



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Kállai Mariann

**A LÁNGIONIZÁCIÓS DETEKTOR JELE ÉS A
MOLEKULASZERKEZET KÖZTI KAPCSOLAT**

**Témavezető:
Dr. Balla József
a kémia tudomány kandidátusa**

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Általános és Analitikai Kémia Tanszék
2003.**

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	2
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	4
IRODALMI RÉSZ	5
1 A lángionizációs detektor jelképzésének mechanizmusa	7
2 Az ionizációs folyamat mechanizmusának újabb elméletei	12
3 A lángionizációs detektor felépítése	16
4 A FID szénatomszámmal arányos jelképzésének előnye a mennyiségi meghatározásban - az effektív szénatomszám	21
5 Heteroatomot tartalmazó molekulák jelképzésének elmélete	26
6 A kutatás előzményei	29
7 A kutatás célkitűzései	32
KÍSÉRLETI RÉSZ	33
1 Homológ sorok vizsgálata	34
1.1 Kísérleti körülmények	34
1.2 Homológ sorok vizsgálati eredményei	35
1.3 A homológ sorok méréseiből származó eredmények értékelése	41
2 Az irodalmi és saját eredményeink összevetése	43
3 A molekulaszervezet hatása az ECN értékére	49
3.1 Mérési körülmények	49
3.2 A molekulaszervezet hatására vonatkozó kísérleti eredmények	50
3.3 A molekulaszervezet hatását vizsgáló eredmények értékelése.....	53
4 A mérési körülmények befolyásoló hatása az ECN értékére	56
4.1 Kísérleti körülmények	57
4.2 A kísérleti körülmények hatásainak vizsgálati eredményei.....	57
4.2.1 Az injektor hőmérsékletének és az injektálás módjának hatása	58
4.2.2 A detektor hőmérsékletének hatása	62
4.2.3 A kolonna hőmérsékletének hatása.....	63
4.2.4 A mérendő komponens koncentrációjának hatása	65
4.2.5 A referencia anyag hatása	65
4.3 A kísérleti körülmények befolyásoló hatására vonatkozó eredmények értékelése	68
5 Az ECN meghatározásának új módszere	70
5.1 Az új ECN meghatározási módszer alkalmazása.....	71
5.2 Példák az új ECN meghatározási módszer alkalmazására	73

5.3	Mérési körülmények	74
5.3.1	A p-klór-toluol <i>ECN</i> értékének a meghatározása	74
5.3.2	Az o-toluidin <i>ECN</i> értékének meghatározása	77
5.3.3	A p-klór-benzil-alkohol <i>ECN</i> értékének meghatározása	78
5.3.4	A referencia anyag megválasztásának szerepe a 2-amino-4-klór-anizol példáján keresztül	80
5.3.5	A 2-metoxi-benzil-alkohol <i>ECN</i> értékének a meghatározása	83
5.4	A kidolgozott új <i>ECN</i> meghatározási módszer értékelése	85
	ÖSSZEFOGLALÁS	88
	IRODALOMJEGYZÉK	91
	FÜGGELÉK	94

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségéért és támogatásáért köszönetet szeretnék mondani elsősorban témavezetőmnek *Dr. Balla Józsefnek*, aki mind szakmailag, mind emberileg fáradhatatlan támogatást és segítséget nyújtott a munka elkészítésében és a dolgozat megírásában.

Meg szeretném köszönni a gázkromatográfiás csoport dolgozóinak *Halász Aladárnénak*, *Annának* és *Ahmad Naddafnak* a hasznos gyakorlati tanácsokat és a kellemes légkört, mely a munka során végig körbevett. Külön köszönöm *Annának* a gondoskodó odafigyelését, mely nem csupán munkámra, de mindennapjaim más területeire is kiterjedt.

Köszönetet szeretnék mondani *Dr. Pokol Györgynek*, az Általános Analitikai Kémia Tanszék vezetőjének, hogy az általa vezetett tanszéken kiegyensúlyozott feltételek mellett készíthettem el Ph.D. munkámat.

Köszönetemet fejezem ki a *Varga József Alapítványnak* anyagi támogatásáért, mely biztosította dolgozatom zavartalan befejezését.

Köszönöm az Általános és Analitikai Kémia *Tanszék minden dolgozójának* azt a kedves és baráti légkört, amely munkám során körbevett és köszönöm *minden hallgatónak*, akik a csoportban hosszabb-rövidebb ideig dolgoztak, hogy munkájukkal és friss ötleteikkel színesebbé tették a munkát.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm *családomnak* azt a sok-sok türelmet és szerető támogatást, mellyel munkám során végigkísértek. Köszönöm a fáradhatatlan biztatást és a belém vetett bizalmat.

IRODALMI RÉSZ

A kezdeti, szemmel jól látható, színes kromatográfiás módszerek (oszlop, papír kromatográfia) után a gázkromatográfia megjelenésével szükségessé vált olyan detektálási módszer kidolgozása, mellyel szintelen anyagok is megfigyelhetőek. Számos detektort fejlesztettek ki, de 1955-56-ban az első kereskedelmi forgalomba kerülő gázkromatográfiás készülékek mindegyike hővezetőképességi detektorral volt felszerelve. Az áttörést ezen a téren 1958 hozta. Ekkor két ionizációs detektor is megjelent egymással párhuzamosan, az argon ionizációs és a lángionizációs detektor (Flame Ionization Detector, FID), melyek közül az utóbbi mára a legáltalánosabban használt gázkromatográfiás detektorrá vált.

McWilliam és Dewar 1957-ben kifejlesztett prototípusáról rövid ismertetést adott Londonban a Cambridge Egyetemen, melyet követően is már óriási érdeklődés övezte az új detektort, majd az 1958-ban megjelenő publikációjuk után indult meg igazán a lángionizációs detektor diadalmenete mind a kutatás, mind a gyakorlati felhasználás területén [1]. McWilliam és Dewar munkájával párhuzamosan, tőlük függetlenül Victor Pretorius és munkatársai a dél-afrikai Pretoria Egyetemen szintén kifejlesztettek egy lángionizációs detektort és munkájukról, eredményeikről szintén 1958-ban, McWilliamék előtt néhány hónappal számoltak be, ezért sokan őket tekintik a lángionizációs detektor kifejlesztőinek.

A FID viszonylagos egyszerűsége, radioaktív sugárforrás nélküli működése, széles linearitási tartománya, alacsony detektálási alsó határa és univerzialitása (csaknem minden szerves anyagra mutatott érzékenysége) kétségtelenül a legszélesebb körben alkalmazott detektorrá tette a gázkromatográfia területén.

Ezek az előnyeik, kedvező tulajdonságain kívül azonban hordoz a mennyiségi meghatározás területén kamatoztatható páratlan lehetőséget is, ugyanis a FID a szénhidrogénekre a szénatomszámmal arányos jelet mutat. Heteroatomot is tartalmazó vegyület esetén pedig, a heteroatomra jellemző csökkentett jel mérhető az azonos szénatomszámú szénhidrogénhez képest. A jelcsökkenés mértékének ismeretében bármilyen összetételű molekulára elvileg meghatározható a detektorjel a szénhidrogén jeléhez képest, vagyis a tömegarányok ismeretében meghatározható ilyen módon a molekula relatív érzékenysége. A relatív érzékenység számítás útján történő meghatározásával lehetőség nyílik olyan molekulák mennyiségi meghatározására is, amelyek tiszta standard anyagként nem állnak rendelkezésünkre, illetve előállításuk nem gazdaságos, vagy nem lehetséges. Ez a számítással történő meghatározási módszer lehetővé tenné kevesebb standard anyag

felhasználását, mellyel lényegesen csökkenthetők lennének az analitikai meghatározások költségei.

A módszer használatához szükséges heteroatomra jellemző jelcsökkentő járulékok értékeinek meghatározásával számos kutató foglalkozott, azonban az összegyűlt adatok nem biztosítják a megfelelő analitikai pontosság elérésének lehetőségét, ezért alkalmazása nem terjedt el a gyakorlatban, olyan mértékben, mint amilyen előnyt jelenthetne a rutin elemzésben.. A téma újbóli aktualitását a ma elérhető korszerű mérés technikai lehetőségek, úgy, mint megbízható kromatográfias programok, számítógépes integrálási lehetőségek, automatikus injektálás, tiszta standard anyagok, stb. adják.

1 A lángionizációs detektor jelképzésének mechanizmusa

A lángionizációs detektornak, mint ionizációs detektornak az alapvető működési elve az, hogy a kolonnáról érkező gázelegyet két egyenfeszültségű áramkörbe kapcsolt elektród közé vezetjük. A kiáramló gázban lévő molekulákból termikus és kémiai energia segítségével ionokat hozunk létre, és ekkor a két elektród között áram folyik. A FID esetében a kolonnáról kilépő gázelegyet tehát meggyújtjuk és a lángban lejátszódó ionizációs folyamatokban keletkező ionok intenzitását mérjük. Természetesen az ionizációkor arra kell törekednünk, hogy a keletkezett ionáram arányos legyen a mérendő anyagmennyiséggel. Kis ionáram esetén mérhető nagyságú feszültségjelet úgy érhetünk el, ha nagy bemeneti ellenállású mérőelemet kapcsolunk az áramkörbe.

Kezdetben a láng tanulmányozásából származó munkákból [2,3,4,5,6] kiindulva tételezték fel és széles körben elfogadták a lángban végbemenő termikus ionizáció elméletét és e folyamat során szilárd halmazállapotú szén részecskék keletkezését, melyek a grafithez hasonlóan alacsony ionizációs potenciállal rendelkeznek. Calcote 1955-től folyó kísérletsorozatával [7,8,9] és megfigyeléseivel mindkét feltételezést megcáfolta és bevezette a kémiai ionizáció elméletét.

A termikus ionizációt megcáfoló kísérleti tapasztalatai az alábbiak voltak:

1. A fő ionizáció a láng egy keskeny zónájában történik, mely zóna nem a láng legmagasabb hőmérsékletű zónája.
2. Egyes lángokban, mint a széndiszulfid és hidrogén-szulfid lángok, nagyon alacsony az ionkoncentráció, annak ellenére, hogy ezeknél a lángoknál igen magas lánghőmérséklet érhető el.
3. Jelentős ionkoncentráció figyelhető meg viszonylag hideg lángokban, ahol nagy szennyező koncentráció jelenlétét kellene feltételezni a megfigyelt ionizáció eléréséhez.

A következő tapasztalatokra támaszkodva pedig a szilárd szén részecskék keletkezésének feltételezhetőségét veti el:

1. Kinbara és munkatársainak [10] tanulmánya szerint a maximális elektromos vezetőképesség a láng viszonylag alacsony hőmérsékletű részében figyelhető meg.
2. Míg a szén forma jelentősen nagyobb a hidrogénben gazdagabb lángban, mint abban szegényebben, addig az ionizáció megegyező mértékű minden hidrogén arány esetén.

3. Az ionizáció mértékének értékelése azt mutatta, hogy nagyjából százszor több ion mérhető, mint amit a keletkező szilárd szén részecskék lennének képesek létrehozni, még abban az esetben is, ha a mért molekula minden szén atomjából szén részecskék keletkeznének.

Calcote a termikus ionizáció ilyen formán való megcáfolása után a kémiai ionizáció elméletét vezette be. A kémiai ionizáció abban különbözik a termikus ionizációtól, hogy az erősen exoterm reakcióban felszabaduló energiát a keletkező termékek megtartják, és ez az ionizációjukhoz vezet, még mielőtt az energia termikus véletlenszerű elrendeződése következhetne be. Calcote szerint két kritériuma van annak, hogy a lejátszódó folyamatot kémiai ionizációs folyamatnak tekinthessük.

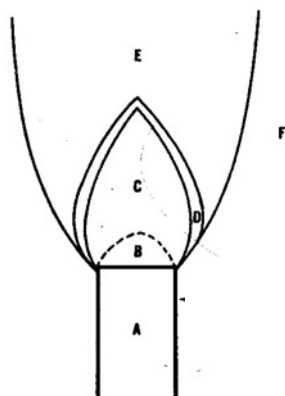
1. Az ionképződés lépésének exoterm, vagy termikusan semleges lépésnek kell lennie.
2. A képződött termékek egyszerű molekulák vagy gyökök.

A lángban történő ionizáció teljes mechanizmusát tömegspektrometriás vizsgálatokkal próbálták feltárni. Maga Calcote, valamint Tiggelen [11] és Sugden [12] folytattak ilyen vizsgálatokat. Bár a vizsgálatok akkor még gyerekcipőben jártak, a meglévő eredmények segítségével már így is viszonylag részletes képet kaphattak arról, hogy milyen töltéshordozók találhatóak a lángban és ebből következtetni lehetett a lejátszódó folyamatokra is.

A levegő-hidrogén lángban legnagyobb mennyiségben a hidroxonium ionokat találták, kisebb mennyiségben találtak nitrogén tartalmú ionokat, NO^+ és NH_4^+ . Ezen utóbbi ionok mennyisége függ a láng nitrogén tartalmától, illetve a láng hőmérsékletétől. Ezek mellett minden ionnak megtalálták a hidrogénezett formáját is. Tiszta szénhidrogén lángban más ionokat is találtak, főként C_3H_3^+ és néhány nagyobb szénhidrogén iont is. Kisebb mennyiségben oxidált ionokat is kimutattak, úgy, mint CHO^+ , CO_2H^+ és $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}^+$ ionokat, melyeket Tiggelen csoportja elsősorban kisebb nyomású lángok tanulmányozásakor figyelt meg [11].

A tömegspektrometriás eredmények tükrében már csak az maradt kérdés, hogy melyik ion keletkezik elsőként és mely ionok keletkeztek töltés átadás vagy más kölcsönhatás útján. Általánosan elfogadták, hogy a H_3O^+ ionok keletkezése töltés átadási folyamat eredménye, a forró lángban található nagyarányú vízgőz jelenléte miatt. Eyring [13] és Calcote elmélete szerint a CHO^+ vagy a $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}^+$ oxidált ionok valamelyike a primer ion.

A tömegspektrometriás eredmények felhasználásával Sternberg és munkatársai [14] egy sematikus ábrát mutattak be a diffúziós láng felépítésére, melyeket a láng egyes részeiben megfigyelt komponensek megtalálhatósága alapján határoztak meg. Az egyes részecskék, komponensek jelenlétéből, valamint a láng egyéb tulajdonságainak segítségével következtetni tudtak a lejátszódó folyamatokra, a töltéshordozók keletkezésének mechanizmusára.



1. ábra

A láng zónái [9]

Az 1. ábra *A* térrészében a vivőgáz és hidrogén, valamint a minta keverékének előmelegítése történik meg.

A *B*-vel jelölt zóna kialakulása abban az esetben figyelhető meg, ha az égést tápláló közeghez oxigént is keverünk, azaz előkevert lángot használunk. A *B* és *C* térrész határán már az előkevert gázelegy hőmérséklete elérheti a gyújtási hőmérsékletet.

A *C* térrész a láng magját képezi, ahol diffúzióvezérelt folyamatok játszódnak le. Az ide kerülő molekulák diffúzió sebessége igen különböző lehet. A hidrogén diffúziója nagyobb a külső térrész felé, mint a minta molekuláinak vagy a nitrogénnek. A zóna külső határához közel a kialakuló magas hőmérséklet hatására a minta részleges pirolízise történik meg. Oxigén gyakorlatilag nincs jelen, így szabad gyökök keletkezése indul el a *D* térrészből visszadiffundáló mozgékony hidrogén atomok segítségével. Ilyen körülmények között a minta molekulák gyors krakkolódáson esnek át. Ennek első lépéseként a leggyengébb kötések szakadnak fel, és dehidrogénezéshez, dekarboxilezéshez, dehidrohalogénezéshez, dehidrogénezéshez vezetnek. A zóna külső határához igen közel a fragmensek krakkolódása révén reaktív CH_2 , CH és C gyökök találhatók.

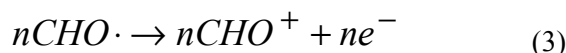
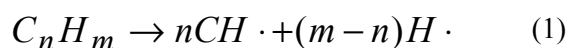
A krakkolódtott fragmensek a belső, kúp alakú zónából a magas hőmérsékletű fő reakció zónába lépnek (*D*). A külső térrészből belépő oxidáló fragmensek, úgy, mint az oxigén atomok, molekulák, OH és HO₂ gyökök egyrészt tovább gyorsítják a krakkolódás folyamatát, másrészt erősen exoterm hőszínezetű oxidációs reakciókat eredményeznek.

Az oxidáció során felszabaduló energiát a keletkezett molekulák megtartják, azonban más molekulákkal való ütközésekor energia átrendeződés következik be a Boltzmann eloszlásnak megfelelően. A kémiai reakcióban felszabadult felesleges energiát a keletkezett termékek elektromos energia formájában is megtarthatják, azonban ez az energia nehezen alakul át az ütközés során translációs energiává. Feltételezhetően ezek a kémiai reakciókból felszabaduló különböző energiák vezetnek az ionizáció folyamatához. Ez az ionizáció kémia ionizáció, hiszen kémiai reakciókban felszabaduló energia felhasználására játszódik le.

A *D* zónában a hidrogén és az oxigén molekulák koncentráció gradiense ellentétes irányú. A hidrogén koncentrációja a belső térrész felől a külső felé csökken, míg az oxigén koncentrációja éppen ezzel ellentétes.

Közvetlenül az égő feletti zónában (*E* zóna) az oxigén az égéstermékkel, illetve az égési folyamatban módosult inert gázzal hígítva található meg. Az *F* zóna már oxigénben igen gazdag térrésznek tekinthető.

A lángban található részecskék tömegspektrometriás vizsgálatából, a láng szerkezetének tanulmányozásából megállapították, hogy a lángban lejátszódó ionizáció a következő három fő lépésben történik meg:

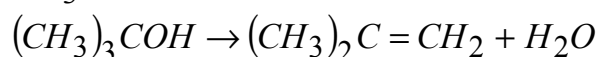
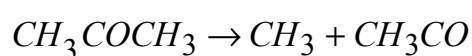
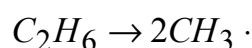


Az első reakció a **pirolízis, krakkolódás (1)** folyamata, amely az oxigénben szegény, de hidrogénben gazdag *C* térrész külső határfelületén játszódik le. Látható, hogy ebben a lépésben a szénhidrogénben lévő szénatomok számával arányos számban keletkeznek CH gyökök. Az **oxidáció (2)** és az ebben a folyamatban felszabaduló energiát hasznosító **ionizáció (3)** a fő reakció zónába (*D*) bediffundáló oxidáló gyökök és molekulák segítségével lejátszódó reakció. Az első lépésben keletkezett gyökökből, azokkal arányos számban keletkeznek a jel nagyságot meghatározó töltéshordozók. A szénatomszámmal arányos jel

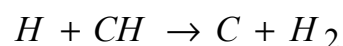
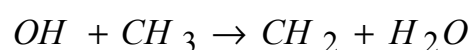
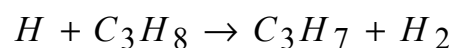
kialakításának meghatározó lépése tehát az 1. lépés, hiszen csak a teljes, egy szén atomot tartalmazó gyökké váló krakkolódás esetén teljesülhet a továbbiakban ennek feltétele.

Természetesen ezek a folyamatok számos formában mehetnek végbe, a lángba bekerülő anyag függvényében. A Sternbergék által is megadott lehetséges reakciók közül csak a leggyakoribbakat mutatom be néhány példán keresztül. Tipikus primer reakciók a különböző CH gyököket adó krakkolódás és a már jelenlévő aktív, hidrogént tartalmazó gyökökkel lejátszódó sztrípping (hasadás) reakciók.

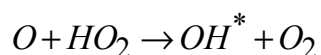
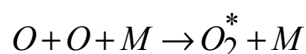
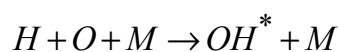
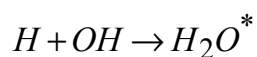
Krakkolódás



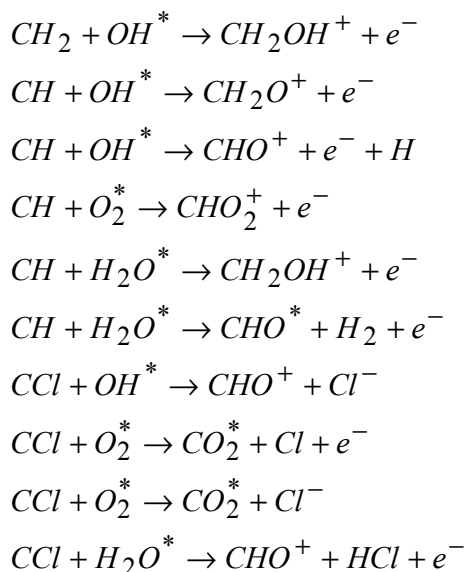
Sztrípping



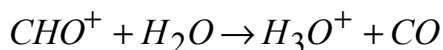
A lángba bekerülő mátrix komponenseivel szintén reakcióba lépnek a H, O vagy ezeket tartalmazó aktív gyökök, és nagy reakciókészségű intermedierek keletkezhetnek.



A detektor jelét meghatározó töltéshordozók a következő oxidációs és ionizációs lépésekben keletkeznek leggyakrabban:



A keletkezett primer ionok a lángban jelenlévő egyéb molekulákkal kölcsönhatásba lépve megváltoztathatják összetételüket, illetve azokkal összekapcsolódhatnak. A legjellemzőbb a nagy arányban jelenlévő víz molekulával történő összekapcsolódás.



Ez utóbbi folyamattal magyarázhatjuk a lángban található jelentős mennyiségű H_3O^+ ionok jelenlétét is. Természetesen fontos, hogy a keletkezett ionok száma se rekombinációval, se ion multiplikációval ne változzon. A vízzel történő reakció nem befolyásolja a mért jel nagyságát, mivel a reakció lejátszódása nyomán nem változik az ionok száma.

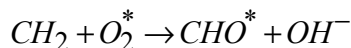
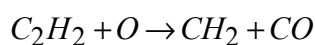
2 Az ionizációs folyamat mechanizmusának újabb elméletei

Sternberg és munkatársai nem sokkal a lángionizációs detektor kifejlesztése után, 1962-ben publikálták a detektor működésére, ionizáció folyamatára vonatkozó elméleteiket [14]. A mechanizmus tanulmányozására vonatkozó tömegspektrometriás vizsgálatok akkor még kezdeti stádiumban voltak, így nem volt lehetőségük a mechanizmus minden részletének kísérleti úton történő feltárására. Az általuk leírt reakciók létjogultságát azonban alátámasztják a detektornak azon jellemzői, hogy a molekulához további szén atomot tartalmazó egységek bekapcsolásával a mért jel lineárisan növekszik. Ez úgy képzelhető el, hogy a degradáció során minden molekulából egy szén atomot tartalmazó, ún. kulcs anyag keletkezik. Mivel a végső ion (CHO^+) tartalmaz hidrogén atomot is, mindenképpen számolni kell legalább egy, de

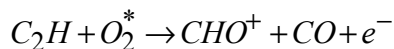
lehet, hogy több C_1H_x gyök keletkezésével a négy lehetséges szénhidrogén gyök közül. Sternbergék szerint a négy lehetséges, fragmens egyensúlyi elegye keletkezik a pirolízis, krakkolódás során. Az elegy összetétele a kiindulási molekula eredeti kötősszerkezetének függvénye. Miután ezek a részecskék igen rövid élettartamúak és csak igen magas hőmérsékleten léteznek, kísérleti megfigyelésükre sokáig nem volt lehetőség. Ez vezetett Sternbergék indirekt úton történő feltételezéseikhez is.

A későbbi kutatásokban más módszerekkel próbálták meghatározni a mechanizmus első lépésében keletkező gyököket, illetve vizsgálták azt is, hogy valóban krakkolódással, pirolízissel keletkeznek-e. A mechanizmus további vizsgálatánál tehát az első lépés pontos feltárására koncentráltak, elfogadva a teljes ionizálódási folyamat további lépéseit.

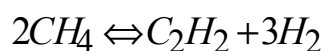
Blades 1973 és 1976-ban megjelenő [15,16], a FID mechanizmusát vizsgáló, emissziós vizsgálatokra támaszkodó két publikációjában a lángionizációs detektor szénatomszámmal arányos jelkialakulását a metil gyököknek tulajdonítja. Azonban kivételes esetekben más alternatív gyökök keletkezését is feltételezi, mint például az acetilén esetében, ahol kiugróan magas válaszjel mérhető. Ezt a CH_2 gyök jelenlétével magyarázza:



vagy



Nicholson [17] 1982-ben számítógépes szimulációval határozta meg, hogy 1800K hőmérsékleten az alifás szénhidrogének metánná degradálódhatnak. Azonban a metán kulcs anyagként való szerepe nem valószínű, mivel 1800K-en az etilén és az acetilén nem alakul át metánná. Jól ismert az az egyensúlyi folyamat, amely során metánból acetilén keletkezik ezen a hőmérsékleten:



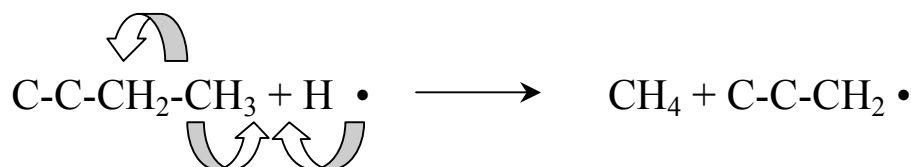
A hidrogén lángban jelenlévő óriási hidrogén felesleg kedvez a metán képződésének, azonban mivel az 1800K hőmérsékletű reakció zónában eltölthető idő nem elegendő az egyensúly beállítására, a reakció lejárásához, ilyen úton metán nem keletkezik a lángban.

Holm és Madsen 1996 és 97-ben kísérletileg közelítették meg a problémát [18,19]. 14 komponens és hidrogén gáz keverékét a láng hőmérsékletére hevítették egy kvarc kapillárisban és a keletkező gázokat analizálták GC és tömegspektrométer segítségével,

továbbá vizsgálták azt is, hogy az egyes folyamatok milyen lánghőmérsékleten játszódnak le. Az eredményeik alapján megállapították, hogy a „kulcs anyag” a lángban nem más, mint a metán. A tömegspektrometriás kísérletben a lángionizációs detektor lángjához hasonló láng egyes zónáiban található komponenseket figyelték meg. A láng belsejébe kapillárist vezettek be és a kapilláris másik végét egy tömegspektrométer ionforrásához kapcsolták. A kísérleteik során egy kb. 30 mm magas lángot hoztak létre, változtatták a kapilláris magasságát, így a láng egyes zónáiban jelenlévő komponenseket figyelhették meg. A benzol, acetilén és izobután esetén is azt tapasztalták, hogy közvetlenül a láng alján maga a mérendő, bevezetett molekula mérhető. A kapillárist 4.5 mm-rel megemelve már a hidrogénezett formájukat találták, így benzol esetén ciklohexánt és acetilén esetén etánt. További 2 mm-rel megemelve a kapillárist már minden anyag esetén a metánt találták. A mért metán mennyisége a kiindulási anyag szénatomszámaival arányos volt. A láng ennél is magasabb térrészében a nitrogén és a víz mennyisége növekedett meg.

A láng különböző magasságaiban -a lánghőmérsékletet is megmérve- azt találták, hogy a C-C kötés hidrogénezése 1000 °C alatt is végbemegy, körülbelül 600 °C-on lejátsszódik. A benzol ciklohexánna alakulása pedig már 400 °C-on is megtörténik. Ezek a megfigyelések azzal magyarázhatók, hogy az égési zónában nagy a hidrogén atom koncentrációja, amiatt, hogy nagy mobilitásuk következtében könnyen diffundálnak a láng belseje felé.

Kísérleti eredményeik alapján a lángban lejátsszó ionizációs folyamatok értelmezésére új elméletet vezettek be. Elméletük szerint a szénhidrogének degradációja nem pirolízis, hanem a hidrogén lángban nagy feleslegben jelenlévő hidrogén atomok támadása útján következik be.



A C-C kötés fészakadásával a nagyobb stabilitású C-H kötés alakul ki. A keletkezett molekulagyök metastabil volta miatt gyors frakcionálódás és hidrogénezés játszódnak le szén atomról szén atomra, a molekula teljes láncán, így minden szén atom metánná alakul át. A metán -Holmék szerint- abból a szempontból is logikus végpontja egy hidrogén feleslegben lejátsszó folyamatnak, hogy valamennyi szénhidrogén közül a metánban vannak a legerősebb C-H kötések.

Holm és Madsen új elméletét megalapozó kísérleteivel kapcsolatban azonban fontos megemlíteni néhány olyan kételyt, mely kérdéssé teszi, hogy a kísérlet eredményei tükrözik-e meg a lángban végbemenő valós folyamatokat.

A kísérletben létrehozott láng nagysága 30 mm, amely a detektor mikrolángjának kb. tízszerese. A mikroláng viselkedése, a benne kialakuló körülmények mások lehetnek, mint egy 3 cm magasságú lángban, ennek eltérő hatása lehet az ott lejátszódó folyamatokra is. A másik jelentős eltérés, hogy a detektorban alkalmazott hidrogén feleslegénél jóval nagyobb koncentrációt alkalmaztak a kísérleti lángban, vagyis a vizsgált anyag nagyon nagy hidrogén hígításban került a lángba. A valóságban nem csak hidrogén hígítja a bevezetett szerves anyagot. Holmék csak 0,0049% (v/v)-ban benzolt tartalmazó hidrogénben tapasztaltak teljes mértékű metánná való konverziót, a benzol koncentrációját növelve azonban csökkent a konverzió mértéke.

A harmadik tényező, mely jelentős eltérést jelent a FID valós működési paramétereitől, hogy míg a valóságban egy diszkrét minta mennyiség jut be a lángba, addig a kísérletben folyamatos mintabevitelt alkalmaztak. Ebben az esetben jelentősen eltérhet a lángban eltöltött idő a vizsgált molekulák esetén, amely szintén befolyásolhatja a reakciókban keletkező végtermékek minőségét, valamint a konverzió mértékét.

