

# A normál alkánok elúciós viselkedésén alapuló retenciós index rendszerek egy lehetséges elméleti leírása

KORÁNY Kornél<sup>a,\*</sup>, AMTMANN Mária<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar, Élelmiszerekémiai és Táplálkozástudományi Tanszék, Somlói u. 14-16., 1118 Budapest, Hungary

## 1. Elméleti rész

Kováts Ervin<sup>1</sup> 1958-ban felfedezte, hogy állandó hőmérsékletű gázkromatográfiás elválasztás esetén a homológ sorok tagjainak elúciója matematikailag hatvány függvényként viselkedik. Következésképpen a retenciós adat, egészen pontosan a redukált retenciós térfogat vagy red. ret. idő logaritmus (lgV'<sub>R</sub>; lgt'<sub>R</sub>) a molekula szénatomszámának lineáris függvénye. E logaritmálással végrehajtott linearizálás vezet a "lgt'<sub>R</sub>" vs. C<sub>szám</sub> x 100 koordinátákat alkalmazó Kováts féle (a továbbiakban Kováts f.) Index rendszerhez, amelyben bármely nem homológ tag minta-molekula relatív helyzete interpolálással definiálható. Az összefüggés korlátozott érvényű. Más meredekség és tengelymetszet jellemzi a normál alkánok C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> és C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub> tartományában.

A fenti jelenség értelmezése érdekében egy korábbi munkánkban<sup>2</sup> feltételeztük, hogy a homológ sor tagok bármelyikének párolgáshője felírható oly módon, hogy az érvényességi C<sub>szám</sub> tartomány első tagjának párolgáshőjéhez (ΔH<sub>vap,k</sub>) egy „nh” mennyiséget adunk. Ezt az első alkotót (n-C<sub>6</sub> vagy n-C<sub>11</sub>) a "k" szénatomszámú alap-komponensnek neveztük. A természetes egész "n", a szénatomszám-különbség az alapkomponens és a szóban forgó homológ tag között. A (h) inkrementum (≈4.94 kJ/m) gyakorlatilag állandó és az egy -CH<sub>2</sub>- csoport többlet által okozott párolgáshő-különbség fedezésére szolgált.

A vázolt feltételezéssel nyert eredmény kívánni valóként azt az érzést hagyja maga után, hogy a levezetett egyenlet a szóban forgó „k+n” szénatomszámú homológ sor tag lgt'<sub>R</sub> értékének csak a "k" feletti, "n" C-többlettől való lineáris függését mondja ki, jóllehet a valóságban az összefüggés a „k + n = m” értékre, a molekula teljes szénatomszámára igaz. Nyilvánvaló, hogy az említett (de bármely) függvénynek egy konstans értékkel (6 vagy 11) történő eltolása a vízszintes tengely mentén nem változtatja meg az összefüggés matematikai szerkezetét, mégis megmutatjuk, hogy a Kováts f. index rendszerben megfogalmazott tapasztalati igazság könnyen belátható a teljes „k + n = m” összes szénatomszámra is az alábbiak szerint:

Az 1. táblázat 5., "H" oszlopa az egyes szénhidrogének párolgási entalpiáinak és szénatomszámának hányadosát tartalmazza, mondhatnánk azt is, hogy az "egy C-atomra eső párolgási entalpia" mennyiségét. Az átlagos érték (5.14 kJ/m) nagyon közel áll az egy -CH<sub>2</sub>- csoport által okozott növekményhez (4.94 kJ/m) és szórása is sokkal kisebb (0.07 kontra 0.17). Nem követünk hát el nagy hibát, ha a homológ sor bármelyik, az érvényességi tartományba tartozó tagjának

(szénatomszám = k + n = m) párolgási entalpiáját a

$$\Delta H_{\text{vap},m} = H \cdot m \quad (1)$$

1.Táblázat.<sup>3</sup> A normál szénhidrogének fázisváltásának adatai

C <sub>szám</sub>	T <sub>boil</sub> (K)	t <sub>boil</sub> (°C)	ΔT	H= ΔH <sub>vap</sub> /C <sub>num</sub>	ΔH <sub>vap</sub> (kJ/m)	h (kJ/m)
6	341.9	68.9	29.6	5.29	31.73	4.93
7	371.5	98.5	27.2	5.24	36.66	4.94
8	398.7	125.7	25.1	5.20	41.6	4.83
9	423.8	150.8	23.4	5.16	46.43	4.93
10	447.2	174.2	20.8	5.14	51.36	4.94
11	468	195	21	5.12	56.3	5
12	489	216	18	5.11	61.3	5.13
13	507	234	16	5.11	66.43	4.87
14	523	250	17	5.09	71.3	4.81
15	540	267	14	5.07	76.11	5.27
16	554	281	21	5.09	81.38	4.64
17	575	302		5.06	86.02	
Átlag				5.14		4.94
Szórás				0.07		0.17

