

# **A kromatográfiás csúcsterület-meghatározás korábbi eszközei**

(ajánlott olvasmány a Műszeres analitika  
laboratóriumi gyakorlat HPLC fejezetéhez)

Dr. Lázár István

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

2004. szeptember 12.

A szabálytalan görbékkel határolt síkidomok területének minél pontosabb meghatározása iránti igény először nem a kromatográfiában, hanem sokkal korábban, már a modern térképészet megjelenésével egyidejűleg jelentkezett. Az igény érthető volt, hiszen egy-egy birtok területének pontos meghatározásához a tulajdonosnak nagyon határozott érdeke fűződött. Emellett nagyon jelentős volt a hadseregek igénye is a területek pontos meghatározására, hiszen az alapján dönthették el például a területet megszállva tartó csapatok szükséges létszámát.

Az első, műszeres analitikai alapokon nyugvó, kromatográfiás elválasztási elvet használó eszközök, azaz a kromatográfok megjelenésével a regisztráló készülék által papírszalagra rajzolt csúcsok alatti terület meghatározására (azaz integrálására) egyszerű, olcsó, széles körben használható eljárásra volt szükség. A továbbiakban összefoglalunk három olyan, korábban általánosan használt integrálási eljárást, amelyeket széles körben használtak a kromatográfiás analízisek kezdetén, és amelyek ismerete ha nem is nélkülözhetetlen, de ajánlott, mert szélesíti a Tisztelt Olvasó látókörét.

### **Integrálás planiméterek felhasználásával**

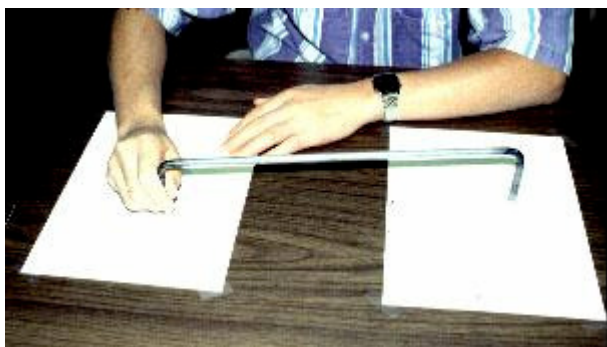
A gyors területmérés a XIX. században, főként annak második felében már nem csak a földtudományok, hanem a hadmérnöki tudományok számára is nagyon fontossá vált, ugyanakkor a kivágásos („vegyész”) integrálás egy ritka földrajzi vagy hadműveleti térkép esetén (annak pótolhatatlan volta miatt) nem használható (az analitikai mérleg szállításának és harctéri használatának nehézségeiről nem is szólva). Ennek a problémának a megoldására születtek meg a ma már csak múzeumokban látható planiméterek, amelyek akkoriban a csúcstechnikát jelentették.

A planiméterek olyan, egy vagy több mozgó karból és későbbi típusainál számlálóból álló mechanikai eszközök, amelyeket szabálytalan síkidomok területének meghatározására használtak. Úgy működtek, hogy a térképen a mérendő terület határvonalán valahol kijelöltek egy nulla pontot, majd a planiméter mérőcsúcsát a nullából kiindulva végigvezették a határvonalon egészen addig, amíg ismét visszajutottak a nullához. Ezután vagy a számlálóról olvasták le a területet, vagy a regisztráló csúcs által egy papírlapra rajzolt vonal hosszúságát mérték meg, ami arányos volt a területtel.

A fejlett planiméterek készítéséhez finommechanikai műhelyekre volt szükség, működési elvük alapjainak kidolgozására pedig a műszaki matematika külön fejezete jött létre. A továbbiakban bemutatunk néhány planimétert leginkább azzal a céllal, hogy ha ilyen eszközzel találkozunk, akkor értékelni tudják az adott készülékek egyszerűsége mögött rejlő műszaki és tudományos teljesítményt.

## Prytz-féle planiméter

A területmérési probléma megoldására született létező legegyszerűbb megoldást a Prytz-féle planiméter jelentette, amely nem más, mint egy kétszer meghajlított, hegyben végződő, ismert hosszúságú fémpálca.