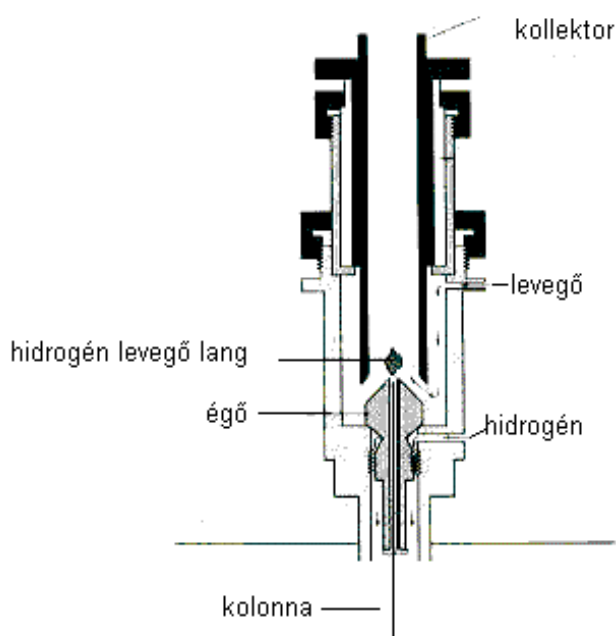
Végül nem hagyhatjuk figyelmen kívül azt sem, hogy a lángból, az ott keletkezett részecskék tömegspektrométerbe való eljutásukig - tekintve rövid élettartamukat - átalakulhattak stabilabb molekulát képezve.

Ezek a kísérleti körülmények, a valós detektor paramétereiktől jelentősen eltérő tényezők befolyásolhatják a lejátszódó folyamatokat, illetve meghatározhatják a keletkező végtermékek minőségét és mennyiségét is.

A ma ismert és elfogadott két alapvető elmélet Sternberg és Holm elmélete, csupán a gyökképzés mechanizmusában térnek el egymástól. Mindkét elmélet szerint a kiindulási molekula szénatomszámmal arányos számban keletkeznek töltéshordozók. A jelképzés eredménye tehát független attól, hogy melyik elméletet is fogadjuk el, a lángionizációs detektor jele arányos a mért molekula szénatomszámmal.

3 A lángionizációs detektor felépítése

Az előző részben részletesen bemutatam a lángionizációs detektorban lejátszódó ionizáció mechanizmusára vonatkozó ma ismert és elfogadott elméleteket. Az ionizációs detektorokkal szemben támasztott követelmény a mennyiségi meghatározás szempontjából az, hogy a minta mennyiségével arányosan keletkezzenek ionok, illetve az érzékeny mérés érdekében az ionok teljes mennyisége vagy legalább is minél nagyobb hányada, reprodukálhatóan mérhető legyen. Ezeknek a követelményeknek megfelelő szerkezeti kialakítást, detektor geometriát mutatom be röviden, amely egyben a ma használatos lángionizációs detektorok általános felépítését is reprezentálja. A 2. ábra a FID általános felépítését mutatja.



2. ábra

A lángionizációs detektor vázlatos felépítése

A lángionizációs detektorban az iontermelő lángot a kolonna végén hozzuk létre. Ma leggyakrabban alkalmazott vivőgázok inert, nem éghető gázok (N_2 , He, Ar). Ebben az esetben a láng begyújtásához és fenntartásához is a kolonnáról érkező gázáramhoz hidrogént keverünk. A kolonna vége az égőbe csatlakozik, ahol az így keletkező gázelegyet meggyújtjuk. A mikroláng égésének fenntartásához a lángot levegővel, égést tápláló közeggel öblítjük körül. A láng stabilitásának biztosítására ún. make-up gázt használunk. A gázáramban

található szerves anyagból a lángban kémiai ionizáció hatására töltéshordozók keletkeznek. Az égő mint elektród, valamint a szemben elhelyezett ún. kollektor között, elektromos teret létesítünk, ennek hatására a lángtérben keletkező töltéshozók zárják az áramkört. Az áramot nagy értékű ellenálláson vezetjük át és az ellenálláson létrejött feszültségességét nagy bemeneti ellenállású feszültségmérővel mérjük. A lángdetektor erősítők rendszerint több mérőellenállást tartalmaznak és azok a szükségletnek megfelelően kapcsolhatók az áramkörbe.

A lángionizációs detektor kifejlesztésének kezdeti szakaszán McWilliam és Dewar, de ugyanígy Pretorius ajánlása szerint a láng körül az elektromos teret két párhuzamos elektróddal hozták létre. Ennél az elektród elhelyezésnél Janák és Novák [20] ún. inverz hatást tapasztaltak, vagyis a mérendő anyag kisebb tömegárama esetén nem lineáris a mért jel és a tömegmennyiség közti összefüggés. A hatás elkerülésére Janák és munkatársa legalább az egyik elektródot a láng iontermelő zónájához közel helyezték el, ez praktikusán azt jelentette, hogy magát az égőt kapcsolták az egyik elektródnak.

Bruderreck, Schneider és Halász [21] vizsgálatokat végeztek arra vonatkozóan, hogy hogyan változnak a detektor jellemzői, ha a fő elemeit megváltoztatják. Megállapításaik szerint az égőnek, mint az egyik elektródnak jelentős szerepe van a detektor zaj szempontjából. A legfontosabb az égő felizzásának elkerülése, mely megfelelő hőelvezető felépítés kialakítással, hővezető anyag felhasználásával könnyen megvalósítható. A zaj jelentősen csökkenthető az égő felületének megfelelő kiképzésével is. Minél simább felületű az égő nyílásának a kiképzése, annál kisebb a kifelé áramló gázáram turbulenciája. Az égő felületének durvaságai nem csupán a mechanikai kiképzésből adódhatnak, hanem a felület oxidációjából is. Mind a korrózió elkerülése, mind a hővezetés szempontjából is a rozsdamentes acél használata a legelőnyösebb.

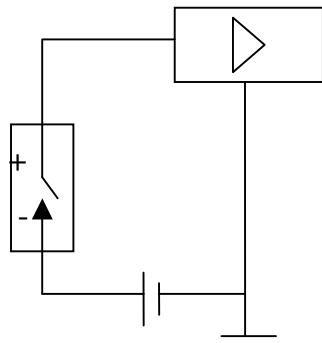
A másik elektród, a kollektor kialakítása és elhelyezése is nagymértékben befolyásolja a mérhető jelet és a linearitási tartományt. A kollektor alakja is kezdetben többféle kialakítású volt. Alkalmaztak fém hurkot, majd az iongyűjtés hatékonyságának növelésére fémhálót, azonban a mai készülékekben a lángot körülölelő hengeres megoldást használják. Desty munkatársaival [22] és McWilliam [23] vizsgálták a kollektor alakjának és helyzetének hatását a mérhető jelre. A kollektor alakjának és helyének megválasztásakor több szempontot is figyelembe kell venni. Az alakjának alkalmasnak kell lenni arra, hogy minél nagyobb hatásfokkal képes legyen összegyűjteni a mérendő ionokat. Természetesen ezt a képességét a helyzete is meghatározza, hiszen olyan távolságban kell a két elektródot elhelyezni, hogy az ionok ne rekombinálódhassanak addig, amíg el nem érik a kollektort. A túl közeli elhelyezés

azonban a kollektor felmelegedését és felhevülését okozhatja, amely szintén jeltorzulást okozhat. Desty és McWilliam vizsgálatai azt mutatták, hogy mindegyik kollektor alaknál található egy olyan optimális résnagyság, amely mindkét korlátozó feltételnek megfelel. A hengeres kiképzésű kollektor alakjából kifolyólag a leghatékonyabban képes az iongyűjtésre, mivel minden szögből körbeveszi a lángot, valamint a felhevülés mértéke is minimális.

McWilliam [23] és Dewar [24] vizsgálatai azt is kimutatták, hogy a henger, mechanikai stabilitást is kielégítő méretei tulajdonképpen nem befolyásolják a detektor teljesítményét, azonban 5 mm-nél kisebb hosszmérete esetén számolni kell a linearitási tartomány szűkülésével, a méretből adódó, kisebb tömegáram mérhetőség következtében.

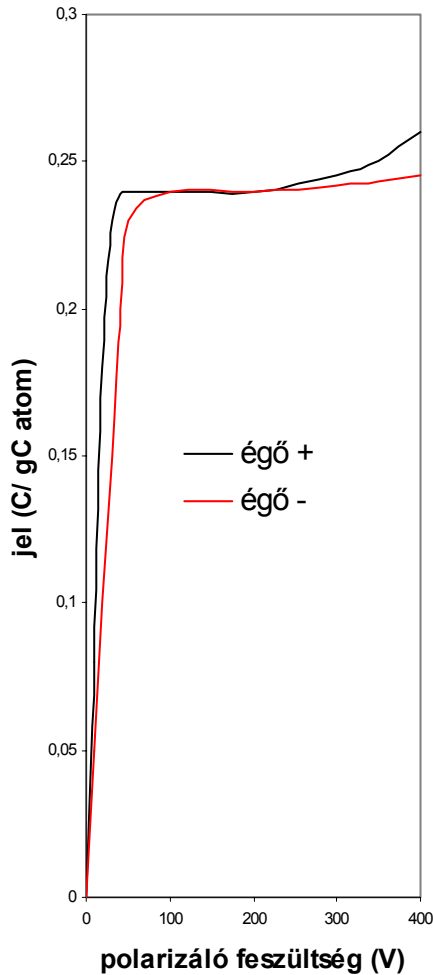
Az elektródok között az egyenáramú feszültségforrással létrehozott elektromos tér is befolyásolja az iongyűjtés hatékonyságát. Segítségével biztosítható a lángban létrejövő töltéshordozók szétválása, így megakadályozható, hogy a pozitív és negatív töltéshordozók rekombinációdhassanak még mielőtt mérésük megtörtént volna. Az elektromos erőter megválasztásánál azonban figyelemmel kell lennünk arra is, hogy a túl erős tér a keletkező elektronok gyorsítása révén ion multiplikációt hozhat létre, amely szintén meghamisíthatja a lángionizációs detektorral történő mérést [25].

Az elektromos erőter nagyságán kívül az áramkör kapcsolása, kialakítása is befolyásolja a jel nagyságát. Az általunk használt készülékben az áramkör kapcsolását a 3. ábra mutatja, mely a ma használatos lángionizációs detektorok esetén általánosnak mondható. Az áramkörben a polarizáló áram az égőhöz van kapcsolva. A detektorcella fala, illetve a kollektor pedig azonos potenciálon vannak és földelvek. Ebben az esetben a detektor fala és a kollektor versenyeznek az ionok gyűjtésében, ezért a kolonnát le kell szigetelni az égőtől, illetve meg kell akadályozni az ionáram szivárgását. Ezek a problémák egyszerűen megoldhatók ennél a kapcsolásnál, hiszen az ionáram szivárgása megakadályozható az égő sugár és elektród rés arányának növelésével, illetve henger alakú kollektor alkalmazásával. Az égő szigetelése technikailag könnyen kivitelezhető.



3. ábra A lángionizációs detektor elektromos kapcsolása (A nyíl jelképezi a mikrolángot)

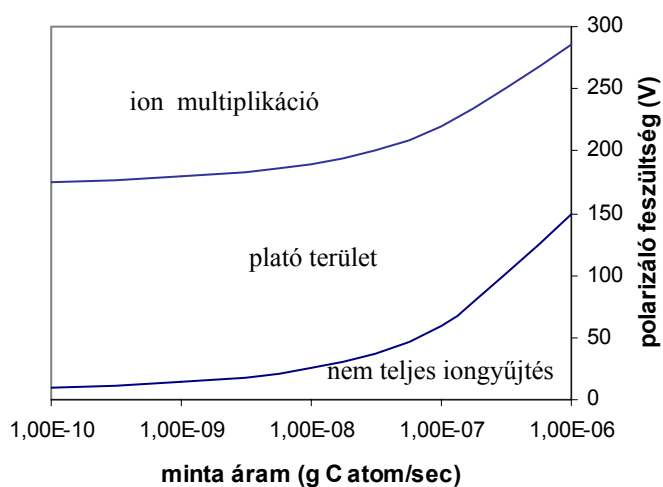
Az elektródok polaritásának hatását is vizsgálták. Sternberg és munkatársai [14] vizsgálataiban a detektor teljesítményét egységnyi tömegű szén atomra mutatott áram - polarizáló feszültség összefüggésben vizsgálta.



4. ábra

A polarizáló feszültség hatása a jel nagyságra [9]

A 4. ábrán jól látható, hogy az égő mind pozitív, mind negatív polarizációjakor azonos nagyságú, maximális jel nagyság érhető el. Az ábra azt is jól mutatja, hogy az égő pozitív polarizációjának esetén könnyebben (kisebb potenciál értéknél) érhető el a maximális jel nagyság (plató). Ez valószínűleg az elektronok nagy mozgékonyságának köszönhető, amely még az égőből kiáramló gázokkal szemben is igen nagy. Másrészt az égő negatív kapcsolásakor előfordulhat, hogy az égő túlhevülésekor elektron emisszió következik be, ami jelentősen megnövelheti a háttér zajt, illetve ebben az esetben az égőfej külön szigetelést kíván meg, amely a detektor kialakítását nehezíti. A ma használatos detektorokban a polarizáció változtatható, amely tulajdonképpen egyik polarizáció esetén sem jelent rosszabb hatékonyságú mérést, mivel a 4. ábráról látható, hogy már szinte egész kis feszültség esetén elérhető a maximális jel nagyság mindkét esetben.



5. ábra

Az alkalmazandó feszültség értéke a mintaáram függvényében [9]

Az alkalmazandó polarizációs feszültség megválasztásához Sternberg egy összefoglaló diagrammot (5. ábra) adott meg, mely egy pozitívan polarizált égő esetén mutatja a minta tömegárama és az alkalmazandó polarizációs feszültség közötti összefüggést. Az ábrán látható, hogy széles mintamennyiség tartományban található olyan ún. plató terület a diagrammon, ahol a feszültség változtatásával elérhető a C atom számmal arányos áram.

A ma használatos detektorok felépítése lényegében ezeket a szempontokat figyelembe veszi. Természetesen minden gyártó alkalmaz olyan sajátos megoldásokat, amely megkülönbözteti a többi detektortól a saját detektorát, azonban ezek a működés szempontjából nem lényeges eltérések, kismértékben befolyásolják csak a detektorok hatékonyságát. Sternberg részletesen vizsgálta a detektor azon geometriai, működtetési tényezőit, amelyek a jelképzés hatékonyságán keresztül, közvetlenül fejtik ki hatásukat a mennyiségi meghatározásra.

1. Az iongyűjtő rendszer. Az elektród geometriája, és az alkalmazott feszültség-gradiens helyes megválasztása biztosítja az áram-feszültség görbe plató tartományában történő mérést, elkerülve a nem teljes iongyűjtést, illetve az ion multiplikációt.
2. A levegő áramlási sebessége. Általában 400ml/sec sebességet használunk, mely biztosítja az oxigén maximális diffúzióját a lángban, de nem okoz turbulenciát.
3. Az éghető közeg. Minden esetben az alkalmazott vivőgáz diffúziója, hővezetése és hőkapacitása szabja meg a hidrogén igényt és az így kialakuló jelszintet.
4. A hidrogénhez vagy a mintához kevert oxigén. Az ilyen módon addicionált oxigén nagyobb mértékű krakkolódáshoz vezet, de a minta előoxidációját is okozza, mely zajosabb jelhez vezet.
5. Az égő átmérője. Az átmérő növekedésével a diffúziós távolság növekedése miatt csökken a mérhető jel. Az átmérő kiválasztásánál a stabil láng biztosítását kell elsődlegesen szem előtt tartani.

6. Az égő hőmérséklete. A hőmérsékletmérés bizonytalanságai miatt nem tudták pontosan meghatározni, azonban hatását nem találták túl jelentősnek.

Ezek a tényezők közvetlenül az égőben, a lángban a mechanizmust, a jelképző részecskék kialakulását befolyásolva fejtik ki hatásukat. A ma használatos lángionizációs detektorok csaknem azonos működtetésűek. A beállított paramétereket hosszútávon, megbízhatóan tartják, így hatásukkal a mennyiségi meghatározás során nem kell számolni, azonban a detektor hatékony működésének beállításához nélkülözhetetlenek.

4 A FID szénatomszámmal arányos jelképzésének előnye a mennyiségi meghatározásban - az effektív szénatomszám

A lángionizációs detektor a szénatomszámmal arányosan képez jelet, vagyis újabb metilén csoportok bekapcsolásával azok számával arányosan növekszik a mért jel.

Heteroatomot tartalmazó molekulák jelét összehasonlítva ugyanolyan szénszámú szénhidrogén jelével nem kapunk azonos nagyságú jelet, azonos bemért mennyiségek esetén sem. Legtöbb esetben a heteroatomot tartalmazó molekula kisebb jelet ad, vagyis azt is mondhatjuk, hogy a heteroatomok jelenléte a molekulában jelcsökkenést okoz, mivel az a szénatom, amelyikhez a heteroatom kapcsolódik nem ugyanolyan aktív a jelképzésben, mint amelyikhez nem kapcsolódik. Ennek a jelenségnek a tárgyalására vezették be Sternberg és munkatársai [14] elsőként az effektív szénatomszám (effective carbon number, *ECN*) fogalmát, mely megadja, hogy egy heteroatomot tartalmazó molekula jelprodukcója hány szénatomszámú, heteroatomot nem tartalmazó szénhidrogén jel nagyságával egyenértékű.

Minden jelképzést befolyásoló atomhoz rendelhető egy ún. szénatomszám járulék (*ECN_j*), mely azt adja meg, hogy mekkora az adott atom hozzájárulása a molekula jel nagyságának kialakításában. Értelemszerűen a szénhidrogének C atomjainak *ECN* járulékát 1-nek tekintjük. Az effektív szénatomszám ismeretének jelentőségét a mennyiségi analízisben betölthető szerepe adja. Ismerve azt, hogy az egyes heteroatomok vagy funkciós csoportok milyen mértékben csökkentik a szénhidrogén váz jelét, kiszámítható lehet olyan molekulákra vonatkozóan is a detektor érzékenysége, melyek molekulászerkezete, összetétele ismert, azonban tiszta standard anyagként nem állnak rendelkezésünkre, tisztán való preparálásuk nem gazdaságos vagy nem lehetséges, így a mennyiségi meghatározásuk ilyen módon nem kivitelezhető.

Az effektív szénatomszám Sternberg [14] definíciója szerint meghatározható bármely molekulára:

$$ECN_i = n_s \frac{A_i}{A_s} \frac{N_i}{N_s} \quad (1)$$

ahol n_s a vonatkoztatási anyag (vagy más néven referencia anyag) szénatomszáma,

A_i, A_s a minta, illetve a standard anyag csúcsterülete,

N_i, N_s a minta, illetve a standard anyag mólszáma.

A meghatározáshoz vonatkoztatási anyagnak normál szénhidrogéneket használtak, éppen annak a megfigyelésnek megfelelően, hogy a szénhidrogének jele arányos a szénatomszámukkal. Sternberg vonatkoztatási anyagnak n-heptánt alkalmazott. Mivel:

$$N_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (2) \quad N_s = \frac{m_s}{M_s} \quad (3) \quad f_i = \frac{A_i \cdot m_s}{m_i \cdot A_s} \quad (4)$$

ahol f_i relatív érzékenység,

M_i, M_s a minta, illetve a standard anyag moláris tömege,

m_i, m_s a minta, illetve a standard anyag tömege

Tehát

$$ECN_i = n_s \frac{A_i}{A_s} \frac{m_s}{m_i} \frac{M_i}{M_s} = n_s f_i \frac{M_i}{M_s} \quad (5)$$

A számításból látható, hogy az effektív szénatomszám arányos a relatív érzékenységgel. A gázkromatográfiában a leggyakrabban használt mennyiségi meghatározási módszer a belső standard módszer, amelynek alapja a relatív érzékenység meghatározása. Ha ismert a molekulákat felépítő atomok, heteroatomok, funkciós csoportok jel kialakításához való hozzájárulása, azaz az effektív szénatomszám járulékok értékei (ECN_j), akkor a molekula összetételéből, szerkezetéből kiszámítható a molekula effektív szénatomszáma.

Sternberg elmélete szerint vegyületek ECN -a az egyes felépítő atomok effektív szénatomszám járulékaiknak összegeként számítható ki:

$$ECN_i = \sum_{j=1}^n ECN_j \quad (6)$$

ahol ECN_j az egyes atomok, vagy funkciós csoportok effektív szénatomszám járuléka.

Az effektív szénatomszám járulékok meghatározása olyan tiszta standard anyagok mérésével adható meg, melyek csak egy heteroatomot vagy atomcsoportot tartalmaznak.

$$ECN_j = dECN = ECN_i - n_{c,i} \quad (7)$$

ahol $dECN$ csak abban az esetben egyezik meg ECN_j értékével, ha csak egy heteroatom, vagy funkciós csoport van a molekulában.

A mennyiségi meghatározás az ECN járulékok felhasználásával az ismert összetételű molekula ECN értékének kiszámításával kezdődik.

$$ECN_{j,1} + ECN_{j,2} + \dots + ECN_{j,n} = ECN_i \quad (8)$$

Az (5) egyenletből egy adott vonatkoztatási anyagra kiszámítható a relatív érzékenység értéke. Természetesen abban az esetben, ha valóban feltételezhetjük azt, hogy valamennyi szénhidrogén valódi szénatomszáma és effektív szénatomszáma megegyezik, valamint azt, hogy bármely szénhidrogénhez viszonyítva ugyanaz a mért relatív érzékenység, akkor bármely n -szénhidrogénre, mint vonatkoztatási anyagra megadott járulékok felhasználhatók lennének. Amennyiben ez nem teljesül, akkor csak azonos vonatkoztatási anyagra megadott járulékokkal számíthatunk, illetve a mérendő anyag mennyiségét is erre az anyagra kell megadnunk. Erre a kérdésre vonatkozóan adnak választ Etre [26] vizsgálatai.

Etre [26] a moláris relatív érzékenység összefüggéseit vizsgálta szénhidrogénekre, úgy, mint paraffinokra (elágazó és egyenes láncú), cikloparaffinokra, illetve aromásokra. Az általa megadott definíció szerint a moláris relatív érzékenység nem más, mint a Sternberg és az általunk is használt effektív szénatomszám 100-szorosa. Az egyenes láncú paraffinok vizsgálatának esetén az egyik lényeges megfigyelése volt, hogy n -heptán vonatkoztatási anyagra számítva C_1 - C_9 n -szénhidrogének ECN értékei a valódi szénatomszámtól kis mértékben eltérő értékeket mutattak. Kísérleteit n -propán vonatkoztatási anyaggal is

elvégezte, ekkor azt tapasztalta, hogy a C_{1-4} n-paraffinok az elméletivel csaknem azonos értéket mutatnak, viszont C_5 és annál nagyobb szénatomszámú normál paraffinok esetén a n-heptánnal számított értékek adtak az elméletihez közelebbi értéket, nem pedig a n-propánnal meghatározott *ECN* értékek.

Másik lényeges kísérleti eredménye az volt, hogy az azonos szénatomszámú elágazó és a normál szénhidrogének *ECN* értékeit különbözőnek találta. A nagyobb mértékben elágazó paraffinok mért *ECN* értékei nagyobbak, mint az azonos szénatomszámú, ám egyenes láncú paraffinoké.

Kísérletei arra is rámutattak, hogy a cikloparaffinok és az aromás vegyületek *ECN* értékei is eltérőek a normál paraffinokhoz viszonyítva. A cikloparaffinok valamennyi vizsgált izomerjénél azt tapasztalta, hogy a mért értékek mindegyike az elméleti, szénatomszám alapján várt értékek alatt maradtak. Az aromások esetében a benzol különböző izomerjeit vizsgálta, relatív moláris érzékenység-szénatomszám diagramban, ahol a benzol kivételével az elméleti egyenes alatti értékeket kapott. Bár minden esetben eltéréseket kapott az elméleti egyenes értékeitől, a mérési eredményekre minden esetben illeszthető volt egy másik meredekségű ún. tapasztalati egyenes.

Ettre ezen kísérletei alapján meg kell állapítani, hogy az effektív szénatomszám számításához csak azonos homológ sorba tartozó vonatkoztatási anyagra megadott járulékok használhatók fel.

1990-ben Jorgensen és munkatársai [27] a kőolajiparban használatos nagy számú standard anyag felhasználásának elkerülésére több heteroatomra is újra meghatározták a járulékok értékeit.

Az effektív szénatomszám számítását azonban az újra meghatározott járulékokkal (1. táblázat) már másképp végezték el, mint ahogyan Sternbergék tették. Jorgensen nem az egyes építőkövek összegeként számítja az *ECN*-t, hanem a kiindulásnak a vegyület szénatomszámát veszi alapul és ebből vonja le az egyes heteroatomok jelcsökkentő hatását.

1.táblázat

Jorgensen és munkatársai által meghatározott *ECN* járulékok értékei [27]

Anyag	Átlag <i>dECN</i>
N-tartalmú heterociklusos vegyületek	-0,62
Ketonok	-0,80
Primer aminok	-0,58
Alkoholok és fenolok	-0,64
Éterek és furánok	-0,78
Észterek	-1,27
Szénhidrogének	-0,08

Tulajdonképpen a két számítási mód között nincs különbség akkor, ha a különféle kötésben lévő szénatomokra azonosan egységnyinek vesszük a járulék értékét. Jorgensen a mért *ECN* értékeket olyan molekulák meghatározására használta fel a kőolajiparban, ahol a szénatomok vagy egyszeres kötésekben vagy aromás szén-szén kötésekben vettek részt. Sternberg (2. táblázat) is ebben a két formában egységnyinek tekinti a C atomok járulékát, így a két számítási móddal azonos eredményre jutunk.

2. táblázat

Sternberg és munkatársai által meghatározott *ECN* járulékok [14]

Atom	Típus	<i>ECN</i>
C	Alifás	1.0
C	Aromás	1.0
C	Olefin	0.95
C	Acetilén	1.30
C	Karbonil	0.0
C	Nitril	0.3
O	Éter	-1.0
O	Primer alkohol	-0.6
O	Szekunder alkohol	-0.75
O	Tercier alkohol, észter	-0.25
Cl	2 vagy több alifás C-en	-0.12/db
Cl	Olefin C-en	+0.05
N	Aminokban	Azonos a megfelelő alkoholokba az O-nel

Más típusú molekulák esetén ez nem feltétlenül igaz. Sternberg egyszeres, kettős és hármas valamint aromás kötésben résztvevő C atomra is külön-külön adja meg az *ECN* járulékok értékét (2. táblázat). Itt már látható, hogy a többszörös kötésben résztvevő C atomok járuléka nem egyezik meg az alifás és aromás kötésben résztvevő C atomok járulékaival, tehát Jorgensenék és Sternbergék számítási módszerei nem vezetnek azonos eredményre.

5 Heteroatomot tartalmazó molekulák jelképzésének elmélete

A heteroatomot tartalmazó molekulák jelcsökkentő szerepe tapasztalati tény. Erre magyarázatot Sternberg (1962) a láng összetételének vizsgálata alapján, és Holm (1997) reakció kinetikai alapokra visszavezetve próbált találni.

Sternberg és munkatársai az oxigén atom hatását vizsgálták ketonokban, aldehidekben, éterekben, észterekben és különböző alkoholokban, valamint klórozott vegyületeket és aminokat is tanulmányoztak. Mérési eredményeinek összefoglalását a 2. táblázat mutatja.

Abból, hogy a karbonil kötésben résztvevő szén atomot is tartalmazó molekulák (észterek, aldehidek, ketonok) effektív szénatomszáma egy egységgel kisebb, mint az azonos szénatomszámú szénhidrogéneké, arra következtetett, hogy az oxidációs folyamatnak kulcsfontosságú szerepe van az ionképzésben. Az oxidáció során felszabaduló energia biztosítja az ionizáció energiáját. Azoknál a molekuláknál azonban, ahol a molekula tartalmaz oxigén atomot, ott az oxigénhez kapcsolódó C atom eleve oxidált, tehát nem a nagy energia felszabadítással járó oxidáció, hanem az endoterm hőszínezetű oxidált C fragmens kihasadása következik be. Emiatt ez a szén atom nem tud részt venni a jelképzésben.

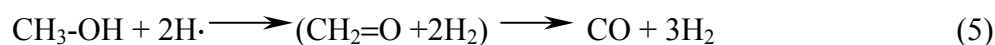
Az alkoholok esetében már nem ilyen egyszerű a jelcsökkentő hatás magyarázata. Sternberg szerint a jelcsökkenés mértéke a C-O és C-H kötés felszakadásának relatív valószínűségével egyezik meg. A szekunder alkoholok adják a legalacsonyabb *ECN* értéket, mivel itt a legkönnyebb dehidrogénezni a C-OH kötetést. A CO fragmens kialakulásának itt a legnagyobb valószínűsége, míg a terciér alkoholoknál az OH csoport leszakadása a kedvezményezettebb. Így a három alkohol közül a legmagasabb *ECN* érték a terciér esetében mérhető. A primer alkoholok *ECN* értéke e kettő közé esik.

A halogénezett szénhidrogének esetében csak akkor tapasztalt jelcsökkenést, ha egy C atom többszörösen halogénezett volt. Egyetlen halogén atom jelenlétekor nem tapasztalt jelcsökkenést. Ezt a szén-halogén kötés gyengeségével és így könnyű felszakíthatóságával

magyarázta. Ennek a kötésnek a felbomlása után tulajdonképpen az egyszerű szénhidrogén váz marad vissza, mely a jelképzésben így akadálytalanul tud részt venni. A multihalogénezett molekulák esetén tapasztalt jelcsökkenés pedig arra utal, hogy a halokarbon fragmensek oxidációja nehezebben megy végbe, mint a hidrokarbon fragmenseké.

