

**A RAMAN ÉS IR SPEKTROSKÓPIA
VÁLOGATOTT ALKALMAZÁSAI
A KROMATOGRÁFIÁBAN**

Ph.D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

István Krisztina

MTA Kémiai Kutatóközpont
Szerkezeti Kémiai Intézet

Budapest

2004

Témavezetők:

Dr. Keresztury Gábor
Kémiai Kutatóközpont
Szekezeti Kémiai Intézet

Dr. Halász János
Szegedi Tudományegyetem
Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék

1. Bevezetés

A kromatográfia analitikai célú gyakorlatában számos detektálási módra nyílik lehetőség, ugyanakkor ezen módszerek egyike sem biztosítja az elválasztott anyagok közvetlen és megbízható azonosítását. Számos példa igazolja, hogy a retenciós paraméterek alapján történő "azonosítás" félrevezető lehet, ugyanis az elválasztás során alkalmazott kromatográfiai paraméterek eredményezhetnek teljesen együtt (azonos retenciós idővel) eluálódó csúcsokat is, amennyiben két (vagy esetleg több) vegyületnek a mérési körülmények között közel azonos az adszorpciós-deszorpciós sajátága. A szerkezetvizsgálatra alkalmas detektálási módszerek egyik alkalmazási területe tehát az előbbieknél megfelelően a kromatográfiai csúcstisztaság vizsgálata lehet.

Belátható, hogy a retenciós paraméterek alapján történő "azonosítás"-ra is csak akkor van mód, ha rendelkezésünkre állnak a megfelelő referenciaanyagok. Ismeretlen összetételű, vagy ismeretlen vegyületeket is tartalmazó minták esetén azonban ismét szerkezetmeghatározásra is alkalmas detektálási módszerre/módszerekre van szükség.

Noha a valódi (közvetlen) azonosítás megoldható úgy is, hogy az elválasztott komponensek összegyűjtött frakcióit külön-külön (egyesével) megvizsgáljuk egy vagy több szerkezetvizsgálatra alkalmas módszerrel, korunk igényévé váltak az úgynevezett "on-line" és egyben "real-time" mérést biztosító csatolt technikák alkalmazása. Az "on-line" a kromatográfiai és szerkezetvizsgálati műszer(ek) olyan integrált egységét jelenti, amely biztosítani tudja a "real-time" jellegű: az elválasztással egyidőben történő, szerkezetazonosítási célokat ellátó detektálást.

A csatolt (úgynevezett "hyphenated") technikák előnye, hogy nem kell frakciókat gyűjteni és referencia anyagokkal ismételt kromatográfiai méréseket végezni (időmegtakarítás), kizárható a frakciók gyűjtése/tárolása során bekövetkező elszennyeződés lehetősége, valamint megbízható kvalitatív/azonosítási információt is nyerünk.

A szerkezetazonosítást biztosító detektálás céljára elsősorban olyan mérési módszerekkel való csatolás jöhet szóba, amelyek az anyagok molekuláris szintű, egyedi (ujjlenyomat-szerű) azonosítására képesek. Ilyen lehetőséget kínál (a tömegspektroszkópia és a mágneses magrezonancia spektroszkópia mellett) pl. a rezgési spektroszkópia is, amelyre az a laboratórium specializálódott, ahol munkámat végeztem. Az itt bemutatásra kerülő munka ezért az infravörös (IR) és Raman spektroszkópia elválasztástechnikával kombinált alkalmazásaival foglalkozik. Jelen dolgozat a lehetséges csatolási kombinációk irodalmi forrásokra alapozott rövid áttekintése után egyrészt a konvencionális és felületerősített Raman spektroszkópia kromatográfiai vékonyrétegen történő egyik alkalmazását, másrészt a HPLC-IR csatolt technika problematikáját, a felmerülő problémák több lehetséges megoldását, valamint magának a technikának egy konkrét alkalmazását mutatja be. A dolgozat arra is rámutat, hogy melyek azok a kromatográfiai alkalmazási területek, ahol az általunk kialakított/használt HPLC-IR műszeregyüttes alkalmazható.