összefüggéssel adjuk meg. Ennek segítségével a tiszta normál szénhidrogének telített gőznyomását (p<sub>0,m</sub>) leíró Clausius-Clapeyron egyenletre az alábbi kifejezést nyerjük:

$$p_{0,m} = C \cdot e^{-\frac{H \cdot m}{RT}} \quad (2)$$

ahol, C a komponensre jellemző anyagi állandó, R az egyetemes gázállandó, „H” az "egy C-atomra eső párolgási entalpia", T az izoterm mérés abszolút hőmérséklete, „m” a normál-szénhidrogén szénatomszáma. Behelyettesítve ezt a kifejezést a fajlagos retenciós térfogat (V<sub>g,m</sub>) termodinamikai oldalról felírt, általánosan elfogadott (3.) egyenletébe:<sup>4</sup>

$$V_{g,m} = \frac{T \cdot R}{m P_{0,m} M_L} \quad (3)$$

a következő relációhoz jutunk:

\* Főszerző. Tel.: 482-6204; fax: 482-6015; e-mail: kornel.korany@uni-corvinus.hu

$$V_{g,m} = \frac{T \cdot R}{(m)C \cdot e^{\frac{H \cdot m}{RT}} \cdot M_L} \quad (4)$$

ahol,  $V_{g,(k+n=m)}$  a  $(k+n=m)$  szénatomszámú komponensnek a mérés izoterm "T" hőmérsékletén mért fajlagos retenciós térfogata,  $\gamma_{(m)}$  az aktivitási koefficiense és  $M_L$  a megosztó (stacionárius) fázis molekulatömege.

Másrészt, kromatográfias oldalról megfogalmazva, a  $V_{g,m}$  arányos a redukált retenciós idővel,  $t'_{R,m}$ -el, tehát felírhatjuk az alábbi összefüggést:

$$V_{g,m} = K' \cdot t'_{R,m}$$

azaz

$$t'_{R,m} = \frac{V_{g,m}}{K'} \quad (5)$$

A 4. egyenletet az 5.-be helyettesítve:

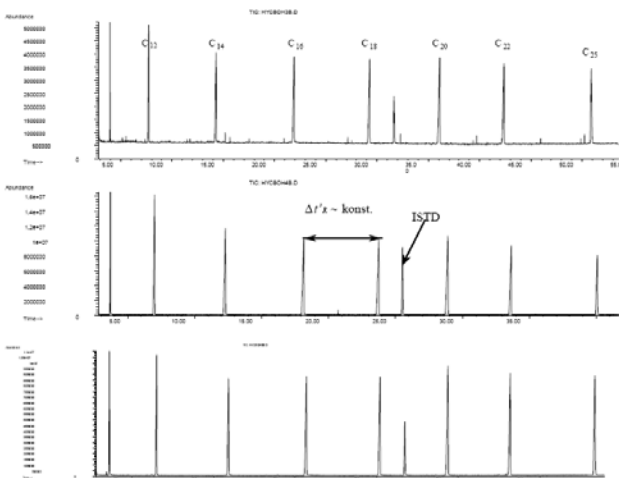
$$t'_{R,m} = \frac{T \cdot R}{M_L \cdot K' \cdot \gamma_{(m)} \cdot C \cdot e^{\frac{H \cdot m}{RT}}} = \frac{K_1}{C \cdot e^{\frac{H \cdot m}{RT}}}$$

a hatványozás azonosságait felhasználva,

$$t'_{R,(m)} = K \cdot \left( e^{\frac{H}{RT}} \right)^m = K \cdot b^m \quad (6)$$

Nyilvánvaló, hogy a (6) egyenlet fizikai tartalma azonos a Kováts által a gyakorlatban bevezetett index rendszerével, mert az összefüggés logaritmálása  $\lg t'_{R,m}$ -nek a molekula teljes "m" szénatomszámától való lineáris függését írja le.

