



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**A gázkromatográf-tömegspektrométer érzékenysége és a
molekulaszerkezet közötti kapcsolat**

Tézisfüzet

Szerző: Göröcs Noémi

Témavezető: Dr. Balla József

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, GC-MS csoport

2014.

1. Bevezetés

A tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográfiás és folyadékkromatográfiás technikák alkalmazása széles körben elterjedt. Gyorsan és viszonylag egyszerűen nyújtanak szerkezeti információt ismeretlen összetételű minták esetében, s ezzel egy időben mennyiségi mérést is lehetővé tesznek. Használatuk során azonban meghatározott feltételeknek kell teljesülniük a várt eredménytől függően. A minőségi információt hordozó, elektronütközéses ionforrásban felvett tömegspektrumokat nemzetközi spektrumadatbázissal vethetjük össze, illetve spektrumfejtési ismeretekkel felvértezve önállóan is következtethetünk a komponens szerkezetére. A mennyiségi meghatározás - az adott komponens azonosítása után - minden esetben megfelelő tisztaságú standard anyag segítségével történik. Reális minták elemzésekor számolni kell azok komplexitásával, összetett mátrixok, illetve túl sok komponens bonyolíthatják a mérést.

A mennyiségi meghatározáshoz szükséges standard anyag nem minden esetben áll rendelkezésünkre. Gyógyszeripari gyártási folyamatok során a végtermékben előfordulhatnak kis mennyiségű szennyező melléktermékek, amelyek pontos megadása elengedhetetlen minőségbiztosítási szempontból. Megfelelően tiszta állapotban nehéz kipreparálni ezeket, másik reakcióúton nem lehet vagy gazdaságtalan az előállításuk, a kereskedelemben pedig valószínűleg ugyanezen okok miatt nem kaphatóak. Másrészt a már meglévő vizsgálati módszerek költségeit lényegesen csökkentené, például a környezetanalitikában, ha a standard anyagok használatának egészét vagy legalább egy részét eliminálni lehetne a meghatározás során.

A bevitt anyagmennyiség és a kapott jel, azaz a csúcs alatti terület között az érzékenység teremt kapcsolatot, a cél ennek a meghatározása a kalibráció során. Különböző anyagi minőségű, szerkezetű anyagokra nézve más-más az adott elválasztó rendszer érzékenysége. Céлом a munkám során az volt, hogy megismerjem a szerkezeti információ és az érzékenység közötti kapcsolatot, melynek segítségével különböző anyagi minőségű komponensek érzékenysége meghatározható lenne elméleti, esetleg félempirikus megfontolások alapján, standard anyag megléte nélkül.

2. Irodalmi háttér

Az elektronütközéses ionforrásban a molekulák moláris érzékenysége (S) és az ún. elektronütközéses hatáskeresztmetszet (Q) között szoros összefüggés van. A kapott ionáram és a hatáskeresztmetszet közötti kapcsolat¹:

$$\sum I_i^+ = Q_i I_e [n_i] d$$

ahol $\sum I_i^+$ az i komponens teljes ionáramainak összege (pA), Q_i az i komponens ionizációs hatáskeresztmetszete (10^{-16} cm²), $[n_i]$ az i komponens molekuláinak száma az ionforrás 1cm³-ében (cm⁻³), I_e az ionizáló elektronok árama (pA) és d az ionizációs úthossz az ionforrásban (cm).

A moláris érzékenységek meghatározására a mennyiségi mérés alapegyenlete alkalmas, mely szerint a detektorba jutó anyagmennyiség (n) és a kapott csúcs alatti terület (A) nagysága arányos egymással, az arányossági tényező S , azaz az érzékenység. Mérések során a térfogatos mintabevitel hibáján kívül célszerű minél többet eliminálni a detektor időbeni változásából eredő hibákból is, ezért vonatkoztatási anyag mellett kerül sor a mérésekre.

$$A_i = S_i n_i$$

$$A_j = S_j n_j$$

Az egyenletekben A_i ill. A_j az i komponens és az alkalmazott j vonatkozási anyag csúcs alatti területe (pAs), S_i és S_j az i komponens és a j vonatkozási anyag érzékenységét jelöli a detektorban (pA*cm³*mmol⁻¹ vagy μ V*cm³*mmol⁻¹), n_i és n_j az i komponens és j vonatkozási anyag koncentrációja a mintaoldatban (mmol*cm⁻³ v. mmol). A két érzékenység hányadosa az ún. relatív moláris érzékenység (RMR_i , az i komponens relatív moláris érzékenysége j vonatkozási anyag mellett):

$$RMR_i = \frac{A_i n_j}{A_j n_i}$$

Az i komponens totál ionáramainak összege a csúcs alatti terület nagyságát adja:

$$\sum I_i^+ = A_i$$

¹ A Harrison, E Jones, S Gupta, G Nagy; *Can J Chem*, (1966); 44: 1967-1973.