2. Célkitűzés

A rezgési spektroszkópai és kromatográfiai módszerek kapcsolatának két területén kívántunk kutatásokat végezni, mégpedig a vékonyrétegekromatográfia (TLC) és Raman spektroszkópia kapcsolata területén, valamint az átfolyós folyadékcellával összekötött HPLC-FTIR módszer területén.

A TLC-Raman, illetve TLC-SERS méréseink vizsgálendő vegyületeiként L- α -aminosavakat választottunk. Ezek keverékének elválasztása és azonosítása gyakori feladat a biokémiában, és figyelembe véve, hogy ezen vegyületek nem illékonyak, a vékonyrétegekromatográfia, mint gyors és egyszerű módszer alkalmazása szóba jöhet. Ugyanakkor mivel ezek a vegyületek (származékképzés nélkül) nem UV-aktívak, a standard UV detektálás helyett valamilyen rezgési spektroszkópai (vagy más azonosításra alkalmas) detektálási módszerre van

szükség. S minthogy az irodalmi adatokból már kiderült: a mintakomponensek közvetlen TLC lapon történő IR spektroszkópiai (DRIFTS vagy fotoakusztikus) mérése több problémától is szenved (s emiatt érdemes az ilyen méréseket inkább *nem* a TLC lapon elvégezni), a közvetlen TLC lapon történő Raman spektroszkópiai detektálási lehetőségek feltérképezését időszerűnek véltük. Annál is inkább, mivel az irodalomban pl. némi vita, illetve zavar van a tekintetben, hogy milyen hullámhosszú gerjesztőlézerrel célszerű a TLC-Raman méréseket végezni. Vizsgálataink során néhány TLC lap alkalmazhatóságát is megvizsgáltunk. E lapok kiválasztásánál egyrészt igyekeztünk olyan vékonyrétegeket választani, melyek várhatóan kis háttérszórással járnak majd hozzá az aminosavminták TLC foltjainak spektrumaihoz, másrészt egy (a forgalmazó által) kimondottan TLC-Raman mérésre szánt TLC lap is kiválasztásra került. Ezeket a vékonyrétegeket NIR gerjesztésű FT-Raman és 3 különböző látható hullámhosszon történő gerjesztés mellett Raman mikroszkópiai mérések alá vetettük. Célunk ezzel az volt, hogy megállapíthassuk, melyik az a gerjesztőlézer, ill. melyik az a TLC lap és gerjesztőlézer párosítás, melynek alkalmazása a TLC-Raman mérési céloknak leginkább megfelel (legkisebb háttérszórás és fluoreszcenciamentesség szempontjából). Ezek után került sor az aminosavaknak a megfelelő TLC lapra történő felvitélére, és a különböző gerjesztőlézerek alkalmazása melletti TLC-Raman mérésekre. Céljaink között szerepelt az is, hogy kiválasszuk azokat a körülményeket, melyek lehetővé teszik a TLC foltok felületerősített Raman spektroszkópiai (SERS) mérését, és megvizsgáljuk a felületi erősítés (vagyis a kapott Raman sávok intenzitásnövekedésének) gerjesztő hullámhossztól való függését.

Bár az átfolyós folyadékcellás HPLC-FTIR mérési technikát ugyanabban az évtizedben mutatták be, mint az eluenseliminációs technikát, csak az utóbbi fejlesztésére és optimalizálására fordítottak nagy figyelmet. A folyadékcellás technika esetében a mozgó fázis erős (vagyis az elválasztott komponens