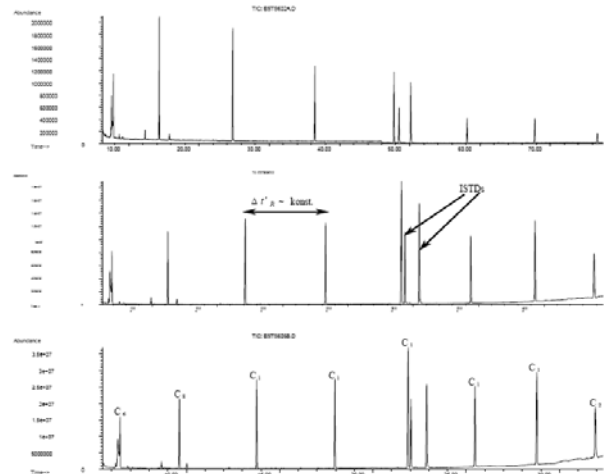
A 6. egyenlet fontos következményként magában foglalja a homológ tagok (e.g. n-szénhidrogének, zsírsavtelítészterek



**1. Ábra.** Ugyanazon n-szénhidrogén elegy elválasztása (metilbenzol belső standard) 3, 4 és 5 °C/min fűtési sebesség mellett: Az első ( $n=C_{10}$ ) és utolsó komponens ( $n=C_{25}$ ) kivételével, melyeket kihagytunk az értékelésből, a csúcsok csaknem ekvidiszztáns módon eluálódnak.

etc.) állandó fűtési sebességű hőmérséklet-programozott elválasztás során mutatott ekvidiszztáns (a  $t'_{R,m}$  lineáris C-szám függése) elúciós viselkedését. Ezen állítás n-szénhidrogénekre vonatkozó kísérleti bizonyítékát az 1. ábra mutatja be.

A zsírsavtelítészterek azonos elúciós tulajdonságait a 2. ábra mutatja be.



**2. Ábra.** Ugyanazon zsírsavtelítészter elegy kromatogramjai (undekanol & 2-fenil-etanol, belsőstandardok) 2, 4 and 6 °C/min fűtési sebesség mellett: Az első (etilbutirát) kivételével melyet kihagytunk, a csúcsok csaknem ekvidiszztáns módon eluálódnak.

A tapasztalati tényt elfogadva (1. táblázat "H" oszlop), mely szerint az egymással szomszédos homológ tagok (amelyek tehát csak egy C-atommal különböznek egymástól) párolgáshője egy csaknem konstans mennyiséggel (megközelítőleg 5.14 kJ/m) különbözik egymástól, a közvetlenül szomszédos tagok tiszta gőznyomása és annak a hőmérséklet-programozás okozta megváltozása a következőképpen fejezhető ki:

$$p_{0,k} = C \cdot e^{-\frac{H \cdot k}{R(T_0 + t_k \cdot v)}} \quad \text{és} \quad p_{0,k+1} = C \cdot e^{-\frac{H \cdot (k+1)}{R(T_0 + t_{k+1} \cdot v)}}$$

ahol  $T_0$  a mérés kezdő hőmérséklete (Kelvin), " $t_k$ " és " $t_{k+1}$ " az alapkompone ns és az azt egy C-atommal követő n-alkán retenciós idői, valamint "v" a fűtés állandó sebessége (K/min). A többi paramétert már definiáltuk. Az első és második tag tiszta gőznyomására felírt kifejezéseket a 4. egyenletbe helyettesítve az összefüggést a (redukált) retenciós idők különbségére ( $\Delta t'_{R,m} = t'_{R,m+1} - t'_{R,m}$ ) kell rendezni.

A levezetésnek ezen a pontján az előző munkánkban<sup>2</sup> bemutatottnál egy pontosabb és a valós viszonyoknak jobban megfelelő közelítést alkalmazunk. Abban a dolgozatban a 273.16 K-re (0 °C) felírt fajlagos retenciós térfogat ( $V_{273,g,k}$  és  $V_{273,g,k+1}$ ) kifejezéseket használtuk a helyettesítés során. Így a lineáris hőmérséklet programozás redukált retenciós időre gyakorolt hatása csak a tiszta gőznyomások kitevőiben jelent meg és nem az egész összefüggésben (azaz nem szerepelt a törtek számlálójában). Jelen cikkünk megmutatja, hogy a helyes behelyettesítés az előző cikkben közölt megoldással teljesen azonos matematikai szerkezetű eredményre vezet, csak a konstansok "tartalma" különbözik kissé. Ez a magyarázata a kísérleti eredmények és az elméleti következtetések korábbi munkánkban tapasztalt

szoros egyezésének. Nos, fejezzük ki a (red.) retenciós idők különbségét ( $\Delta t'_R$ ). A korrekt behelyettesítés után a  $\gamma_{k+1} \sim \gamma_k = \gamma$  aktivitási koefficienseket és az  $M_L$ -t a nevezőkből, valamint az egyetemes gázállandót ( $R$ ) a számlálókából kiemelve és  $K_2$  konstanssá összevonva:

$$\Delta t'_R = K_2 \left( \frac{T_0 + t_{k+1} \cdot v}{C \cdot e^{\frac{H(k+1)}{R(T_0+t_{k+1}v)}}} - \frac{T_0 + t_k \cdot v}{C \cdot e^{\frac{Hk}{R(T_0+t_kv)}}} \right) \quad (7)$$