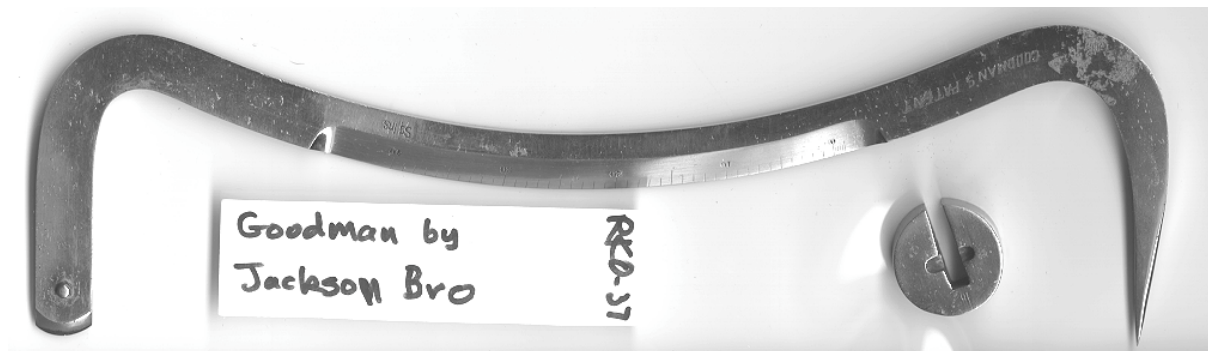
1. ábra Vaspálcából készített, egyszerű Prytz-planiméter

Ez az eszköz annyira egyszerű, hogy saját magunk is könnyen elkészíthetjük. Meglehetősen pontatlan volt, azonban a célnak megfelelt és számtalan változata készült el a későbbiekben. Mivel a pálca mindkét vége mozog, így nem sorolható be sem a lineáris, sem pedig a poláris planiméterek csoportjába.

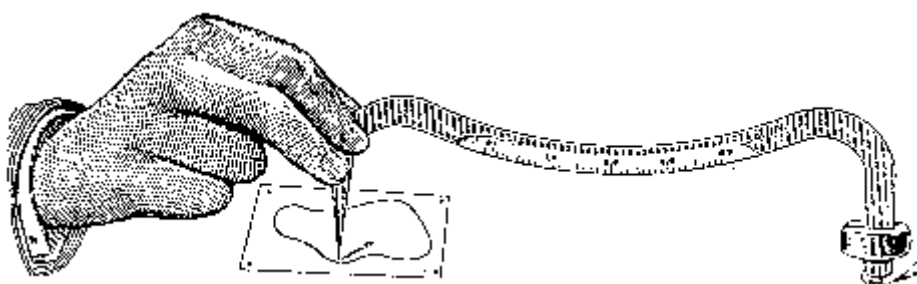


2. ábra A Prytz-planiméter működése során az  $\Omega$ -val jelölt síkidom  $A_\Omega$  területe egyenlő a planiméter  $l$  hosszúságának és a planiméter álló csúcs  $\sigma$  elmozdulásának a szorzatával. A módszer hibája 5-25% körül van, a síkidom alakjától, helyzetétől, a bejárás kezdő pontjától és a planiméter rúd hosszúságától függően.

A Goodman-féle planiméter (3. ábra) annyit javított az eredeti Prytz-féle megoldáson, hogy matematikai megfontolások alapján az álló csúcs kezdeti és végső helyzetét nem egyenessel, hanem egy ívvel kötötte össze, az ív megrajzolását pedig a planiméter szárán lévő hajlított vonalzó tette lehetővé, erről egyúttal rögtön le lehetett olvasni a távolságot.



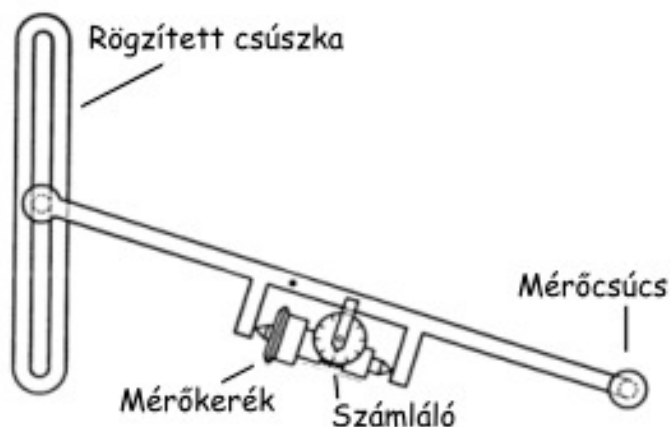
3. ábra Prytz-planiméter Goodman-féle módosítása, 1896. A jobb oldalon látható hasított ólomkorong az álló vég lesúlyozására szolgált.