abszorpciójához viszonyítottan erős) abszorpciós sávjaihoz köthető problémának a megoldásával gyakorlatilag nem foglalkoztak. Az eltelt évtizedek alatt azonban az FTIR méréstechnika jelentősen fejlődött, épp ezért célunk részben a jelenlegi lehetőségek kiértékelése volt a rendelkezésünkre álló nagy sebességű, nagy érzékenységű FTIR készülékekkel kialakított HPLC-FTIR műszeregyüttes kapcsán. Mindemellett az eddig megjelent cikkek - melyek folyadékcellával megvalósított normál fázisú HPLC-FTIR módszert alkalmaztak - csakis olyan próbálkozásokat mutattak be, melyek során IR-kompatibilis oldószereket (mozgó fázisokat) használtak. Másik célunk ezért olyan NP-HPLC-FTIR mérések kivitelezése volt, amelyeknél a NP-HPLC-s elválasztásokkor megszokott, konvencionálisan használt kromatográfiás mobilfáziskeverékeket használunk. Másrészt, bár számos összefoglaló tanulmány létezik, mely mindkét HPLC-IR mérési mód irodalmát tárgyalja, ezek egyike sem idéz olyan cikket, melyek alapján világosan kiderülne: mekkora is az a jellemző detektálási illetve azonosítási határ, amely *analitikai* kromatográfiás oszlop használata mellett folyadékcellával (eluenseliminálás nélkül) elérhető. Vagyis egy gyakorlati szempontból fontos elválasztandó vegyületkeverék elválasztása során, a tipikus kromatográfiás mozgófázis-keverékek használata mellett, az elérhető detektálási és azonosítási határokat is meg kívántuk állapítani.

A fent részletezett mérési móddal gyakorlatilag felvállaljuk a mozgó fázis abszorpciós sávjából eredő problémákat. Munkánk egy másik szakaszában igyekeztünk olyan potenciális megoldásokat találni, felvázolni, melyek részletes kidolgozása valóban megoldhatja ezt a problémát. Ezek közül az a kemometriai módszer, mely a HPLC-FTIR mérésekből származó sorozatspektrumokat használja fel kiindulási adathalmaznak, és végeredményül (többek között) az elválasztott egyedi komponensek (eluensmentes) spektrumát adja meg, jelenleg fejlesztés alatt áll.

3. Alkalmazott módszerek

TLC lapokat valamint TLC lapon adszorbeált aminosavakat különböző gerjesztőlézerek alkalmazása mellett FT-Raman és diszperziós Raman spektroszkópiai módszerrel vizsgáltunk. Néhány aminosavminta TLC foltját felületerősített Raman spektroszkópiai (SERS) módszerrel is megvizsgáltuk, szintén különböző gerjesztőlézerek alkalmazása mellett. A felületerősített Raman spektroszkópiai mérések során felhasznált Ag-szolt pásztázó elektronmikroszkópiai (SEM) módszerrel vizsgáltuk. A felvett Raman spektrumokkal kibővítettük a meglévő digitális spektrumadatbankunkat, és a TLC-Raman mérésekből származó spektrumokat a kibővített adatbank-beli számítógépes spektrumkeresés alapján értékeltük.

FTIR spektroszkópiai vizsgálati módszert alkalmaztunk normál fázisú HPLC-s módszerrel elválasztott komponensek on-line detektálására. Az on-line detektálást átfolyós folyadékcellás HPLC-FTIR módszerrel valósítottuk meg. A komponensek mennyiségének időbeli változásának követésére Kemigram-típusú kromatogramokat és Gram-Smidt rekonstrukciós módszert alkalmaztunk.

Szimulált, valamint on-line HPLC-FTIR mérések által szolgáltatott spektrumsorozatokról faktoranalízisen alapuló kemometriai módszerekkel (PARAFAC, PARAFAC2) nyertük ki az elválasztott komponensekhez tartozó spektrumokat (spektrumprofil), valamint az időprofil és a koncentrációprofil.

4. Új tudományos eredmények

A Raman és IR spektroszkópia elválasztástechnikával kombinált lehetséges alkalmazásai közül TLC-Raman, TLC-SERS, valamint HPLC-IR alkalmazásokkal kapcsolatos vizsgálatokat végeztünk, s az alábbi eredményeket értük el.

I/A. TLC-Raman vizsgálatok:

I/A/1. Megállapítottuk, hogy a vizsgált hétféle esszenciális aminosav (Gly, Ala, Ser, Val, Pro, HO-Pro, Phe) különböző gerjesztőlézerek mellett kivitelezett TLC-Raman mérésekor a Nd:YAG lézer 1064 nm-es gerjesztésének határozott jel/zaj aránybeli és háttérszórásbeli előnye van a Raman mikroszkóp 532, 633 és 785 nm-es gerjesztőlézereivel szemben.