Vezessük be az elúciós hőmérsékleteket, a következő egyenletekkel definiálva őket;  $T_{k+1} = (T_0 + vt_{k+1}) = (T_k + \Delta T)$  valamint  $T_k$ -t a  $(T_0 + vt_k)$  kifejezésre. Felhasználva ezeket, a (7) egyenlet az alábbiak szerint módosul:

$$\Delta t'_R = K_2 \left( \frac{T_k + \Delta T}{C \cdot e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}}} - \frac{T_k}{C \cdot e^{\frac{Hk}{RT_k}}} \right)$$

Kiemelve  $T_k$ -t és  $C$  anyagi állandót a zárójelből és összevonva a  $K_2$  állandóval, valamint a zárójel első törtjét a számláló összegére bontva adódik:

$$\Delta t'_R = K_3 \left( \frac{1}{e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}}} + \frac{\Delta T}{T_k} \cdot \frac{1}{e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}}} - \frac{1}{e^{\frac{Hk}{RT_k}}} \right)$$

almalmazva az algebrai  $(1/a)^{-x} = a^x$  azonosságot:

$$\Delta t'_R = K_3 \left( e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} + \frac{\Delta T}{T_k} \cdot e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} - e^{\frac{Hk}{RT_k}} \right)$$

kiemelve a zárójel második és első tagjából az exponenciális tényezőt:

$$\Delta t'_R = K_3 \left( e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} \cdot \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_k} \right) - e^{\frac{Hk}{RT_k}} \right)$$

Ezen a ponton a következő megfontolást alkalmazzuk. Méréseink szerint a  $\Delta T/T_k$  tört soha nem haladja meg a 0.032-es értéket, ezért "1"-hez viszonyítva elhanyagolható. Az elhanyagolást alkalmazva a kifejezés a következőképpen egyszerűsödik:

$$\Delta t'_R = K_3 \left( e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} - e^{\frac{Hk}{RT_k}} \right) \quad (8)$$

A (8) egyenlet az alábbiak szerint rendezhető. Emeljük ki a zárójel teljes második tagját és vonjuk össze  $K_3$ -mal, hiszen adott lineáris hőmérsékleti program esetén a benne szereplő értékek állandók. Így a következő kifejezést nyerjük:

$$\Delta t'_R = K_3 \cdot e^{\frac{Hk}{RT_k}} \cdot \left( e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} - 1 \right) = K_4 \cdot \left( e^{\frac{H(k+1)}{R(T_k+\Delta T)}} - 1 \right)$$

Az "e" kitevőjének rendezése és a lehetséges összevonások elvégzése után, valamint  $T_{k+1}$ -et helyettesítve  $(T_k + \Delta T)$

helyébe a kitevő nevezőjében, a következő kifejezéshez jutunk:

$$\Delta t'_R = K_4 \cdot \left( e^{\frac{T_k \cdot H - H \cdot k \cdot \Delta T}{R \cdot T_{k+1} \cdot T_k}} - 1 \right)$$

A zárójelben lévő kifejezésre az alábbi egyszerűsítés alkalmazható: Ha

$$\frac{T_k \cdot H - H \cdot k \cdot \Delta T}{R \cdot T_{k+1} \cdot T_k} < 0.05 \quad (9)$$

akkor

$$\Delta t'_R = K_4 \cdot \left( 1 + \frac{T_k \cdot H - H \cdot k \cdot \Delta T}{R \cdot T_{k+1} \cdot T_k} - 1 \right) \quad (10)$$

az, "y = e<sup>±x</sup> = 1 ± x", ha x < 0.05 összefüggéssel teljesen analóg módon, az „e<sup>x</sup>” függvény sorbafejtésének eredményeként.