Egy adott készülék esetében az ionizációs úthossz (d) és az ionizáló elektronok árama (I_e) állandó értékek, emiatt a relatív érzékenység ill. a relatív hatáskeresztmetszet adatok számításakor kiesnek az egyenletből. A komponensek oldatbeli és ionforrásbeli koncentrációjának hányadosát szintén állandó értéknek tekintjük, felhasználva a mintavétel reprezentatív voltát. A következő egyenlet azt mutatja, hogy – a fenti egyenletek alapján - két különböző molekula elektron ionizációs hatáskeresztmetszetének és a moláris érzékenységének a hányadosa megegyezik egymással:

$$RMR_i = \frac{A_i n_j}{A_j n_i} = \frac{S_i}{S_j} = \frac{Q_i}{Q_j}$$

Az irodalomban idáig viszonylag kevés esetben publikáltak RMR -eket, szemben az ionizációs hatáskeresztmetszetekkel, melyek alkalmazhatósága kiterjed egyéb más fontos szakterületre is². A plazma állapot modellezésére alkalmas paraméter a plazmasűrűség, plazmahőmérséklet és a részecskék gerjesztésének a leírása. E paraméterek meghatározását segíti elő a plazmában előforduló részecskék ionizációs hatáskeresztmetszetének ismerete³. Az atomabszorpciós spektrofotometriában alkalmazott vájtkatód lámpák működésében is szerepet játszik.

Mivel a rendelkezésre álló irodalmi hatáskeresztmetszetek kis hányada vonatkozik szerves vegyületekre, nem használhatóak a mindennapi analitikában RMR -ek meghatározására. Emiatt a kutatásaim során az eddig nem publikált vegyületekre fókuszáltam, illetve a már meglévő keresztmetszet adatok alkalmazhatóságát is vizsgáltam GC-MS rendszerre.

Szénhidrogének keresztmetszete

Harrison *et al.*¹ vizsgálta n-alkánok, n-alkének és n-alkinek homológ sorait. Direkt mintabevittel készültek a mérések, a vonatkoztatási anyag Kr, melynek a keresztmetszetét egy korábbi irodalomból vették át. Egy homológ soron belül lineáris összefüggés áll fenn az ütközési keresztmetszet és a szénatomszám között. Adott szénatomszám mellett a legnagyobb keresztmetszetűek a n-alkánok, majd rendre a n-alkének és a n-alkinek következnek, a csökkenő hidrogénszámmal a bombázó elektronok számára hasznos átmérő is csökken.

A n-alkilbenzol homológ sor keresztmetszetével két korábbi munka foglalkozik. A vonatkoztatási anyagok keresztmetszetei korábbi irodalmakból származnak, direkt

² W Hwang, YK Kim, ME Rudd; *J Chem Phys*, (1996); 104: 2956-2966.

³ TD Märk, GH Dunn; *Electron Impact Ionization*, Springer-Verlag Wien-New York, (1985)

mintabevitellel dolgoztak. A cikkek keletkezési időpontja a készülékek fejlődésére hívja fel a figyelmet, az 1957-es adatok⁴ (Ar vonatkoztatási anyag) rendre kisebbek, mint az 1966-os1 (Kr vonatkoztatási anyag) mérési eredmények. Mindkettő esetben lineáris az összefüggés a szénatomszám és a keresztmetszet között. A n-alkánok keresztmetszete nagyobb, mint a n-alkilbenzoloké adott szénatomszám mellett.

Halogéntartalmú vegyületek keresztmetszete

Alberti *et al.*⁴ egyszerűen halogénezett n-alkán származékok relatív elektronütközéses hatáskeresztmetszetét mérte, melyekből a komponensek abszolút hatáskeresztmetszetei adódtak. A vonatkoztatási anyag Ar, az irodalomban megtalálható hatáskeresztmetszetek közül a $2,81 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ értéket választották a számításokhoz. A cikkben felsorolt irodalmi értékek nagy szórást mutatnak Ar-ra, $2,54\text{-}3,76 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ között változnak. A méréseket tömegspektrométerrel végezték, melyhez elválasztó rendszer nem kapcsolódott, direkt mintabevitelt alkalmaztak. A keresztmetszetek egy adott homológ soron belül jelen esetben is lineárisan változnak a szénatomszámmal (csökkenő sorrendben: n-jódalkánok, n-brómalkánok, n-klóralkánok, n-alkánok). Az egyes homológ sorokhoz tartozó lineáris összefüggések egymással párhuzamos egyeneseket adnak. Egy homológ soron belül egy CH_2 egységgel növekszik a molekula mérete, tehát az egyenes meredeksége pontosan a CH_2 egység részleges hatáskeresztmetszetét adja meg. Ezek alapján egy speciális additivitási szabály áll fenn a metilén csoportra, mely egy nagyon fontos megfigyelés analitikai szempontból, hiszen a Q értéke arányos a RMR -rel. Ez az érték nem csak egy homológ soron belül állandó, az egyenesek egyenletének meredekségéből a részleges keresztmetszet a metilén csoportra minden homológ sorra $2,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Többszörösen halogénezett származékok keresztmetszetét is vizsgálták. Ebben az esetben nem homológ sorok tagjaival, hanem általában a kis szénatomszámú, változatos mennyiségű és minőségű haloatommal szubsztituált vegyületekkel foglalkoznak. Egyszerű additivitási szabály a fenti vegyületekre nem érvényes egyik haloatomra sem. Különböző vegyületekből számítva egy-egy haloatom részleges keresztmetszetére nem kapunk konstans értéket.