Holm [19, 28] kísérletekre alapozva igyekezett magyarázatot adni erre a jelenségre. Különböző anyagokat kevert össze hidrogénnel és felmelegítette a láng hőmérsékletére. A keletkezett gázokat gázkromatográffal analizálta. A kísérlet bizonyította, hogy a reakció idő nem volt elegendő az egyensúly beállítására és mind a 14 vizsgált anyag esetén metán, acetilén és nyomnyi mennyiségben etilén keletkezett. A termékek arányát a mérendő anyag minősége szabta meg. A telített szénhidrogének esetén elsősorban metán keletkezett, míg a telítetlen, illetve heteroatomot tartalmazó anyagok esetén az acetilén vagy az etilén aránya volt nagyobb. O tartalmú anyagok mérésekor CO és víz keletkezett a szénhidrogén termékek mellett, N-tartalmú anyag esetében pedig HCN. A halogén tartalmú mérendő anyagok hidrogén-halogenidek keletkezéséhez vezettek. Ezek alapján elmondható, hogy az effektív szénatomszám értékét az szabja meg, hogy a heteroatomot tartalmazó szénatom metánná vagy más (CO, HCN, stb.) molekulává alakul át. Ha a lángban a hidrogénezés során CO vagy HCN molekula keletkezik, mivel a CO egyáltalán nem ad jelet és a HCN is csak igen gyenge jelet ad a lángionizációs detektorban, azt várnánk, hogy az O és N tartalmú szerves molekulák effektív szénatom száma eggyel, vagy közel egy értékkel kisebb a valós szénatomszámhoz képest. Amint azt Sternberg és munkatársai is megfigyelték már ez a várt *ECN* érték nem minden heteroatomot tartalmazó molekulánál adódik ugyanannyinak.

Holm a jelenség magyarázatát a lángban lejátszódó reakciók kinetikájával magyarázta. Az alkoholok és aminok esetében a C-O kötés hidrogénezése és a molekulából való hidrogén elvonása, mely CO-ot és HCN-ot eredményez, versenyez egymással. A két versenyző reakció pl. metanol esetében:



A két reakció sebességi állandójának aránya (k_4/k_5) körülbelül 3, mely alapján magyarázható a metanol 0,75 értékű effektív szénatomszám értéke, ha figyelembe vesszük, hogy jelet a detektorban csak a (4) reakcióban keletkező termékek produkálnak. A helyzet hasonló az aminok esetében is:



Több szénatomot tartalmazó alkoholok és aminok esetében annyiban módosulnak a lejátszódó reakciók és ennek megfelelően a mért jel is, hogy termikus elimináció játszódik le. Az alkoholok esetén a víz molekula termikus eliminációját követő alkén keletkezése nem okoz *ECN* csökkenést, azonban az α -pozícióban történő C-C fragmentálódás és C-H kötés hasadás CO képződést okoz. A két folyamat verseng egymással, ahol az etanol esetén tapasztalt 1,70 *ECN* érték azt mutatja, hogy az elimináció rendkívül fontos, hiszen az O hordozó C atomok csupán 30%-a alakult át CO-dá.

Az aminok esete hasonló az alkoholokéhoz, ahol szintén a termikus elimináció, a C-C kötés hasadása és a (7) egyenlet szerinti HCN képződés verseng egymással. Holm valószínűtlennek tartja, hogy a CO vagy HCN képes lenne pozitív *ECN* értéket produkálni, így kizárható az is, hogy pl. nitrozónium ionok is befolyásolnák a jel nagyságát a CHO^+ ionok mellett.

A halogénezett vegyületekre Holm hasonló eredményeket kapott, mint Sternberg, és csak a több halogén atomot tartalmazó vegyületek esetén tapasztalt jelcsökkenést.

Holm az 1-klór-bután mérésénél nem tapasztalt jelcsökkenést, amelynek az a magyarázata, hogy akár hidrogénezéssel, akár eliminációban reagál a halogén atom, a megmaradt szénhidrogén lánc akadálytalanul átalakulhat metánná, nem okozva így jelcsökkenést.

A több halogén atomot tartalmazó molekulák jelképzésének mechanizmusa még mai napig is meglehetősen misztikus. A kísérleti vizsgálatokkal sem tudtak megfigyelni a lángban keletkező minden komponenst, feltételezhető, hogy olyan rövid élettartamú gyökök (pl.: CCl_2 gyök) is keletkeznek, amelyek a láng vizsgálatára használt kapillárison keresztül nem képesek eljutni a tömegspektrométerbe.

A CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 sorban egyre kisebb és kisebb a mért jel, mely 1.0-től 0.5-ig változik. A lángban ekkor metánt és hidrogén-kloridot találtak. Gaydon és Wolfhard [29] a tetraklór-metán, égő hidrogénhez való hozzáadásakor fény emissziót tapasztaltak. A molekula alacsony *ECN* értéke ($ECN=0.5$) azt mutatja, hogy a metánná való redukciója nem kvantitatív. Feltételezte, de kísérletileg nem tudta bizonyítani, hogy a széntetraklorid 50%-a nem hidrogéneződik, hanem valamilyen ismeretlen komponenssé (esetleg gyökké) alakul át, mely az oxidáló zónában CO_2 -ot és klórt képez, ionképzés nélkül.

A tetraklór-etilén *ECN* értéke 2.25, mely nagyobb ahhoz képest, hogy az eredeti feltételezés szerint két metán, illetve négy mol HCl keletkezne. Feltételezhetően a molekula kis hányada alternatív módon lép reakcióba és más pozitív ionokat szolgáltat. Ezeknek a folyamatoknak az ion-termelése csak néhány százalék lehet, mivel az *ECN* értéke csak 10-20%-kal nagyobb a szénatomszámból következő *ECN* értéknél. Ugyanakkor igen kicsi a valószínűsége annak,

hogy egy olyan iontermelő folyamat, mely nem mutat hasonlóságot a $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + \text{e}^-$ folyamattal, hasonló arányban szolgáltatna ionokat.

A perfluoro-alkánok is érdekes viselkedést mutatnak [30]. Addig, amíg a tetrafluor-metán és a hexafluor-etán csaknem nulla jelet ad, addig a nagyobb szénatomszámú perfluoro-szénhidrogének a szénlánc növekedésével egyre nagyobb jelet szolgáltatnak, sőt a nagy szénatomszámú vegyületek jele a nekik megfelelő szénhidrogének jelével egyeznek meg. Lehetséges magyarázatnak azt tartják, hogy amíg a kisebb molekulákban a C-F kötéssel szemben tehetetlen a hidrogén atom, addig a hosszabb szénláncú molekulákból könnyebben képezhetők gyökök a lánc könnyebb hasítása révén, így a metán képződés már lehetséges az instabil molekulagyökökből.

A perfluoro-karbonsavak vizsgálatokor Elliott [31] ezekkel a tapasztalatokkal összecsengő eredményre jutott. A perfluorozott karbonsavak is meglehetősen gyenge jelet adnak a FID-ben, de a jel mértékét nagyban befolyásolja a sav láncában található perfluorozott szénatomok száma.

Az aromás molekulák közül a hexafluor-benzolt vizsgálták. A molekula *ECN* értéke 0.65 volt, mely arra a következtetésre vezette Holm-ot [19], hogy a metánná alakulás itt is gátolt folyamat, azonban azt valószínűtlennek tartja, hogy egy halogén tartalmú stabil gyök kialakulása akadályozná meg a CH_4 képződését a lángban.

6 A kutatás előzményei

A lángionizációs detektor jelképzésében rejlő mennyiségi meghatározást egyszerűsítő lehetőség miatt számos kutató vizsgálatának középpontjába került a különböző vegyületekre mutatott jelképzési viselkedés meghatározása. A hatvanas évek elejétől folyamatosan vizsgálták az egyes heteroatomok hatását. Kezdetben a vizsgálatok zöme a szénhidrogének vizsgálatára terjedt ki [26, 32]. Természetesen más vegyületek viselkedésére is történtek meghatározások [14, 27, 33]. Mindezek ellenére az *ECN* gyakorlati felhasználása, széles körben továbbra sem terjedt el. A meghatározásban megmaradtak olyan bizonytalansági tényezők, melyek még mindig csak közelítő, vagy néhány százalékos hibával terhelve tették lehetővé az eredmény megadását.

Munkánk során célunk tehát az volt, hogy a már megállapított tényezők, megfigyelések eredményeit, a mai korszerű mérés technika felhasználásával kiegészítve határozzuk meg azokat a járulékokat, illetve azokat a hatásokat, tényezőket, melyek figyelembevételével a megkívánt analitikai pontosság és megbízhatóság elérhető.

Az 1962-ben jelentek meg a Gas Chromatography-ban Sternberg és munkatársai mellett Ettore, Perkis és munkatársai, valamint Halász István (Academic Press) dolgozatai, amelyekben a lángionizációs detektor érzékenységevel, illetve a mennyiségi meghatározás lehetőségeivel foglalkoztak. Ettore [26] kifejezetten szénhidrogéneket vizsgált. Előzőekben ismertett eredményeiből láthattuk, hogy a különböző szénhidrogének (elágazó láncú, aromás, alifás) relatív érzékenysége kismértékben eltérő eredményeket mutat a normál szénhidrogénekhez képest.

Halász [32] szintén szénhidrogéneket vizsgált és lényegesen kevesebb vegyületre (összesen 9 molekulát, normál, elágazó és aromás szénhidrogéneket). Eredményei hasonlóak Ettore eredményeihez. Az elágazó láncú paraffinok *ECN* értékei nagyobbak, a cikloparaffinok és az aromás vegyületeké pedig az ő mérései alapján is kisebbek a szénatomok számához képest. Vonatkoztatási anyagként *n*-heptánt használt és nem közvetlenül az *ECN* értékeket adta meg, hanem az un. normalizációs faktort, mely definíciója szerint az általunk megadott relatív érzékenység reciprokával egyezik meg és ennek ismeretében könnyen kiszámíthatók a móltömegek ismeretében az *ECN* értékek.

Perkins és munkatársai [33] már a lángionizációs detektor különböző funkciós csoportú anyagokra mutatott jelét vizsgálták. A vizsgált anyagok a szénhidrogének (telített, telítetlen, aromások), primer alkoholok, karbonsavak, különböző észterek és aminok voltak. Vizsgálatainak eredményeit szénatomszám – jel (relatív csúcsterület/mol) illetve ennek analógja a szénatomszám - effektív szénatomszám diagramban ábrázolja. Munkájukban nem a pontos jelcsökkentő hatás megállapítása volt a cél, hanem a vegyületcsoportok jelképzési viselkedés tanulmányozása, így a 3. táblázatban összefoglalt eredményeik csupán tájékoztató jellegűek.

Kiindulási alapnak a szénhidrogéneket tekintik, ahol az ábrázolt függvénykapcsolatban egyenes arányosságot tapasztaltak. A többi vegyület esetén a mért pontokhoz illesztett egyenesek minden esetben a szénhidrogénekhez hasonló egységnyi meredekségű függvénykapcsolatot mutattak, azonban nem nulla, hanem negatív tengelymetszetet.

3. táblázat

Perkins és munkatársai által meghatározott jelcsökkentő hatások [33]

Vegyület	Jel csökkenés (tengelymetszet az <i>ECN-C</i> atom szám függvényénél)
Primer alkoholok	-0,5
Aldehidek, karbonsavak	-1,0
Hangyasav-észterek	-1,0
Ecetsav-észterek	-1,0
Propionsav-észterek	-1,0
Butilkarbonsav-észterek	-1,0
Aminok	-0,5

Olyan molekulákat is vizsgáltak, melyekben több hidroxil, illetve éter csoport volt egyidejűleg. Ezeknél azt tapasztalták, hogy a több funkciós csoport jelcsökkentő hatása összeadódik. Ettől eltérő viselkedést mutatott azonban a diamino-etán, mely úgy viselkedett, mintha csak egyetlen egy amino csoportot tartalmazott volna.

Scanlon és Willis 1985-ben [34] bővítették ki a Sternbergék által megadott táblázatot, kémiaailag módosított vegyületek *ECN* járulékanak megadásával. Az alkoholok és szerves savak szililezett formáira vonatkozó járulékokkal bővítették a meglévő adatokat.

Jorgensen és munkatársai a Sternbergék által bevezetett *ECN* fogalmat használták. A kőolaj iparban felhasználható heteroatomokra ismételten meghatározták a jelcsökkentő hatásokat, így nitrogén tartalmú heterociklikus vegyületekre, ketonokra, éterekre, furánokra, alkoholokra, fenolokra, aminokra és észterekre. Mint ahogy azt az előbbieken bemutattam, Jorgensenék számítási módja eltért a Sternbergék összegző eljárásától, azonban nem csupán ennyiben különbözött a két meghatározási módszer. Érdekes, hogy vonatkoztatási anyagként nem normál szénhidrogént választottak, hanem az aromás naftalint. Másik figyelembe veendő különbség, hogy bár a járulékok meghatározásához minden vegyületcsoportból több komponens mérési adatait használták fel, mint Sternbergék, nem szabad figyelmen kívül hagynunk, hogy egy-egy heteroatomra megállapított *ECN* értékei sokszor különböző vegyülettípusból származtak.

Az *ECN* módszer mennyiségi analízisben betölthető óriási szerepét nem csupán a kutatások mutatják, hanem a gyakorlatban való alkalmazása is. Legelterjedtebben a VOC analízisben használják [35,36,37,38], de számtalan olyan területen is, ahol a mennyiségi meghatározáshoz

szükséges standard anyagok nem elérhetőek, így elsősorban szililezett származékok meghatározásában [39,40], vagy csak néhány egyéb példát említve izocianátok, nitrilek [41], oxidált intermedierek [42], oligomerek [39, 43] analízisében. Természetesen nem csak nehezen vagy egyáltalán nem beszerezhető anyagok esetén alkalmazhatók, hanem olyan analízisben is, ahol nagy számban lenne szükséges a standard anyagok beszerzése, így pl. kőolajkomponensek, szénhidrogének meghatározásában [44].

A gyakorlati vizsgálatok azonban azt mutatják, hogy a módszer még mindig tartalmaz olyan eltéréseket, különbségeket, melyek a pontos mennyiségi meghatározást nem teszik lehetővé [38], illetve a kívánt pontosság bizonyos megszorítások mellett érhető el [37].

7 A kutatás célkitűzései

Az előző fejezetben összefoglalt irodalmi eredmények áttekintésével összefoglaltam azokat a legfontosabb tényezőket, melyek okai lehetnek az eddig összegyűjtött eredmények eltéréseinek és a gyakorlati alkalmazásban mutatott bizonytalanságainak. Ezek a megállapítások képezték egyúttal munkánknak kiinduló pontjait:

1. Az *ECN* értékeket, illetve járulékokat viszonylag kevés számú standard mérésével határozták meg.
2. Egy adott heteroatomra vonatkozóan különböző szerkezetű, kötésrendszerű molekulákból határozták meg a járulékok, jelcsökkentő hatások értékeit.
3. Azonos kötésrendszerben történt vizsgálatok esetén (homológ sorok vizsgálata) is csak a kisebb szénatomszámú tagok mérésére terjedtek ki a vizsgálatok (max. C_{10})
4. A meghatározások során változatos mérési körülményeket, készülékeket, módszereket használtak (mintabeviteli módszer, vonatkoztatási anyag megválasztása, mérési paraméterek, stb.).
5. A régebben elvégzett kísérleti adatok feldolgozásához nem álltak rendelkezésre korszerű mérés technikai eszközök (pl. integrálás bizonytalanságai).

Munkánk során célunk tehát az volt, hogy a ma elérhető korszerű mérés technika és nagyszámú standard felhasználásával azonos kötésrendszerben vizsgáljuk az *ECN* értékeket. Továbbá, hogy meghatározzuk azokat a tényezőket, melyek befolyásolják az egyes komponensek *ECN* értékeit.

Eredményeink felhasználásával olyan új módszer kidolgozását céloztuk meg, mellyel az eddigiekkel nagyobb pontossággal történhet a mennyiségi meghatározás.

KÍSÉRLETI RÉSZ

Az irodalmi részben részletezett és összegyűjtött eredmények áttekintéséből kitűnik, hogy annak ellenére, hogy az effektív szénatomszám jelentősége milyen mértékű lehet a mennyiségi analízisben, nincs olyan egységes adatbázis, melyre támaszkodva a gyakorlati felhasználás számára is széles körben alkalmazhatóvá tenné ennek használatát. A módszer és az adatok még mindig terhelve vannak olyan bizonytalanságokkal, melyek a megkívánt analitikai pontosság elérését nem teszik lehetővé.

Munkánk során célunk tehát az volt, hogy a már megállapított tényezők, megfigyelések eredményeit, a mai korszerű mérés technika felhasználásával kiegészítve határozzuk meg a pontos járulékokat, illetve azokat a hatásokat, tényezőket, melyeket figyelembe véve a megkívánt analitikai pontosság és megbízhatóság elérhető. Munkánkat nem csupán a korszerű mérés technikai módszerek, hanem a nagyobb számban rendelkezésre álló standard anyagok elérhetősége is segítette.

Az irodalmi adatokból összegezve azokat a tényezőket, melyek okai lehetnek a fellelhető eredmények eltéréseinek, a kísérleti munka menete az alábbiakban határozható meg.

1. Elsőként az irodalomban megtalált járulékok, jelcsökkentő hatások újbóli meghatározása korszerű mérés technikai eszközökkel, nagy számú tiszta, standard anyag felhasználásával. A méréseket egy homológ sorba tartozó vegyületek segítségével végeztük el, hogy a különböző molekulaszervezet esetleges befolyásoló hatását kiküszöböljük. Ezen kívül kísérleteinket nagy szénatomszámú homológ tagokra is kiterjesztve vizsgáltuk azt is, hogy az eddigi, csupán feltételezésekkel szemben kísérletileg is meghatározzuk a nagyobb molekulák jelképző viselkedését.
2. Az így meghatározott járulékok összevetése a korábbi irodalmi adatok eredményeivel és a mérés körülményeinek és paramétereinek összehasonlítása a tekintetben, hogy befolyásolhatják-e a járulékok értékeit, okozhatják-e az eredményekben talált eltéréseket.
3. A feltételezett befolyásoló tényezők szisztematikus vizsgálata. Valóban befolyásolják-e ezek az eredményeket és ha igen, akkor milyen mértékben.
4. A befolyásoló tényezők feltérképezése olyan *ECN* meghatározási módszer kidolgozásához, mely lehetőséget ad az analitikai követelményeket is kielégítő mennyiségi elemzési eredmény megadására az effektív szénatomszám kiszámításán keresztül.

1 Homológ sorok vizsgálata

A különböző heteroatomok *ECN* járulékaiknak ismételt meghatározását homológ sorokba tartozó vegyületeiken keresztül végeztük el. Vizsgálatainkhoz azért választottuk a homológ sorokat, mert ebben az esetben mindig azonos kötésben, azonos molekulaszervezetben vizsgálhatók a jelcsökkentő hatások. Perkins és munkatársai szintén egy homológ sorba tartozó molekulákban vizsgálták a jelcsökkentő hatásokat, azonban a vizsgálataik csak maximum a C₁₀-es tagra terjedtek ki. Más irodalmi eredményeket is megvizsgálva látható, hogy a vizsgálatokat csak kisebb szénatomszámú komponensekre végezték el. Maga Etre is felteszi a kérdést, hogy a homológ sorokban tapasztalt lineáris összefüggés a szénatomszám és az effektív szénatomszám között a nagyobb szénatomszámú homológ tagokra is érvényes marad-e, illetve a jelcsökkentő hatás mértéke változik-e [26]. A homológ sorok megválasztásánál tehát arra törekedtünk, hogy a homológokat széles tartományban vizsgáljuk, illetve, hogy lehetőleg a homológ tagok közül a nagyobb szénatomszámú tagokra is kiterjedjenek a vizsgálatok.

Méréseink célja az volt, hogy egyrészt az egyes heteroatomokra, funkciós csoportokra az *ECN* járulékokat meghatározzuk, másrészt, hogy megvizsgáljuk, a nagyobb méretű (több szén atomot tartalmazó) vegyületek is hasonló viselkedést mutatnak-e a kisebb molekulákkal.

1.1 Kísérleti körülmények

Gázkromatográf	SHIMADZU GC14-A (dedikált készülék) AOC-17 automata mintaadagolóval
	SHIMADZU GC-2010 (dedikált készülék) AOC-20i automata mintaadagolóval
Injektor	Split 1:50 vagy 1:75 Hőmérséklete: ld. az F1. táblázatban
Detektor	FID, hőmérséklete: ld. az F1. táblázatban
Kolonna	SGE BP1 (100% dimetil-polisziloxán) 25m × 0.32mm i.d. × 1.0µm
Kolonna hőmérséklet	Legtöbb esetben izoterm, mindig a vizsgálandó komponens forráspontjához közeli értéken. Ez alól az aromások mérése volt kivétel. A konkrét értékeket az F1. táblázat tartalmazza.
Vivőgáz	nitrogén (túlnyomása: 1 bar)
Segédgázok	hidrogén: 47mL/min levegő: 400mL/min Make-up: nitrogén: 30mL/min

A mérések során vonatkoztatási anyagként normál szénhidrogéneket használtunk, minden esetben a vizsgálandó anyagok szénatomszámahoz közeli szénatomszámút. Az aromások esetén benzol volt a referencia anyag. Az alkotók összemérését SHIMADZU Libror AEL-40SM típusú analitikai mérlegen végeztük.

A felhasznált anyagok származását és tisztaságát, szintén az F1. táblázat tartalmazza. A bemért komponenseket n-hexán oldószerrel vittük oldatba. Egy-egy elkészített oldat maximum 4 komponenst tartalmazott, minden oldatot ötször injektáltunk, közvetlenül az oldat elkészítését követően. Az injektált térfogat minden esetben 1 μ L volt.

1.2 Homológ sorok vizsgálati eredményei

Elsőként normál szénhidrogéneket vizsgáltunk, mint a legtöbb esetben alkalmazott vonatkoztatási anyagokat. Sor került továbbá a normál primer alkoholok, normál primer aminok, ketonok, metil-észterek vizsgálatára, valamint az eddig legkevésbé vizsgált vegyületek a halogénezett szénhidrogéneket is megvizsgáltuk, mind klórozott, brómozott és jódozott vegyületekre is.

Az eredményeket a 4-12. táblázatokban foglaltuk össze, amely táblázatok tartalmazzák a használt vonatkoztatási anyagokat, az injektor hőmérsékletét és az egyes anyagok esetén a meghatározás RSD% (RSD: relatív standard deviáció, számítását lásd a függelékben!) értékét is.

Vizsgálatainkat a **normál szénhidrogének** mérésével kezdtük (4. táblázat). A szénhidrogének jele arányos a molekula szénatomszámaival, így jó vonatkoztatási alapot nyújthatnak az effektív szénatomszám meghatározáshoz. Az irodalomban is ezeket a vegyületeket használják vonatkoztatási anyagnak és munkánk során is csaknem minden esetben mi is a normál szénhidrogéneket használtuk. A nagyobb szénatomszámú homológ tagok méréséhez nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket használtunk referencia anyagként, tehát azt is vizsgáltuk, hogy ezek az anyagok is, hasonlóan a kisebb paraffinokhoz, valóban a C számmal arányos jelet adnak-e.

Az 4. táblázat mérési eredményeiből látható, hogy a C₈-C₁₃ értékig az *ECN* értéke kis mértékben tér el a valódi szénatomszámtól, azonban a C₁₆ és C₁₇ alkánok esetén már jelentős a jelcsökkenés.

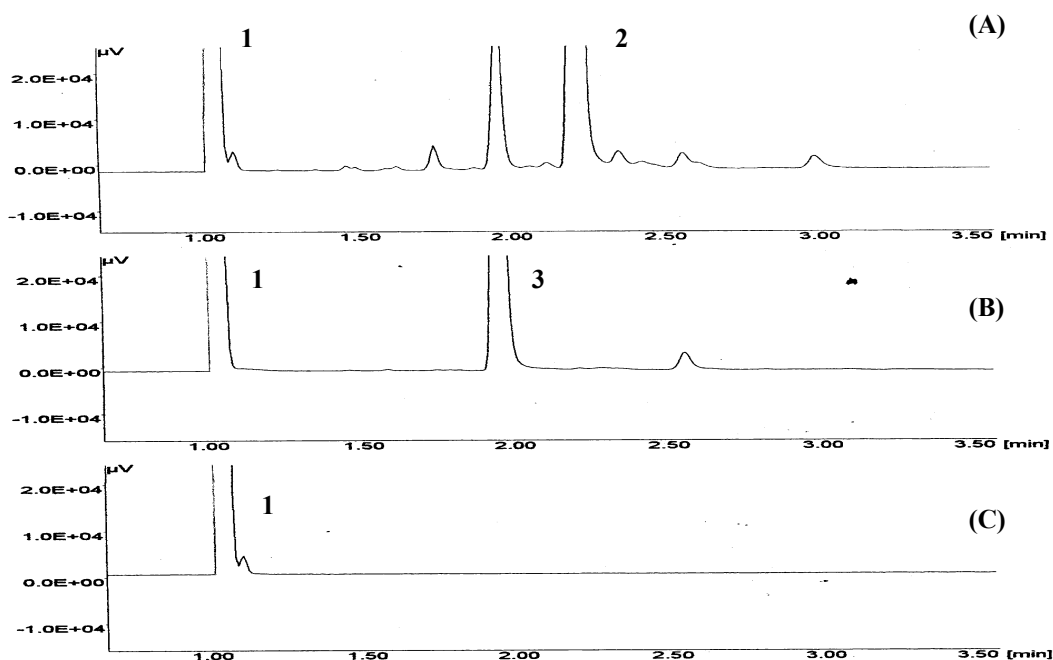
4. táblázat A n-alkánok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag	ECN	dECN	RSD% (ECN)	T injektor (°C)	Forrás pont (°C)
n-oktán	8	7	7.83	-0.17	0,78	280	125.7
n-nonán	9	8	8.95	-0.05	0,89	280	150.8
n-dekán	10	8	10.05	0.05	0,39	280	174.0
n-tridekán	13	10	13.08	0.08	0,50	300	234.0
n-hexadekán	16	15	15.28	-0.72	1.39	300	287.5
n-heptadekán	17	15	16.40	-0.60	3.12	300	303.0
		Átlag	C ₈ -C ₁₃	-0.02			

A **normál alkoholok** vizsgálatánál a C₃-C₂₂ tartományban 19 komponens vizsgálatán keresztül történt a meghatározás (5. táblázat). Az eredményeket áttekintve látható, hogy a C₃-C₁₂ tartományban az átlag *dECN* érték -0,72 volt. Az ennél nagyobb C számú komponensek esetén két megállapítást kell tennünk. Az egyik, hogy a *dECN* értékekben folyamatos csökkenés figyelhető meg, illetve hogy a C₁₃, C₁₅, C₁₇, és a C₁₉ komponensek értékei a szomszédos komponensek értékeihez képest kiugró értékeket mutatnak. A C₁₃, C₁₅, C₁₇, C₁₉ alkoholokat más forgalmazótól sikerült beszerezni. A C₁₇ és C₁₆ alkoholokat nagy koncentrációjú oldataikban mérve hasonlítottuk össze, a komponensek szennyezéseik jól láthatók ezekben a koncentrációkban (6. ábra). A C₁₇ alkohol jelentős mennyiségben tartalmaz szennyezőket, vagyis a teljes bemért mennyiség csak egy része szolgáltatja a számításnál felhasznált csúcsterületet, tehát kisebb *ECN* értéket kapunk eredményként. A felvett kromatogram alapján korigálva a C₁₇ alkohol bemért mennyiségét: ECN_{kor} = 15.11, $dECN_{kor}$ = -1,89 értékek adódtak. A C₁₇ alkohol korigált értéke még mindig kiugrónak tekinthető a szomszédos homológokhoz képest, mely abból adódhat, hogy a tömeg korrekciójához a kromatogram csúcsterületeit használtuk fel. Tekintve, hogy a detektor érzékenysége nem azonos a különböző komponensekre, így a csúcsterületekből számítva nem kapunk pontos információt a tömegszerinti összetételre, az egyes szennyezők pontos mennyiségére a mintában.

5. táblázat A n-alkoholok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	ECN	dECN	RSD% (ECN)	T injektor (°C)	Forrás pont (°C)
1-Propanol	3	8	2,37	-0,63	0,89	300	97,2
1-Butanol	4	8	3,24	-0,76	0,58	300	117,71
1-Pentanol	5	8	4,56	-0,44	0,64	300	138,1
1-Hexanol	6	8	5,41	-0,59	0,22	300	157,5
1-Heptanol	7	8	6,15	-0,85	1,89	300	160,4
1-Oktanol	8	8	7,25	-0,75	1,69	300	194,5
1-Nonanol	9	8	8,44	-0,56	1,12	300	213,5
1-Dekanol	10	10	9,03	-0,97	1,15	300	232,9
1-Undekanol	11	10	10,18	-0,82	0,80	300	-
1-Dodekanol	12	12	11,16	-0,84	0,19	300	255
1-Tridekanol	13	13	10,63	-2,37	0,68	300	-
1-Tetradekanol	14	10	12,97	-1,03	0,72	300	263,2
1-Pentadekanol	15	13	13,67	-1,33	1,19	300	-
1-Hexadekanol	16	16	15,11	-0,89	0,10	300	-
1-Heptadekanol	17	13	12,88	-4,12	1,69	300	308,5
1-Oktadekanol	18	16	16,80	-1,20	2,15	300	-
1-Nonadekanol	19	13	15,91	-3,09	2,35	300	-
1-Eikozanol	20	16	17,37	-2,63	0,67	300	-
1-Dokozanol	22	16	18,70	-3,3	4,53	300	-
		Átlag	C ₃ -C ₁₂	-0,72			



6.ábra A C17 alkohol (A), C16 alkohol (B), és az oldószer (C) kromatogramja.
 1 = n-pentán (oldószer), 2 = C17 alkohol, 3 = C16 alkohol.

A **normál aminok** hasonló viselkedést mutatnak az alkoholokhoz. Az átlag *dECN* érték C₄-C₇ tartományban -0,79, hasonlóan az alkoholokhoz, azonban a jelcsökkenés mértéke már a C₈ tagtól elkezdnek növekedni (6. táblázat).

6. táblázat A n-aminok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	RSD% (<i>ECN</i>)	T injektor (°C)	Forrás pont (°C)
n-butyl-amin	4	8	3.20	-0.8	2.74	250	77.8
n-amil-amin	5	8	4.31	-0.69	0.81	250	103.0
n-hexil-amin	6	8	5.36	-0.64	0.19	250	132.7
n-heptil-amin	7	8	6.11	-0.89	0.27	250	158.3
n-oktil-amin	8	8	7.04	-0.96	0.58	300	179.6
n-decil-amin	10	8	8.40	-1.60	1.08	300	220.5
n-dodecil-amin	12	8	10.11	-1.89	1.89	300	259.1
n-tetradecil-amin	14	8	11.80	-2.20	2.01	300	291.2
Átlag			C ₄ -C ₇	-0.79			

A **ketonoknál** (7. táblázat) és az **észtereknél** (8. táblázat) nem tapasztalható jelcsökkenés változás a vizsgált tartományban. Mindkét esetben viszonylag szűk tartomány vizsgálatára kerülhetett sor, azonban míg a ketonok esetén a kisebb szénatomszám tartományban (C₄-C₈), addig az észtereknél a viszonylag nagyobb szénatomszámú (C₈, C₁₆-C₂₀) tartományban történtek vizsgálatok.