A (9) egyenletben megfogalmazott feltétel a 6-22 szénatom tartományban teljesül, amint azt az 1. táblázat adatai és mérési eredményeink bizonyítják. A (10) kifejezés könnyen rendezhető és új konstansok kialakításával az alábbi formát nyeri:

$$\Delta t'_R = K_5 - K_6 \Delta T \quad (11)$$

ahol

$$K_5 = \frac{K_4 \cdot H}{R \cdot T_{k+1}} \quad \text{és} \quad K_6 = \frac{K_4 \cdot H \cdot k}{R \cdot T_{k+1} \cdot T_k}$$

A bizonyítás az érvényeségi  $C_{szám}$  tartomány első és második tagjára adja meg az eredményt, de teljes indukcióval levezethető bármelyik kettő, következésképpen az összes tagra. A (11) egyenlet nyilvánvaló következménye, hogy a homológ sorok tagjainak retenciós idő különbsége állandó abban a szénatomszám tartományban, amelyben elúciós hőmérséklet különbségük ( $\Delta T$ ) állandó. Minthogy  $\Delta T$  kifejezhető a következőképpen:

$$\Delta T = T_{k+1} - T_k = T_0 + t_{k+1} \cdot v - T_0 - t_k \cdot v = (t_{k+1} - t_k) \cdot v = \Delta t'_R \cdot v \quad (12)$$

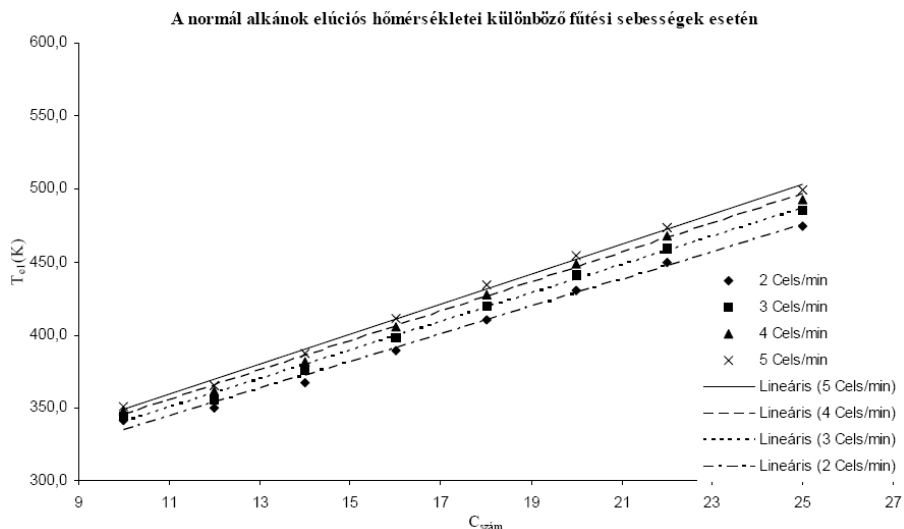
a (12) egyenletet (11)-be helyettesítve és újrendezve az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$\Delta t'_R = \frac{K_5}{1 + K_6 \cdot v} = konst. \quad (13)$$

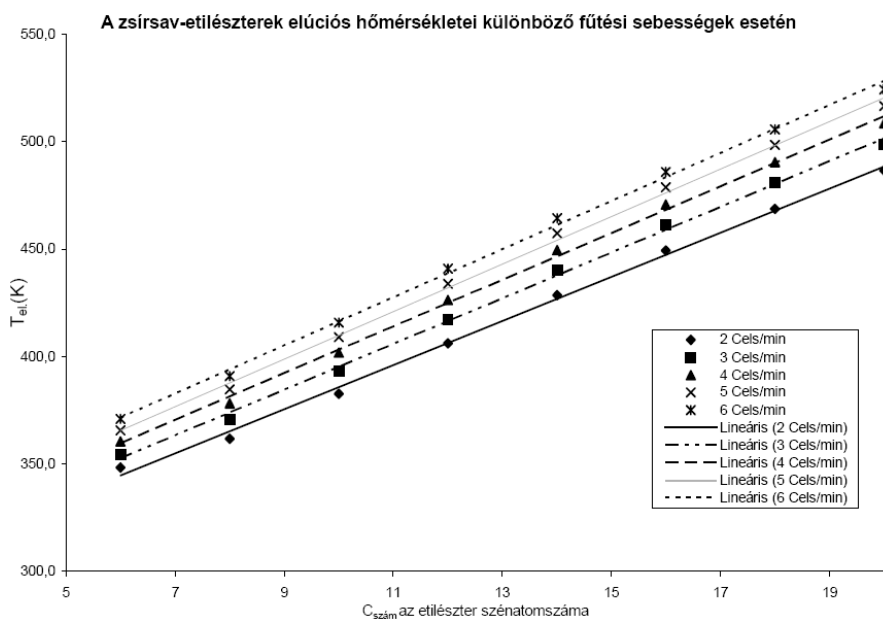
A (11) és (13) kifejezések pontos jelentése a következő: lineáris azaz állandó fűtési sebességű, izoterm szakaszt nem tartalmazó gázkromatográfiás elválasztás során a homológ tagok retenciós időinek különbsége állandó abban a szénatomszám tartományban, amelyben elúciós hőmérsékleteik különbsége ( $\Delta T$ ) állandó. A normál alkánokra a  $C_{12}$ - $C_{22}$  szénatomszám tartományban a 3. ábra, a zsírsavetilészterekre vonatkozóan pedig a  $C_6$ - $C_{20}$  intervallumban a 4. ábra bizonyítja a fenti állítás igazságát. Minthogy a homológ tagok elúciója csaknem ekvidisztáns, alkalmasak arra, hogy a szeparáció során egy flexibilis "mérőföldkő" rendszer szerepét eljátszák, mert hozzájuk viszonyítva a minta-molekulák relatív helyzete nem változik. Ha ugyanis az egymást követő mérések során bármilyen okból a kromatográfiás rendszer felgyorsul a homológok

