



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA

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.**

Bevezetés

A mai analitikai mennyiségi meghatározások elvárásai egyre pontosabb és megbízhatóbb eredmények megadását követelik meg. A mennyiségi meghatározás egyik alapköve a mérendő komponensek tiszta, standard anyagai, melyek segítségével megállapítható a mérőrendszer érzékenysége az adott komponensre. A megfelelő minőségű standard anyagok beszerzése egyrészt jelentős részét képezik az analitikai mérések költségeinek, különösen nagyszámú komponens meghatározása esetén (pl. kőolajipar), másrészt számos esetben olyan komponensek meghatározása szükséges, amelyek tiszta standardként nem szerezhetők be, illetve preparálásuk gazdasági szempontok miatt kedvezőtlen vagy technikailag nem lehetséges.

A gázkromatográfiában használt lángionizációs detektor jelképzési mechanizmusának köszönhetően olyan lehetőség kínálkozik a mennyiségi meghatározásban, mellyel az egyes komponensekre az érzékenység meghatározása egyszerű számítás útján történhet, tiszta, standard anyagok felhasználása nélkül.

Közismert, hogy a lángionizációs detektor, n-szénhidrogének mérésekor a szénatomszámmal arányos jelet szolgáltat. Abban az esetben, ha heteroatomot is tartalmaz a mért komponens, akkor a heteroatomra jellemző jelcsökkenés figyelhető meg a szénatomszámhoz képest. A jelenség leírására elsőként Sternberg és munkatársai vezették be az ún. effektív szénatomszám (ECN) fogalmát, mely a heteroatomot tartalmazó molekula jel nagyságát adja meg az azonos szénatomszámú n-szénhidrogén jeléhez képest. Az effektív szénatomszám járulék (ECN_{inc}) pedig a molekulát felépítő egyes atomok jel nagyságához való hozzájárulását adja meg. Az ECN definíció szerint arányos a molekula n-szénhidrogénhez viszonyított relatív érzékenységeivel, így felhasználható a mennyiségi meghatározásban.

Számos kutató foglalkozott a detektor alkalmazásának kezdetétől napjainkig az ECN leírásával és gyakorlati felhasználás számára alkalmazhatóvá tételével, azonban a gyakorlat azt mutatja, hogy még mindig olyan bizonytalanságokat tartalmaz, amellyel a mai analitikai követelményeket nem elégíti ki.

Munkám során a bizonytalanságot okozó tényezők felkutatását követően azok szisztematikus vizsgálatával olyan új módszer kidolgozását tűztem ki célul, mellyel már -a korábbiaktól eltérően- 1%-nál kisebb eltérési hibával határozható meg számítás útján a molekulára vonatkozó relatív érzékenység a mért értékhez képest.

A munka első lépésében korszerű mérés technika felhasználásával (dedikált készülékek) homológ soraikon keresztül 8 különböző heteroatomra illetve funkciós csoportra határoztam meg a járulékos értékeket. A méréseket a nagyobb szénatomszámú (>10) komponensekre is kiterjesztve egyúttal a nagyobb molekulaméretű komponensek jelképzési tulajdonságairól is képet alkothattam. Saját és más kutatók eredményeinek összevetésével megállapítottam, hogy a módszer bizonytalanságai két okra vezethetők vissza. Egyrészt korábban az egyes járulékos értékeket a molekulaszervezetre való tekintet nélkül határozták meg, másrészt az alkalmazott mérési körülmények is rendkívüli változatosságot mutattak. Ennek megfelelően kutatásaimat is ebbe a két irányba folytattam.

A molekulaszervezet befolyásoló hatásának vizsgálatára aromás (benzol származékok) és nyílt láncú telített vegyületekben határoztam meg és hasonlítottam össze az egyes heteroatomok jelcsökkentő hatását, minden egyéb tényező állandósága mellett.

A mérési körülmények hatását már korábban más kutatók is vizsgálták, azonban csak olyan tényezőket, melyek közvetlenül a jelképzés mechanizmusát megváltoztatva okozzák az ECN értékének változását. Munkámban a mérendő és a referencia anyag (n-szénhidrogének) egymáshoz képesti jelarány változását okozó, így az ECN értékére közvetve ható tényezőket vizsgáltam (injektálás

módja, injektor, kolonna detektor hőmérséklete, alkalmazott koncentráció, referencia anyag anyagi minősége).