Poliklórozott bifenilekre találunk még irodalmat, Sauter *et al.*⁵ RMR értékeiket mérte és emellett keresztmetszeteiket számította. Jelentős különbség az eddigiekhez képest, hogy

⁴ R Alberti, MM Genoni, C Pascual, J Vogt; *Int J Mass Spec Ion Phys*, (1974); 14: 89-98.

⁵ AD Sauter, JJ Downs, JD Buchner, NT Ringo, DL Shaw, JG Dulak; *Anal Chem*, (1986); 58: 1665-1670.

nem pusztán MS-t alkalmaztak, hanem a méréseket egy GC-vel kapcsolt berendezésen végezték. A mérési hibák ez esetben más forrásból (a GC-ből, amelyben a mintaelpárolgatás zajlik) is eredhetnek és több a hibalehetőségek száma is az összetettebb készülék miatt. Két vonatkozási anyagot alkalmaztak, fenantrén- d_{10} -et és krizén- d_{12} -t. A vizsgált vegyületek klóratomszáma különböző volt, a gyűrűn lévő helyzetük véletlenszerű. A számított keresztmetszetek lineáris összefüggést mutatnak a klóratomszámmal, függetlenül azok alapvázon való helyzetétől. Érdekes módon a mért *RMR* értékeik csökkennek a klóratomszámmal, erre az Eredmények részben térek ki részletesebben.

Oxigéntartalmú vegyületek keresztmetszete

A irodalmi keresztmetszetek nagy része apoláris, viszonylag könnyen illó komponensekre vonatkozik. A tömegspektrométerbe történő direkt mintabevitel korlátozza a mérhető vegyületek körét. Ezért a főként poláris, kevésbé illékony oxigéntartalmú vegyületeknek legfeljebb csak a kis szénatomszámú tagjait vizsgálták⁶. A gázkromatográffal kapcsolt készülékek elterjedésével azonban a közvetett mintabevitelén keresztül lehetőség nyílik az eddig nem vizsgált komponensek meghatározására is. A minta oldószerrel hígítva, nagyon kis mennyiségben kerül az injektorba, s az injektor hőmérsékleténél magasabb forráspontú vegyületek is képesek pillanatszerűen elpárologni.

Tureček *et al.*⁶ és Hudson *et al.*⁷ alacsony szénatomszámú alkoholokat vizsgált. Ez utóbbi egy viszonylag friss, 2003-as közlemény, amelyben áttörést jelentett a korábbiakhoz képest új mérési kivitelezés. Az abszolút keresztmetszet meghatározási módszer alapegyenletét $\sum I_i^+ = Q_i I_e [n_i] d$ közvetlenül alkalmazták, anélkül, hogy vonatkozási anyagot használtak volna hozzá. Az elektronika fejlődésének köszönhetően folyamatosan kontrollálható a bombázó elektronok energiája (I_e), az ionizációs úthossz (d) és pontos nyomás- és hőmérsékletmérésen keresztül a részecskék egységnyi térfogatra eső száma ($[n_i]$). Ilyen módon az egyik lehetséges rendszeres hibaforrás, azaz a vonatkozási anyag irodalomból vett keresztmetszet értéke eliminálódik a tényleges mérési adatok közül. Adott vegyület esetén a frissebb irodalmi eredmények rendre kisebbek, mint a vonatkozási anyag nélkül mért értékek. Ez a rendszeres hiba adódhat az irodalmi benzol vonatkozási anyag keresztmetszetének a felhasználásából.

⁶ F Tureček, L Brabec, V Hanuš, V Zima, Pytela O; *Int J Mass Spec Ion Process*, (1990); 97: 117-124.

⁷ JE Hudson, ML Hamilton, C Vallance, PW Harland; *Phys Chem Chem Phys*, (2003); 5: 3162–3168.