retenciós idői rövidebbé válnak, de különbségeik továbbra is gyakorlatilag egyenlők maradnak. Ha az elválasztás lelassul a retenciós idők megnövekednek, de ekvidisztánsak maradnak, így a mintamolekulák rájuk vonatkoztatott relatív helyzete nem változik. Ez a kijelentés feltételezi, hogy az elválasztás

sebességét befolyásoló hatás a homológok elúcióját a nem homológ tagok visszatartásával azonos módon befolyásolja, mely feltételezés nem feltétlenül igaz, ám az esetek döntő többségében teljesül.



**3. Ábra.** A n-szénhidrogének elúciós hőmérsékletei 2, 3, 4 and 5 °C/min fűtési sebesség mellett: A n-dekánt és a n-pentakozánt kivéve (és kihagyva az értékelésből) a  $\Delta T$  értékek állandóak és kielégítik az ekvidisztáns elúció feltételeit lineáris hőmérséklet programozás esetén.



**4. Ábra.** A zsírsavetilészterek elúciós hőmérsékletei 2, 3, 4, 5, és 6 °C/min fűtési sebességnél: Az etilbutirátot kivéve a  $\Delta T$  értékek állandóak és kielégítik az ekvidisztáns elúció feltételeit lineáris hőmérséklet programozás esetén.

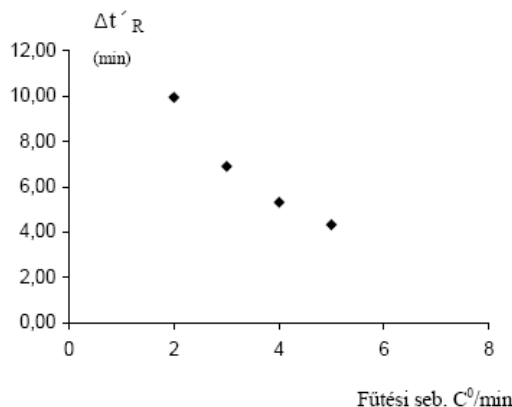
A (13) egyenlet logikai diskussziója további fontos következményeket tár fel. A kifejezés megjósolja, hogy a  $\Delta t'_R$  a fűtési sebességnek hiperbolikus függvénye, mely állítás igaz voltát a normál szénhidrogénekre és zsírsavetilészterekre vonatkozóan az 5. ábra mutatja be. Mi több, az egyenlet helyesen interpretálja a retenciós idő különbségek alakulását extrém fűtési sebességek esetén. Zérus fűtési sebességnél ( $v = 0$ ) a függvény ( $\Delta t'_R$ ) nem száguld a végtelenbe mint a hiperbolikus függvények általában, hanem konstans ( $K_s$ ) értéket vesz fel, annak megfelelően, hogy a homológok izoterm körülmények között is elválaszthatók. „Végtelen” fűtési sebesség esetén pedig a

$\Delta t'_R$  nullává válik, vagyis a homológ tagok nem válnak el egymástól (valójában egyetlen komponens sem), amint az elméletileg is várható és a gyakorlatban is megfigyelhetjük.

## 2. Következtetések

A termodinamikai levezetés és bizonyítás eredményeit összefoglalva leszögezhetjük, hogy sikerült a homológ sorozatok tagjainak elúciós viselkedését elméletileg értelmezni és megmagyarázni. A bizonyítás egyidejűleg a következő öt elvárást teljesíti:

A szomszédos normál alkánok retenciós idő különbségei a fűtési sebesség függvényében



5. Ábra. A (13) egyenlet kísérleti bizonyítéka.