I/A/2. Megmutattuk, hogy a vizsgált gyenge Raman szórású tulajdonságú alifás aminosavak detektálása és azonosítása az 1064 nm-es gerjesztéssel kivitelezett FT-Raman spektroszkópia alkalmazása és spektrumadatbank-beli elektronikus keresés mellett 100 µg nagyságrendű mintamennyiséget igényel.

I/A/3. Rámutattunk arra, hogy a vizsgált TLC lapok közül a legkisebb háttérszórással a *Kieselgel 60* bír; az ezen adszorbeálódott aminosavak Raman spektrumai pedig meglehetősen nagy hasonlóságot mutatnak az olyan vizes oldatok Raman spektrumaival, ahol az oldat koncentrációja az adott aminosav oldhatóságával egyezik meg.

I/B. TLC-SERS vizsgálatok:

I/B/1. Megállapítottuk, hogy az aminosavak TLC foltjainak felületerősített Raman spektrumai (vagyis SERS spektrumai) a mintafolt tetejére cseppentett Ag-szol hozzáadásával és a mérés ideje alatti nedvesen tartás módszerével sikeresen előidézhetőek.

I/B/2. Megállapítottuk, hogy az elérhető erősítés mértéke 10- és 1000-szeres nagyságrend között van: legnagyobb az 532 nm-es, legkisebb pedig az 1064 nm-es gerjesztőlézer alkalmazása esetén.

I/B/3. A TLC-Raman és TLC-SERS mérések eredményeit összevetve rámutattunk arra, hogy a TLC-SERS spektrumok kevésbé alkalmasak a mintaazonosításra (különösen a Raman mikroszkóp mikroszkópikus inhomogenitásokra érzékeny nagy laterális felbontása mellett), mint azok a konvencionális Raman spektrumok, melyeket az 1064 nm-es gerjesztőlézerrel felszerelt (NIR) FT-Raman műszerrel lehet nyerni.

II. HPLC-IR adatok kemometriai kiértékelése

Az eluenselimináció nélküli HPLC-IR mérések kiértékelésének elősegítésére megvizsgáltuk bizonyos kemometriai módszerek alkalmazhatóságát.

II/1. A *szimulált* HPLC-IR adatok PARAFAC és PARAFAC2 kemometriai módszerek segítségével való felbontása során rámutattunk, hogy a tiszta (eluensmentes) kémiai komponensek spektrumait a PARAFAC2 módszer helyesen számítja ki; a referenciaspektrumoknak a számított spektrumokkal való egyezése 95-98 %-os. A kiszámított elúciósprofil és koncentrácioprofil, illetve ezek megfelelően képzett lineáris kombinációi, a szimulált IR kromatogramokkal szintén kielégítő egyezést mutattak.

II/2. A *mért* (molekuláris kölcsönhatásokat és mérési zajt is tartalmazó) HPLC-IR adatok esetében a PARAFAC2 módszer algoritmusát tovább kellett fejleszteni, és létrehoztuk az "Objective Subtraction of Solvent Spectrum with Iterative Use of PARAFAC2" (OSSS-IU-PARAFAC2) módszert.

II/3. A mért adatok OSSS-IU-PARAFAC2 módszerrel történő kiértékelésekor rámutattunk arra, hogy a kémiai komponensekhez tartozó spektrumokat a módszer helyesen szétválogatja, de az eluens matematikai eliminálása nem teljes. Az elúciósprofil és koncentrácioprofil, illetve ezek lineáris kombinációi, a mért IR kromatogramokkal megfelelő mértékű egyezést mutattak.

III. β -cipermetrin izomerek HPLC-IR vizsgálata

III/1. Kísérleteink demonstrálták, hogy az *analitikai* HPLC on-line összekapcsolása egy átfolyós folyadékcellán keresztül egy kutatási célokra megfelelő minőségű FTIR spektrométerrel életképes módszert kínál a szerves kémiai termékek főbb komponenseinek elválasztással egybekötött detektálása és azonosítása számára.

III/2. A főárambeli szakirodalommal szemben megmutattuk, hogy a szokásos poláris módosítót tartalmazó kromatográfiás mobilfázisok a folyadékcellával összekötött HPLC-IR mérések során is használhatóak (bizonyos feltételek teljesülése mellett).