7. táblázat A ketonok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	RSD% (<i>ECN</i>)	T injektor (°C)	Forrás pont (°C)
2-Butanon	4	8	3.2	-0.8	0.87	300	72.10
2-Pentanon	5	8	4.11	-0.89	0.42	300	102
2-Hexanon	6	10	4.82	-1.18	0.17	300	127.2
2-Heptanon	7	10	6.01	-0.99	0.28	300	151.5
2-Oktanon	8	8	6.93	-1.07	0.14	300	172.9
Átlag				-0.99			

8. táblázat Az észterek mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	RSD% (<i>ECN</i>)	Injektor T (°C)	Forrás pont (°C)
Metil-heptanoát	8	8	6.74	-1.26	0.35	300	172.0
Metil - pentadekanonát	16	16	14.39	-1.61	0.89	300	128.0
Metil-palmitát	17	16	15.17	-1.83	0.99	300	196.0
Metil-sztearát	19	16	17.48	-1.52	0.49	300	215.0
Metil-nonadekanoát	20	16	18.76	-1.24	1.58	300	-
Átlag				-1.49			

A 9., 10. és 11. táblázat a **halogénezett szénhidrogének** vizsgálatkor kapott eredményeket mutatja. Valamennyi halogén esetén tapasztalható volt a *ECN* érték csökkenés már egyetlen halogén atom esetén is. A nagyobb szénatomszámú molekuláknál itt is megfigyelhető az átlagtól való jelentősebb eltérés. Érdekes azonban megjegyezni, hogy a klór és jód atom esetén azonos (-0.14) átlag jelcsökkenés volt mérhető, míg a bróm esetében jelentősebb (-0.25) értékű.

9.táblázat Az 1-klór-alkánok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	RSD (%) (<i>ECN</i>)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
1-klór-bután	4	C ₆	3.88	-0.12	0.04	300	78
1-klór-pentán	5	C ₆	4.91	-0.09	0.34	300	108
1-klór-hexán	6	C ₈	5.91	-0.09	0.12	300	132-136
1-klór-heptán	7	C ₈	6.82	-0.18	0.45	300	160-161
1-klór-oktán	8	C ₁₀	7.81	-0.19	0.07	300	181-183
1-klór-nonán	9	C ₁₀	8.82	-0.18	0.23	300	203-205
1-klór-dekán	10	C ₁₀	9.61	-0.39	0.21	300	222-224
1-klór-dodekán	12	C ₁₀	11.09	-0.91	0.27	300	260
Átlag, C ₄ -C ₉				-0.14			

10. táblázat Az 1-bróm-alkánok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag	ECN	dECN	RSD (%) (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
1-bróm-propán	3	C ₈	2.74	-0.26	1.15	300	71
1-bróm-bután	4	C ₈	3.81	-0.19	0.49	300	100-104
1-bróm-hexán	6	C ₈	5.78	-0.22	0.38	300	153-155
1-bróm-heptán	7	C ₈	6.71	-0.29	0.47	300	180
1-bróm-oktán	8	C ₈	7.71	-0.29	2.78	300	201-202
1-bróm-nonán	9	C ₈	8.29	-0.71	0.64	300	201
1-bróm-dekán	10	C ₁₀	9.20	-0.80	0.62	300	238
1-bróm-undekán	11	C ₁₀	9.97	-1.03	0.61	300	-
1-bróm-dodekán	12	C ₁₀	10.60	-1.40	0.76		276
Átlag, C ₃ -C ₈				-0.25			

11.táblázat Az 1-jód-alkánok mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag	ECN	dECN	RSD (%) (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
1-jód-propán	3	C ₆	2.88	-0.12	0.38	300	103
1-jód-bután	4	C ₈	3.87	-0.13	1.22	300	130
1-jód-pentán	5	C ₈	4.84	-0.16	1.27	300	154-155
1-jód-hexán	6	C ₁₀	5.85	-0.15	0.52	300	181
1-jód-heptán	7	C ₁₀	6.86	-0.14	0.33	300	204
1-jód-oktán	8	C ₁₀	7.43	-0.57	2.51	300	225-226
1-jód-dekán	10	C ₁₀	8.64	-1.36	0.37	300	-
1-jód-dodekán	12	C ₁₀	9.97	-2.03	0.28	300	298
Átlag, C ₃ -C ₇				-0.14			

A 12. táblázatban találhatóak néhány **aromás és halogénezett aromás** vegyület mérési eredménye. Ezekben az esetekben benzolt és nem n-alkánt használtunk vonatkoztatási anyagnak. A méréseket, eltérően a többi meghatározástól, nem izoterm körülmények között hanem hőmérséklet programmal (ld. F1. táblázat) végeztük el és valamennyi komponenst egyetlen oldatból határoztuk meg. A kísérleteket a kísérleti körülmények, valamint a vizsgált komponensek kis száma miatt az aromás molekulaszervezet és a nyílt láncú vegyületek viselkedésének összehasonlítására, csupán tájékoztató jelleggel végeztük el.

Az etil-benzol és toluol vizsgálatokor azt tapasztalhattuk, hogy az aromás gyűrűn lévő lánc hosszának növekedésével csökken a mért ECN érték nő a jelcsökkentő hatás.

A halogénezett vegyületeknél is már egyetlen halogén atom is jelcsökkenést okoz és további klór atom jelenléte a molekulában növeli a jelcsökkenést.

12. táblázat. Az aromások és halogénezett aromások mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag	ECN	dECN	RSD% (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
Toluol	7	benzol	6.46	-0.54	1.27	280	110.8
Etil-benzol	8	benzol	6.88	-1.12	2.27	280	132.0
Klór-benzol	6	benzol	5.43	-0.57	1.90	280	136.2
1,3-diklór-benzol	6	benzol	4.92	-1.08	2.68	280	172.0
1,4- diklór-benzol	6	benzol	4.88	-1.12	3.77	280	173.4
1,2- diklór-benzol	6	benzol	4.98	-1.02	3.46	280	180-183
Átlag			Cl	-0,55			

1.3 A homológ sorok méréseiből származó eredmények értékelése

A paraffinok, alkoholok, aminok és halogénezett vegyületek esetében a nagyobb szénatomszám tartományokban az addig tapasztalt átlag ECN járulékokhoz képest folyamatosan csökkenő járulék értékeket mértünk. A járulék érték csökkenése minden vegyületcsoportnál más homológ tagnál volt megfigyelhető. A ketonoknál és az észtereknél nem volt tapasztalható ilyenfajta eltérés.

A táblázatokban is feltüntettük az alkalmazott injektor hőmérsékleteket, valamint az egyes anyagok forráspont értékeit. Ezen értékek összevetésével azt a következtetést vontuk le, hogy az injektor hőmérséklete a nagyobb szénatomszámú, nagyobb forráspontú anyagok esetében nem elegendő a teljes és pillanatszerű elpárologtatáshoz. Az injektorban az elpárolgás akkor tekinthető pillanatszerűnek, ha az injektor hőmérséklete legalább 50-70⁰C-kal magasabb az anyag forrpontjánál. A n-paraffinoknál ez a feltétel a n-tridekánig teljesül, majd a dECN növekszik. Az alkoholok esetén a dodekanol után figyelhető meg ugyanez a jelenség, míg az aminok esetén a decil-amintól kezdődően. A halogénezett normál szénhidrogéneknél alacsonyabb forrpontú komponenseknél kezdődik a jelcsökkenés mértéke, mint az indokolt lenne az injektor hőmérsékletéhez képest, így a 10, 9 és 8 szénatomszámú tagnál kezdődően rendre a Cl, Br és I vegyületeknél. Az egyre magasabb forrpontú anyagok egyre nehezebben párologtathatók el, feltételezhető, hogy a részleges párologás miatt az injektált anyagmennyiség egyre kisebb hányada jut el a detektorba, ahol ennek megfelelően kisebb relatív jelet szolgáltat.

A ketonok és észterek vizsgált komponenseinek forráspontja jóval az injektor hőmérséklet alatt marad és ennek megfelelően konstans dECN tapasztalható az anyagok vizsgált tartományában.

A későbbiekben lehetőségünk adódott magasabb injektor hőmérsékletet megbízhatóan biztosító gázkromatográf alkalmazásával az egyes méréseket megismételni, így lehetőség kínálkozott arra, hogy feltételezésünk bizonyítást nyerjen. A magasabb szénláncú alkoholok és normál paraffinok 400, illetve 430 °C-os injektor hőmérséklet mellett történő mérésével már csaknem minden anyag pillanatszerű elpárologtatása biztosítható volt. A Shimadzu GC 2010-es készüléken mért, szénhidrogénekre és alkoholokra vonatkozó eredményeket a 13. és 14. táblázat tartalmazza. Az injektor hőmérsékletén kívül az egyéb paramétereket a korábbi méréseinkhez hasonló körülmények között próbáltuk meg elvégezni.

13. táblázat A n-szénhidrogének magasabb injektor hőmérsékleten mért eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	ECN	dECN	RSD% (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
n-undekán	11	10	11.06	0.06	0.66	400	-
n-dodekán	12	10	11.99	-0.01	0.39	400	-
n-tridekán	13	12	13.00	0.00	0.36	400	234.0
n-pentadekán	15	14	14.90	-0.10	0.18	400	270.5
n-hexadekán	16	15	15.79	-0.21	0.17	400	287.5
n-oktadekán	18	16	17.31	-0.69	0.24	400	317
Átlag			C ₁₁ -C ₁₃	0.01			

14. táblázat A n-alkoholok magasabb injektor hőmérsékleten mért eredményei

Vegyület	C atom szám	Referencia anyag C száma	ECN	dECN	RSD% (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forrás pont (°C)
1-tridekanol	13	16	11.35	-1.65	0.86	400	-
1-tetradekanol	14	16	12.35	-1.65	1.40	400	263.2
1-pentadekanol	15	16	13.49	-1.51	0.79	400	-
1-hexadekanol	16	16	14.09	-1.91	0.57	400	-
1-heptadekanol	17	16	14.70	-2.30	1.31	400	308.5
1-oktadekanol	18	16	15.28	-2.72	0.41	400	-
1-nonadekanol	19	16	15.87	-3.13	1.50	400	-
1-eikozanol	20	16	16.61	-3.39	0.64	400	-
1-dokozanol	22	16	17.91	-4.09	1.06	400	-

Az eredményekből jól látható, hogy magas injektor hőmérséklet mellett is mind a paraffinok, mind az alkoholok esetén ismételt tapasztalható a jelcsökkenés a nagyobb szénatomszámú homológ tagok esetén. Mivel a mérési körülményekkel biztosított a komponensek teljes elpárologtatásának feltétele, illetve minden más paraméter változatlan volt a mérés során, így

már nem számolhatunk a részleges elpárologtatás következményeivel. Ebben az esetben azt kell feltételeznünk, hogy a mért jelcsökkenés oka a detektorban lejátszódó folyamatok, mechanizmusok megváltozására vezethetők vissza. Akár a Sternberg és munkatársai által ismertett pirolízis folyamatát, akár a Holm által feltételezett metán keletkezés mechanizmusát fogadjuk el a lángban bekövetkező folyamatok valós leírásának, mindkét esetben elfogadható az a feltevés, hogy a hosszabb szénláncú vegyületek esetén a lángban rendelkezésre álló idő alatt a teljes lánc egy szénatomos gyökké való átalakulására nincs lehetőség. A pirolízis folyamatában keletkező jellegzetes, nagyobb, több C atomú gyökök további kisebb és végül egy C atomos gyökké való átalakulása, vagy Holm elmélete szerinti H gyök támadásából eredő C lánc lebontás metán molekuláig, hosszabb láncú vegyületek esetén több időt vesz igénybe, mint kisebb szénláncú vegyületek esetén. Így feltehető, hogy a lángban eltöltött idő nem elegendő a hosszabb láncok teljes felbontásához és így nagyobb szénatomszámú gyökök maradnak vissza. A nagyobb C tagú és így számban kevesebb gyök természetesen kisebb jelet képes generálni, amely csökkenő *ECN* értékhez vezet.

2 Az irodalmi és saját eredményeink összevetése

Más kutatók által meghatározott járulék értékekben mutatkozó eltérések, különbségek okainak feltárására összevetettük a már mások által meghatározott eredményeket saját, korszerű eszközökkel meghatározott mérési eredményeinkkel és a meghatározások során alkalmazott egyéb tényezőkkel.

Kétféle összehasonlítást végeztünk. Egyrészt a 15. táblázatban azokat a vegyületeket gyűjtöttük össze, melyekre más kutatók által végzett mérésekből is voltak konkrét eredményeket. Másrészt az egyes szerzők által, a különböző heteroatomokra, funkciós csoportokra megadott átlag *dECN* értékek összehasonlíthatóságára, a különbségek okainak feltárását megkönnyítendő a 16. táblázatban külön foglaltuk össze az átlag járulék értékeket. Mivel több heteroatomra csupán Sternberg [14] és Jorgensen [27] munkáiban találtam pontosan meghatározott értékeket, ezért ebben az összehasonlításban is csak az ő eredményeiket használtuk fel.

15. táblázat A különböző irodalmi forrásokban talált ECN értékek összehasonlítása

Vegyület	Sternberg [14]		Ettre [26] (Referencia: C ₇)	Halász [32] (Referencia: C ₇)	Jorgensen [27] (Referencia: Naftalin)	Kállai, Balla [45]	
	ECN	Referencia anyag				ECN	Referencia anyag
Paraffinok							
n-pentán	4.94	C ₇	5.14	-	-	-	
n-hexán	5.98	C ₈	6.02	-	-	-	
n-oktán	7.91 7.90	C ₇	7.74	7.65	7.61	7.83	C ₇
n-nonán	-		8.78	8.79	-	8.95	C ₈
n-dekán	-		-	-	9.89	10.05	C ₈
n-dodekán	-		-	-	12.34	-	
n-tetradekán	-		-	-	13.68	-	
Aromások							
benzol	5.95 6.00/6.10	C ₇ C ₃	6.11	-	-	-	
toluol	7.05 6.91	C ₇ C ₃	6.89	-	-	6.46	Benzol
etil-benzol	-		7.64	7.51	-	6.88	Benzol
Alkoholok							
etil-alkohol	1.70	Benzol	-	-	-	-	
propil-alkohol	2.56	C ₇	-	-	-	2.37	C ₈
butil-alkohol	3.56 3.38	C ₇ C ₃	-	-	-	3.24	C ₈
pentil-alkohol	-		-	-	4.56	4.56	C ₈
heptil-alkohol	-		-	-	6.60	6.15	C ₈
Ketonok							
aceton	2.06 2.00	C ₈ C ₃	-	-	-	-	
2-butanon	3.16	Benzol	-	-	-	3.20	C ₈
2-hexanon	-		-	-	5.15	4.82	C ₁₀
Észterek							
etil-acetát	2.49	Benzol	-	-	2.75	-	
propil-acetát	3.75	C ₇	-	-	3.68	-	
Aminok							
n-butil-amin	3.28	C ₃	-	-	-	3.20	C ₈
Halogénezett paraffinok							
Metil-jodid	1.00	C ₃	-	-	-	-	-
1,3-diklór-propán	2.92	C ₇	-	-	-	-	-
1-klór-bután	-	-	-	-	-	3.88	C ₆
1-bróm-propán	-	-	-	-	-	2.74	C ₈
1-jód-propán	-	-	-	-	-	2.88	C ₆

A 15. táblázatból jól látható, hogy az irodalomban talált, korábbi méréseknél kevesebb és elsősorban kisebb szénatomszámú komponensekből adták meg az ECN értékeket vagy erre valamilyen módon visszavezethető értékeket. Míg Ettre, valamint Halász és munkatársa csak szénhidrogéneket vizsgált, addig Sternberg valamint Jorgensen és munkatársaik már több vegyületcsoportra is kiterjesztették méréseiket. Jorgensenék határozták meg már nagyobb számú komponens segítségével egy-egy funkciós csoport hatását az ECN-re, azonban nem

egy homológ sorokon belüli tagokra, hanem némely esetben igen különböző kötésrendszerű molekulákból határozták meg a járulékok értékét. Így például az oxigén atomra nyílt láncú és aromás éterek valamint furánok mérései eredményeiből, hidroxil csoportra primer, szekunder alkoholok és fenolok mérések adataival határozták meg az átlag jelcsökkentő hatásokat.

A 15. táblázatban összehasonlított értékekben jelentős eltérések figyelhetők meg. A táblázatban megadtuk a vonatkoztatási anyagot, melyet az adott kutatók használtak az *ECN* értékeknek megadásához, azonban a meghatározások számos más különbséget is mutattak, így a mintabevitel módjában, mérési körülményekben, paraméterekben is különböztek.

Az eltérések lehetséges okainak egyik csoportja a mérési körülmények eltéréseire vezethetők vissza. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért pontokba szedve gyűjtöttük össze azokat:

1. Vonatkoztatási anyag. A 15. összehasonlító táblázatban részletesen feltüntettem az egyes kutatók által használt vonatkoztatási anyagokat. A vonatkoztatási anyag befolyásoló hatása több szempontból is bizonyított. A molekulászerkezet, kötésrendszer befolyásolható hatása miatt nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy a megadott járulék aromás vagy nyílt láncú vegyületre vonatkozik-e. Ezzel is végzett kísérleteket különböző vonatkoztatási anyagok felhasználásával, amelyek szintén eltérő eredményekre vezettek.
2. Mintabeviteli rendszer, a mintabevitel módja. Maga Sternberg is kétféle mintabevitelt alkalmazott, amely a legtöbb esetben különböző eredményekhez vezetett. Jorgensen és munkatársai on-column technikát alkalmaztak, mi méréseinkben a gázkromatográfiás mérések többségénél alkalmazott split technikájú mintabevitelt használtuk.
3. Mérési körülmények, készülék paraméterek. Mint azt már az irodalmi részben is bemutattuk, Sternberg részletesen foglalkozott azokkal a kísérleti körülményekkel, melyek befolyásolhatják a detektorban keletkező jelet és így a mennyiségi meghatározást is. Feltételezésünk szerint azonban nem csak a jelképzést közvetlenül befolyásoló paraméterek változtathatják meg a mért *ECN* értéket, hanem közvetve a mért anyag/vonatkoztatási anyag jel nagyság arányának megváltozásán keresztül más paraméter is befolyásolhatja az *ECN* értékét.

16. táblázat A különböző irodalmakban talált átlag *ECN* járulékok összehasonlítása

Vegyület	Sternberg [14]	Jorgensen [27]	Kállai, Balla [45]
	Átlag <i>dECN</i>	Átlag <i>dECN</i>	Átlag <i>dECN</i>
n-Paraffinok	0	-0.08	-0.02
Aromások	0	-	-0.54/-1.12
Halogénezett aromások	0	-	-0.55
Klórozott paraffinok	0	-	-0.14
Brómozott paraffinok	0	-	-0.25
Jódozott paraffinok	0	-	-0.14
Primer alkoholok	-0.6	-0.42	-0.72
Aminok	-0.6	-0.58	-0.79
Észterek	-1.25	-1.27	-1.49
Ketonok	-1.0	-0.80	-0.99

A 16. táblázat már csupán az átlag *ECN* járulékokat tartalmazza. Saját méréseinknél az átlag értékek meghatározásához természetesen csak azokat a komponenseket vettük figyelembe, melyek *dECN* értékeinél még nem tapasztalható a jelcsökkenés növekedése.

A paraffinok esetében jó egyezést találtunk, tehát az *ECN* számításához a n-paraffinok, mint vonatkoztatási anyagok felhasználása indokolt. A többi vegyületcsoport esetében, ezzel ellentétben jelentős eltéréseket tapasztalhatunk.

Az aromások *ECN* járuléka a Sternberg megállapítása szerint a normál szénhidrogénekhez viszonyítva 1.0, azaz az aromások teljesen hasonló viselkedést mutatnak a normál szénhidrogénekhez. Ezzel szemben, vizsgálataiban azonban azt tapasztalta, hogy az elméleti viselkedéshez képest egyre nagyobb eltérés tapasztalható az aromás gyűrűhöz kapcsolódó szénlánc hosszának növekedésével. Méréseink is ezt a tapasztalatot támasztják alá.

A halogének esetében Sternberg elmélete szerint egyetlen halogén atom nem változtat az *ECN* értékén a szénhidrogénekhez képest a C-Cl kötés gyenge volta miatt. Csupán több halogén atomot tartalmazó molekulák mérésénél tapasztalt jelcsökkenést. A homológ sorokban végzett kísérleteink azonban azt mutatták, hogy egyetlen halogén atom is okozhat jelcsökkenést. Mint azt már korábban is említettük Sternberg méréseit ugyan többféle vegyületcsoportra kiterjesztette, minden esetben azonban csak kevés anyag vizsgálatán keresztül állapította meg a járulékokat. A halogének esetén elsősorban elméleti megfontolások alapján (gyenge C-Cl kötés), csupán 2 monohalogénezett vegyület mérésével alátámasztva adta meg a halogének járulékát.

Az aromás klórozott vegyületek *ECN* értékei, méréseink szerint, eltérést mutatnak a normál halogénezett szénhidrogénekben mért értékekhez képest is. A különbség adódhat abból, hogy

a vizsgált heteroatom és a molekula többi atomja között milyen kapcsolat van, milyen erősségű kötés alakul ki közöttük. Az aromás vegyületeknél a halogén atom egyik magános elektronpárja révén konjugálódik a benzol gyűrű π -elektronrendszerével, a halogén atom tehát a σ -kötésen kívül részleges π -kötéssel is kapcsolódik a szénatomhoz. A nyílt láncú vegyületekben a C-Cl kötés könnyű felszakadásával a megmaradó szénlánc hasonlóan viselkedik a paraffinokhoz, aromás vegyületek esetén azonban a C-Cl kötés erősebb volta miatt a molekulából a Cl kiszakadásának valószínűsége a hozzákapcsolódó szénatommal együtt már nagyobb, és ennek megfelelően ebből a szén atomból töltéshordozók keletkezésének a valószínűsége csökken.

Az alkoholoknál Jorgensen eredményei mutatnak jelentős eltérést [27]. A járulék értékét primer, szekunder alkoholok és fenolok eredményeinek átlagaként adja meg. A táblázatban csak a két primer alkoholra kapott eredményeinek átlaga szerepel. Tekintve ezeknek a méréseknek a relatív szórását, jelentős kísérleti hibát tételezhetünk fel.

Az észterek, ketonok és aminok *dECN* értékeiben is eltéréseket tapasztalhatunk. Az **aminoknál** ismét számolnunk kell a kevés komponens méréséből adódó bizonytalansággal. Jorgensenék mérései aromás rendszerű molekulákban történtek, tehát feltehető, hogy a C-N kötés eltérő erősségével is magyarázható az aromás, illetve nyílt láncú vegyületekben mért eltérés.

Az észterek *ECN* adatainál Sternberg és Jorgensen eredményei jó egyezést mutatnak. Az általunk mért átlag *dECN* értékek ettől eltérnek. A különbség adódhat abból, hogy míg a korábbi irodalmakban kis szénatomszámú észterek méréséből származtak ezek az értékek, addig a mi eredményeink nagyobb szénatomszámú észterek méréséből. Feltehető, hogy a fragmentáció nagyobb, jellemző nagyságú ($C_2H_5^*$, $C_3H_7^*$, stb.) gyökökig történik meg és a keletkező kevesebb töltéshordozó kisebb jelet szolgáltat.

A járulékok értékeinek meghatározásához felhasznált anyagok részletes tanulmányozásából megállapítható, hogy a másik ok, melyre az eltérések visszavezethetők az az, hogy nem csupán a heteroatomok anyagi minősége befolyásolja a jelcsökkentő hatást, hanem erre hatással van a molekula szerkezete, kötésrendszere és a molekula mérete is, melyben a meghatározást végezzük. Tehát az *ECN* értékét feltehetőleg nem csupán a molekula összetétele, hanem a molekula szerkezete is befolyásolja.

Mivel egyszerre több paraméter együttes eltérése áll fenn az összehasonlított eredmények esetén, így pontosan nem tudjuk megmondani, hogy ezek az eltérések valóban okoznak-e különbségeket és azok hogyan, milyen mértékben fejtik ki hatásukat. A feltárt lehetséges okok lényegében tehát kétféle csoportba sorolhatók. Az eltérések visszavezethetők egyrészt arra,

hogy a teljes kötésrendszere, szerkezete, a C-váz és a heteroatom közti kötés is befolyásolhatja az *ECN* értékét, másrészt a mérési körülmények szintén hatással lehetnek a meghatározásokra. További munkánkat is ezeknek a feltételezéseknek megfelelően két irányba folytattuk. Egyrészt a molekulaszervezet hatását [46], másrészt a mérési körülmények által okozott lehetséges változásokat próbáltuk meg feltérképezni [47].

3 A molekulaszerkezet hatása az *ECN* értékére

Az eddig fellelhető irodalmi forrásokban a heteroatomok jelcsökkentő hatását vizsgálva csaknem minden esetben feltételezték, hogy a különböző kötésrendszerben résztvevő, adott atom azonos mértékben fejt ki jelcsökkentő hatását, függetlenül a molekula szerkezetétől, az atom molekulán belüli helyzetétől. Sternberg és munkatársai [14] adtak meg különböző járulékos értékeket a szénatomokra annak függvényében, hogy az adott atom milyen kötésben vett részt az adott molekulában. Az irodalmi és saját méréseinkre vonatkozó összehasonlítások arra engednek következtetni, hogy más atomoknak is eltérő lehet az *ECN* járulékos értéke különböző molekulaszerkezet esetén.

Ebben a fejezetben aromás rendszerekre vonatkozó mérési eredményeinket foglaltuk össze, mely eredményeket összehasonlítottuk korábbi méréseinkből származó, alifás rendszerekben mért *ECN* járulékosokkal. Célunk az volt, hogy egyéb befolyásoló tényezők kiküszöbölése mellett feltárjuk, hogy van-e különbség a kétféle rendszerben megtalálható, azonos heteroatomok jelcsökkentő tulajdonságaiban. Vizsgálatainkat az alkil-benzolokra, halogénezett benzolokra és a már korábban is vizsgált heteroatomokat, funkcionális csoportokat tartalmazó benzol származékokra terjesztettük ki.

3.1 Mérési körülmények

Gázkromatográf	SHIMADZU GC14-A (dedikált készülék) AOC-17 automata mintaadagolóval
Injektor	Split 1:50 Hőmérséklete: ld. F2. táblázat
Detektor	FID, hőmérséklete: ld. F2. táblázat
Kolonna	SGE BP1 (100% dimetil-polisziloxán) 25m × 0.32mm i.d. × 1.0µm
Kolonna hőmérséklet	Izoterm A konkrét értékeket az F2. táblázat tartalmazza.
Vivőgáz	nitrogén (túlnyomása: 1 bar)
Segédgázok	hidrogén: 47mL/min levegő: 400mL/min Make-up: nitrogén: 30mL/min

A mérési paraméterek kiválasztásánál arra törekedtünk, hogy a lehetőségekhez mérten azok azonosak, vagy hasonlóak legyenek az alifás molekulák méréseinél alkalmazottakhoz. Mindezzel azt szeretnénk volna elérni, hogy a kötésrendszerében különböző vegyületek mérési adatai összehasonlíthatóak legyenek, így ki lehessen zárni a molekulaszerkezeten kívüli, más tényezők befolyásoló hatását. A pontos mérési körülményeket és a felhasznált anyagok származását és minőségi adatait az F2. táblázatban foglaltam össze.

Vonatkoztatási anyagnak, hasonlóan korábbi méréseinkhez, n-paraffinokat választottunk az összehasonlíthatóság kedvéért. Az alkotók összemérését SHIMADZU Libror AEL-40SM típusú analitikai mérlegen végeztük.

A bemért komponenseket n-hexán oldószerral vittük oldatba. Egy-egy elkészített oldat maximum 4 komponenst tartalmazott, minden oldatot ötször injektáltunk, közvetlenül az oldat elkészítését követően. Az injektált térfogat minden esetben 1 μ L volt.

3.2 A molekulaszervezet hatására vonatkozó kísérleti eredmények

Modellvegyületekként az aromás halogén származékokat és alkil-benzolokat, valamint a fenolt, az anilint, az acetofenont és a metil-benzoátot választottuk. Méréseink célja volt annak a vizsgálata, hogy az azonos szénatomszámú alifások *ECN* értékeihez képest milyen eltérés tapasztalható ezeknek az aromás vegyületeknél. Az összehasonlításhoz az alifás vegyületek homológ soraira vonatkozó vizsgálati eredményeinket (4.-11. táblázat) használtuk fel. Az újabb eredményeket a 17. 18. és 19. táblázatokban foglaltuk össze.

17. táblázat Az alkil-aromások mérési eredményei

Vegyület	C atom szám	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	<i>dECN/alkil C</i>	RSD% (<i>ECN</i>)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forráspont (°C)
benzol	6	5.89	-0.11	-	0.33	300	80.1
toluol	7	6.88	-0.12	-0.12	0.25	300	110.8
etil-benzol	8	7.56	-0.44	-0.22	0.39	300	136.15
propil-benzol	9	8.22	-0.78	-0.26	2.00	300	159
butil-benzol	10	8.50	-1.50	-0.38	2.06	300	183
pentil-benzol	11	8.92	-2.08	-0.42	1.90	300	-

A 17. táblázat tartalmazza az **aromás szénhidrogének** mérésekor kapott eredményeket. Látható, hogy az alifás oldallánc hosszának növekedésével a *dECN* abszolút értéke folyamatosan nő, azaz a valós szénatomszámtól egyre nagyobb mértékben tér el a mérhető *ECN* értéke. Az alkil lánc szénatomjaira kiszámítva a fajlagos jelcsökkentő hatást látható, hogy az alkil lánc hosszának növekedésével egy-egy szén atomra egyre nagyobb jelcsökkentő hatás esik.