- elméleti és matematikai szempontból tiszta, egyszerű és koherens,

- összhangja a tapasztalatokkal elsőrangú, melyet a Kováts f. Retenciós Index rendszer és a Van den Dool & Kratz f. Programozott Hőmérsékleti Retenciós Index (PTRI) rendszer, valamint saját, az élelmiszer specialitások felismerése területén végzett kutatásaink igazolnak,

- a levezetés bebizonyítja, hogy az izoterm (Kováts f.) és a Van den Dool & Kratz f. programozott retenciós index rendszerek a homológ sorok tagjainak ugyanazon tulajdonságán alapulnak, egymással kauzális kapcsolatban állnak és fizikai-molekulaszerkezeti információ tartalmuk azonos,

- a tapasztalatokkal összhangban lévő és a logikai elvárásoknak megfelelő, helyes jóságot ad a retenciós időkülönbség ( $\Delta t'_R$ ) fűtési sebesség függésére szokványos és extrém értékek esetén is.

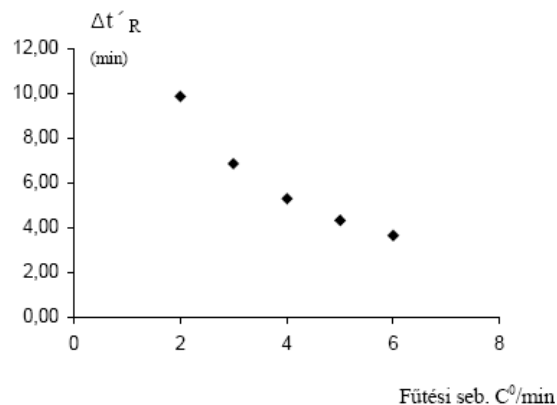
- A (13) relációt a  $v = 0$  (izoterm mérés) esetére megoldva (ld. a következő, **Bizonyítás c.** fejezetet), az összefüggés a Kováts f. retenciós indexet leíró egyenletbe megy át, kétséget kizáróan bizonyítva a levezetés és az eredmény helytálló voltát.

Következésképpen, mélyen meg vagyunk győződve és szilárdan hisszük, hogy az elméleti bizonyítás és a tapasztalati megfigyelések véletlen egybeesése kizárható. Egyidejűleg hangsúlyozzuk azonban, hogy a fellelt összefüggések igen jó közelítésnek tekinthetők csupán. Érvényességük csak a vizsgált szénatom szám tartományokra terjed ki és a felhasznált termodinamikai függvények pontos értelmezése (pl. párolgási entalpia) is további megfontolásokat igényel. Elképzelhető, hogy a levezetett egyenletek nem tekinthetők szigorúan a homológ tagok elúciójára egyedül érvényes fizikai törvényeknek, egyszerűen csak jól leírják a jelenséget amire vonatkoznak.

## 1. Bizonyítás

**A.** Kiindulva a (13) egyenletből, izoterm körülmények

A szomszédos zsírsav-etilészterek retenciós idő különbségei a fűtési sebesség függvényében



között ( $v = 0$ ) az összefüggés a következő formára egyszerűsödik:

$$\Delta t'_R = K_5 = konst.$$

A korábbiak szerint:

$$K_5 = \frac{K_4 \cdot H}{R \cdot T_{k+1}},$$

de az izoterm körülmények miatt  $T_{k+1} = T_k$ , azaz

$$\Delta t'_R = K_5 = \frac{K_4 \cdot H}{R \cdot T_k}$$

Továbbmenve:

$$\Delta t'_R = K_5 = \frac{K_4 \cdot H}{R \cdot T_k} = K_3 \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \cdot \frac{H}{R \cdot T_k}$$

Behelyettesítve K3-ba:

$$\Delta t'_R = K_5 = \frac{K_4 \cdot H}{R \cdot T_k} = K_3 \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \cdot \frac{H}{R \cdot T_k} = \frac{R \cdot T_k}{M_L \cdot K' \cdot C} \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \cdot \frac{H}{R \cdot T_k}$$

Az egyszerűsítések elvégzése után az eredmény:

$$\Delta t'_R = \frac{H}{M_L \cdot K' \cdot C} \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \quad (14)$$