III/3. Megmutattuk, hogy HPLC-IR mérések esetében a kemigram-típusú IR kromatogramok (a GC-IR mérésekénél egyébként igen sikeres) Gram-Schmidt rekonstrukciós kromatogramokkal szemben alkalmasabbak főkomponens detektálásra.

III/4. Megállapítottuk, hogy a kemigram típusú IR kromatogramok felhasználásával, a β -cipermetrin mintában lévő két fő diasztereomer kvantitatív meghatározása megfelelő linearitást mutat a 0.3-4.0 mg/ml-es koncentrációtartományban.

III/5. Megállapítottuk, hogy a diklórometán/n-hexán, tetrahydrofuran/n-hexán, illetve izopropanol/n-hexán mobilfázis alkalmazása mellett a vizsgált β -cipermetrinek HPLC-IR detektálási határa 0.3 mg/ml, az acetonitril/n-hexán mobilfázis esetében pedig 0.1 mg/ml-re becsülhető.

III/6. Megállapítottuk, hogy a β -cipermetrin diasztereomerek spektrális megkülönböztetését is megengedő azonosítási határ 1 mg/ml-es injektált koncentrációnál van.

5. Az értekezés alapját képező és egyéb publikációk

5.1. Az értekezés alapját képező publikációk, előadások

Publikációk:

1. **K. István**, G. Keresztury:
TLC-Raman and TLC-SERS measurements of compounds containing amino and carboxyl groups
Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman spectroscopy, p.313, 2002
2. **K. István**, G. Keresztury, A. Szép:
Normal Raman and surface enhanced Raman spectroscopic experiments with thin layer chromatography spots of essential amino acids using different laser excitation sources
Spectrochim. Acta., **59A**, 1709-1723, 2003 IF: 1.315
3. **K. István**, G. Keresztury, J. Fekete:
A normal phase HPLC/FT-IR detection and identification of β -cypermethrins by the Flow-Through Cell method: advantages and limitations
J. Liq. Chromatogr. R.T., XXX, YYY-YYY, 2004 (közl. elfogadva) IF: 0.709
4. **K. István**, R. Rajkó, G. Keresztury:
Towards the solution of the eluent elimination problem in HPLC-IR measurements by chemometric methods
Anal. Chim. Acta, 2004 (közlésre beküldve)

Előadások:

1. **István K.**, Keresztury G.:
Aminosavak detektálása kromatográfiás vékonyrétegeken FT-Raman spektroszkópiai módszerekkel
MTA IV. Doktori Kémiai Iskola, Mátraháza, 2001. május 20-22.

2. **K. István**, G. Keresztury:
Detecting amino acids on TLC plates by FT-Raman spectroscopy?
1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Turku, Finland, 19-24 Aug., 2001; Poster No.: P14.172
3. **K. István**, G. Keresztury:
TLC-Raman and TLC-SERS measurements of compounds containing amino and carboxyl groups
VIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, Budapest, Hungary, 25-30 Aug., 2002; Poster No.: 70/M
4. **István K.**, Rajkó R., Keresztury G.:
A HPLC/FT-IR csatolt rendszer működési elvei, problémák és a potenciális megoldás(ok)
46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Szeged, 2003. jún. 30 – júl. 2.
5. **K. István**, R. Rajkó, G. Keresztury:
Working principles of an HPLC/IR system: problems and a possible solution to obtaining useful analytical information
Advances in Chromatography and Electrophoresis-Conferentia Chemometrica, Budapest, Hungary, 27-29 Oct., 2003, Poster No.: P13
6. R. Rajkó, **K. István**, G. Keresztury:
Towards the solution of the solvent/eluent problem in HPLC/IR (FTC) determination by chemometric methods
Advances in Chromatography and Electrophoresis-Conferentia Chemometrica, Budapest, Hungary, 27-29 Oct., 2003, Poster No.: P57
7. R. Rajkó, **K. István**, G. Keresztury:
Towards the solution of the solvent/eluent problem in HPLC/IR (FTC) determination by chemometric methods
VI. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, Szeged, 2004. máj.21-22., No.: 22
8. Rajkó R., **István K.**, Keresztury G.:
HPLC/FT-IR mérések és kemometriai szemléletű megoldásuk
47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés (Vegyészkonferencia 2004), Balatonföldvár, 2004. jún. 30-júl. 2.