4. ábra A Goodman-planiméter használata

### Lineáris planiméterek

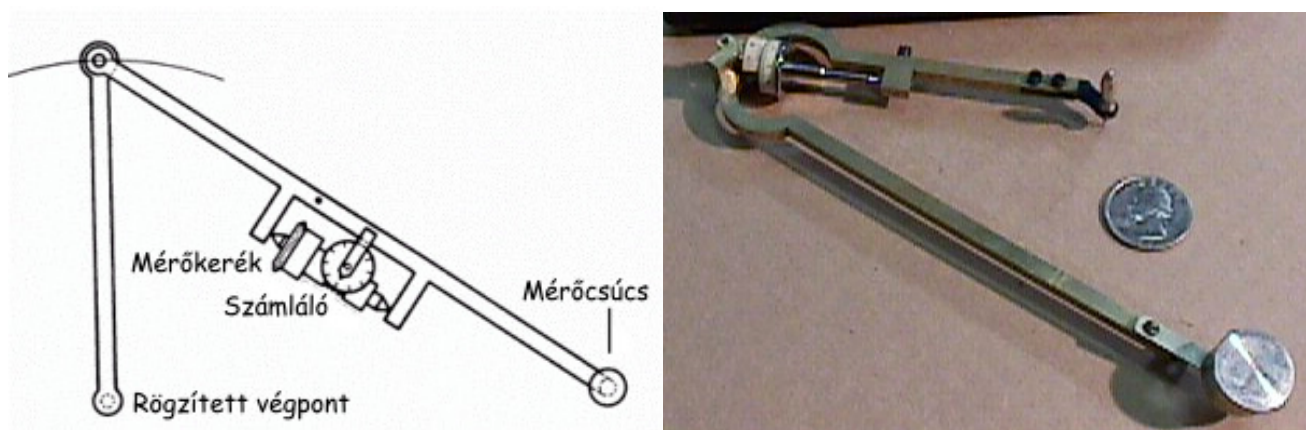
A lineáris planiméterek közös jellemzője, hogy a mérőkar egyik vége az asztalhoz rögzített csúszkában mozog, a területet pedig úgy határozzák meg, hogy a mérőcsúcsot egy kiválasztott null pontból kiindulva egyszer végigvezetik a síkidom teljes kerületén. Eközben az asztallal érintkező mérőkerék elfordul és egy végtelen csiga segítségével meghajtja a számláló kereket. Egyszerű készüléknél csak egy számláló kerék van, a huszadik század első felében gyártott készülékek esetén azonban már a gépkocsik kilométerszámlálójához hasonló, több számjegyes számlálóművek voltak.



5. ábra balra: A lineáris planiméterek szerkezeti elve, jobbra: Bushnell, 1903-ban gyártott lineáris planimétere

## Poláris planiméterek

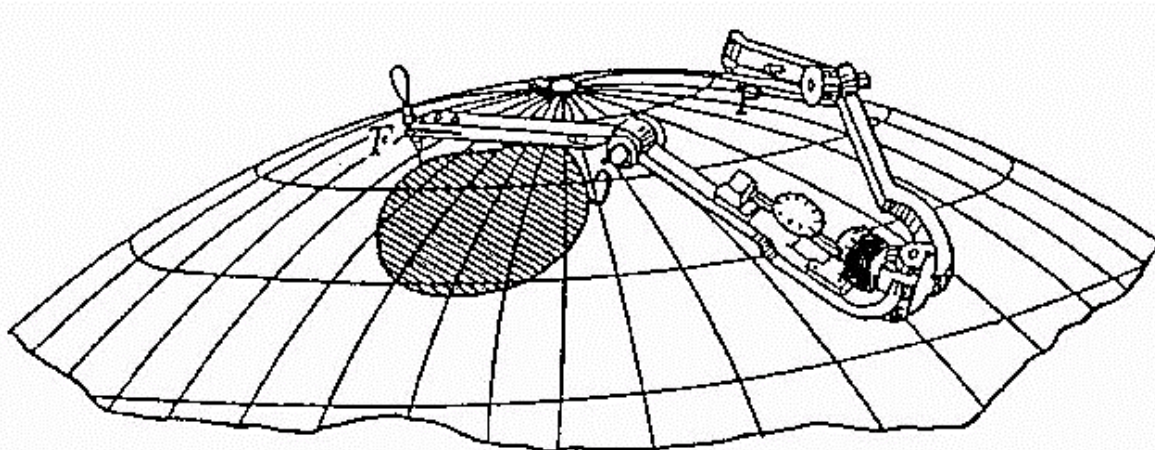
Működési elvük abban különbözik a lineáris planiméterekétől, hogy a poláris planiméterek egy csuklóval ellátott mérőrudat használnak, amelynek a végpontját a méréskor rögzítik. Szerkezeti felépítése, használatának módja egyszerűbb, mint a lineáris planiméterké.