Illékonyáguk miatt viszonylag nagyobb szénatomszámú, nyílt láncú aldehideket, ketonokat és étereket is vizsgáltak. Harrison *et al.*¹ Kr vonatkozási anyag mellett a mért relatív keresztmetszeteket egy irodalmi Kr keresztmetszet segítségével abszolút értékekre számította át. A mágneses szektor tömegspektrométerbe a mintabevitel közvetlenül történt. A legkisebb keresztmetszete az aldehideknek van, utána következnek rendre a ketonok, a n-alkánok és az éterek. Mindegyik vegyülettípusban egy oxigén atom található. Adódik a kérdés, hogy ha egy-egy vegyülettípusból kiszámoljuk a megfelelő szénhidrogén segítségével az oxigén atom keresztmetszetét, vajon hasonló értékekhez fogunk-e jutni. A három vegyületből számított oxigén atomra eső keresztmetszet éterekre, ketonokra és aldehidekre rendre 0,816, 1,214 és $0,914 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, melyek nem egyeznek meg egymással.

Analitikai szempontból az MS általában a detektor szerepét tölti be, mert a vizsgálandó minták több komponensből állnak, amelyeket szükséges az MS előtt szeparálni. Emiatt az elválasztó rendszer mérési hibája növelheti az eredmények bizonytalanságát, például a kritikus mintaelpárolgatás vagy a háttérszennyezések miatt. Az irodalmi források nagy részében a vonatkoztatási anyagokat egyidejűleg mérték a mérendő vegyületekkel, azonban a keresztmetszetüket irodalomból vették, melyek így nem tudják kiküszöbölni a mérőrendszer aktuális állapotából eredő hibát.

3. Eredmények

A kísérleti részben szereplő vegyületek két csoportra oszthatók. Egyrészt irodalmi keresztmetszetekkel már rendelkező anyagok naftalinra vonatkoztatott *RMR*-eit határoztam meg (ezt nem tüntetem fel külön minden vegyületcsaládnál) és hasonlítottam össze az irodalmi adatokkal. Másfelől irodalmi háttérrel nem rendelkező anyagok *RMR* értékeit is mértem. Egy-egy vegyületcsalád elválasztásánál elengedhetetlen volt a mérési körülmények optimalizálása, ilyen esetekben erre külön felhívom a figyelmet.

Szénhidrogének érzékenysége

A nyílt láncú vegyületek mérése során minden alkalommal egyidejűleg viszonyítási alapként n-alkán homológ sort is vizsgáltunk. Ezért a konkrét mérési eredményeket az adott vegyületcsoport értékelésénél tüntettem fel. A n-alkánok homológ sorára kapott legfrissebb irodalmi szénatomszám - keresztmetszet egyenes meredeksége (0,215) hasonló, mint a jelen dolgozatban szereplő n-alkán szénatomszám-*RMR* egyenesek meredekségei 0,220; 0,171;

0,181 és 0,232. A különböző meredekségek oka az eltérő típusú kolonnák használata, melyeket minden esetben az adott vegyülettípus tulajdonságai alapján választottuk ki. Az eltérő kolonnák miatt az injektor hőmérsékletek is változtak, s ez a n-alkánokra is hatással volt.

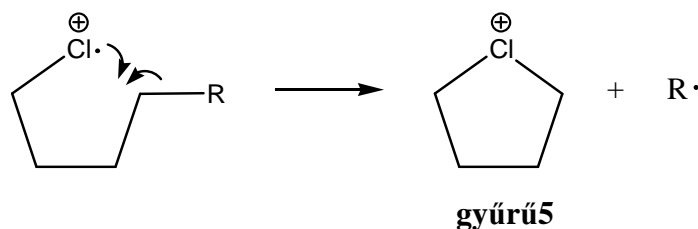
Az összefüggés a n-alkilbenzol szénatomszám és az *RMR* között lineáris, a nyílt láncú n-alkánok rendre érzékenyebben mérhetőek, mint a gyűrűs alkilszármazékok. Annak ellenére van ez így, hogy a n-alkánok jellegzetes tömegspektrumaiban nagyfokú fragmentáció figyelhető meg, míg a n-alkilbenzolok kevesebb, de intenzív iont produkálnak. Tehát elsődlegesen az ionizációs keresztmetszet határozza meg az érzékenységet, ennek megfelelő arányban keletkeznek molekulai ionok, s ez a folyamat lesz a domináns, nem pedig a további fragmentáció. A n-alkilbenzolok mért adatai összehasonlíthatóak az irodalomban található keresztmetszetekkel, ha egy közös vonatkozási anyagot választunk, jelen esetben ez az etilbenzol, így az átszámítás után a relatív keresztmetszetek számértéke elvileg megegyezik az *RMR*-rel. Az első értékes jegyben jól reprodukálhatóak az eredmények, a második értékes viszont már szór.