Kutatási eredményeim felhasználásával sikerült egy olyan új ECN meghatározási módszert kidolgozni, mely módszer már figyelembe veszi az újonnan feltárt befolyásoló tényezők hatását is, így alkalmazásával 1%-nál kisebb eltéréssel határozható meg számítás útján, tiszta standard anyag felhasználása nélkül a mérendő komponensek mennyisége, a kísérletileg (standard felhasználásával) meghatározható értékhez képest.

Tézisek, eredmények

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 *ECN* értékei a lánchossz növekedésével folyamatosan csökkennek, ellentétben a hasonló méretű, normál szénhidrogénekkal, ahol az újabb metilén csoport beépülése nem változtat a *ECN* értékén.

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* értéke 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 vizsgálatakor 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 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.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni munkám elkészítésében nyújtott szakmai és emberi segítségéért, témavezetőmnek Dr. Balla Józsefnek és kolléganőmnek Halász Aladárnénak. Továbbá a munka elkészítésében nyújtott támogatásáért Dr. Pokol György tanszékvezetőnek és a Varga József Alapítványnak. Köszönöm családomnak a biztatást, a kollegáknak és barátoknak a kellemes és baráti légkört.

Az értekezés témájában megjelent publikációk

1. M. Kállai, Z. Veres, J. Balla: **Response of Flame Ionization Detectors to Different Homologous Series**, *Chromatographia*, **2001**, *54*, p. 511-517.
2. M. Kállai, J. Balla: **The Effect of Molecular Structure upon the Response of the Flame Ionization Detector**, *Chromatographia* **2002**, *56*, p. 357-360
3. M. Kállai, V. Máté, J. Balla: **Effects of Experimental Conditions on the Determination of the Effective Carbon Number**, *Chromatographia*, **2003**, *57*, p. 639-644.
4. M. Kállai, J. Balla: **Quantitative Analysis in Gas Chromatography Using a New Concept of Determination of Effective Carbon Number**, előkészületben

Az értekezés témájában megjelent poszterek, előadások:

1. Kállai M., Balla J.: **A hidrogén lángionizációs detektor jele és a molekulaszervezet közötti kapcsolat vizsgálata**, az *MTA Szabolcs-Szatmár-Bereg megyei Tudományos Testülete, Tudományos ülészak előadásai*, Nyíregyháza, **2001**.
2. Kállai M., Balla J.: **A molekulaszervezet hatása a hidrogén lángionizációs detektor relatív érzékenységére**, *MKE Analitikai Szakosztály Szerves Analitikai Szakcsoport, Fiatal Kémikusok előadó ülése*, Budapest **2001**.
3. Balla J., Kállai M.: **A lángionizációs detektor jele és a mennyiségi elemzés**, *MET Elválasztástudományi Vándorgyűlés*, Lilafüred **2002**.
4. Kállai M., Veres Z., Balla J.: **A lángionizációs detektor jele és a molekulaszervezet közötti kapcsolat vizsgálata**, *MET Elválasztástudományi Vándorgyűlés 2000*, Visegrád, **2000**.

5. M. Kállai, J. Balla: **Relationship between Response of Flame Ionization Detector and Molecule Structure**, *Balaton Symposium on High Performance Separation Methods*, Siófok, **2001**.
6. M. Kállai, J. Balla: **Quantitative Analysis in Gas Chromatography Using a New Concept of Determination of Effective Carbon Number**, *Balaton Symposium on High Performance Separation Methods*, Siófok, **2003**.

Egyéb poszterek, előadások:

1. Kállai M., Balla J.; **Rákkeltő aromás aminok vizsgálata textíliákban**, *MKE Analitikai Szakosztály Szerves Analitikai Szakcsoport, Fiatal Kémikusok előadó ülése*, Budapest **1999**.
2. Proszenyák Á., Ágai B., Faigl F., Tárkányi G., Kállai M.; **Preventív környezetvédelem a gyógyszeripari intermedier gyártásban**, *Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság*, Kolozsvár **2002**. pp.258-260.
3. Proszenyák Á., Kállai M., Tárkány G., Faigl F., Ágai B.; **Benzil-piperidinek racionális szintézise**, *Vegyészkonferencia*, Szeged, **2002**.
4. Proszenyák Á., Kállai M., Ágai B., Tárkány G., Faigl F.; **Szubsztituált benzil-piperidinek új, racionális szintézise**, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, **2003**.