**6. ábra** balra: A poláris planiméterek szerkezeti elve, jobbra: F. Weber & Co. által gyártott poláris planiméter, 1900 körül. A méreteket jól mutatja a planiméter mellé helyezett 25 centes érme, aminek a mérete majdnem pontosan megegyezik a magyar tízforintoséval



**7. ábra** Javított Willis-féle poláris planiméter a hordozótáskájában, valamint összeszerelt állapotban. Ez a készülék különböző léptékű térképekhez készült, forgatható skálával van ellátva, a területet a megfelelő skálán egy hosszú csiga által mozgatott mutató segítségével lehet leolvasni.



**8. ábra** Amsler-féle gömbi polár planiméter rajza, 1884-ből. Nagy méretű földgömbökön történő területmérésre tervezték, a síkban kiterített (ma is használt) vetületek ugyanis erre csak korlátozottan alkalmasak. Arra vonatkozólag nincs információ, hogy a prototípuson kívül valaha is gyártottak-e belőle.

### Integrálás a csúcsmagasság alapján

A gázkromatográfiában elterjedten használt módszer volt korábban. Azon alapszik, hogy a feltételezés szerint a GC-s csúcsok alakja egy háromszöggel közelíthető, amelyek alapja megközelítőleg egyenlő széles, így a csúcs alatti terület egyenesen arányos a háromszög magasságával.

Még ma is előfordulhat, hogy egy-egy analóg kimenettel is rendelkező régebbi készülék beállítása során papírszalagos regisztrálót használva gyors tájékozódásra elegendő, ha egy koncentráció kalibráló oldatsorozat esetén vonalzóval lemérjük a csúcsok magasságát, és így nagyon gyorsan látjuk, hogy hozzávetőlegesen teljesül-e az egyenes arányosság a csúcsmagasság és a koncentráció között.

A mai modern elektronikus integrátorok vagy számítógépes adatfeldolgozó rendszerek esetén is van arra lehetőség, hogy a mennyiségi meghatározást a csúcsmagasság alapján végezzük.

### Integrálás tömegméréssel ("vegyszer integrálás")

A módszer nagyon egyszerű, használatához egy analitikai mérlegre és egy finom ollóra van szükség (valamint jó szemre és száraz, biztos kézre).

Egy papírlapra minél vékonyabb vonalvastagsággal kinyomtatott kromatogramon meghúzzuk az alapvonalat, majd egyenként kivágjuk az alapvonalal és a fölötte futó nyomtatott vonallal határolt

területeket (azaz a csúcsokat) és mindegyik kivágott csúcsnak analitikai mérleggel lemérjük a tömegét. Ezután referenciaként kivágunk a papírlapból egy ismert területű síkidomot (például egy 1 cm x 1 cm-es négyzetet), és annak is lemérjük a tömegét. A csúcsok alatti területeket úgy kapjuk meg, hogy a csúcsok tömegét elosztjuk a referencia (az 1 cm<sup>2</sup>-es négyzet) tömegével.

A módszer meglepően pontos akkor, ha a csúcsok nagyok (rég, papírszalagos regisztráló), a kezünk száraz, a vonalak vékonyak, jó a szemünk és pontos a vágás. Modern kromatográfiai eszközök által szolgáltatott, papírlapon kinyomtatva kis méretű (pl. 10 cm x 15 cm-es) teljes kromatogramok esetén az eljárás olyan pontatlan, hogy jobb, ha meg sem próbálkozunk a használatával.