Halogéntartalmú vegyületek érzékenysége

A monohalogénezett n-alkánok homológ sorain belül lineáris összefüggés érvényes a szénatomszám és a *RMR* között. A legnagyobb érzékenységgel az 1-jódalkánok rendelkeznek, majd az 1-brómalkánok, 1-klóralkánok és a n-alkánok következnek adott szénatomszám mellett. Az egyenesek párhuzamosak egymással, a vizsgált szénatomszám tartományban fennáll az adott haloatom konstans *RMR* növelő hatása, tehát egyfajta additivitási szabály érvényes a láncvégen monoszubsztituált n-alkánok haloatomjának *RMR*-ére (ez az érték jódra 0,492, brómra 0,141 és klórra 0,081). Az egyenesek meredeksége is hasznos információt hordoz a számunkra. Egy metilén csoport hozzáadása n-alkánok, 1-brómalkánok és 1-klóralkánok esetén 0,171-el növeli az érzékenységet a megfelelő homológ soron belül (tehát ennyi a metilén csoport részleges *RMR*-e) és az 1-jódalkánok 0,178-as meredeksége sem tér el jelentősen 0,171-től.

Az 1-brómalkánok esetében a n-alkán szénláncához teljesen hasonló fragmensek mellett megjelenik egy nagy intenzitású, brómtartalmú 135, 137 m/z ion, a természetben előforduló brómizotópoknak megfelelő intenzitás arányban, $C_4H_8Br^+$ összegképlettel. Hasonló fragmentációs utat figyelhetünk meg az 1-klóralkánok esetén is, kiugró intenzitású 91, 93 m/z ionnal, melynek összegképlete $C_4H_8Cl^+$. A bróm-, ill. klórszármazékok kevésbé hajlamosak a

halogén tartalmuk elvesztésére, emiatt nyílik lehetőség a n-alkánokhoz képest új fragmentációs lépésekre. Az újonnan megjelenő ionok egy átrendeződéses folyamatnak az eredményei, melyet az 1-klóralkánok példáján keresztül szemléltet a következő ábra:



Az 1-klóralkánból keletkező $C_4H_8Cl^+$ összegképletű ion átrendeződéses reakciója

A keletkezett ionok összingentitása adja meg a mennyiségi analízishez alkalmazott csúcs alatti területek nagyságát a kromatogramon. Az összingentitást befolyásolja a keletkezett ionok minősége és mennyisége, ezért hasznos a fragmentációs utak feltérképezése, jelen esetben a n-alkánok tömegspektrumában nem szereplő halogéntartalmú ionok vizsgálata. Az 1-klóralkánok homológ sorát példaként választva azt tapasztaljuk, hogy a keletkezett 91, 93 m/z ion változó intenzitással van jelen az egyes tagok tömegspektrumában. A jelenléte befolyásolja az összingenárát, olyannyira, hogy a C_6 - C_{12} -es szénláncú tagoknál ez a bázision⁸. További $C_nH_{2n}Cl^+$ általános összegképletű ionokra is bukkanhatunk, melyeknek azonban minden esetben kisebb az intenzitása, mint a 91, 93 m/z -nek. A méréseink alapján a $C_4H_8Cl^+$ (**gyűrű5**) és $C_2H_4Cl^+$ (**gyűrű3**) ion intenzitása a szénatomszám növekedésével csökken, míg a $C_3H_6Cl^+$ (**gyűrű4**), $C_5H_{10}Cl^+$ (**gyűrű6**) és $C_6H_{12}Cl^+$ (**gyűrű7**) mennyisége nő, majd a nagyobb szénatomszámú tagoknál csökken. (A tömegspektrumokban klórtartalmú ionok csak a $C_nH_{2n}Cl^+$ összegképletnek megfelelő fragmensek és a molekulaionok.)

Felmerül a kérdés, hogy ha már bizonyítottan gyűrűs alakban jön létre ez az ion⁹, vajon miért pont az öttagú gyűrű a különösen kedvezményezett forma. Az ötös gyűrű mellett nem keletkezik jelentős intenzitású, minimális gyűrűfeszültséggel rendelkező, stabil hattagú gyűrű. Ezen ionok keletkezése számításos kémiai módszerekkel jól modellezhető, mivel vákuum tartományban vagyunk, s nincsenek környező molekulák, melyek reagálhatnának az ionokkal vagy befolyásolhatnák a viselkedését, élettartamát. A számításainkat röviden összefoglalva a nagy intenzitású **gyűrű5** mellett a **gyűrű4** keletkezése termodinamikai okok miatt kis valószínűségű, a **gyűrű6** ill. **gyűrű7** létrejöttét pedig kinetikai okok gátolják. A számításokhoz választott modell anyag az 1-klórhexán volt.