18. táblázat. A halogénezett benzolok mérési adatai

Vegyület	Halogén atom száma	ECN	dECN	dECN/halogén atom	dECN az újabb halogén atomra	RSD % (ECN)	Injektor hőmérséklet (°C)	Forráspont (°C)
klór-benzol	1	5.81	-0.19	-0.19		0.47	300	132
1,3-diklór-benzol	2	5.71	-0.29	-0.15	-0.10	2.01	300	173
1,2,4-triklór-benzol	3	5.55	-0.45	-0.15	-0.16	2.76	300	213
1,2,3,4-tetraklór-benzol	4	5.35	-0.65	-0.16	-0.20	2.39	300	254
bróm-benzol	1	5.63	-0.37	-0.37		0.85	300	155-156
1,3-dibróm-benzol	2	5.53	-0.47	-0.24	-0.10	1.86	300	219-220
1,3,5-tribróm-benzol	3	5.21	-0.79	-0.26	-0.32	3.24	300	278
jód-benzol	1	5.39	-0.61	-0.61		1.28	300	188-189
1,4-dijód-benzol	2	4.81	-1.19	-0.60	-0.59	3.15	300	285

A **halogénezett benzol vegyületek**, klór, bróm és jód benzolok vizsgálati eredményei a 18. táblázatban található. A táblázat adataiból jól látszik, hogy a monohalogénezett vegyületek ECN járulékanak az értéke a Cl, Br, I sorrendben csökken, ellentétben az alifás vegyületeknél mért eredményekkel, ahol a Cl és I atom azonosan -0.14 érték, míg a Br atomra -0.25 adódott.

A **többszörösen halogénezett benzol vegyületeknél** figyelhető meg, hogy a benzol gyűrűhöz kapcsolódó halogén atomok számának növekedésével a dECN értéke folyamatosan csökken. Ha kiszámítjuk, hogy ekkor egy halogénre milyen a jelcsökkenés mértéke, akkor az tapasztalható, hogy a Cl és Br atom esetén ez kisebb dECN értéknek felel meg, mint a monohalogénezett aromásokban meghatározott érték. A jód vegyületek esetén ilyen változás nem tapasztalható. Ugyanakkor, ha úgy számolunk, hogy mindig az újabb halogén atomra határozzuk meg a jelcsökkenés mértékét, akkor a jód vegyületek kivételével minden egyes halogén atom beépülésével növekszik a jelcsökkentő hatás.

19. táblázat Az aromás és alifás szén láncon lévő funkciós csoportok *ECN* járulékaiknak összehasonlítása

Vegyület	C atom szám	Funkciós csoport	<i>ECN</i>	RSD (%) <i>ECN</i>	<i>dECN</i> aromás	<i>dECN</i> alifás
benzol	6	-	5.89	0.33	-0.11	-0.02
klór-benzol	6	-Cl	5.81	0.47	-0.19	-0.14
bróm-benzol	6	-Br	5.63	0.85	-0.37	-0.25
jód-benzol	6	-I	5.39	1.28	-0.61	-0.18
fenol	6	-OH	5.78	1.45	-0.22	-0.72
anilin	6	-NH ₂	5.74	0.82	-0.26	-0.79
acetofenon	8	=O	7.21	0.84	-0.79	-0.99
metil-benzoát	8	=OO-	6.84	2.53	-1.16	-1.49

A 19. táblázat foglalja össze néhány aromás halogén, hidroxil és aminos csoportot, valamint a keton- és észter csoportot tartalmazó aromás vegyület és a megfelelő alifás molekulák mért *ECN* járulékait. Összehasonlítva ezeket az értékeket az látható, hogy egyik funkciós csoport esetén sincs közel hasonló *dECN* érték. A legkisebb eltérés a Cl atom esetén, a legnagyobbak a jód, hidroxil- és aminos-csoportok esetén tapasztalhatók.

3.3 A molekulaszervezet hatását vizsgáló eredmények értékelése

Az alkil-benzolok oldallánc hosszának növekedésével csökkenő *ECN* értékeket mérhetünk. Mint azt már a normál szénhidrogének esetében is tapasztalhattuk, a nagyobb szénatomszámú molekulákban az *ECN* járulék kisebb a kisebb molekulákban mértékhez képest. Feltételeztük, hogy a ezeknek a nagy molekuláknak nem elegendő a lángban eltölthető idő arra, hogy a gyökképződés folyamata teljesen lejátszódhasson az egy C atomos gyökig, így a keletkező nagyobb, ám számban kevesebb gyök csak kisebb jelet képes adni. Egyrészt az aromás rendszereknél már kisebb szénatomszámú molekulák esetén tapasztalható a nagyobb mértékű jelcsökkenés, mely jól magyarázható azzal, hogy az aromás rendszerek stabilabb, nehezebben megbontható rendszert jelentenek a nyílt láncú vegyületekhez képest. Ennek a stabilitásnak a következtében az is feltehető, hogy a gyökképződés a jobban támadható alkil lánc irányából indul meg és minél hosszabb ez a lánc annál kevesebb idő marad a teljes molekula egy C atomot tartalmazó gyökig való lebontására.

A halogénezett benzol vegyületek esetében a Cl, Br és I atom is nagyobb jelcsökkentő hatást fejt ki, mint alifás rendszerekben. A halogén atomok nemkötő elektronpárjaik konjugálódhatnak a benzol gyűrű π -elektron rendszerével, így a halogén atom és a szén atom között nem csupán egy σ -kötés, hanem egy részleges π -kötés is kialakul, mely egy erősebb kapcsolatot jelent a C-halogén között. (20. táblázat) Ebben az esetben nagyobb lehet a valószínűsége annak, hogy gyökképződéskor nehezebben szakad fel ez a kötés, a C és halogén együtt szakadhat ki a molekulából és a keletkező CH-halogén gyök nem képes a jelképzésben résztvenni.

20. táblázat Szénlánc és halogén atomok közötti kötéserősségek alifás és aromás rendszerekben [48]

Szénváz	Kötés erősség (kJ/mol)		
	Cl	Br	I
-C ₂ H ₅ (alifás)	354	295	236
-C ₆ H ₅ (aromás)	407	346	280

Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó halogén atomok számának növekedésével a jelcsökkentő hatás erősödik, az egyre több halogén atom beépülése mintegy stabilizálja a molekulát.

A halogénezett vegyületek jelképzésére vonatkozóan meglehetősen kevés információval rendelkezünk, nagyon sok ezekkel a molekulákkal kapcsolatosan a megválaszolatlan kérdés.

A halogénezett molekulákon belül is szinte alig található az aromás vegyületekre vonatkozó eredmény, illetve magyarázat.

Az irodalomban talált csekély számú eredmény azonban összhangban van saját méréseink eredményével. A metán különböző klórozott származékai esetén is egyre csökkenő jelet tapasztaltak. Holm [28] az aromás halogénezettek közül a hexafluor-benzol vizsgáltakor igen kis jelet mért, olyannyira, hogy az szinte jelentéktelennek mondható. Saját méréseink azt mutatták, hogy az újabb és újabb halogén atom beépülésével egyre nagyobb mértékben csökken a jel. Érdekes megjegyezni, hogy a legnagyobb mértékű egy halogénre eső jelcsökkentő hatást az egyetlen halogént tartalmazó molekulánál mérhetünk. Holm és saját méréseink alapján megállapíthatjuk, hogy minél több halogén atom található az aromás gyűrűn, a jelképzés annál kisebb mértékű lesz. Az egyre több halogén atom molekula-stabilizáló hatását, jelképzésre való hajlandóság csökkenését támasztják alá a perfluorozott vegyületeknél tapasztaltak is. Míg kisebb C láncú perfluoro vegyületeknél nagyon kis értékű jel mérhető, egy bizonyos láncossz elérése után a jel mértéke is növekedést mutat. A tapasztalatokat azzal magyarázzák, hogy a hosszabb láncok könnyebben tördelhetők és a molekula bármely pontján a C-C kötés felszakításával már könnyen támadható gyökök keletkeznek. Így a C-C kötés mentén meggyengített perfluorozott molekulákból való ionképződés nagyobb valószínűséggel érhető el.

Sajnos a jelenségekre, a jelképzés mechanizmusát tanulmányozó munkákban sem találtunk kielégítő magyarázatot, a kérdés feltárására tett kísérletek sem tudtak megnyugtató eredményt adni. Feltételezhető, hogy a lángban olyan rövid élettartamú molekulák, gyökök keletkeznek, melyek kimutatása, vizsgálata nem lehetséges a mai technikai lehetőségek mellett, Holm azonban kizárja annak lehetőségét, hogy a CH_x gyök keletkezését megakadályozó gyök valamilyen halogén-tartalmú gyök lenne.

A 19. táblázatban **különböző funkciós csoportot tartalmazó benzol vegyület** és ugyanolyan funkciós csoportot tartalmazó nyílt láncú molekulák *dECN* értéke is megtalálható. A különbségek jól érzékelhetők. Sajnos aromások jelképzésére vonatkozóan nem találtunk az irodalomban megfelelő magyarázatot, feltehetőleg azért mivel a funkciós csoportok jelcsökkentését azonosnak tekintették, mind az alifás, mind az aromás molekulák esetében. A magyarázat azonban minden bizonnyal a benzol gyűrű nagyobb stabilitásában keresendő, melyet konjugált π -elektron rendszere okoz. Azok az atomok, melyek rendelkeznek nemkötő elektron párral, részt tudnak venni a benzol gyűrű konjugált rendszerének kialakításában, mellyel megváltozhatnak a lángban a gyökképződés feltételei is.

Holm kísérleteiben a benzol vizsgálatánál a lángban ciklohexánt is talált és feltételezte, hogy a mechanizmus során a telítetlen és aromás vegyületek a nagy hidrogén feleslegben telítődnek, majd a továbbiakban, a jelképzésben már úgy viselkednek, mint a telített vegyületek, hasonló jelet szolgáltatva azokhoz. Elfogadva ezt a lehetséges mechanizmust a mérési eredményeink mechanizmusára magyarázatot csak az adhat, hogy az aromás rendszerű molekula telítődését a funkciós csoportok befolyásolják, megváltoztatva ezzel a jelképződés eredményét. A bevezetőben részletezett kételyek figyelembevételével Holm elméletétől eltérő módon is elképzelhető a jelképzés, sőt a mechanizmus teljes megváltozását sem zárhatjuk ki teljesen. Sajnos egyértelmű magyarázatot nem adhatunk az aromás rendszerekben tapasztalt eltérő jelképzésre, hiszen ennek a dolgozatnak nem is volt feladata ennek feltárása, ugyanakkor erre vonatkozó kísérletek, kutatási munkák is igen keveset foglalkoztak aromás rendszerek vizsgálatával. Ennek oka egyrészt az a feltevés, hogy a különböző molekulákban az azonos funkciós csoportok, heteroatomok jelcsökkentő hatása is azonos, illetve másrészt a mai technikai lehetőségek mellett nincs lehetőség a láng minden komponensének megfigyelésére, a mechanizmus minden részletének feltárására.

Mindezek ellenére azonban mérési eredményeinkre támaszkodva megállapíthatjuk, hogy az aromás vegyületek eltérő viselkedést mutatnak a nyílt láncú molekulákhoz képest, más *ECN* érték határozható meg ugyanarra a funkciós csoportra vagy heteroatomra alifás és más aromás molekulában mérve. Mivel a lehetőségeknek megfelelően lecsökkentettük más tényezők befolyásolásának lehetőségét megállapítható, hogy a molekula összetételén kívül a molekula szerkezete, a kötés a C váz és a meghatározandó atom, csoport között is befolyásolja az *ECN* járulék értékét. Tehát tiszta, standard formában nem elérhető anyagok *ECN* értékének kiszámításakor nem hagyható figyelmen kívül a molekula szerkezete sem.

4 A mérési körülmények befolyásoló hatása az ECN értékére

Mint azt már korábban kifejtettük, feltételezésünk szerint nem csupán a molekula összetétele, a heteroatomok jelenléte befolyásolja a mérhető jelet a lángionizációs detektorban, hanem bizonyítást nyert, hogy a molekula mérete, szerkezete is meghatározó. Feltételezéseink szerint azonban nem csupán a jelet közvetlenül befolyásoló paraméterek lehetnek hatással a jelképzésre, melyeket Sternberg már egészen korai munkájában is összefoglalt és megvizsgált. A kísérletek során azt tapasztaltunk a mért *ECN* értékeket olyan paraméterek is befolyásolhatják, melyek nem közvetlenül hatnak a jelképzésre. Ezek a tényezők nem közvetlenül a detektorban, a jel kialakulásra fejtik ki hatásukat, hanem a mérhető relatív jelarányt képesek megváltoztatni. Az *ECN* értékének kiszámítására szolgáló (5) egyenlet jól mutatja, hogy az *ECN* értékét a mérendő és a vonatkoztatási anyag mért jelének aránya határozza meg (A_s és A_i). A gázkromatográfiás elválasztás kísérleti körülményei megváltoztathatják ezt az arányt a beinjektált arányhoz képest, így nem a detektorban a jel kialakulásában, hanem közvetve, a jelet szolgáltató mennyiségi arányok megváltoztatásával lehetnek hatással az *ECN* értékére.

Vizsgálataink során azt próbáltuk meg feltérképezni, hogy a kísérleti körülmények közül melyek azok, amelyek valóban befolyásolják a mért *ECN* értékét és azt hogyan befolyásolják. Ezért a méréseinkkor minden egyéb paraméter állandósága mellett csak a vizsgált tényező változtatásán keresztül vizsgáltuk ezek hatásait.

Vizsgáltuk az injektor hőmérsékletét és az injektálás módját (split, splitless), a detektor hőmérsékletét, a kolonna hőmérsékletét, a vonatkoztatási anyag minőségének szerepét, valamint az injektált minta koncentrációjának hatását (a linearitási tartományon belül).

4.1 Kísérleti körülmények

Gázkromatográf	SHIMADZU GC-2010 (dedikált készülék) AOC-20i automata mintaadagolóval
Injektor	Split 1:50 vagy split/splitless Hőmérséklete: 280 vagy 300 °C
Detektor	FID Hőmérséklete: azonos az injektorral, 280 vagy 300 °C
Kolonna	SGE BP1 (100% dimetil-polisziloxán) 25m × 0.32mm i.d. × 1.0µm
Vivőgáz	nitrogén állandó lineáris sebesség biztosításával (20-40 cm/s)
Segédgázok	hidrogén: 47 mL/min levegő: 400 mL/min Make-up: nitrogén: 30 mL/min

Split üzemmód használatakor izoterm körülmények között mértünk, mindig a vizsgálandó anyagok forráspontjához közeli hőmérséklet értéken. A split/splitless üzemmódban az un. oldószer hatás kihasználása érdekében a splitless idő eltelte után gyors felfűtéssel (100°C/min) értük el mindig az aktuális izoterm hőmérsékletet 30°C-ról indulva.

Az egyes komponensek bemérése SHIMADZU Libror AEL-40SM típusú analitikai mérlegen történt. A felhasznált anyagok minőségét az F1. táblázat adja meg. Az analitikai pontossággal bemért anyagok 1000-2000 mg-ját n-hexánnal vagy n-pentánnal kb. 100ppm koncentrációra hígítottuk fel.

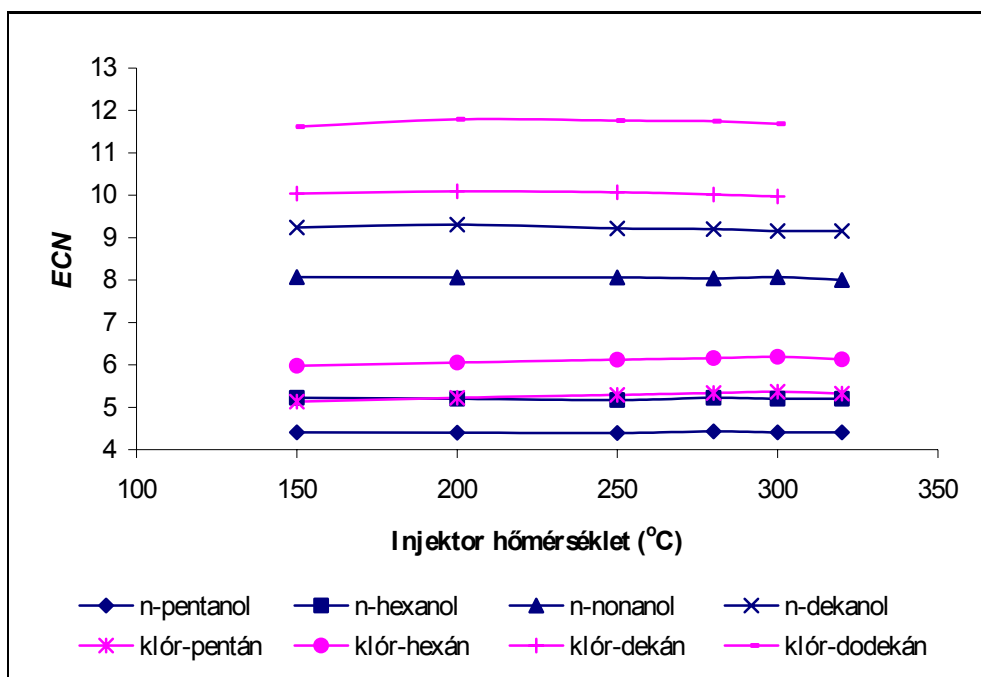
Minden méréshez az oldatokat ötször injektáltuk, közvetlenül az oldat elkészítését követően. Az injektált térfogat minden esetben 1µL volt.

4.2 A kísérleti körülmények hatásainak vizsgálati eredményei

A mérésekhez két típusú modell anyagot választottunk, a normál klórozott alkánokat, melyeknek viszonylag kisebb az ECN járuléka (-0,14) és a normál alkoholokat, nagyobb járulékkal (-0,72). Mind a két típus esetén használtunk kisebb szénatomszámú (5, 6) és nagyobb szénatomszámú (9,10,12) komponenseket is.

4.2.1 Az injektor hőmérsékletének és az injektálás módjának hatása

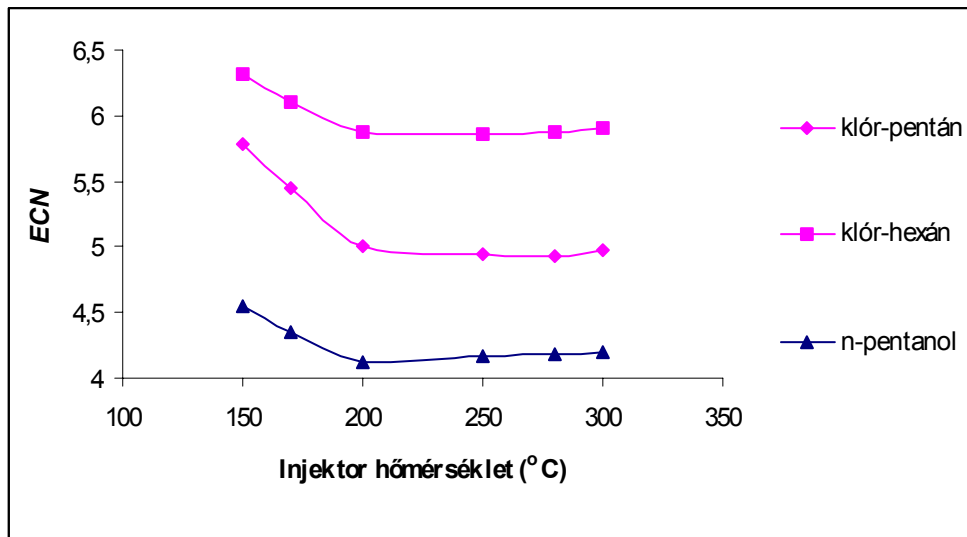
A 7., 8. és 9. ábrán láthatók az összefüggések az *ECN* értéke és az injektor hőmérséklete, valamint az injektálás üzemmódja szerint. A split technika alkalmazásakor egyetlen egy vizsgált vegyület esetén sem tapasztalható jelentős változás az injektor hőmérsékletének függvényében (7. ábra).



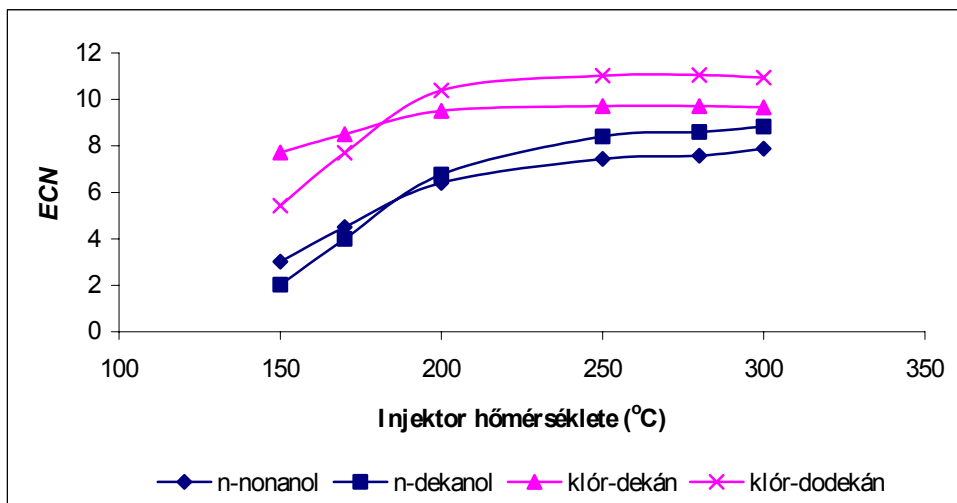
7. ábra Az injektor hőmérséklete és az *ECN* értéke közötti összefüggés split injektálási mód alkalmazásakor

A split/splitless üzemmódban a kisebb hőmérséklet értékeknél eltérések figyelhetők meg a nagyobb hőmérsékleten mért értékekhez képest. A kisebb szénatomszámú komponensek esetén (8. ábra) nagyobb, míg a nagyobb szénatomszámú vegyületeknél (9. ábra) a kisebb *ECN* értékek mérhetők alacsonyabb injektor hőmérsékleten.

A split/splitless üzemmódban a kisebb hőmérséklet értékeknél eltérések figyelhetők meg a nagyobb hőmérsékleten mért értékekhez képest. A kisebb szénatomszámú komponensek esetén (8. ábra) nagyobb, míg a nagyobb szénatomszámú vegyületeknél (9. ábra) a kisebb *ECN* értékek mérhetők alacsonyabb injektor hőmérsékleten.



8. ábra Az injektor hőmérséklete és a rövidebb szén láncú komponensek *ECN* értékeinek vizsgálata split/splitless injektálási módban



9. ábra Az injektor hőmérséklete és a nagyobb szén láncú komponensek *ECN* értékei közötti összefüggés split/splitless injektálás mellett

A kis szénatomszámú komponensek *ECN* érték eltérése kisebb mértékű, mint a nagyobb szénatomszámú komponenseké. Minden mérés során vonatkoztatási anyagnak n-dekánt használtunk.

21. táblázat Az alkalmazott vegyületek forráspontjai

Vegyület neve	Forráspont (°C)
n-klór-pentán	108
n-oktán (referencia)	126
n-klórhexán	132-136
n-pentanol	138
n-hexanol	157
n-dekán (referencia)	174
n-nonanol	213
n-klór-dekán	222-224
n-dekanol	233
n-klór-dodekán	260

A 21. táblázat tartalmazza az alkalmazott vegyületek forráspontját, amelyből látható, hogy a kisebb szénatomszámú (5,6) vegyületek forráspontja kisebb, a nagyobb szénatomszámú (9,10,12) vegyületeké pedig magasabb, mint a vonatkoztatási anyagé(n-dekán).

A split/splitless módban végzett kísérletek esetén tapasztalt eltérések is a forráspontokra, a vegyületek párolgására vezethetők vissza. A kis szénatomszámú vegyületeknél a vonatkoztatási anyag forráspontja mindig magasabb, így abban az esetben amikor az injektor hőmérséklete olyan alacsony, hogy már nincs meg a teljes és pillanatszerű elpárologtatáshoz szükséges 50-70°C-kal magasabb hőmérséklet az injektorban, akkor ennek a komponensnek csak részleges elpárolgása következik be. A n-dekán vonatkoztatási anyagnak így csak egy kisebb hányada jut be kolonnába és a detektorba, így az (5) egyenlet nevezőjében az A_s értéke csökken, vagyis az ECN értéke nő. Ugyanígy magyarázható a fordított jelenség, a nagyobb szénatomszámú komponensek esetén is, ahol a kisebb injektor hőmérsékleten kisebb ECN értékek voltak mérhetőek. Mivel az itt vizsgált anyagok forráspontja minden esetben nagyobb, mint a vonatkoztatási anyagé, így a mérendő komponensek részleges párolgása következik be az injektorban. Ekkor az (5) egyenletnek a számlálójában szereplő A_i értéke csökken jelentősebben, mint az A_s értéke, azaz az ECN értéke is csökken. Fontos kiemelnünk azonban, hogy olyan injektor hőmérsékleteken mérve, amelyen valamennyi komponens (referencia és mérendő) teljes és pillanatszerű elpárolgása megtörténik, ott az ECN értéke elhanyagolható mértékben változik az injektor hőmérséklet változásának hatására.

A split/splitless technika használatának előnye, hogy alkalmazásával az injektor különböző forráspontú anyagainak diszkriminációját lehet kiküszöbölni. Méréseinkben a split/splitless technikát az un. oldószerhatással [49,50] kombináltuk. Ebben az esetben olyan oldószert kellett választanunk, mely képes jól oldani az alkalmazott állófázist. A splitter a splitless periódusban zárva marad a teljes elpárolgás biztosításához, ugyanakkor a kolonna hőmérsékletét is 30-40°C fokkal alacsonyabb hőmérsékleten tartjuk, mint az alkalmazott oldószert forráspontja. Ekkor az oldószert a magával szállított komponensekkel együtt kondenzál a kolonna elején, és mivel az oldószert jól oldja az állófázist, ezért képes azt

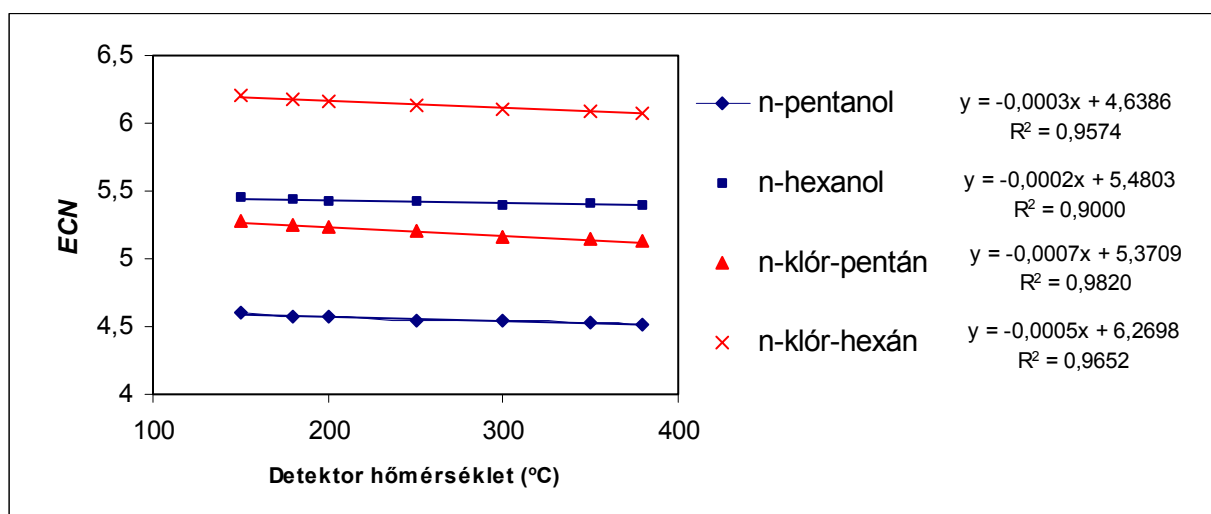
duzzasztani és kapacitását, akár 40-50-szeresére megnövelni. Ez a nagy kapacitású állófázis pedig képes mintegy fogva tartani az elválasztandó elegyet. Abban az esetben, ha az injektor alacsony hőmérséklete miatt bármely komponens csak részlegesen párolgott el, már megváltozott arányaiban kondenzál a kolonna elején is. A splitless idő eltelte után a splittert nyitjuk, miközben a kolonnát is fűteni kezdjük. A splitteren keresztül távozik a felesleges beinjektált mennyiség, és amint a hőmérséklet eléri az oldószer forráspontját, az elpárolog, az állófázis kapacitása újra lecsökken és az eddig visszatartott komponensek elindulnak a kolonnán. Természetesen az ekkor már az injektorban a párolgási arányoknak megfelelő arányokban jutnak el a komponensek a detektorba és ennek megfelelően alakul ki a mért *ECN* értéke.

Összehasonlítva a nagyobb és kisebb szénatomszámú komponensekre tapasztalat eltéréseket az injektor alacsonyabb hőmérsékletén az látható, hogy ugyanolyan hőmérséklet csökkenés nagyobb változást okozott a nagyobb szénatomszámú komponensek *ECN* értékében, mint a kisebbekben. A jelenség logikus magyarázata lehet, hogy a magasabb forrponú komponenseknek csak kisebb hányada párolog el ugyanazon a hőmérsékleten, jelentősebb az aránybeli eltérés, mint az alacsonyabb forrponú komponensek vizsgálatánál.