**B.** A Kováts indexet kifejező (6) egyenletből kiindulva a homológ sor első és második tagjára az alábbi levezetés adódik:

$$\Delta t'_R = K \cdot b^{k+1} - K \cdot b^k = K \cdot b^k (b - 1) = K \cdot b^k \left[ \left( e^{\frac{H}{RT_k}} \right)^1 - 1 \right]$$

miután  $H/RT_k < 0.05$  a zárójelben az exponenciális tag helyett az alábbi kifejezést írhatjuk:

$$\left( e^{\frac{H}{RT_k}} \right)^1 = 1 + \frac{H}{RT_k}$$

azaz az egész kifejezés helyett a következőt:

$$\Delta t'_R = K \cdot b^k \left( 1 + \frac{H}{RT_k} - 1 \right) = K \cdot b^k \cdot \frac{H}{RT_k}$$

“K” és “b” helyére behelyettesítve:

$$\Delta t'_R = \frac{R \cdot T_k}{M_L \cdot K' \cdot C} \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \cdot \frac{H}{RT_k}$$

ahol az egyszerűsítések elvégzése után az eredmény:

$$\Delta t'_R = \frac{H}{M_L \cdot K' \cdot C} \cdot e^{\frac{H \cdot k}{RT_k}} \quad (15)$$

Mint látható a (14) és (15) kifejezés tökéletesen megegyezik. A Kováts f. izoterm, valamint az állandó fűtési sebességgel

### A Possible Theoretical Description of the Index Systems Based on the Elution Behaviour of the n-Alkanes

By substituting the saturated vapor phase tension of the pure normal hydrocarbons described by the Clausius-Clapeyron law into the accepted expression of the specific retention volume ( $V_{g,T}$ ), a theoretically coherent and relatively simple mathematical evidence of the elution behaviour of the homologous members has been deduced. It gives exponential retention time dependence on carbon number for isothermal, and nearly equidistant (*i.e.* approximately linear retention time dependence on carbon number) elution for linear temperature programmed gas chromatographic runs.

The logical analysis of the deduced equations leads to consequences of importance:

- Relations (6) and (13) of the isotherm and linear temperature programmed cases enlighten and explain the theoretical background of the exponential and equidistant elution behaviour of the members of homologous series.

- The deduction clearly proves, that the Kováts and Van den Dool & Kratz indices are based on the same features of the homologous series members' molecules. They are in causal relationship with each other and their physico-chemical *i.e.* molecule-structural information is identical,

- The expression of the linear temperature programming case predicts, that  $\Delta t'_R$  depends on the speed of heating in accord with a

programozott elválasztást leíró egyenlet a  $v=0$  határesetben, a homológ sor egymást követő tagjainak redukált retencióidő ( $\Delta t'_R$ ) különbségére ugyanazt az eredményt szolgáltatja. Következésképpen a két egyenlet azonos fizikai tartalmat fejez ki, az első az izoterm, a második pedig az izoterm szakaszt nem tartalmazó, állandó fűtési sebességű lineáris hőmérséklet programozású mérés estére vonatkozóan.

### Hivatkozások

1. Kováts, E. *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1915-1932.
2. Korány, K., Amtman, M. *J. Food Comp. Anal.* **2005**, *18*, 345-357.
3. NIST Chemistry WebBook **2005**:<http://webbook.nist.gov>
4. Van den Dool, H., Kratz, P. D. *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 463-471.

hyperbolic function. The truth of this statement for hydrocarbons and fatty acid ethyl esters is proved by measurements. Furthermore, the relation correctly interprets the retention time difference of the subsequent members under extreme programming conditions. At zero rate heating (*i.e.*  $v = 0$ )  $\Delta t'_R$  remains a finite value (of a constant) and does not run into infinity (the constituents can be separated under isothermal conditions, as well). At “infinite” high rates of heating,  $\Delta t'_R$  turns zero and the homologous members (all compounds in fact) elute together without separation as it is expected and observed experimentally.

- If the second relation is solved at  $v = 0$  (isotherm run) condition, it converts to the form of the Kováts Index isotherm case equation, undoubtedly proving the truth of the expressions deduced and that of the whole evidence process.

The final expressions are in close correlation with the experimental results. At the same time, it must be emphasized that the equations deduced apply certain negligence. Their validity is limited to the carbon number intervals ( $C_{12}$ - $C_{22}$  for n-alkanes and for  $C_6$ - $C_{16}$  acid carbon range of fatty acid ethyl esters) discussed above in the article. The precise interpretation of the thermodynamic functions (*e.g.* vaporization enthalpy) used in the deduction needs further considerations. A special emphasis is placed on the fact that only good approximations have been found not strict physical laws. They merely describe the investigated phenomenon sufficiently.