⁸ FW McLafferty; *Anal Chem*, (1962); 34(1): 2-15.

⁹ CC Van deSande, FW McLafferty; *J Am Chem Soc*, (1975); (97):2298-2299.

Az irodalomban a poliklórozott bifenilekre a klóratomszám növekedésével egyre kisebb *RMR* értékeket mértek⁵, amely nem felel meg az abszolút keresztmetszetek alapján várt egyre növekvő tendenciának. EPA 525, 525.1 standard mix oldatot elemeztünk, melyek eredményei összhangban vannak a számított keresztmetszetek klóratomszámmal növekvő értékeivel. Egy klóratom hozzáadásával az *RMR* 0,198-al növekszik, a kapott egyenes $(0,198x+0,555)$ meredeksége alapján. A klóratomok elhelyezkedésében nem volt szabályszerűség, nagy valószínűséggel az izomerek között emiatt nincs érzékenységbeli különbség. Az egy ill. két klóratomot tartalmazó bifenil érzékenységét nem írja le az egyenes, nagyobbak a mért értékek.

A vizsgált 11 poliklórozott benzol *RMR*-e és klóratomszáma között nincs függvénykapcsolat. Két izomer vegyület, az 1,3-diklórbenzol (*RMR*=0,877) és az 1,4-diklórbenzol (*RMR*=1,080) érzékenységei jelentős eltérést mutatnak, annak ellenére, hogy azonos atomok építik fel, s azonos méretűek. Fragmentációs különbségek nem okozhatják ezt, a tömegspektrumaik nagyon hasonlóak, az ionizáció határfoka azonban eltérhet a két molekula közt. Az első ionizációs energiájuk (1,3- és 1,4-diklórbenzol 9,28 és 8,95 eV) alapján az utóbbi könnyebben ionizálódik az ionforrásban. Az 1,4-diklórbenzol molekulaionja egy stabil konjugált rendszert képez, emiatt az ionizációs határfoka nagyobb ugyanakkora bombázó elektronenergia mellett. Egy nagyobb ionizációs energiával rendelkező molekulának kisebb keresztmetszete lesz¹⁰, ennek megfelelően az érzékenysége is kisebb.

Oxigéntartalmú vegyületek érzékenysége

A méréseink során bővítettük az elemzendő nyílt láncú vegyületek körét, az aldehidek, ketonok, alkoholok homológ sorai nagyobb tagszámmal szerepelnek, illetve kiegészítettük az irodalomból hiányzó karbonsav homológ sorral. Az összehasonlíthatóság kedvéért n-alkán homológ sort is mértünk egyidejűleg.

Azonos szénatomszám mellett az alkoholok és a n-alkánok mérhető a legérzékenyebben, az illesztett egyenesek közt alig van tengelymetszet- és meredekségbeli eltérés. A legkevésbé érzékenyek az aldehidek és a karbonsavak, ezek illesztett egyenesének paraméterei is közel hasonlóak. A négy csoport egyenesének meredekségei 0,169 és 0,181 közt változnak. A két-két csoport közt helyezkednek el a ketonok, az eddigi homológ sor meredekségeihez viszonyítva jelentős (0,210) meredekséggel. A vegyületek elválaszthatóak apoláris ill. poláris kolonnán is, azonban a karbonsavak viszonylag nagy polaritásuk miatt

¹⁰ PW Harland, C Vallance; *Int J Mass Spec Ion Process*, (1997); 171: 173-181.

csak poláris állófázison választhatóak el hatékonyan és adnak szimmetrikus csúcsokat, ezért minden vegyületcsoportot polietilén-glikol állófázison választottunk el. Stabilwax-DA típusú kolonnát használtunk, melyben a „DA” jelzés savas módosítást jelöl, így különösen alkalmas karbonsavak hatékony elválasztására.