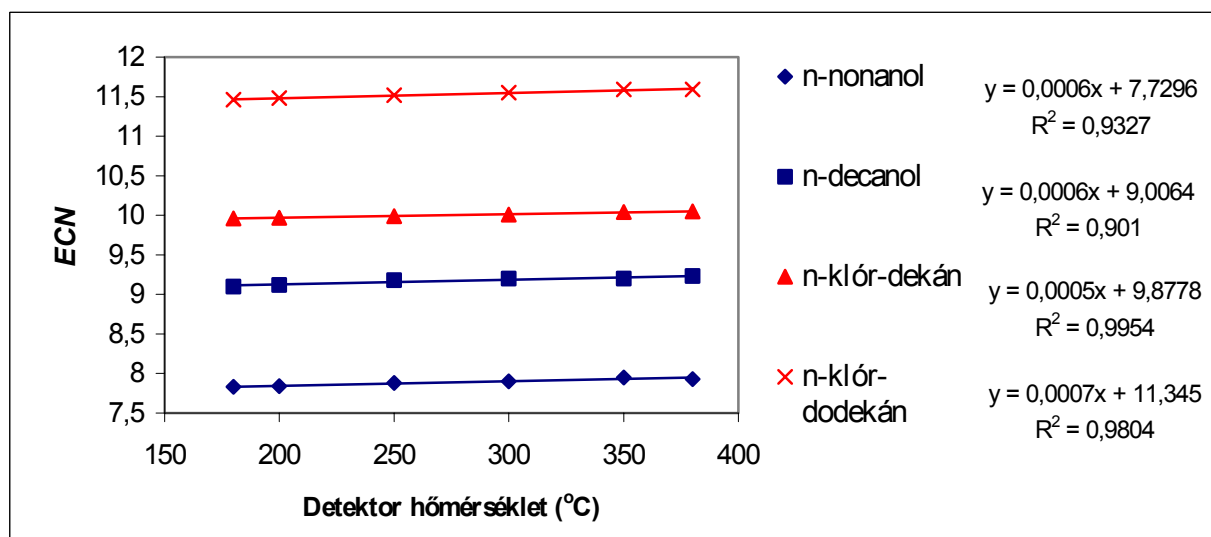
A split üzemmódot alkalmazva egyik anyag esetében sem tapasztalható alacsonyabb hőmérsékleten jelettérés, vagyis diszkrimináció alacsonyabb hőmérsékletű injektorban sem tapasztalható. Split injektáláskor a minta elegy elpárologásakor az első részlet, mely a splitteren keresztül távozik a rendszerből gazdagabb a könnyebben illó, alacsonyabb forrponú komponensben, mint az eredetileg injektált mintaelegyben, tehát ilyenkor ezekre a komponensekre arányaiban kevesebbet is kellene mérnünk. Azonban ha ezzel párhuzamosan az injektor hőmérséklete is alacsonyabb, akkor a magasabb forrponú komponensek nehezebben, nem teljes mennyiségükben képesek elpárologni, így ennek megfelelően a magasabb forrponú anyagokból is kevesebb mennyiség jut a kolonnára, illetve később a detektorba. A mérési eredmények is azt támasztják alá, hogy a két folyamat kompenzálja egymást, tehát a split injektálásból adódó diszkrimináció az alacsonyabb forrponú anyagokra nézve, és az injektor alacsony hőmérsékletéből adódó diszkrimináció a magasabb forrponú anyagokra nézve kompenzálják egymást, így a detektorba jutó A_i/A_s arány nem változik meg, az *ECN* értékében nem tapasztalható eltérés.

4.2.2 A detektor hőmérsékletének hatása

Az 10. és a 11. ábra mutatja az összefüggést a detektor hőmérséklete és a mért *ECN* között. Mind a kis szénatomszámú (10. ábra), mind a nagyobb szénatomszámú (11. ábra) komponenseknél látható, hogy a detektor hőmérséklete nem befolyásolja jelentősen a mért *ECN* értéket. Minden komponens esetén csak kismértékű változás figyelhető meg.



10. ábra A detektor hőmérsékletének és a kisebb szén láncú vegyületek *ECN* értékének összefüggése



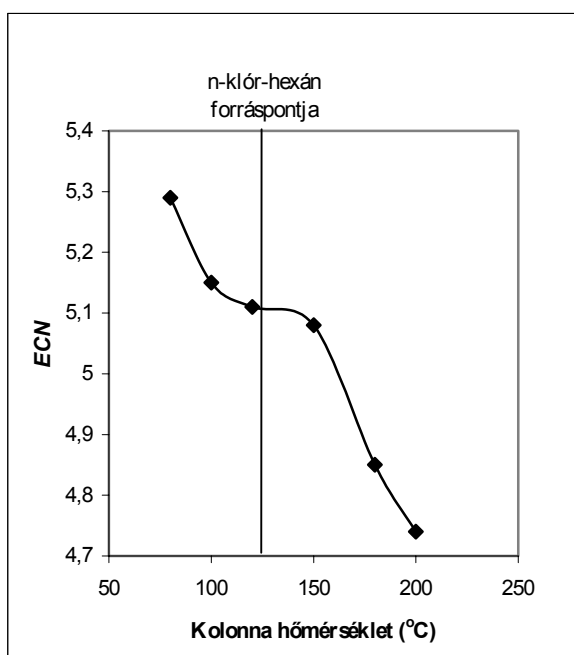
11. ábra A detektor hőmérséklet és az *ECN* értékek közti összefüggés nagy szénatomszámú komponensek esetén

Az összefüggés közel lineárisnak mondható. Érdekes megfigyelni, hogy a nagyobb 9, 10 és 12 szénatomszámú komponenseknél, melyeknek magasabb a forráspontja, mint a vonatkoztatási anyagé, az egyenes meredeksége pozitív, míg az 5, 6 szénatomszámú komponenseknél éppen ellenkezője figyelhető meg, az egyenesek negatív meredekségűek.

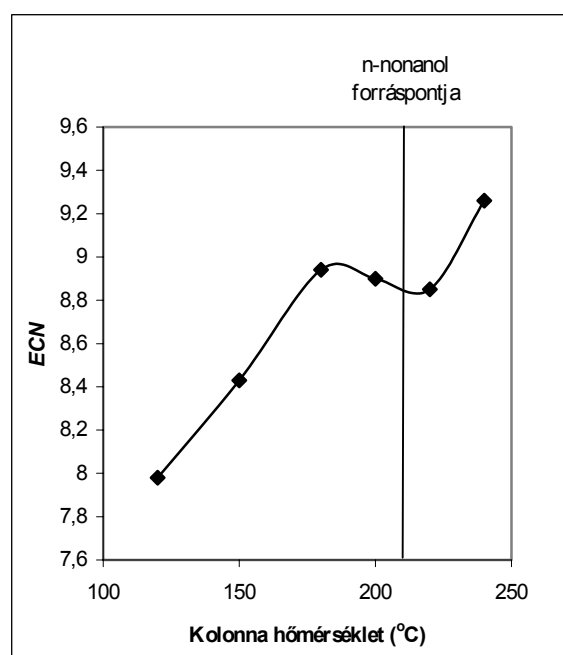
Feltételezzük, hogy ennek a viselkedésnek az oka a detektor alacsony hőmérsékletén annak az alkotónak a részleges kondenzációja, amelynek a forráspontját nem éri el az aktuális hőmérséklet. A nagyobb szénatomszámú komponenseknél, mivel a komponensek kondenzációjának lehetősége nagyobb, az *ECN* számítását meghatározó egyenletben az A_i/A_s arány csökken a kisebb hőmérsékletek irányába, tehát az *ECN*-detektor hőmérséklet összefüggés pozitív iránytangensű lesz. Ugyanígy a kisebb szénatomszámú komponensek mérésénél a vonatkoztatási anyag kondenzációja lesz a legnagyobb alacsonyabb hőmérsékleteken, az A_i/A_s hányadosban az A_s értéke csökken, tehát az *ECN* értéke nő ebben az irányban, az összefüggés meredeksége negatív lesz.

4.2.3 A kolonna hőmérsékletének hatása

A hatás vizsgálatok a n-klór-hexánt (12. ábra) és a n-nonanol (13. ábra) választottuk modell anyagoknak, a vonatkoztatási anyag mindkét esetben a n-dekán volt. A n-klór-hexán görbéje csökken, a n-nonanol görbéje pedig, növekszik a kolonna hőmérséklet növekedésével.



12.ábra A kolonna hőmérsékletének hatása a n-klór-hexán *ECN* értékére



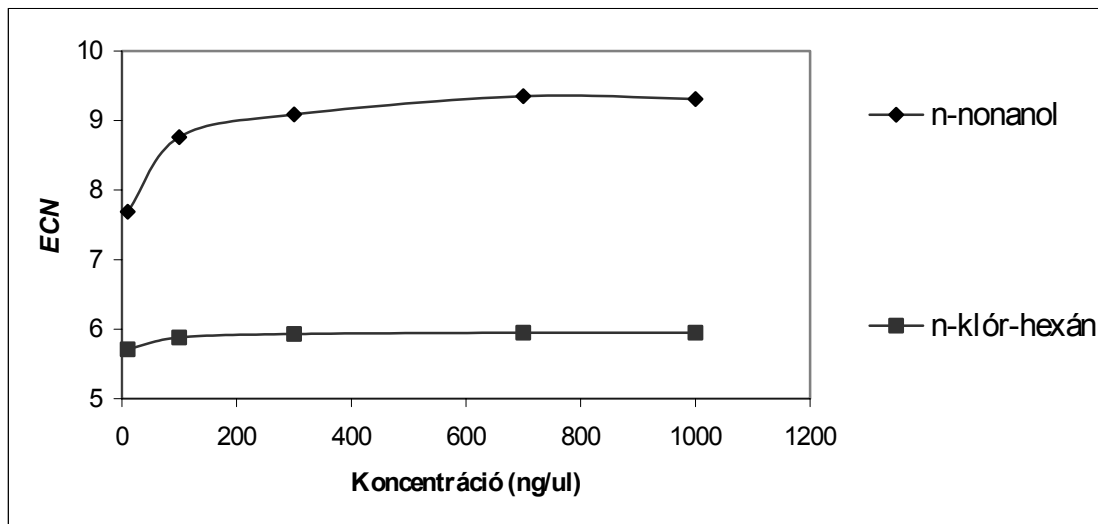
13. ábra A kolonna hőmérsékletének hatása a n-nonanol *ECN* értékére

Mind a két görbén törés figyelhető meg, egy plató, mely a vizsgált komponens forráspontjához közeli kolonna hőmérsékleten tapasztalható. Összehasonlítva a két összefüggést az tapasztalható, hogy a n-nonanolnál az *ECN* értéke erősebben függ a kolonna hőmérséklettől. Míg a klór-hexánál közelítőleg 0,007 *ECN* értékkel változik °C-onként az *ECN*, a platón kívüli tartományban, addig a n-nonanolnál kb. 0,018 *ECN* érték adódik, mely 6°C-onként már több mint 0,1 *ECN* változást jelent. Ez a mennyiségi meghatározásban azt jelenti, hogy 6°C eltérés 1%-osnál nagyobb hibát okozhat a relatív érzékenység meghatározásában.

A méréseket apoláris kolonnán végezve, izoterm körülmények között a retenciós sorrend klór-hexán, n-dekán (vonatkoztatási anyag), n-nonanol. Közismert, hogy izoterm körülmények között a később eluálódó csúcsok alakja laposabb és szélesebb, mint a korábban eluálódóknak. Ahogyan a csúcs alakja változik, úgy változik a jel/zaj arány is. A jel szélesedésével növekszik a zaj jele a csúcsterülethez viszonyítva, ennek megfelelően a mérendő jel csökken (ld. az F4. táblázatot és az f1. ábrát!). A klór-hexán mérésénél a vonatkoztatási anyag eluálódik később, szélesebb csúcsalakkal. A kolonna hőmérsékletének csökkentésekor tehát a n-dekán jele jelentősebben csökken, mint a mérendő komponensé, így az (5) egyenletben az A_s értéke nagyobb mértékben csökken, mint az A_i értéke, vagyis az *ECN* növekszik az alacsonyabb kolonna hőmérsékletek irányába. A n-nonanol mérésekor éppen fordított volt a helyzet, mivel itt a komponens eluálódik később, így az A_i értéke csökken jelentősebben, tehát az *ECN* értéke csökken a kisebb hőmérsékletek irányába. A görbénél tapasztalt platók értelmezésére eddig nem sikerült magyarázatot találni.

4.2.4 A mérendő komponens koncentrációjának hatása

A koncentráció hatásának vizsgálatokor mind a komponensek, mint a referencia anyag koncentrációját azonos arányban változtattuk. A kapott összefüggéseket a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra A koncentráció és az *ECN* értékek közötti összefüggés

A vizsgált anyagok a n-klór-hexán és a n-nonanol voltak, n-dekánt használtunk vonatkoztatási anyagnak. Az ábráról látható, hogy a koncentráció csökkenésével kisebb *ECN* értékeket kaptunk mind a két vizsgált anyag esetén.

A koncentráció növekedésével a lángba egységnyi idő alatt nagyobb mennyisége kerül a komponenseknek. A lángban a molekulából keletkező gyökökből lesznek a jelképző töltéshordozók, vagyis a mérhető jel arányos a gyökökből keletkező töltéshordozók számával. Az anyagok nagyobb koncentrációban való alkalmazásakor a nagyobb mennyiségben bekerülő komponensekből a jelképzést meghatározó gyökök keletkezésének valószínűsége is nagyobb, így a mért *ECN* értéke is nagyobb lesz.

4.2.5 A referencia anyag hatása

Az *ECN* és *ECN* járulékok definíciójában szereplő relatív érzékenység meghatározásához n-alkánokat használunk, mivel ezeknek a komponenseknek a szénatomszámmal arányos a jele a lángionizációs detektorban. Előny az is, hogy könnyen és viszonylag olcsón beszerezhetők, mint standard anyagok.

Az előzőekben bemutatott vizsgálati eredmények egyértelműen mutatják, hogy a referencia anyag és a mért komponens forráspont különbsége, elúciós sorrendje jelentősen befolyásolja a kapott *ECN* és ebből számított járulékos értékét. Ennek megfelelően minden esetben figyelembe kell venni azt, hogy milyen vonatkoztatási anyaghoz állapították meg a felhasználandó járulékosot. A 22. táblázat tartalmaz összehasonlításokat különböző komponensekre, különböző vonatkoztatási anyagok használata mellett, minden más paraméter állandóságát biztosítva.

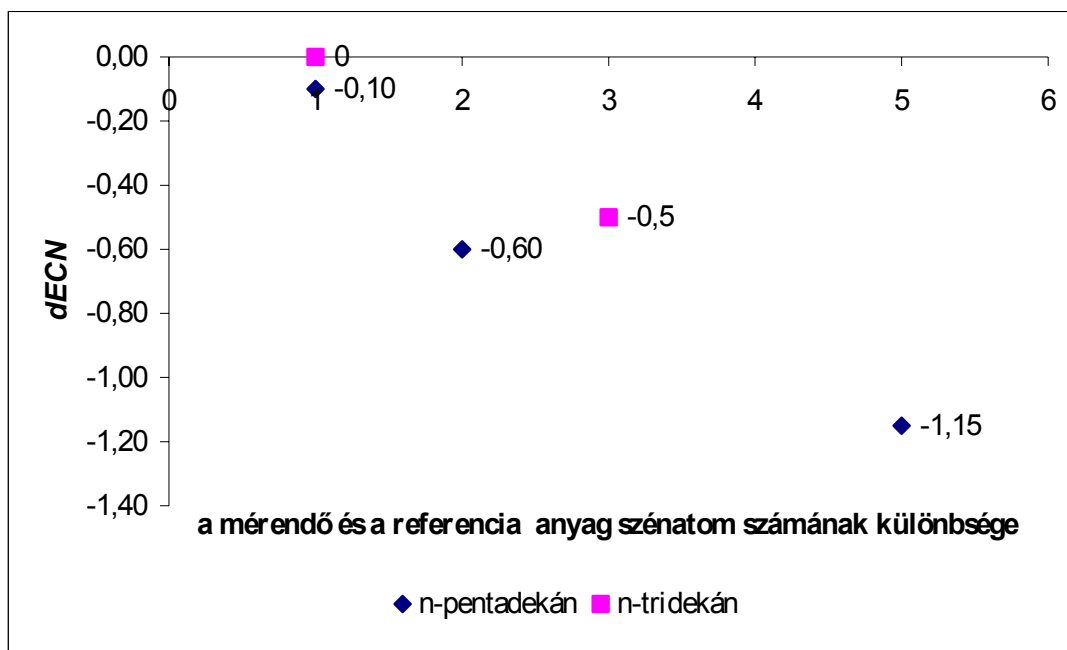
22. táblázat Az *ECN* értéke különböző referencia anyag használata esetén

Vegyület neve	Referencia anyag	<i>ECN</i>	<i>dECN</i>	$\Delta T_{fp}=T_i-T_r$
n-hexanol	n-oktán	5.21	-0.79	31.80
	n-dekán	5.39	-0.61	16.50
n-nonanol	n-oktán	7.39	-1.61	87.80
	n-dekán	7.64	-1.36	39.50

T_i a vegyület forráspontja, T_r a referencia anyag forráspontja

Amennyiben a mérendő és a referencia anyag forráspontjainak a különbsége nagyobb, a mérhető *ECN* értéke kisebb lesz. A kolonna hőmérsékletének vizsgálatánál látható, hogy nem elhanyagolható, hogy milyen távol eluálódna egymástól a vonatkoztatási és a mérendő komponensek, így a referencia anyag megválasztásánál arra is figyelemmel kell lenni, hogy a kapott csúcsalak pontosan integrálható legyen, kis mértékben befolyásolja a mérhető zaj a pontos csúcsterület meghatározását. Ennek a feltételnek némely komponens esetén nehéz megfelelni, különösen ha minden esetben a n-alkánokat szeretnénk vonatkoztatási anyagként használni. Polaritásában eltérő molekulák mérésénél, különösen összetett minták esetén nehéz olyan n-paraffin referencia anyagot találni, mely megfelelően eluálódó csúcsalakkal pontosabb *ECN* érték meghatározást tesz lehetővé.

A referencia anyag megválasztásának jelentőségét mutatja a 10. ábrán összefoglalt eredmények is. Homológ soroknál tapasztaltuk, hogy az egészen nagy szénatomszámú komponensnél egyre kisebb *ECN* érték mérhető. Minden homológ sorban más és más C számú komponnstól kezdődően volt megfigyelhető ez az átlagtól eltérő, megnövekedett jelcsökkenés. A heteroatom és a funkciós csoport anyagi minőségén túl azonban a referencia anyag minősége is befolyásolja azt, hogy melyik homológ tagnál tapasztalható elsőként a jelcsökkenés megnövekedése. A 15. ábrán a n-pentadekán és a n-tridekán adatait tüntettük fel. A méréseket mindkét vizsgált anyag esetén ugyanolyan mérési körülmények között végeztük (T kolonna= 180 °C és T injektor= T detektor=400 °C).



15. ábra A vonatkoztatási anyag hatása a n-pentadekán és a n-tridekán *ECN* értékére

Jól látható, hogy a minél nagyobb a különbség a referencia és a mérendő anyag szénatomszáma és ennek megfelelően a forráspontjaik között, annál kisebb *dECN* érték mérhető. A n-tridekán esetében, amikor a csupán eggyel kisebb szénatomszámú n-dodekánra vonatkoztattuk a n-tridekán *ECN* értékének számítását, akkor a valódi szénatomszámnak megfelelő, várt elméleti *ECN*-t kaptunk. Ha vonatkoztatási anyagként azonban a n-dekánt választottuk (szénatomszám különbség a referencia és mérendő anyag között 3), akkor már a n-tridekánál tapasztalható a járulékérték csökkenés. Ehhez hasonlóan alakultak az *ECN* értékek a n-pentadekán mérésénél is. Minél nagyobb a szénatomszám különbség a vonatkoztatási és referencia anyag között, úgy növekszik a *dECN* értéke is a n-pentadekánra nézve. Itt azonban már a legközelebbi szénatomszámú vonatkoztatási anyag használatakor sem kaptunk az elméletivel megegyező értéket. A kísérleti körülmények befolyásoló hatását tekintve feltehető, hogy a n-pentadekán mérésénél a referencia anyag megválasztásán túl, megfelelő mérési paraméterek beállításával elérhető lehet, hogy a n-pentadekánál is mérhető lehet az elméletivel megegyező *ECN* érték. Természetesen ez nem jelenti azt, hogy bármilyen nagy szénatomszámú komponens esetén, a mérési körülmények optimális megválasztásával elérhető lehet az elméleti *ECN* érték. A 10. ábráról az is látszik, hogy minél nagyobb szénatomszámú a mérendő anyag annál kisebb a *dECN* értéke ugyanolyan referencia és mérendő anyag C szám különbség mellett. Ez tehát azt jelenti, hogy a kísérleti körülmények helyes megválasztásával egyre nagyobb *dECN* eltérést kell kompenzálni ahhoz, hogy a

nagyobb szénatomszámú komponenseknél is az elméleti *ECN* értéket mérhessük. Természetesen ez a kompenzáció bizonyos határokon túl már nem lehetséges, így korábbi feltételezésünk továbbra is megállja a helyét. Eszerint a nagyobb molekulák esetén a lángban végbemenő mechanizmus olyan irányba változik meg, hogy a jelképző részecskék keletkezésére a nagy számú gyökképző egységből felépülő molekulák a rendelkezésre álló idő alatt nem képesek a lehetséges számú gyököt létrehozni, így ennek megfelelően szénatomszám növekedésével egyre kisebb jelet szolgáltatnak. Újabb méréseink csupán azt bizonyítják, hogy homológ sorokra nem lehet egyértelműen megadni azt a molekulaméretet, melynél már nem érvényes a heteroatomra jellemző járulék értékének állandósága, hiszen annak értéke a mérési körülményekkel és vonatkoztatási anyag megválasztásával befolyásolható.

4.3 A kísérleti körülmények befolyásoló hatására vonatkozó eredmények értékelése

A kívánt analitikai pontosság elérhetőségét biztosító *ECN* számítási módszer kidolgozásához vizsgáltuk, hogy a mérési körülmények változásai befolyásolják-e, illetve hogyan befolyásolják az *ECN* járulékok értékeit. Olyan kísérleti paraméterekre terjesztettük ki vizsgálatainkat, melyek változtatására gyakran sor kerülhet a gázkromatográfias gyakorlatban a hatékonyabb, gyorsabb és pontosabb analízis érdekében. Ennek megfelelően az injektálás módját, az injektor, detektor és a kolonna hőmérsékletét, az alkalmazott koncentrációt és a megválasztott referencia anyag hatását vizsgáltuk

Az injektor hőmérsékletének és injektálás módjának vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy olyan injektor hőmérsékleten mérve, amelyen biztosítható a referencia és a mérendő anyag teljes és pillanatszerű elpárologtatása, ott sem split, sem split/splitless injektálási mód alkalmazása mellett nincs jelentős befolyásoló hatása az *ECN* értékére. Split injektálást alkalmazva alacsonyabb hőmérsékleten sem tapasztalható jelentős jelcsökkenés. Különböző hőmérsékleteken mért *ECN* értékekben tapasztalt eltérések 1% körüliek, de a legnagyobb ingadozás is 5% alatt maradt, egy adott molekulára nézve. Ezzel ellentétben split/splitless technika alkalmazásakor az injektor alacsony hőmérsékletén jelentős jelcsökkenés figyelhető meg, az injektorban végbemenő diszkriminációs folyamatok révén. Abban az esetben, amikor a vonatkoztatási anyag (nagyobb forrponjtjából adódóan is) később eluálódott, minden esetben kisebb változásokat lehetett tapasztalni az *ECN* értékében a vizsgált paraméter függvényében. Ezeknél a komponenseknél 0,008 *ECN* érték/°C átlag változás figyelhető meg, míg a

vonatkoztatási anyagnál később eluálódó komponenseknél ezzel szemben 0,08 *ECN* érték/°C átlag változás tapasztalható.

A detektor hőmérséklet hatásának vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a az *ECN* értékét nem jelentősen befolyásolja ez a paraméter. Minden fajta komponens esetén átlagban 0,0005 *ECN* érték/°C változást tapasztaltunk.

A kolonna hőmérséklete szintén nem befolyásolja jelentősen az *ECN* értékét, különösen ha a meghatározást a mérendő komponens forráspontjához közeli értékű kolonna hőmérsékleten végezzük (± 10 °C). Ettől eltérő hőmérsékleten a vonatkoztatási anyagnál magasabb forrponú komponensek *ECN* értékei nagyobb mértékben függenek a kolonna hőmérsékletétől (0,018 *ECN* érték/°C), mint attól alacsonyabb forrponú komponenseké (0,005 *ECN* érték/°C).

A komponensek koncentrációjának vizsgálatait a linearitási tartomány nagyobb koncentráció tartományaiban végeztük el, abból a megfontolásból, hogy az integrálási pontatlanságokból adódó hibát minimalizáljuk. Ekkor azt tapasztaltuk, hogy csak a 100ppm-nél nagyobb koncentráció tartományokban nincs jelentős hatása az *ECN* értékekre, azonban ennél kisebb koncentráció esetén *ECN* csökkenés tapasztalható minden komponens esetében. A koncentrációk vizsgálatánál is megfigyelhető, hogy a vonatkoztatási anyagnál magasabb forrponú, később eluálódó komponensek mutatnak nagyobb mértékű függést a koncentráció bármely tartományában.

Összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy nem csupán az irodalomból ismert tényezők (pl.: detektor geometriája és egyéb paraméterei), hanem a detektortól független, egyéb mérési körülmények is befolyásolhatják a jelképzést, az *ECN* értékét. A mérési körülmények magát a jel kialakulását nem befolyásolják, hanem a detektorba eljutó referencia anyag és mérendő anyag mennyiségeinek arányait és ennek megfelelően a mérhető jelarányt képesek megváltoztatni. A körülmények hatását több modell anyagon vizsgálva látható, hogy az egyes paraméterek szerepét módosítja az, hogy milyen vonatkoztatási, referencia anyagot használunk a mérendő anyaghoz az *ECN* értékének kiszámításához. Bármely körülményt (injektálási mód, injektor, detektor, kolonna hőmérséklet, komponensek koncentrációja) tekintve azt tapasztaltuk, hogy az *ECN* értéke kisebb mértékben függ az adott körülményektől abban az esetben, ha a vonatkoztatási anyag forráspontja magasabb a mérendő anyagokénál, vagyis praktikusán ez azt is jelenti, hogy a referencia anyag később eluálódik, mint a meghatározandó.

5 Az *ECN* meghatározásának új módszere

Az effektív szénatomszám gyakorlati alkalmazásának lehetősége igen jelentős szerepet tölthet be a mennyiségi analízisben. A módszer alkalmazására kidolgozott eddigi módszerek és összegyűjtött adattárak nem alkalmasak a mai analitikai hibahatároknak megfelelő követelmények kielégítésére. Kutatásaink során azt vizsgáltuk, hogy a jelcsökkenést okozó heteroatom anyagi minőségén túl milyen egyéb tényezők határozzák meg, befolyásolják az *ECN* járulékok értékét. Vizsgálataink a molekulaszervezet, a molekula méret hatásaira, a mérési körülmények és a választott vonatkoztatási anyag befolyásoló hatására terjedt ki.

Aromás és nyílt, telített szén láncú molekulákban az egyes heteroatom és funkciós csoportok mért *ECN* értékei azt mutatták, hogy nem csupán a molekula összetétele, hanem a molekula szerkezete, a jelcsökkenést okozó heteroatom és a szén váz közötti kötés, kapcsolat is befolyásolja a mérhető *ECN* járulékot.

Eredményeink alapján az is megállapítható, hogy nagyobb molekulaméret esetén - valószínűleg a detektorban lejátszódó mechanizmus megváltozásából kifolyólag- nem érvényesek a kisebb molekulákra megállapított járulék értékek. A molekula méretének növekedésével a jelcsökkentő hatás növekszik.

A mérési körülmények vizsgálatakor megállapítottuk, hogy az injektálás módja, az injektor, kolonna és detektor hőmérséklete is befolyásolja az *ECN* értékét, különböző mértékben. A mérési körülmények befolyásoló hatásának vizsgálatakor azt is láttuk, hogy a mért *ECN* értéke a referencia anyag megválasztásával is befolyásolható.

Az effektív szénatomszám analitikai hibahatároknak megfelelő mennyiségi meghatározásban való felhasználásának feltétele, hogy valamennyi befolyásoló tényezőt figyelembe vegyünk, hatásával számoljunk. Az a cél, hogy bármely ismert szerkezetű molekula relatív érzékenységet meghatározhassunk ilyen módszerrel, rengeteg tényező pontos ismeretét követelné meg, melynek összegyűjtésére és adattárban való összefoglalására –tekintve a szerves anyagok felépítésének, illetve a mérési körülmények beállítási lehetőségeinek tárházat - nincs gyakorlati lehetőség. Ez azonban nem jelenti azt, hogy az effektív szénatomszám meghatározásán keresztül ne lenne mód mennyiségi meghatározásra. Olyan *ECN* járulék meghatározási módszert próbáltunk meg kidolgozni, amellyel a lehető legtöbb befolyásoló tényezőt figyelembe tudtuk venni, így elérve azt, hogy a lehető legtöbb olyan molekulára, amely tiszta standardként nem szerezhető be, pontos mennyiségi információval

szolgálhatunk. Kidolgozott módszerünk alkalmazhatóságát, illetve annak korlátait 5 modell vegyület vizsgálati eredményein keresztül mutatom be.

5.1 Az új *ECN* meghatározási módszer alkalmazása

A megfelelő pontosságú mennyiségi eredmények csak az adott mérési feltételek, körülmények között pontosan meghatározott *ECN* járulékok felhasználásával érhetők el. Tekintve az *ECN* járulékokat meghatározó tényezők széles körét, ez legegyszerűbben úgy oldható meg, ha minden esetben a konkrét vegyületre és körülményekre a felhasználás előtt határozzuk meg azokat. Ehhez a következő tényezőket kell szem előtt tartani.

1. A cél molekulát felépítő heteroatomok, funkciós csoportok járulékaiknak meghatározásához
 - olyan molekulákból kell kiindulni, melyekben a C lánc szerkezete megegyezik a cél molekuláéval, így a heteroatom és a C váz között hasonló kötés, kapcsolat van,
 - olyan mérési körülményeket kell biztosítani, mely megegyezik a cél molekula meghatározásának mérési körülményeivel.

A megfelelő standard anyag beszerzése a mai kereskedelmi hálózathoz könnyen és gyorsan megoldható, nagy számban és nagy tisztaságban állnak rendelkezésre kifejezetten GC alkalmazásra ajánlott standardok.

A mérési körülmények megválasztásánál elsősorban biztosítani kell, hogy ugyanazzal a lángionizációs detektorral történjen a mérés, ezzel biztosítható a detektor közvetlen hatásainak figyelembevétele.

