

Relatív jelintenzitás-különbségek okainak feltérképezése gázkromatográffal kapcsolt elektronütközéses tömegspektrometriában

Diplomamunka

Rádi Krisztina

Témavezető:

Peltz Csaba



EGIS Gyógyszergyár Nyrt.
Szerkezetkutató Osztály

Konzulens:

Dr. Frigyes Dávid



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémia Intézet

2007

Tartalomjegyzék

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Bevezetés és témafelvetés | 4 |
| Irodalmi összefoglaló | 5 |
| 1. Gázkromatográfiás detektálási technikák párhuzamos mennyiségi és minőségi elemzésekhez | 7 |
| 1.1. GC-[ICP-MS/EI-MS], GC-[ICP-AES/EI-MS] | 7 |
| 1.2. GC-FID, GC-[FID/EI-MS] | 8 |
| 2. A gázkromatográfiás mintabevitel | 10 |
| 2.1. Split injektálás | 11 |
| 3. Diszkriminációs hatások a tömegspektrométerben | 12 |
| 3.1. Analizátorok | 12 |
| 3.2. Ionforrások | 14 |
| 4. Az elektronütközéses ionizáció | 15 |
| 4.1. Kísérleti meghatározások | 16 |
| 4.2. Elmélet és számítási módok | 18 |
| Kísérleti rész | 21 |
| Mintaelőkészítés, felhasznált oldószerek | 21 |
| A mérésekhez használt tömegspektrométerek | 21 |
| Gázkromatográfiás mérési paraméterek | 22 |
| Mérési eredmények és értékelésük | 23 |
| 1. A mérések reprodukálhatósága | 23 |
| 2. A gázkromatográfiás injektálás hatásai | 26 |
| 3. Relatív jelintenzitást befolyásoló tényezők a tömegspektrométerben | 29 |
| 3.1. Az ionforrás | 29 |
| 3.1.1. Az ionforrás hőmérséklete | 29 |
| 3.1.2. Az ionforrás terében uralkodó nyomásviszonyok hatása | 31 |
| 3.1.3. Az elektronenergia hatása | 32 |
| 3.2. Ionoptika, analizátor, detektor | 34 |
| 4. Az elektronütközéses hatáskeresztmetszet és a relatív jelintenzitások kapcsolata | 36 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1. Alkoholok vizsgálata..... | 37 |
| 4.2. Alifás amin homológok vizsgálata | 40 |
| 4.3. Relatív jelintenzitások alapján becsülhető hatáskeresztmetszetek..... | 41 |
| Összefoglalás..... | 45 |
| Függelék | 46 |
| A. Elektronütközéses hatáskeresztmetszetek elméleti számítási módszerei..... | 46 |
| A.1. Khare | 46 |
| A.2. Kim és Rudd..... | 47 |
| A.3. Deutsch és Märk..... | 49 |
| Rövidítésjegyzék..... | 51 |
| Köszönetnyilvánítás | 52 |
| Irodalomjegyzék..... | 53 |

Bevezetés és témafelvetés

Diplomamunkámat az EGIS Gyógyszergyár Nyrt. Szerkezetkutatási osztályának tömegspektrometriai laboratóriumában készítettem. Témám az osztályon folyó kutatási és minőségi analitikai feladatokhoz kapcsolódik. A gyógyszergyári termelésben rendszeres gondot jelentenek a termékeket szennyező illékony vegyületek, amelyek jellemzően oldószerek, de megjelenhetnek a gyártásközi kis molekulatömegű melléktermékek illetve bomlástermékek is. Ezen szennyezők követése csak a végtermékek esetén igényel nagy pontosságú időigényes kvantitatív elemzést, a kutatási illetve gyártási folyamatok követésénél fontosabb a gyors vizsgálat és elegendő a félkvantitatív analízis.

Az elektronütközéses ionizáció széles körben elterjedt technika szerves vegyületek gázkromatográffal kapcsolt tömegspektrometriás (GC-MS) minőségi és mennyiségi analitikájában, nagy érzékenységgel jelzi a fent említett zavaró komponenseket. A spektrumokból az anyagi minőség egyértelműen adódik. A mennyiségi viszonyokat kalibráló standardokkal lehet meghatározni, ez viszont hosszadalmas folyamat. Egyszerűbbnek tűnik a kromatográfiás össziónáram (Total Ion Current – TIC) profilban megjelenő csúcsok alatti területekből egy gyors integrálási eljárással hozzájutni a közelítő kvantitatív adatokhoz, s így egy keverék mennyiségi összetételét a GC-MS kromatogramon mért csúcsintegrálokkal azonosítani. Gyógyszermolekulák oldószermaradékainak ily módon történő mérésekor azonban akár nagyságrendi eltéréseket is tapasztaltunk a GC-MS és a mágneses magrezonancia (NMR) felvételek eredményei között.

