékli, izotermájának alakját módosítja.

5. Gyengén bázikus (anilin) és gyengén savas (fenol) tesztmolekulák összehasonlításával feltártuk a fenil-amin és a szabad szilanolcsoportok erős kölcsönhatásának természetét, az egyensúlyi izotermákra gyakorolt hatását.

6. Egyensúlyi izoterma paraméterek segítségével modelleztük túlterhelt elúciós csúcsok alakjának és pozíciójának függését az alkalmazott folyadékkromatográfiás oszlop felületi borítottságától.

8. Megjelent közlemények

A PhD értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények

1. P. Vajda, Sz. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger:
   Influence of the solvation process on solute adsorption in reversed phase liquid chromatography.
   Journal of Chromatography A, (2011) 1218 1954–1965.
   IF: 4,101 (2010)

2. P. Vajda, Sz. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger
   Examination of the surface heterogeneity of reversed-phase packing materials with solvent adsorption.
   Journal of Separation Science (2010) 33 3644–3654 .
   IF: 2,551 (2010)

3. Sz. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B Buszewski
   Effect of End-Capping and Surface Coverage on the Mechanism of Solvent Adsorption.
   Chromatographia, (2010) 71 S5-S11.
   IF: 1,098 (2010)

4. Sz. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B Buszewski
   Excess adsorption of commonly used organic solvents from water on nonend-capped c18-bonded phases in reversed-phase liquid chromatography.
   Analytical Chemistry, (2009) 81 6334-6346.
   IF: 5,214 (2009)

A PhD értekezés témájában készült nem referált konferencia absztraktok

1. A. Felinger, P. Vajda, Sz. Bocian, B. Buszewski
   Stationary phase characterization in reversed phased liquid chromatography with studying the adsorption of organic solvents.

ISC 2008 - 27th International Symposium on Chromatography, September 21 -25, 2008 University of Münster, Germany

2. B. Buszewski, Sz. Bocian, A. Nowaczyk, P. Vajda, A. Felinger
   A new approach on the solvatation processes in reversed-phase liquid chromatography.
   34th International Symposium on High-Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, HPLC 2009, June 28 – July 2., Dresden, Germany

3. P. Vajda, Sz.Bocian, B. Buszewski, A. Felinger
   Effect of the end-capping on the retention of organic modifiers in RPLC.
   8th Balaton Symposium, 15th International Symposium on Separation Sciences, 2-4 September 2009, Siófok, Hungary

4. P. Vajda, Sz. Bocian, B.Buszewski, A. Felinger
   The Effect of the Solvatation Processes on Solute Adsorption.
   35th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, June 19-24 2010, Boston, MA USA

A Phd értekezés témáján kívül készült publikációk

1. P. Vajda, A. Felinger, A. Cavazzini
   Adsorption equilibria of proline in hydrophilic interaction chromatography.
   Journal of Chromatography A, (2010) 1217 5965–5970.
   IF: 4,101 (2010)

2. B. Buszewski, Sz. Bocian, G. Rychlicki, P. Vajda, A. Felinger
   Study of solvent adsorption on chemically bonded stationary phases by microcalorimetry and liquid chromatography.
   Journal of Colloid and Interface Science, (2010) 349 620-625.
   IF: 3,019 (2010)

3. Sz. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B Buszewski
   Solvent excess adsorption on the stationary phases for reversed-phase liquid chromatography with polar functional groups.
   Journal of Chromatography A, (2008) 1204 35–41.
   IF: 3,756 (2008)

4. Vajda P, Felinger A
   Adszorpciós izotermák és adszorpciós energiaeloszlások meghatározása folyadékkromatográfiában.
   Magyar Kémiai Folyóirat (2007) 113 31-35.

A phD értekezés témáján kívül készült nem referált konferencia absztraktok

1. P. Vajda, Sz. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger
   Effect of polar functional groups and mixed ligands on the retention behavior of organic solvents from water in RPLC.
   21st International Symposium, Exhibit and Workshops on Preparative / Process Chromatography: Ion Exchange, Adsorption/Desorption Processes and Related Separation Techniques, June 15 - 18, 2008, San Jose, CA, USA

2. P. Vajda, Sz. Bocian, A. Felinger, B. Buszewski
   Inverse method for solvent adsorption determination in reversed-phased liquid chromatography.
   9th Symposium on Instrumental Analysis, June 29 - July 2, 2008 Pécs, Hungary

3. Sz. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B. Buszewski
   Study of Preferential Adsorption of Mobile Phase Components on Chemically Modified Silica.
   14th International Symposium on Separation Sciences, 30 September-3 October 2008, Primosten, Croatia

4. P. Vajda, A. Cavazzini, A. Felinger
   Adsorption equilibria of proline in hydrophilic interaction chromatography.
   16th International Symposium on Separation Sciences, September 6-10 2010, Rome, Italy

9. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm családomnak a támogatást melyet munkám és tanulmányaim során nyújtottak, és átsegítettek a felmerülő nehézségeken.