A gázkromatográfiás elválasztásoknál leggyakrabban nem izoterm, hanem valamilyen hőmérséklet programot alkalmazunk. A kolonna hőmérséklet hatásának figyelembe vételére a járulékok meghatározásához használt anyagokat is a cél molekula mérésére használt hőmérséklet programot használva kell kromatografálni.

Az injektor és detektor hőmérsékletét úgy kell megválasztani, hogy valamennyi mért komponens elpárologtatási feltételeinek megfeleljen.

A járulék meghatározását a cél molekula koncentráció tartományában kell végeznünk.

2. A referencia anyag kiválasztása során

- lehetőleg kerüljük azokat a nagy szénatomszámú molekulákat, melyeknél már feltehetőleg tapasztalhatók a jelképző mechanizmus megváltozásából adódó megnövekedett jelcsökkentő hatások,
- olyan anyagot válasszunk, amely a meghatározandó molekulához közel és lehetőség szerint az után eluálódik.

A referencia anyag kiválasztása sarkalatos pontja a módszer alkalmazhatóságának sikerének. A normál szénhidrogének referencia anyagként való felhasználása megbízható jelképző tulajdonságuk alapján teljesen indokolt. Azonban az elúciós időből és sorrendből adóan változik a csúcsalak, mely a csúcs integrálási pontosságát befolyásolja. Ennek megfelelően nem egyetlen referencia anyag felhasználása, hanem a normál paraffinok homológ sorának alkalmazása jelenthet megoldást. Ekkor minden komponenshez megtalálható az a vonatkoztatási anyag, mely hozzá a legközelebb eluálódik, így azzal hasonló integrálási feltételek lesznek felhasználhatók és az adott körülmények között a legreálisabb területarány meghatározás érhető el.

Mindezek szemelőtt tartásával a kidolgozott módszer alkalmazása a következő lépésekből áll.

1. A cél vegyületben található heteroatomokat és funkciós csoportokat tartalmazó standardok kiválasztása, úgy, hogy ezekben a molekulákban a kötés a heteroatom és a C váz között megegyezzen a cél molekulában találhatóéval.
2. A járulék meghatározáshoz kiválasztott standardokhoz és a cél vegyülethez kiválasztani azokat a normál paraffinokat, melyek a meghatározás feltételei között a legközelebb eluálódnak.
3. A cél molekulát tartalmazó valós minta oldat előkészítése, úgy, hogy az oldatba bemérjük a járulék meghatározáshoz alkalmazott standardokat és a referencia anyagoknak kiválasztott paraffin standardokat. Természetesen amennyiben ez az oldat túlzottan terhelt, így kromatogramja olyan sűrű, hogy nem illeszthetők be ezek a komponensek, akkor külön oldatot is készíthetünk a járulék meghatározó komponensekből és azok vonatkoztatási paraffinjaiból. Ekkor a valós mintaoldatba csak a cél molekula referencia anyagát szükséges bemérni.
4. Az oldat lemérése a cél molekula meghatározásának körülményei között.

5. A járulék meghatározáshoz felhasznált komponensek mérési eredményeiből kiszámítjuk a cél molekula *ECN* értékét, amely érték felhasználásával meghatározható annak relatív érzékenysége a hozzá választott normál paraffinhoz képest.
6. Az így meghatározott relatív érzékenységből kiszámítható a cél vegyület mennyisége.

5.2 Példák az új *ECN* meghatározási módszer alkalmazására

Az általunk kidolgozott új módszer gyakorlati alkalmazhatóságának, pontosságának bemutatására 5 modell vegyületet választottunk. Ezek mindegyike aromás vegyület, mert ebben az esetben a molekulák szerkezet befolyásoló hatásával való számítást is reprezentálják a bemutatott példák. A meghatározást úgy végeztem, hogy egy oldatba mértem be mind a járulék értékének megadásához szükséges komponenseket, mind a cél vegyületet, illetve azok választott referencia anyagait, így ennek az oldatnak az adataival számításos úton meghatározott értékeket összevettem a konkrét mérési eredményekkel, ezzel leellenőrizve a módszer pontosságát.

Az eredményeket olyan táblázatokban foglaltam össze, melyek a referencia anyagok kiválasztásához szükséges adatokat, illetve a mérési eredményeket is tartalmazza. A táblázatok 'járulék meghatározás' soraiban a járulékok kiszámításához választott komponensek, illetve azok referencia anyagainak adatait, mért és számított eredményeit adtam meg, a 'cél vegyület meghatározás' sorban pedig annak a molekulának a mérési eredménye szerepel, melyre számítás útján szeretnénk megadni az *ECN* értéket. A táblázatokban feltüntetett számított *ECN* értékek megadásához az eddigiektől eltérő számítási módot alkalmaztunk, amelynek a pontos leírását a p-klór-toluol példáján keresztül adjuk meg. A referencia anyag megválasztásának jelentőségét pedig a 2-amino-4-klór-anizol példáján keresztül mutatjuk be részletesen.

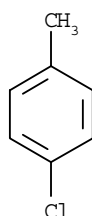
5.3 Mérési körülmények

Gázkromatográf	SHIMADZU GC-2010 AOC-20i automata mintaadagolóval
Injektor	Split 1:50 vagy split/splitless Hőmérséklete: 300 °C
Detektor	FID Hőmérséklete: 300 °C
Kolonna	SGE BP1 (100% dimetil-polisziloxán) 25m × 0.32mm i.d. × 1.0µm
Kolonna hőmérséklet program	ld. a kromatogramokon!
Vivőgáz	nitrogén állandó lineáris sebesség biztosításával: 20cm/s
Segédgázok	hidrogén: 47 mL/min levegő: 400 mL/min Make-up: nitrogén: 30 mL/min

A felhasznált anyagok GC alkalmazásra ajánlott standard anyagok voltak, illetve általunk ellenőrzött tisztaságú vegyületek (F3. táblázat). Az elkészített oldatok az egyes anyagokra nézve kb. 100ppm-es koncentrációjúak voltak. Az oldatokból 5 párhuzamos mérést készítettünk, 1µL oldat injektálásával.

5.3.1 A p-klór-toluol ECN értékének a meghatározása

A meghatározandó molekula szerkezete:



A járulékok meghatározáshoz a klór-benzolt és a toluolt választottam. Ezekben a molekulákban a heteroatom és a szén váz közötti kötés, a köztük lévő kapcsolat teljes mértékben azonosnak tekinthető a cél vegyületében találhatóéval. A referencia anyagok kiválasztása sarkalatos pontja a meghatározásnak, melynek szempontjait az alábbiakban határoztuk meg. Elsőként a forráspontok segítségével határozzuk meg, hogy melyik n-paraffin eluálódhat a legközelebb a komponensekhez. Természetesen nagyon különböző polaritású komponensek esetén ez az információ már nem szolgál segítségül, ezért ilyenkor figyelembe véve ezeket a hatásokat, illetve a megfelelő felbontás elérése érdekében az adott

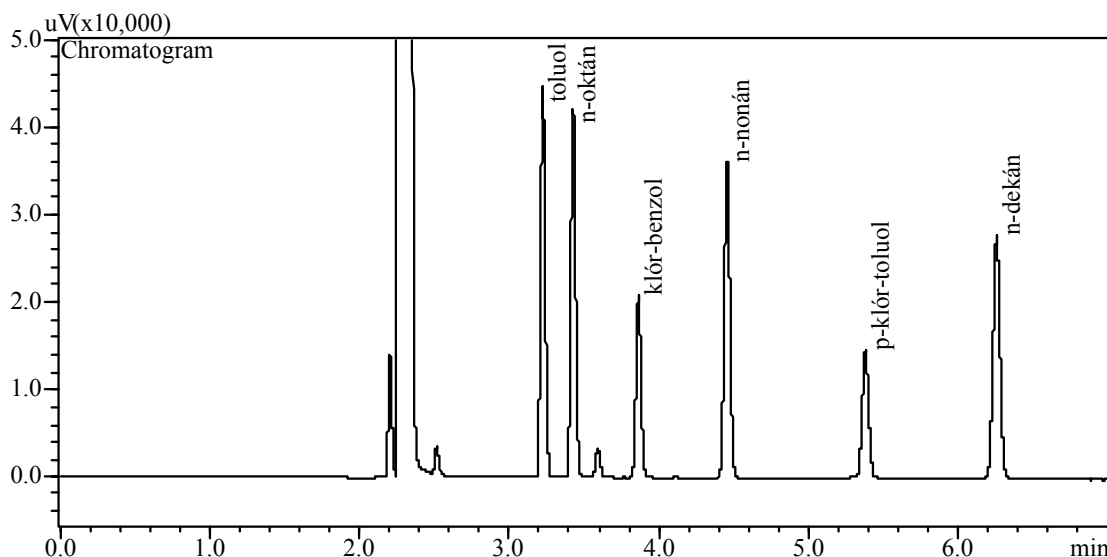
lehetőségekhez mérten választjuk ki mindig a lehető legközelebbi n-paraffint. A másik kiválasztási szempontunk az is, hogy a referencia anyag és a meghatározandó anyag forráspontjaik között nagyságrendileg azonos legyen a különbség (ΔT_{fp}), ezzel is próbálva azt elérni, hogy a referencia anyagok által okozott hatások azonosak legyenek valamennyi molekulánál. Az adatokat a 23. táblázat foglalja össze.

23. táblázat
Adatok a p-klór-toluol ECN értékének számításához

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért ECN	Számított ECN
Járolék meghatározás	toluol		110	15	6.28	6.32
		n-oktán	125			
	klór-benzol		132	23	6.04	
		n-nonán	151			
Cél vegyület meghatározás	p-klór-toluol		162	12	6.29	
		n-dekán	174			

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$
 T_{fp} az adott komponens forráspontja

Az 16. ábráról jól látható, hogy a referencia anyagok a választott körülmények között a legközelebb eső n-szénhidrogének és minden esetben a meghatározandó komponens után eluálódnak.



16. ábra A p-klór-toluol meghatározás kromatogramja
(hőmérséklet program: 120°C izoterm szakasz 6 percig, majd 15°C/perces felfűtés 150°C-ig)

A táblázatban megadott számított *ECN* értékét az eddigiektől eltérő módon határoztuk meg. A számítás során azt kellett figyelembe vennünk, hogy a következő tényezők befolyásolják az *ECN* értékét:

- a molekula összetétele, az egyes atomok effektív szénatom járuléka (ECN_j),
- a molekula szerkezete, kötések, kapcsolatok a C váz és heteroatom között (MSZ),
- a mérési körülmények: injektálás módja, injektor, kolonna, detektor hőmérséklete, koncentráció,
- a referencia anyag megválasztása.

A meghatározás során mivel az adott komponenshez használt referencia anyag kiválasztási szempontjai, illetve a mérési körülmények minden komponens esetén azonosak, ezért a számítás során ezekkel a tényezőkkel már nem számolunk. Ebben az esetben az egyes molekulák *ECN* értékét az alábbi egyenletekkel adhatjuk meg.

$$ECN_{toluol} = ECN_{j,benzol} + ECN_{j,CH_3} + MSZ_{benzol-CH_3}$$

$$ECN_{Cl-benzol} = ECN_{j,benzol} + ECN_{j,Cl} + MSZ_{benzol-Cl}$$

$$ECN_{p-Cl-toluol} = ECN_{j,benzol} + ECN_{j,Cl} + ECN_{j,CH_3} + MSZ_{benzol-CH_3} + MSZ_{benzol-Cl}$$

ahol $MSZ_{benzol-CH_3}$ a benzol gyűrű és a $-CH_3$ csoport,

a $MSZ_{benzol-Cl}$ a benzol gyűrű és a klór heteroatom közti kapcsolat hatását adja meg.

A járulék értékének meghatározásához felhasznált komponensek *ECN* összegével a benzol gyűrű *ECN* járulékától eltekintve, csaknem a p-klór-toluol *ECN* értékét kapjuk meg:

$$ECN_{toluol} + ECN_{Cl-benzol} = 2 ECN_{j,benzol} + ECN_{j,Cl} + ECN_{j,CH_3} + MSZ_{benzol-CH_3} + MSZ_{benzol-Cl}$$

Az $ECN_{j,benzol}$ tulajdonképpen megfelel 6 darab szén atom *ECN* járulékának, hiszen minden egyéb befolyásoló tényezőt különvettünk a számítás során. Tekintve, hogy a szén atomok járulékait definíciószerűen 1 értékűnek vesszük, a cél vegyület számítása:

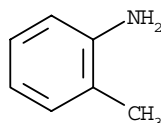
$$ECN_{p-Cl-toluol} = ECN_{toluol} + ECN_{Cl-benzol} - 6$$

Az így megkapott eredményt összehasonlítva a p-klór-toluol mért értékével látható, hogy az eltérés a mért és számított érték között 1%-nál kisebb hibát eredményez a mennyiség

megadásában, mely megfelel a kromatográfiai meghatározásoknál a főkomponensre általánosan elfogadható mennyiségi információ hibahatárának.

5.3.2 Az o-toluidin ECN értékének meghatározása

A meghatározandó molekula szerkezete:



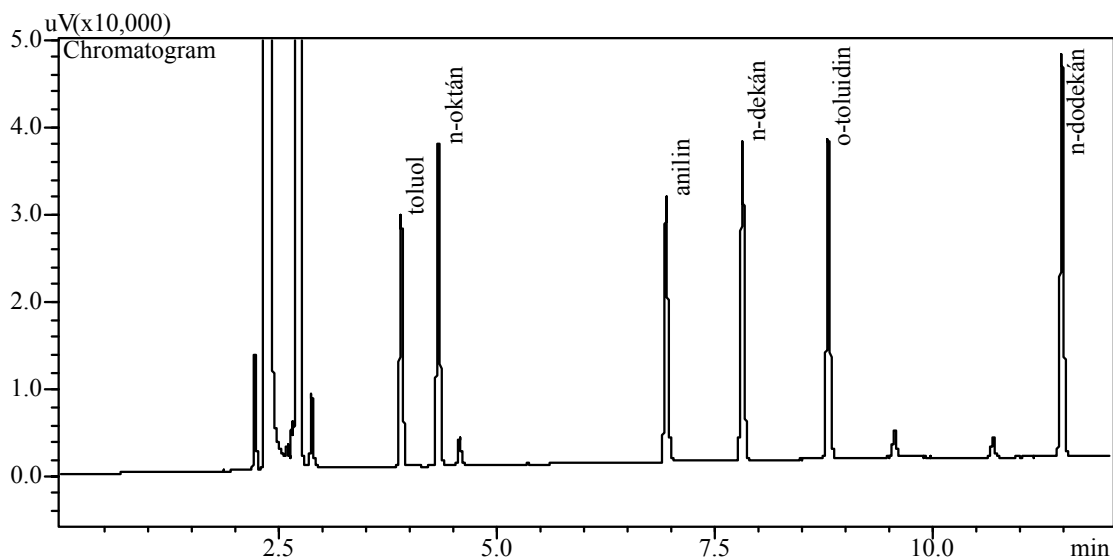
A táblázatból látható, hogy a forráspontok alapján azt várhatjuk, hogy a n-dekán referencia anyag az anilin előtt eluálódik, azonban a két molekula eltérő polaritási tulajdonságaiból adódó retenciós sorrendet 17. ábra mutatja, vagyis a n-dekán az anilin után eluálódik, így minden komponensre igaz, hogy a referencia anyag a meghatározandó után eluálódik és a forráspont különbségek is közel azonos nagyságúak. Az eredmények azt mutatják, hogy az így beállított meghatározási mód is alkalmas a mennyiségi meghatározásra.

24. táblázat

Adatok az o-toluidin ECN értékének számításához

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T _{fp} (°C)	ΔT _{fp} (°C)	Mért ECN	Számított ECN
Járolék meghatározás	toluol		110	15	7.01	7.10
		n-oktán	125			
		n-dekán	174	-10	6.09	
	anilin		184			
Cél vegyület meghatározás	o-toluidin		200	14	7.11	
		n-dodekán	214			

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$
 T_{fp} az adott komponens forráspontja

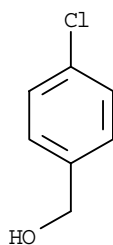


17. ábra Az o-toluidin meghatározásához felvett kromatogram

(hőmérséklet program: 100°C izoterm szakasz 4 percig, majd 10°C/perces felfűtés 180°C-ig.)

5.3.3 A p-klór-benzil-alkohol ECN értékének meghatározása

A meghatározandó molekula szerkezete:



A 25. táblázat foglalja össze a választott járulék meghatározáshoz felhasznált komponenseket, valamint a hozzájuk rendelt referencia anyagokat, illetve a rájuk vonatkozó adatokat.

25. táblázat

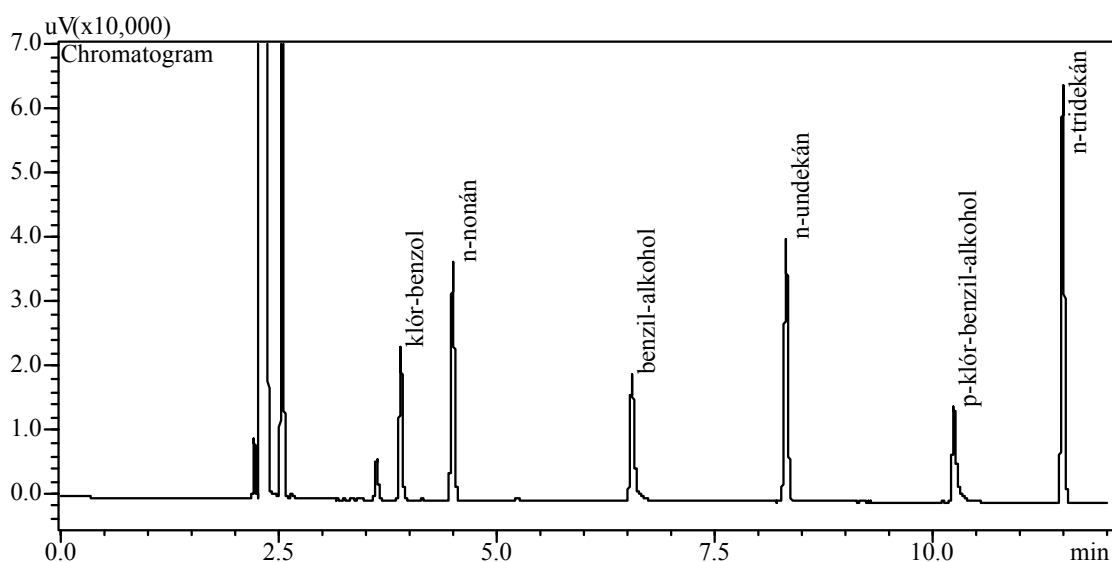
Adatok a p-klór-benzil-alkohol *ECN* számításához

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért <i>ECN</i>	Számított <i>ECN</i>
Járulék meghatározás	klór-benzol		132	19	6.10	5.77
		n-nonán	151			
		n-undekán	194	-11	5.67	
	benzil-alkohol		205			
Cél vegyület meghatározás		n-tridekán	234	-1	5.76	
	p-klór-benzil-alkohol		235			

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$

T_{fp} az adott komponens forráspontja

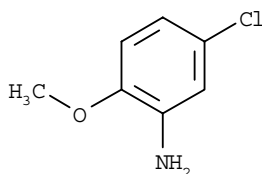
A 18. ábra mutatja, hogy a retenciós sorrend nem felel meg a forráspontokból várhatónak. Minden meghatározandó komponensre teljesül, hogy a választott referencia anyaga az adott körülmények között utána eluálódik. A forráspont különbségek viszont nem azonos nagyságrendűek a referencia és meghatározandó anyagok között, ennek ellenére a mért és számított értékek alapján azt mondhatjuk, hogy a mennyiségi meghatározást sikerült 1%-nál kisebb mértékűvé tenni ezzel a módszerrel.



18. ábra A p-klór-benzil-alkohol meghatározáshoz felvett kromatogram
(Mérési körülmények: 120°C-on izoterm szakasz 6 percig, majd 15°C/perces felfűtés 200°C-ig, majd 2 perc izoterm szakasz)

5.3.4 A referencia anyag megválasztásának szerepe a 2-amino-4-klór-anizol példáján keresztül

A meghatározott molekula szerkezete:



A 26. táblázatból látható, hogy a referencia anyagok kiválasztása a forráspontok alapján minden kívánalomnak megfelelnek, azonban az eredmények 1%-nál nagyobb hibát okozó eltérést mutatnak.

26. táblázat

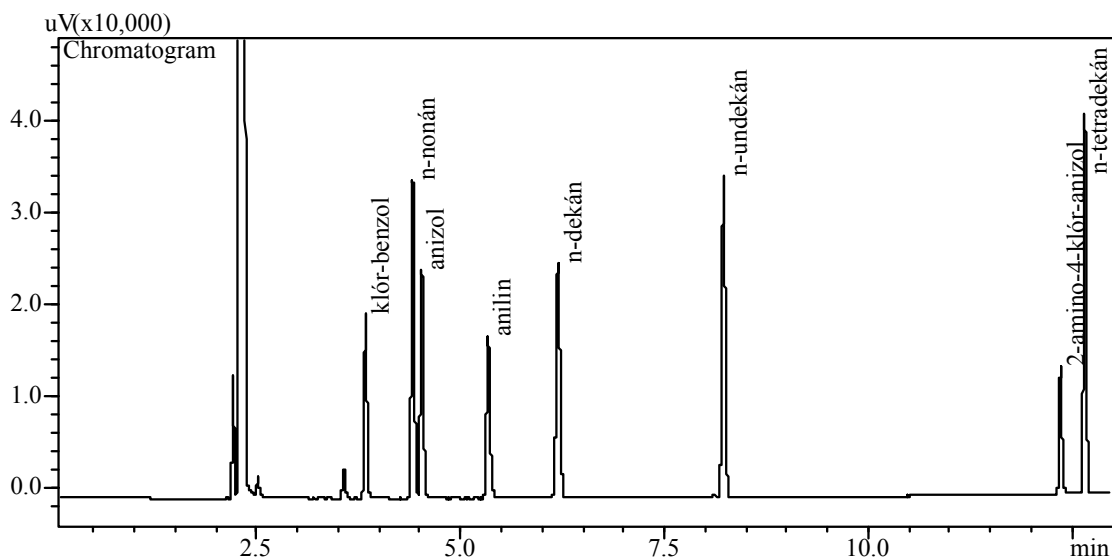
Adatok a 2-amino-4-klór-anizol *ECN* számításához forrásponti adatok felhasználásával választott referencia anyagokkal

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért <i>ECN</i>	Számított <i>ECN</i>	
Járulék meghatározás	klór-benzol		132	19	6.07	5.06	
		n-nonán	151				
	anizol		155	19	6.23		
		n-dekán	174				
		anilin		184	10		4.76
		n-undekán		194			
Cél vegyület meghatározás	2-amino-4-klór-anizol		kb.240	kb.12	5.36		
		n-tetradekán	252				

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$

T_{fp} az adott komponens forráspontja

A 19. ábrán látható, hogy a retenció sorrend a polaritási tulajdonságok miatt nem anizol, n-dekán, anilin, hanem a n-dekán csúcsa az anilin és az n-undekán csúcsa között jelenik meg. Ezen kívül a n-nonán és az anizol nagyon közel eluálódó csúcsok, a csúcsterületek pontos meghatározását nem biztosítja a felbontás. Ezért a mérést a 27. táblázatban foglaltak szerint újra megismételtem n-nonán helyett n-oktán referencia anyaggal.



19. ábra A 2-amino-4-klór-anizol meghatározás kromatogramja
(Mérési körülmények: 120°C-on izoterm szakasz 6 percig, majd 15°C/perces felfűtés 200°C-ig, majd 2 perc izoterm szakasz)

27. táblázat

Adatok a 2-amino-4-klór-anizol *ECN* számításához megfelelő felbontást nyújtó referencia anyagokkal

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért <i>ECN</i>	Számított <i>ECN</i>
Járolék meghatározás		n-oktán	125	-7	6.32	5.35
	klór-benzol		132			
	anizol		155	19	6.19	
		n-dekán	174			
	anilin		184	10	4.84	
		n-undekán	194			
Cél vegyület meghatározás	2-amino-4-klór-anizol		kb.240	kb.12	5.40	
		n-tetradekán	252			

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$
 T_{fp} az adott komponens forráspontja

Látható, hogy az új oldatban határozva meg az *ECN* értékeket 1%-osnál kisebb hibát sikerült elérnünk. A meghatározásnál, amint a kromatogram (19. ábra) is mutatja az anizol után nem a n-undekán a közvetlenül utána eluálódó referencia anyag, hanem a n-dekán. Erre vonatkoztatva is kiszámoltam az *ECN* értékeket. Az így kapott eredményeket a 28. táblázat adja meg.

28. táblázat

Adatok a 2-amino-4-klór-anizol *ECN* értékének meghatározásához azonos referencia anyag felhasználásával

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért <i>ECN</i>	Számított <i>ECN</i>
Járulék meghatározás		n-oktán	125	-7	6.32	6.18
	klór-benzol		132			
	anizol		155	19	6.18	
		n-dekán	174			
	anilin		184	-10	5.68	
		<i>n-dekán</i>	<i>174</i>			
Cél vegyület meghatározás	2-amino-4-klór-anizol		kb.240	kb.12	5.65	
		n-tetradekán	252			

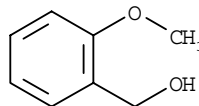
$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$

T_{fp} az adott komponens forráspontja

Ekkor a mért és számított adatok között nemhogy csökkent volna az eltérés, hanem növekedett. Ezzel a meghatározási móddal a mennyiségi meghatározásban 5%-nál is nagyobb hibát vétünk.

5.3.5 A 2-metoxi-benzil-alkohol ECN értékének a meghatározása

A meghatározott molekula szerkezete:



A cél vegyülethez a benzil-alkoholt és az anizolt választottuk járulék meghatározó komponenseknek. A forráspontri adatok alapján a legközelebb eső referencia anyagok a következők lennének.

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T _{fp} (°C)	ΔT _{fp} (°C)
Járulék meghatározás		n-nonán	151	-4
	anizol		155	
	benzil-alkohol		205	9
		n-dodekán	214	
Cél vegyület meghatározás	2-metoxi-benzil-alkohol		205	9
		n-dodekán	214	

$$\Delta T_{fp} = \frac{T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})}{T_{fp} \text{ az adott komponens forráspontra}}$$

Az előző példában is láthattuk, hogy az anizol és n-nonán olyan közel eluálódó csúcsokat mutatnak, hogy a pontos mennyiségi meghatározást a rossz felbontás rontja le, tehát másik referencia anyagot választottunk, a n-oktánt. A n-oktán és az anizol között 30 °C forráspontri különbség van, tehát a felbontás minden bizonnyal sikeres lesz (20. ábra), azonban ekkor a másik két komponens esetén a referencia és a meghatározandó forráspontra közti különbség nagyságrendekkel különbözik ettől, így ennek a feltételnek is megfelelően a 29. táblázatban foglalt komponenseket választottuk referencia anyagnak és az ezekre vonatkozó mérési eredmények találhatóak a táblázatban.

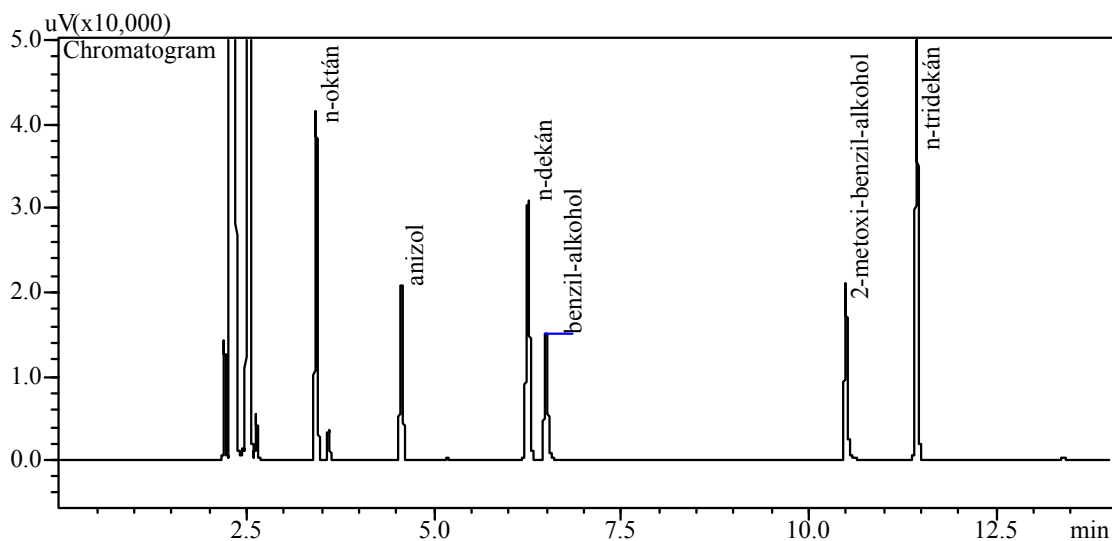
29. táblázat

Adatok a 2-metoxi-benzil-alkohol *ECN* értékének számításához

	Meghatározandó anyag	Referencia anyag	T_{fp} (°C)	ΔT_{fp} (°C)	Mért <i>ECN</i>	Számított <i>ECN</i>
Járulék meghatározás		n-oktán	125	-30	7.00	6.76
	anizol		155			
		n-dekán	174	-31	5.76	
	benzil-alkohol		205			
Cél vegyület meghatározás	2-metoxi-benzil-alkohol		205	29	6.78	
		n-tridekán	234			

$\Delta T_{fp} = T_{fp}(\text{referencia anyag}) - T_{fp}(\text{meghatározandó anyag})$
 T_{fp} az adott komponens forráspontja

A 2-metoxi-benzil-alkohol számított és mért *ECN* értékei ebben az esetben is azt mutatják, hogy a használt meghatározási módszer 1%-nál kisebb hibával járó mennyiségi meghatározást tesz lehetővé.



20. ábra A 2-metoxi-benzil-alkohol meghatározásához felvett kromatogram (hőmérséklet program: 120°C izoterm szakasz 6 percig, majd 15°C/perces felfűtés 200°C-ig, melyen 2 percig futott még a program.)