Nitrogéntartalmú vegyületek

A poláris, bázikus alifás aminok injektorban való pillanatszerű elpárologtatása után a következő nehézség az eluálódó csúcsok hatékony elválasztása. Az állófázis anyagi minősége befolyásolja a kapott csúcs alakját és ezen keresztül a csúcs alatti terület nagyságát. Minél szélesebb csúcsot kapunk egy adott koncentrációjú minta adagolásával, annál kisebb lesz a csúcs alatti terület értéke. Emiatt az érzékenység az adott elválasztórendszer paramétereinek mellett kisebbnek adódik, mint az elvileg meghatározható érték lenne. Különösen a savas és bázikus tulajdonságú vegyületek kényesek az állófázis típusára. Karbonsavak esetén savas módosítású (Stabilwax-DA) kolonnát alkalmaztunk, ennek a bázikus vegyületek elválasztására használt analógja a Stabilwax-DB állófázisú kolonna (30m x 0,32mm x 0,25 µm). Ezt alkalmazva azonban az eredmények nem voltak kielégítőek, mert a nagyobb szénatomszámú aminok érzékenysége csökkenő tendenciát mutatott a szénatomszámmal arányosan. A Stabilwax-DB állófázis anyagi minősége megfelelő (az elválasztás hatékony), azonban az alkalmazható maximális üzemi hőmérséklete (220 °C) korlátozza az injektorban beállítható hőmérsékletet, s nem lesz pillanatszerű és teljes az elpárologtatás a linerben. (A karbonsavakra alkalmazott savas módosítású PEG állófázis 260 °C-ig alkalmazható, ott ez nem jelentett gondot.) A polisziloxán vázas vegyületek hőtűrése jobb, s poláris módosítású változataik alkalmasak lehetnek. Jelen esetben egy közepes polaritású állófázist választottunk, amely egy 14% cianopropilfenil- és 86% dimetil-csoportot tartalmazó polisziloxán vázas vegyület (Rtx-1701 30m x 0,32mm x 1,00 µm), s a maximális üzemi hőmérséklete 280 °C. A kolonnacserével az alifás aminok homológ sorára kapott egyenes meredeksége nőtt (0,078-ról 0,172-re), tehát érzékenyebb a mérés.

Az anilin és nitrobenzol származékok vizsgálata is nagyobb figyelmet érdemel, főként az utóbbi vegyületek különösen magas forráspontjaik miatt. Ennek megfelelően irodalmi keresztmetszet ill. érzékenység adatok nem állnak a rendelkezésünkre. Az anilin származékok vizsgálatát Stabilwax-DB kolonnán végeztük. A primer alifás aminokhoz hasonlóan alkalmazható Rtx-1701-es típusú kolonna is, azonban a mért *RMR*-ek relatív szórásának megfelelően kis értéke nem indokolja a kolonnaváltást. A nitrobenzol származékok utóbbiak

látványosan kicsi ill. nem detektálható csúcs alatti területeket adtak a Stabilwax-DB kolonnán, ezért Elite-5MS 60m x 0,32mm x 0,25 μ m-es, 5% fenil- és 95% metilcsoportot tartalmazó állófázisú kolonnát választottunk hozzá (maximális üzemi hőmérséklet: 330 °C, injektor hőm.: 320 °C), melynek a hosszúsága segített a vegyületeket megfelelő felbontóképességgel is elválasztani. Az izomer vegyületek érzékenysége (keresztmetszete) az additivitási szabály alapján elméletileg azonos, azonban a táblázat szignifikáns különbségeket mutat közöttük (pl. $RMR_{2\text{-klóranilin}} = 0,731$; $RMR_{3\text{-klóranilin}} = 0,695$ és $RMR_{4\text{-klóranilin}} = 0,666$).

4. Tézispontok

1. Monohalogenezett n-alkán homológ sorok (1-jódalkán, 1-brómalkán, 1-klóralkán) relatív moláris érzékenységét határoztam meg indirekt mintabevittel, GC-MS készüléken, oldatos formában, naftalinra vonatkoztatva. A homológ sorokon belül lineáris összefüggés van a szénatomszám és a relatív moláris érzékenység között, mely alátámasztja az irodalmi keresztmetszet adataikat. Legérzékenyebben az 1-jódalkánok mérhetőek, majd az 1-brómalkánok és az 1-klóralkánok következnek. A viszonyítási alapként mért n-alkán homológ sor tagjaira nézve a legkisebb a mérőrendszer érzékenysége. [1]
2. Az 1-klóralkánokból keletkező, $C_nH_{2n}Cl^+$ összegképletű ionok eltérő intenzitására adtam egy lehetséges magyarázatot a számításhoz kémia segítségével, az 1-klórhexánt modell anyagként választva. A tömegspektrumokban kis intenzitással jelen lévő $C_3H_6Cl^+$ (**gyűrű4**), $C_5H_{10}Cl^+$ (**gyűrű6**) és $C_6H_{12}Cl^+$ (**gyűrű7**) ionok gátolt keletkezése termodinamikai okokkal magyarázható a **gyűrű4** esetében, a **gyűrű6** ill. **gyűrű7** létrejöttét pedig kinetikai okok gátolják. A $C_4H_8Cl^+$ ion létrejöttének nincsen akadály, ezért kiugró az intenzitása. [2]
3. Poliklórozott bifenilek relatív moláris érzékenységét határoztam meg indirekt mintabevittel, GC-MS készüléken, oldatos formában, naftalinra vonatkoztatva. A vizsgált vegyületek egy klóratomban tértek el egymástól, s a legalább három klóratomot tartalmazó vegyületek között lineáris összefüggést találtam a klóratomok száma és a relatív moláris érzékenység között, mely ellentétben áll a korábbi irodalmi, csökkenő tendenciát mutató PCB érzékenységekkel. [3]
4. Nyílt láncú, oxigéntartalmú vegyületek (ketonok, aldehidek, alkoholok, karbonsavak) homológ sorainak relatív moláris érzékenységét határoztam meg C_{10} - C_{16} szénatomszámig, s lineáris összefüggéseket kaptam. A korábbi keresztmetszet adatokat kiegészítettem nagyobb szénatomszámú vegyületekkel, s az eddig nem mért karbonsavakkal. Azonos szénatomszám mellett az alkoholok mérhetőek a legérzékenyebben, melyek érzékenysége közel egybeesik a n-alkánokéval, majd a ketonok következnek. A mérőrendszer legkevésbé érzékeny az aldehidekre és a karbonsavakra, ezek illesztett egyenesének paraméterei közel hasonlóak. [4]