9. R. Rajkó, **K. István**, G. Keresztury:
Another look at the self-modeling curve resolution (SMCR) of spectral data
9th Chemometrics in Analytical Chemistry, Lisbon, Portugal, 20-23 Sept., 2004,
Poster Session 3, [Abstract 153].

5.2. Az értekezéssel kapcsolatos publikációk

1. R. Rajkó, **K. István**, G. Keresztury:
Analytical solution for determining feasible regions of Self-Modeling Curve
Resolution (SMCR) method based on computational geometry
J. Chemometr., 2004 (közlésre beküldve)

5.3. További publikációk, előadások

Publikációk:

1. C.Y. Panicker, H.T. Varghese, A. John, D. Philip, **K. Istvan**, G. Keresztury:
FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of 4-aminosalicylic acid sodium salt
dihydrate
Spectrochim. Acta, **58A**, 281-287, 2002 IF: 1.315
2. **K. István**, G. Keresztury, O. Berkesi, T. Sundius:
The DFT force field of acetate ion – difficulties encountered with the SQM
approach
Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman spectroscopy,
p.113, 2002
3. G. Keresztury, T. Sundius, **K. István**:
Applicability of the SQM force field to the vibrational spectra of sodium acetate
Proceedings of the XXXVII Annual Conference of the Finnish Physical Society,
p. 71, 2003
4. G. Keresztury, S. Holly, **K. István**, T. Sundius, T. Lóránd:
Analysis of vibrational spectra of some new E- and Z-4-arylidene-3-
isochromanones
Part2. Isomers and conformers of the 2'-pyrrolyl and 2'-nitrophenyl derivatives
J. Biochem. Bioph. Meth., **61**, 107-118, 2004 IF: 1.611

5. G. Keresztury, **K. István**, T. Sundius:
Applicability of the SQM force field method to the vibrational spectra of charged molecules – I. sodium acetate
J. Phys. Chem., (közlésre beküldve)

Előadások:

1. **K. István**, G. Keresztury, O. Berkesi, T. Sundius:
Vibrational spectra and force field of acetate ion – difficulties encountered with the SQM approach
VIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, Budapest, Hungary, 25-30 Aug., 2002; Poster No.: 13/M
2. **K. István**, G. Keresztury, O. Berkesi, T. Sundius:
Vibrational spectra and force field of acetate ion – difficulties encountered with the SQM approach
XXVIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, France, 1-6 Sept., 2002; Poster No.: P14.19
3. G. Keresztury, M. Rogojerov, **K. István**, and B. Jordanov:
Advances in determination of transition moment directions by IR-LD spectroscopy and computational methods
XXVIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, France, 1-6 Sept., 2002; Poster No.: P14.18
4. J. Halász, **K. István**, I. Ráthonyi, Z. Kónya:
Identification of active centers of Sb-Sn-V oxide catalysts by FT-IR and Raman spectroscopy
XXVIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, France, 1-6 Sept., 2002
5. G. Keresztury, T. Sundius, **K. István**:
Applicability of the SQM force field to the vibrational spectra of sodium acetate
XXXVII Annual Conference of the Finnish Physical Society, Helsinki, Finland, 20-22 March, 2003

Összesített Impakt Faktor: 4.95

6. Társszerzői nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, és az adott publikáción alapuló adott tézispontban foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat e célból a jövőben sem használhatom fel.

Fekete Jenő
III/1-III/6.

Keresztury Gábor
I/A/1-I/A/3., I/B/1-I/B/3., II/1-II/3., III/1-III/6.

Rajkó Róbert
II/1-II/3.

Alulírott, Szép Andrea témavezetőjeként nyilatkozom, hogy az értekezésben felhasznált (és a tézisfüzet 5.1. pontjának 2. publikációján alapuló) eredmények tükrözik a jelölt hozzájárulását.

Marosi György