5.4 A kidolgozott új ECN meghatározási módszer értékelése

Amint az a részletes meghatározási leírásokból látszik a módszer legkényesebb pontja a referencia anyagok helyes megválasztása, amelyre vonatkozó néhány szempontot meghatározhatunk a bemutatott példák alapján:

- Mint minden kromatográfias mennyiségi meghatározásnál minden komponensre el kell érni a teljes felbontást ($R_s > 1.5$). (Az R_s számítását lásd a függelékben!)
- Minden meghatározandó anyaghoz a hozzá legközelebb eluálódó referencia paraffint választjuk, úgy, hogy közben teljesüljön minden esetben a referencia és meghatározandó anyag forráspontja közti azonos nagyságrendű különbség.
- Lehetőség szerint olyan referencia anyagot válasszunk, melyek a meghatározandó komponensek után eluálódnak.
- Minden meghatározandó komponenshez más referencia anyagot használjunk.

A bemutatott példáink többségében jó eredményhez vezetett ezeknek a szempontoknak az alkalmazása, azonban még koránt sem általános érvényűek minden esetben.

Az alkalmazások többségében megbízhatóan használható kiválasztási szempontok meghatározása további vizsgálatokat igényel.

A bemutatott példáink azonban azt mutatják, hogy a kidolgozott módszerünk sikeresen alkalmazható a mennyiségi meghatározásban. A mérések ismételtetésére a 30. táblázatban mutatunk adatokat. Méréseinkhez 5 különböző járulék meghatározó komponenst használtunk és tulajdonképpen az o-toluidin kivételével csaknem azonos mérési körülmények között végeztük az ECN értékek meghatározását. Ez azt jelenti, hogy a járulék meghatározáshoz használt komponensek és azok referencia anyagai a hőmérséklet programok ugyanazon szakaszán eluálódtak, így ezek az eredmények összehasonlíthatók. Az 30. táblázat egy cellájába azokat az adatokat írtuk, amelyek azonos körülmények között, azonos referencia anyagra, egymástól független mérésekből származnak. Aláhúzással pedig azokat jelöltük meg, amelyek más mérési körülmények között készültek. Így például az anilin ECN értékét két esetben is meghatároztuk a n-undekánra azonos körülmények között, mely eredmények csupán kis eltérést mutatnak (4.76 és 4.84). A n-dekánra való meghatározásánál viszont különböző mérési feltételek mellett meghatározott értékei már jelentősebb eltéréseket mutatnak (6.09 és 5.68).

30. táblázat

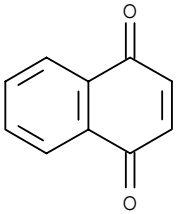
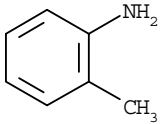
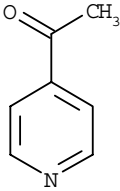
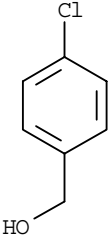
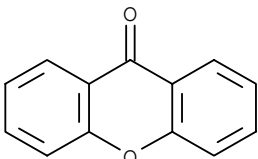
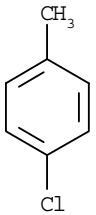
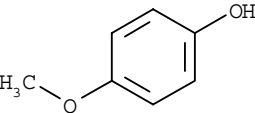
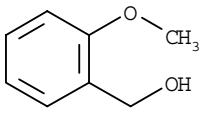
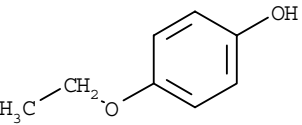
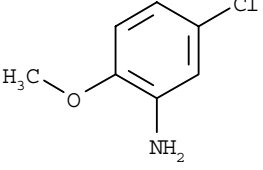
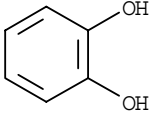
Járlék meghatározó komponensek *ECN* értékeinek összehasonlítása

<i>ECN</i>		Referencia anyag			
		n-oktán	n-nonán	n-dekán	n-undekán
Járlék meghatározó komponensek	toluol	6.28 <u>7.01</u>			
	klór-benzol	6.32	6.04 6.07 6.10		
	anizol	7.00		6.19 6.23	
	benzil- alkohol			5.76	5.67
	anilin			<u>6.09</u> 5.68	4.76 4.84

Új módszerünk, a korábban alkalmazott *ECN* meghatározási módszerekhez képest elérhető pontosságát mutatja be a 31. táblázat. Az adatokból látható, hogy az általunk mért vegyületek mindegyikénél 1%-nál kisebb hibát sikerült elérnünk. A táblázatban Jorgensenék [27] és saját módszerünk hibáját a számítással meghatározott és a valóságosan megmért *ECN* értékek összevetésével határoztuk meg. Látható, hogy Jorgensenék eredményei- melyek számításánál a heteroatomok jelcsökkentő hatásán kívül semmilyen más befolyásoló tényezővel nem számoltak- a legtöbb esetben 1%-nál nagyobb hibát tartalmaznak.

31. táblázat

ECN meghatározó módszerek eredményeinek összehasonlítása

Jorgensen és munkatársai [27] eredményei				Saját eredményeink			
Cél molekula	Mért ECN	Számított ECN	Hiba (%)	Cél molekula	Mért ECN	Számított ECN	Hiba (%)
	8.34	8.40	+0.8		7.11	7.10	-0.1
	5.52	5.58	+1.1		5.76	5.77	+0.3
	11.56	11.42	-1.2		6.29	6.32	+0.5
	5.50	5.58	+1.5		6.78	6.76	-0.3
	6.37	6.58	+3.3		5.40	5.35	-0.9
	4.94	4.72	-4.4				

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során lángionizációs detektor jelképző tulajdonságával foglalkoztam. A FID szénhidrogének esetében a molekula szénatomszáma arányos jelet ad, azonban az azonos szénatomszámú, de heteroatomot tartalmazó molekula jele a heteroatom minőségétől (kötéstípus, a heteroatom száma) függően kisebb jelet szolgáltat. Számos kutató foglalkozott az egyes heteroatomok jelcsökkentő hatásának meghatározásával, ugyanis a jelcsökkentő hatás pontos ismeretében lehetőség nyílik olyan molekulák jel nagyságának kiszámítására is, melyek kísérleti úton történő meghatározása nem lehetséges, mivel tiszta standard anyagként nem érhetők el, vagy preparálásuk lehetetlen, illetve nem gazdaságos. Az egyes jelcsökkentő hatások megadásában olyan eltérések, bizonytalanságok voltak, melyek nem felelnek meg a mai analitikai követelményeknek. A jelképző tulajdonság megadására a Sternberg és munkatársai által bevezetett ún. effektív szénatomszám (effective carbon number, *ECN*) fogalmát használtam, mely egy viszonyszám, a heteroatomot tartalmazó molekula jelét adja meg a vonatkoztatásként választott szénhidrogén jeléhez képest. Az *ECN* arányos a relatív érzékenységgel. Ismerve a molekulát felépítő atomok hozzájárulását a jelképzéshez (az effektív szénatomszám járulékokat), bármely molekula *ECN* értéke, illetve a relatív érzékenysége egyszerű számítás útján, standard anyagok felhasználása nélkül megadható.

Munkám során az volt a célom, hogy a ma elérhető korszerű mérés technikai lehetőségekkel, nagy számú, megfelelő tisztaságú standard anyag felhasználásával olyan módszert dolgozzak ki, amellyel a relatív érzékenység számításos úton határozható meg. Ennek érdekében megvizsgáltam, hogy különböző heteroatomot tartalmazó homológ sorokban a szénatomszám függvényében változik-e, illetve hogyan változik az *ECN* járulékok értéke. Irodalmi adatok vizsgálatából az derült ki, hogy a különböző források mért *ECN* értékei jelentősen eltérnek egymástól. Célunk volt annak feltérképezése, hogy ezeknek az eltéréseknek mik lehetnek a forrásai. Vizsgáltam azt, hogy adott heteroatom esetében a molekula szerkezete milyen szerepet játszik a jelképzésben, így az *ECN* járulék kialakításában. Továbbá tapasztalataink arra is engedtek következtetni, hogy a molekul szerkezeti eltérések figyelmen kívül hagyásán túl, az eltérő kísérleti körülmények és az eltérő referencia anyagok használata rovására is írhatók a különbségek.

Ezeknek az eredményeknek a felhasználásával olyan új módszert alakítottam ki, amely nagy súlyt helyez arra, hogy ezeknek a tényezőknek a szerepe az eredmény megadásában

figyelembe vehető legyen. Analitikai szempontból ugyanis döntő jelentősége van annak, hogy a kapott eredmények módszeres és véletlen hibája is a lehető legkisebb legyen, így megfeleljenek a ma megkívánt megbízhatósági követelményeknek.

A munkám során elért új tudományos eredményeket az alábbiakban foglalhatók össze:

1. tézis

Különböző vegyületek homológ soraiban vizsgáltam az *ECN* alakulását a szénatomszám függvényében (C_3 - C_{22}). Megállapítottam, hogy nagyobb szénatomszám tartományban a szénatomszám növekedésével az *ECN* értékek monoton csökkennek. A n-alkánok és n-alkoholok esetében elvégzett kísérletek alapján megállapítható, hogy ez a csökkenés feltehetően annak a következménye, hogy a molekulaméret növekedésével megváltozik a detektorban az a mechanizmus, amely a jelképzésért felelős.

2. tézis

Az eltérő szerkezetű molekulák vizsgálata során megállapítottam, hogy az egyes heteroatomok jelcsökkentő hatását a molekula összetételén kívül a molekula szerkezete, a heteroatom és szén váz között kialakított kötés jellege is befolyásolja.

2.1. A heteroatomok (Cl, Br, I, -OH, -NH₂, -CO, észter) *ECN* járuléka az alifás és aromás vegyületekben eltérők.

2.2. Az alkil-benzolok *dECN* értékei a lánchossz növekedésével folyamatosan csökkennek, ellentétben a hasonló méretű, normál szénhidrogénekkal, ahol az újabb metilén csoport beépülése nem változtatja a *dECN* értékét.

2.3. Az aromás halogén származékok *ECN* értékét a halogén atom anyagi minősége is befolyásolja. A jelcsökkentő hatás a Cl, Br, I irányába növekszik.

2.4. A halogén szubsztituált benzol származékok (Cl, Br) *ECN* értékei a benzol gyűrűhöz kapcsolódó halogén atomok számának növekedésével folyamatosan csökken. Az újabb és újabb halogén atom belépése egyre nagyobb mértékű jelcsökkenést idéz elő.

3. tézis

A mérési körülmények befolyásoló hatásának szisztematikus vizsgálatokor megállapítottam, hogy nem csupán a detektorban a jelképzésre közvetlenül ható körülmények, hanem a teljes meghatározás körülményei, így az injektálás módja, az injektor, kolonna, detektor hőmérséklete, az alkalmazott koncentráció és a referencia anyag is befolyásolja a mérhető *ECN* értékét. A referencia anyag szerepe kiemelkedő, hiszen az egyéb körülmények befolyásoló hatásának mértékét a referencia anyag anyagi minősége is meghatározza.

4. tézis

Az effektív szénatomszám befolyásoló tényezőinek vizsgálata során megállapítottam, hogy a molekulában található heteroatom anyagi minőségén és mennyiségén kívül a molekula szerkezete, a heteroatom kötési jellege, valamint a mérési körülmények és a választott referencia anyag is befolyásolja a mérhető *ECN* értéket. A korábbi irodalmakban [14,27] megtalálható effektív szénatomszám számítási módszerek és ezekhez felhasznált adatbázisok figyelmen kívül hagyják ezeket a befolyásoló tényezőket, így nem alkalmasak a mai analitikai követelményeket kielégítő pontosságú mennyiségi meghatározásokra. Tekintve a befolyásoló tényezők variációs lehetőségeinek számát, nincs lehetőség az eddig alkalmazott *ECN* számítási módszerekhez szükséges olyan adatbázis létrehozására, amely minden tényező hatását figyelembe veszi.

5. tézis

Az *ECN* járulékok értékeit befolyásoló tényezők feltérképezése után olyan *ECN* meghatározási módszer kidolgozására került sor, amellyel –a korábbiakkal ellentétben– minden meghatározott tényező hatása figyelembe vehető. Az új módszerrel az eddigieknél pontosabb, 1%-nál kisebb hibát tartalmazó, mennyiségi meghatározás érhető el, olyan molekulákra nézve is, melyek tiszta standard anyagként nem szerezhetők be kereskedelmi forgalomból, illetve előállításuk gazdasági szempontok miatt nem megoldható vagy technikailag nem lehetséges.

A kidolgozott módszerrel ugyan nem csökkenthető az analitikai alkalmazásokban felhasznált standard anyagok száma, azonban alkalmazása jelenleg egyedülálló lehetőséget nyújt olyan molekulák pontos mennyiségi meghatározására is, amelyek meghatározása semmilyen más úton nem lehetséges.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Ettore, L.S.; *LCGC Europe* **2002**, *15*, 6, p.364-373.
- [2] Lewis, B.; von Elbe, G.; Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, New York, **1951**, p.206.
- [3] Gaydon, A.G.; Wolfhard, H.G.; Flames, Their Structure, Radiation and Temperature, Chapman & Hall, London, **1953**, p.299.
- [4] McWilliam, I.G.; Dewar, R.A.; Gas Chromatography, 1958, Academic Press, New York, **1958**, p. 142-146.
- [5] Thompson, A.E.; *J. Chromatog.* **1959**, *2*, 148
- [6] Onkiehong, L.; Preprints of Papers, Third Symposium on Gas Chromatography-Edinburgh, Paper E. Butterworths, London, **1960**.
- [7] Calcote, H.F.; King, I.R.; First Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, **1955**, p.423.
- [8] Calcote, H.F.; Combustion and Flame **1957**, *1*, 385
- [9] Calcote, H. F.; Ion Production and Removal in Flame. Presented at the Eighth Symposium (International) on Combustion, Pasadena, California, **1960**.
- [10] Kinbara, T.; Nakamura, J.; First Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, **1955**. p. 285.
- [11] De Jaegere, S.; Deckers, J.; Van Tiggelen, A.; Identity of the Most Abundant Ions in Some Flames. Presented at the Eighth Symposium (International) on Combustion, Pasadena, California, **1960**.
- [12] Knewstubb, P.F.; Sugden, T.M.; *Proc. Roy. Soc.* **1960**, *A255*, 520
- [13] Eyring, H.; Mukherjee, N.R.; Fueno, T.; Ree, T.; Mechanism of Ion Formation in High Temperature Flames. Presented at the Eighth Symposium (International) on Combustion, Pasadena, California, **1960**.
- [14] Sternberg, J.C.; Gallaway, W.S.; Jones, N.; Callen, J.E.; Weiss, M.D. Eds, Academic Press, New York, **1962**, p.231-267.
- [15] Blades, A.T.; *J. Chrom. Sci.* **1973**, *11*, p. 251-255.
- [16] Blades, A.T.; *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, p. 2919-2924.
- [17] Nicholson, A. J. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, *1* 78, p. 2183-2194.
- [18] Holm, T.; Madsen, J. O.; *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, p.3607-3611.

- [19] Holm, T.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *842*, p. 221-227.
- [20] Janák, J.; Novák, J.; *J. Chromatog.* **1962**, *4*, p.249-251
- [21] Bruderreck, H.; Schneider, W.; Halász, I.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, p. 461-473.
- [22] Desty, D.H.; Geach, C.J., Goldup, A.; *Gas Chromatography*, R.P.W. Scott, ed, Butterworths, London, **1960**, p.46
- [23] McWilliam, I.G.; *J. Chromatog.* **1961**, *6*, p. 110-117.
- [24] Dewar, R. A.; *J. Chromatog.*, **1961**, *6*, p. 312-323.
- [25] Littlewood, A. B.; *Gas Chromatography*, Academic Press, New York **1970**. p.303.
- [26] Ettre L.S.; In *Gas Chromatography*: Brenner, N.; Callen, J.E.; Weiss, M.D.; Eds, Academic Press, New York, **1962**; p. 307-327.
- [27] Jorgensen A.D.; Picel K.C.; Stamoudis V.C. *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 683-689.
- [28] Holm T. *J. Chromatogr. A*, **1997**, *782*, 81-86.
- [29] Gaydon, A. G.; Wolfhard H. G.; *Proc. Roy. Soc.* **1952**, *A213*, p.366-373.
- [30] Askew, W.C.;Maduskar, K.D.; *J. Chrom. Sci.*, **1971**, *9*, p. 702-704.
- [31] Elliott, D.E., *J. Chrom. Sci.*, **1977**, *15*, p. 475-477.
- [32] Halász I.; Schneider W.; In *Gas Chromatography*: Brenner, N.; Callen, J.E.; Weiss, M.D.; Eds, Academic Press, New York, **1962**; pp.287-306.
- [33] Perkins, G., Jr.; Rouayheb, G.M.; Lively, L.D.; Hamilton, W. C.; In *Gas Chromatography*: Brenner, N.; Callen, J.E.; Weiss, M.D.; Eds, Academic Press, New York, **1962**; pp.269-285.
- [34] Scalon, J. T.; Willis, D. E.; *J. Chrom. Sci.* 1985, *23*, p.333-340.
- [35] C Zellweger, M. Hill, R. Gehring, P. Hofer, EMPA Research Programme „Energy Conservation in Buildings”, Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Building Materials, 1997.
- [36] Apel, E.C.; Calvert, J. G.; Greenberg, J.P.; Riemer, D.; Zika, R.; Kleindienst, T. E.; Lonneman, W.A.; Fung, K.; Fujita, E.; *J. Geophy. Res.*, **1998**, *103*, *D17*, p. 22,281.
- [37] Liang, W.; Presented at the 30th International Waterborne, High-Solids, and Power Coating Symposium, **2003**.
- [38] Durana, N.; Navazo, M.; Alonso, L.; Garcia, J.A.; Ilardia, J.L.; Gómez, M.C.; Gangoiti, G.; *Air and Waste Manage. Assoc.*,**2002**, *52*, p.1176-1185.
- [39] Jones, F.W.; *J. Chrom. Sci.*,**1998**, *36*, *5*, p.223-226.

- [40] Docherty, K.S.; Ziemann, P.J.; *J. Chromatogr. A*, **2001**, *921*, 2, p. 265-275
- [41] Lambrix, V.; Reichelt, M.; Mitchell-Olds, T.; Klipenstein, D.,J.; Gershenzon, J.; *The Plan Cell*, **2001**, *13*(12), p.2793-2808
- [42] Verhoeven, N.M.; Schor, D.S.M.; Struys, E.A.; Jansen, E.E.W.; ten Brink, H.J.; Wanders, R.J.A.; Jakobs, C.; *J. Lipid Res.*, **1999**, *40*(2),p. 260-266
- [43] Matsunaga, M.; Matsushima, Y.; Yokoi, H.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; *Anal. Sci.*, **2002**, *18*, p. 277-281.
- [44] TNRCC METHOD 1006 Characterization of nC₆ to nC₃₅ Petroleum Hydrocarbons in Enviromental samples,
<http://RPR/WPDATA/CWC/WEB/analyticalpage/1006-51.WPD>
- [45] Kállai, M.; Veres, Z.; Balla, J.; *Chromatographia*, **2001**, *54*, p. 511-517.
- [46] Kállai, M.; Balla, J.; *Chromatographia*, **2002**, *56*, p. 357-360.
- [47] Kállai, M.; Máté, V.; Balla, J.; *Chromatographia*, **2003**, *57*, p. 639-644.
- [48] David R. Lide; CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, **2002-2003**, *83rd edition*, p.9-75.
- [49] Balla, J.; A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai, Abigél Kiadó, Budapest, **1997**.
- [50] Hyver, K.J.; Sandra, P.; High Resolution Gas Chromatography, Hewlett Packard, USA, **1989**.

FÜGGELÉK

F1. táblázat

A homológ sorok méréséhez felhasznált anyagok és a mérési körülmények

Vegyület neve	Származás	GC készülék	Kolonna T (°C)	Injektor T (°C)	Detektor T (°C)
n-hexán	Merck min.99%				
n-oktán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	180	280	250
n-nonán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	180	280	250
n-dekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	180	280	250
n-undekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-2010	150	400	400
n-dodekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-2010	180	400	400
n-tridekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	280	300	280
		Shimadzu GC-2010	180	400	400
n-pentadekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-2010	180	400	400
n-hexadekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	280	300	280
		Shimadzu GC-2010	220	400	400
n-heptadekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-14A	280	300	280
n-oktadekán	Merck min.99%	Shimadzu GC-2010	220	400	400
1-propanol	Sigma min. 99%	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-butanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-pentanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-hexanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-heptanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-oktanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-nonanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1-dekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	270	300	300
1-undekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	270	300	300
1-dodekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	270	300	300
1-tridekanol	Sigma 98%	Shimadzu GC-14A	270	300	300
		Shimadzu GC-2010		400	400
1-tetradekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A	270	300	300

1-tetradekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-2010	270	400	400
1-pentadekanol	Sigma 99%	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 400	300 400
1-hexadekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 400	300 400
1-heptadekanol	Sigma min.98%	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 400	300 400
1-oktadekanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 400	300 400
1-nonadekanol	Sigma min. 98%	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 430	300 430
1-eikozanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 430	300 430
1-dokozanol	PolyScience KIT 12A	Shimadzu GC-14A Shimadzu GC-2010	300	300 430	300 430
n-butilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	140	250	250
n-amilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	140	250	250
n-hexilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	140	250	250
n-heptilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	140	250	250
n-oktilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	160	300	300
n-decilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	160	300	300
n-dodecilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	160	300	300
n-tetradecilamin	PolyScience KIT 31C	Shimadzu GC-14A	160	300	300
2-butanon	Fluka min. 99,5%	Shimadzu GC-14A	80	300	300
2-pentanon	Fluka min. 98,2%	Shimadzu GC-14A	80	300	300
2-hexanon	Fluka min. 99,2%	Shimadzu GC-14A	120	300	300
2-heptanon	Fluka min. 98,8%	Shimadzu GC-14A	120	300	300
2-oktanon	Fluka min.98,8%	Shimadzu GC-14A	170	300	300

Vegyület neve	Származás	GC készülék	Kolonna T (°C)	Injektor T (°C)	Detektor T (°C)
metil-heptanoát	Merck min.99,96%	Shimadzu GC-14A	170	300	300
metil-pentadekanoát	Merck min.99,9%	Shimadzu GC-14A	290	300	300
metil-palmitát	Merck 98,98%	Shimadzu GC-14A	290	300	300
metil-sztearát	Merck Min.99,8%	Shimadzu GC-14A	300	300	300
metil-nonadekanoát	Merck Min.99,8%	Shimadzu GC-14A	300	300	300
1-klórbután	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	70	300	300
1-klórpentán	Merck 99.7%	Shimadzu GC-14A	70	300	300
1-klórhexán	Merck 99.3%	Shimadzu GC-14A	120	300	300
1-klórheptán	Merck 99.3%	Shimadzu GC-14A	150	300	300
1-klóroktán	Merck 98.0%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-klórnonán	Merck 99.1%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-klórdekán	Merck 99.1%	Shimadzu GC-14A	220	300	300
1-klórdodekán	Merck 97.4%	Shimadzu GC-14A	220	300	300
1-brómpropán	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	80	300	300
1-brómbután	Merck 99.4%	Shimadzu GC-14A	100	300	300
1-brómhexán	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-brómheptán	Merck 99.8%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-brómoktán	Merck 99.7%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1-brómnonán	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1-brómdekán	Merck 98.4%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-brómundekán	Merck 99.1%	Shimadzu GC-14A	230	300	300
1-brómdodekán	Merck 99.1%	Shimadzu GC-14A	240	300	300
1-jódpropán	Merck 99.6%	Shimadzu GC-14A	120	300	300
1-jódbután	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	140	300	300
1-jódpentán	Merck 99.4%	Shimadzu GC-14A	180	300	300
1-jódhexán	Merck 98.3%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1-jódheptán	Merck 99.0%	Shimadzu GC-14A	200	300	300

Vegyület neve	Származás	GC készülék	Kolonna T (°C)	Injektor T (°C)	Detektor T (°C)
1-jódoktán	Merck 99.3%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1-jóddekán	Merck 99.0%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1-jóddodekán	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
benzol	Supelco EPA602 Mix 99.0%	Shimadzu GC-14A	35°C(6perc) 6°C/perc hőmérséklet program	280	280
toluol	Supelco EPA602 Mix 98,3%	Shimadzu GC-14A		280	280
etil-benzol	Supelco EPA602 Mix 99,0%	Shimadzu GC-14A		280	280
klór-benzol	Supelco EPA602 Mix 99.0%	Shimadzu GC-14A		280	280
1,3-diklór-benzol	Supelco EPA602 Mix 99.0%	Shimadzu GC-14A		280	280
1,4-diklór-benzol	Supelco EPA602 Mix 99.0%	Shimadzu GC-14A		280	280
1,2-diklór-benzol	Supelco EPA602 Mix 99.0%	Shimadzu GC-14A		280	280

F2. táblázat

A molekulaszervezet vizsgálatához felhasznált vegyületek és a mérések körülményei

Vegyület neve	Származás	GC készülék	Kolonna T (°C)	Injektor T (°C)	Detektor T (°C)
klór-benzol	USSR min. 98%	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1,3-diklór-benzol	Merck 99.4%	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1,2,4-triklór-benzol	Merck 99.8%	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1,2,3,4-tetraklór-benzol	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	160	300	300
bróm-benzol	Reanal at	Shimadzu GC-14A	160	300	300
1,3-dibróm-benzol	Merck 99.7%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1,3,5-tribróm-benzol	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
jód-benzol	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	200	300	300
1,4-dijód-benzol	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	250	300	300
benzol	Merck 99,7%	Shimadzu GC-14A	70	300	300
toluol	Supelco 99.0%	Shimadzu GC-14A	80	300	300
etil-benzol	Supelco 99.0%	Shimadzu GC-14A	120	300	300
propil-benzol	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	140	300	300
butil-benzol	Supelco 99.0%	Shimadzu GC-14A	140	300	300
pentil-benzol	Merck 99.8%	Shimadzu GC-14A	140	300	300
fenol	Merck >99.5%	Shimadzu GC-14A	100	300	300
anilin	Merck 99.5%	Shimadzu GC-14A	100	300	300
acetofenon	Merck 99.9%	Shimadzu GC-14A	100	300	300
metil-benzoát	Merck 99.8%	Shimadzu GC-14A	180	300	300

F3. táblázat

A kidolgozott ECN meghatározási módszer méréseihez felhasznált anyagok és a mérés körülményei

Vegyület neve	Származás	GC készülék	Kolonna T (°C)	Injektor T (°C)	Detektor T (°C)
n-oktán	Supelco 99,7%	Shimadzu GC-2010	Lásd a kromatogramon!	300	300
n-nonán	Merck min.99%				
n-dekán	Supelco 99,5%				
n-undekán	Merck min.99%				
n-dodekán	Merck min.99%				
n-tridekán	Merck min.99%				
n-tetradekán	Merck min.99%				
toluol	Supelco 99.0%				
klór-benzol	USSR min. 98%				
anilin	Merck 99.5%				
benzil-alkohol	min. 98%				
anizol					
p-klór-benzil-alkohol					
2-amino-4-klór-anizol					
2-metoxi-benzil-alkohol					
p-klór-toluol					
o-toluidin					

A relatív standard deviáció számítása:

$$RSD\% = \frac{SD}{x_i} \cdot 100$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}}$$

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ahol $RSD\%$ relatív standard deviáció,

SD empirikus szórás,

x_i mérési eredmények,

n a mérések száma.

A felbontóképesség meghatározása:

$$R_s = 2 \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{w_2 + w_1} \geq 1,5$$

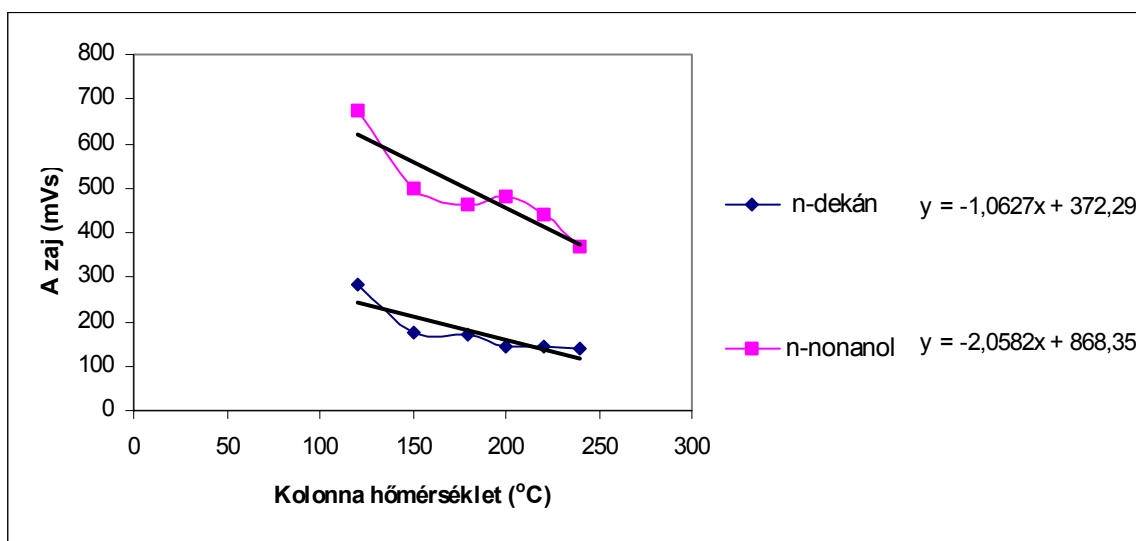
ahol R_s a felbontóképesség,

$t_{R,1}$ és $t_{R,2}$ az egymás utáni jelek retenciós ideje,

w_1 és w_2 az egymás utáni jelek csúcshélessége az alapvonalon.

F4. táblázat A vonatkoztatási és mérendő anyag csúcshélességének és zaj területének változása a kolonna hőmérsékletének függvényében

T kolonna (°C)	n-dekán		n-nonanol	
	Csúcshélesség az alapvonalon (min)	A _{zaj} (mVs)	Csúcshélesség az alapvonalon (min)	A _{zaj} (mVs)
120	0,255	281,5	0,610	673,4
150	0,160	176,6	0,450	496,8
180	0,155	171,1	0,420	463,7
200	0,130	143,5	0,435	480,2
220	0,130	143,5	0,400	441,6
240	0,125	138,0	0,335	369,8



f1. ábra A zaj mértékének változása a kolonna hőmérsékletének függvényében