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek Dr. Felinger Attila egyetemi tanárnak, aki tudományos pályafutásomat figyelemmel kísérte, munkámat szakmai tapasztalataival, tanácsaival segítette.

Köszönöm Dr. Kilár Ferenc tanszékvezetőnek, hogy az általa vezetett tanszéken dolgozhattam, és aki biztosította a kutatómunkámhoz szükséges feltételeket.

Köszönöm Dr Kiss Ibolyának, hogy segítette a kromatográfia területén megtett első lépéseimet.

Köszönöm Bugusław Buszewskinek, Alberto Cavazzininek, Pavel Janderának, Szymon Bociannak, hogy tanszékükön vendégül láttak és segítették kutatómunkámat.

Irodalomjegyzék

[1] J. Kirkland, J. Destefano, J. Chromatogr. Sci. 8 (1970) 309.

[2] J. Kirkland, J. Chromatogr. A 1060 (1-2) (2004) 9.

[3] E. Abel, F. Pollard, P. Uden, G. Nickless, J. Chromatogr. 22 (1966) 23.

[4] H. Stewart, S. Perry, J. Chromatogr 37 (1968) 97.

[5] K. Unger, N. Becker, P. Roumeliotis, J. Chromatogr. 125 (1) (1976) 115.

[6] C. Horváth, W. Melander, I. Molnár, J. Chromatogr. A 125 (1) (1976) 129.

[7] B. L. Karger, J. Gant, A. Martkopf, P. H. Weiner, J. Chromatogr. 128 (1) (1976) 65.

[8] N. Tanaka, H. Goodell, B. Karger, J. Chromatogr. 158 (1978) 233.

[9] S. R. Bakalyar, R. McIlwrick, E. Roggendorf, J. Chromatogr. 142 (1977) 353.

[10] S. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B. Buszewski, J. Chromatogr. A 1204 (1) (2008) 35.

[11] R. Scott, P. Kucera, J. Chromatogr. 142 (1977) 213.

[12] R. Scott, P. Kucera, J. Chromatogr. 175 (1) (1979) 51.

[13] D. Westerlund, A. Theodorsen, J. Chromatogr. 144 (1) (1977) 27.

[14] A. Tilly-Melin, Y. Askemark, K. G. Wahlund, G. Schill, Anal. Chem. 51 (7) (1979) 976.

[15] B. Buszewski, S. Bocian, G. Rychlicki, P. Vajda, A. Felinger, J. Colloid Interface Sci. 349 (2) (2010) 620.

[16] P. W. Carr, J. Li, A. J. Dallas, D. I. Eikens, L. C. Tan, J. Chromatogr. A 656 (1993) 113.

[17] D. E. Martire, R. E. Boehm, J. Phys. Chem. 87 (6) (1983) 1045.

[18] J. H. Park, M. D. Jang, J. J. Chae, H. C. Kim, J. K. Suh, J. Chromatogr. A 656 (1-2) (1993) 69.

[19] K. A. Dill, J. Phys. Chem. 91 (7) (1987) 1980.

[20] K. Karch, I. Sebestian, I. Halász, J. Chromatogr. 122 (0) (1976) 3.

[21] H. Colin, G. Guiochon, J. Chromatogr. 141 (3) (1977) 289.

[22] A. Vailaya, C. Horváth, J. Chromatogr. A 829 (1-2) (1998) 1.

[23] J. G. Dorsey, W. T. Cooper, Anal. Chem. 66 (17) 857A.

[24] L. C. Tan, P. W. Carr, J. Chromatogr. A 775 (1) (1997) 1.

[25] K. Valkó, L. R. Snyder, J. L. Glajch, J. Chromatogr. A 656 (1) (1993) 501.

[26] Y. Kazakevich, H. McNair, J. Chromatogr. Sci. 31 (1993) 317.

[27] C. Zhu, K. S. Yun, J. F. Parcher, Anal. Chem. 67 (9) (1995) 1596.

[28] N. L. Ha, J. Ungvárai, E. sz. Kováts, Anal. Chem. 54 (14) (1982) 2410.

[29] Y. V. Kazakevich, H. M. Mcnair, J. Chromatogr. Sci. 33 (6) (1995) 321.

[30] G. Scay, T. Erdei-Grúz, Elméleti Fizikai Kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1954.

[31] G. Schay, Surface and Colloid Science, Vol. 2, Wiley-Interscience, London, 1969.

[32] F. Riedo, E. sz. Kováts, J. Chromatogr. 239 (1982) 1.