5. Elsőként mértem primer alifás aminok relatív moláris érzékenységét és hasonlítottam össze n-alkánokra mért adatokkal, s megállapítottam, hogy az utóbbiakra nézve kedvezőbb a mérőrendszer érzékenysége az adott mérési körülmények közt. Ennek kapcsán megállapítottam, hogy a mért relatív moláris érzékenységek értéke jelentősen függ az elválasztás kísérleti körülményeitől (injektor hőmérséklet, állófázis, kolonna hatékonyság). [4]

5. Publikációk

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

- [1] N **Göröcs**, D Mudri, J Mátyási, J Balla; The Determination of GC–MS Relative Molar Responses of Some n-Alkanes and their Halogenated Analogs, *J Chromatogr Sci* (2013) 51(2): 138-145. IF: 0.794. Független idézetek száma: 3 (Google Scholar).
- [2] Z Benkő, N **Göröcs**, L Könczöl, L Nyulászi, D Szieberth, J Balla; $C_nH_{2n}Cl^+$ Ion Formation in Electron Impact MS Conditions: a Theoretical Study, *Struct Chem* (2014) 25:659-665. IF: 1.772
- [3] N **Göröcs**, B Beke, J Bozsik, J Mátyási, J Balla; The Determination of GC-MS Relative Molar Responses of Benzene and their Chlorinated and Methylated Analogs, *J Anal Chem* (2014) 69 (11):1112-1121, IF: 0.616
- [4] N **Göröcs**, J Mátyási, J Balla; Relative Molar Responses of some Compounds Containing Oxygen and Nitrogen in GC-MS, *Struct Chem* (2014) DOI 10.1007/s11224-014-0414-6. IF: 1.772

Konferencia előadások

Göröcs Noémi: MSD jel és a molekulaszervezet kapcsolata – Nyílt láncú vegyületek I.; Oláh György Doktori Iskola konferenciája, 2011. febr. 3. (szóbeli)

Göröcs N., **Bartal M.**, **Balla J.**: Sterilezett kötszerek maradék etilén-oxid tartalmának a meghatározása, Magyar Elválasztástudományi Társaság Elválasztástudományi Vándorgyűlés előadásai, Sárvár, 2008. november 5-7. (poszter)

Göröcs N., **Mátyási J.**, **Balla J.**: Correlation between Analytical Signal and Molecular Structure in Mass Spectrometry, 8th Balaton Symposium on High Performance Separation Methods and 15th International Symposium on Separation Sciences, Siófok, Hungary, 2009. September 2-4. (poszter)

Mátyási J., **Göröcs N.**, **Balla J.**: Efficiency of Fast GC, 8th Balaton Symposium on High Performance Separation Methods and 15th International Symposium on Separation Sciences, Siófok, Hungary, 2009. September 2-4. (poszter)

Göröcs N., **Mudri D.**, **Mátyási J.**, **Balla J.**: MSD jel és a molekulaszervezet kapcsolat Nyílt láncú vegyületek I., Magyar Elválasztástudományi Társaság Elválasztástudományi Vándorgyűlés előadásai, Tapolca, 2010. november 10-12. (poszter)

Göröcs N., Beke B., Bozsik J., Mátyási J., Balla J.: MSD jel és a molekulaszervezet kapcsolata: Benzolszármazékok vizsgálata, Magyar Elválasztástudományi Társaság Elválasztástudományi Vándorgyűlés előadásai, Hajdúszoboszló, 2012. november 7-9. (poszter)

Göröcs N., Mátyási J., Balla J.: The Relative Molar Sensitivity and the Electron Impact Ionization Cross Section in GC-MS, 9th Balaton Symposium on High Performance Separation Methods, Siófok, Hungary, 2013. September 4-6. (poszter)