[33] Y. V. Kazakevich, R. LoBrutto, F. Chan, T. Patel, J. Chromatogr. A 913 (1-2) (2001) 75.

[34] D. James, C. Phillips, J. Chem. Soc. (1954) 1066.

[35] G. Schay, G. Székely, Acta Chim. Hung. 5 (1954) 167.

[36] G. Guiochon, J. Chromatogr. A 965 (1-2) (2002) 129.

[37] A. Felinger, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 796 (1) (1998) 59.

[38] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 995 (1-2) (2003) 37.

[39] J. Jacobson, J. Frenz, C. Horváth, J. Chromatogr. A 316 (1984) 53.

[40] G. Guiochon, A. Felinger, D. G. Shirazi, A. Katti, Fundamentals of Preparative and Non-linear Chromatography, 2nd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2006.

[41] F. Gritti, G. Gotmar, B. J. Stanley, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 988 (2) (2003) 185.

[42] F. Gritti, A. Felinger, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1136 (1) (2006) 57.

[43] J. Samuelsson, P. Sajonz, T. Fornstedt, J. Chromatogr. A 1189 (1-2) (2008) 19.

[44] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.

[45] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1010 (2) (2003) 153.

[46] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1053 (1-2) (2004) 59.

[47] H. Kim, F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1049 (1-2) (2004) 25.

[48] A. Cavazzini, A. Felinger, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1012 (2) (2003) 139.

[49] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (11) (1916) 2221.

[50] D. Jovanovic, Colloid Polymer Sci. 235 (1969) 1203.

[51] J. Tóth, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 69 (1971) 311.

[52] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

[53] P. Vajda, A. Felinger, A. Cavazzini, J. Chromatogr. A 1217 (38) (2010) 5965.

[54] J. Samuelsson, L. Edström, P. Forssén, T. Fornstedt, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 4306.

[55] P. W. Danckwerts, Chem. Eng. Sci. 2 (1953) 1.

[56] A. Felinger, F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1024 (2004) 21.

[57] A. Felinger, D. Zhou, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1005 (2003) 35.

[58] E. Morgan, K. W. Burton, G. Nickless, Chemom. Intell. Lab. Syst. 8 (1990) 97.

[59] M. Jaroniec, Advances in Colloid and Interface Science 18 (3-4) (1983) 149 – 225.

[60] B. J. Stanley, G. Guiochon, J. Phys. Chem. 97 (30) (1993) 8098–8104.

[61] R. J. Umpleby, S. C. Baxter, Y. Chen, R. N. Shah, K. D. Shimizu, Anal. Chem. 73 (19) (2001) 4584–4591.

[62] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1099 (1-2) (2005) 1.

[63] Vajda P., Felinger A., Magyar Kémiai Folyóirat 113 (2007) 31.

[64] B. Buszewski, J. Schmid, K. Albert, E. Bayer, J. Chromatogr. A 552 (1991) 415.

[65] B. Buszewski, R. M. Gadzala-Kopciuch, M. Markuszewski, R. Kaliszan, Anal. Chem. 69 (16) (1997) 3277.

[66] G. E. Berendsen, L. D. Galan, J. Chromatogr. A 196 (1) (1980) 21.

[67] F. Dondi, A. Cavazzini, M. Remelli, A. Felinger, M. Martin, J. Chromatogr. A 943 (2) (2002) 185.

[68] L.Pasti, F. Dondi, M. van Hulst, P.J.Schoenmakers, M.Matin, A. Felinger, Chromatogr. 57 (2003) S–171.

[69] L. Zhang, J. L. Rafferty, J. Siepmann, B. Chen, M. R. Schure, J. Chromatogr. A 1126 (1-2) (2006) 219.

[70] D. H. Everett, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 1803.

[71] D. H. Everett, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 2478.

[72] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1155 (1) (2007) 85.

[73] F. Gritti, Y. Kazakevich, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1169 (1-2) (2007) 111.

[74] S. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B. Buszewski, Chromatogr. 71 (2010) S5.

[75] P. Vajda, S. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger, J. Sep. Sci. 33 (2010) 3644.

[76] F. Gritti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1115 (1-2) (2006) 142.

[77] C. F. Poole, S. K. Poole, J. Chromatogr. A 1216 (10) (2009) 1530.

[78] F. Chan, L. Yeung, R. LoBrutto, Y. Kazakevich, J. Chromatogr. A 1082 (2005) 158.

[79] J. Zhu, A. Katti, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 552 (1991) 71.

[80] P. Vajda, S. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger, J. Chromatogr. A 1218 (15) (2011) 1954.

[81] S. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B. Buszewski, Anal. Chem. 81 (2009) 6334.

[82] K. Horváth, J. N. Fairchild, K. Kaczmarski, G. Guiochon, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 8127.