Korábbi megfigyelések és irodalmi adatok alapján nyilvánvaló, hogy az egyes vegyületek moláris érzékenységi mutatói jelentősen eltérnek egymástól. A mérés technikai gyakorlatban az is közismert, hogy a spektrumfelvételi illetve gázkromatográfiás mérési körülmények szintén jelentősen befolyásolhatják a mért jelintenzitásokat, ami egyrészt zavarhatja a reprodukálhatóságot, másrészt vegyületek szerinti diszkrimináció forrása lehet.

Diplomamunkám célja a fentiekben vázolt jelenség okainak, a lehetséges befolyásoló tényezőinek körüljárása, és olyan mérés technikai korrekciók meghatározása, amelyek elfogadható hibával lehetővé teszik a közelítő kvantitatív elemzést. Dolgozatomban az adott területek irodalmi előzményeinek tárgyalása után, részletesen vizsgálom a készülék – mind a gázkromatográf, mind pedig a tömegspektrométer – egyes részegységeinek, valamint a mintaelőkészítés körülményeinek esetleges szerepét.

Irodalmi összefoglaló

A különböző kalibrációs módszerek egyszerű, áttekinthető használata és az általuk biztosított kvantitatív eredmények pontossága miatt az irodalomban kevés utalás található arra, hogy az elektronütközéses tömegspektrométerrel detektált össziónáramgörbe csúcs alatti területei milyen mértékben tekinthetők a minta tényleges mennyiségi összetételére utaló információnak. A bevezetésben megfogalmazott problémára az irodalomban alapvetően kétféle megközelítést találhatunk. A kapcsolódó publikációk egy jelentős része a témafelvetésben elvárt, gyors, kalibrációs módszereket nélkülöző, közelítő mennyiségi analízisre valamilyen kerülőutat mutat be. Ennek legjellemzőbb módja a gázkromatográfia, mint elválasztástechnikai lépés után több különböző detektor párhuzamos kapcsolása.

Az elválasztástechnikát követő többszörös detektálás nem tekinthető kirívó megoldásnak. Kiváló példája ennek a HPLC-MS (nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia – tömegspektrometria) kapcsolat, ahol legtöbbször egy hagyományos HPLC-UV detektálást követ sorosan kapcsolva a tömegspektrométer. Bizonyos tudományterületeken, például a farmakokinetikában egyre inkább nélkülözhetetlennek tűnik több detektor együttes használata (UV, MS, radiokémiai detektorok, stb.), aminek elsődleges oka a minimális mintamennyiségből való maximális mennyiségi és minőségi információ kinyerése. Gázkromatográfias elválasztás esetén természetesen szintén lehetőségünk van ilyen párhuzamos megoldásokra, ezzel szétválasztva például a kvalitatív és kvantitatív analízis problémáját, így nagyrészt megkerülve a megfogalmazott problémát.

A kapcsolódó irodalom másik – ugyancsak jelentős – részét a tömegspektrométer ionforrásában lejátszódó folyamatok fizikai hátterének elméleti leírása és kísérleti vizsgálata képezi. Az ezen a területen született publikációk mindenekelőtt a molekulaszervezet és az elektronütközéses ionizáció hatékonysága közötti kapcsolatot vizsgálják. Az ionizáció hatékonyságának leírására definiált hatáskeresztmetszet jellegű fizikai mennyiségnek több különböző elméleti megközelítése és számítási, becslési módja született az elmúlt évtizedekben, ugyanakkor a pontos számíthatósága még mindig csak atomok illetve bizonyos egyszerű kisméretű molekulák esetén tekinthető rutinszerűnek. Az elektronütközéses hatáskeresztmetszet kísérleti meghatározására legtöbb esetben egy erre a feladatra specializált cél-készüléket használnak. Az irodalomban található kísérleti

hatáskeresztmetszet adatok mennyisége messze elmarad annak a rutin analitikai munkában való alkalmazhatóságától.

A következő irodalmi áttekintésben ennek a két megközelítési módnak az összefoglalását mutatom be, kiemelve néhány olyan részletet is, amelyek – bár nem kapcsolódnak közvetlenül e két nagyobb területhez – a felvetett probléma korrekt vizsgálata szempontjából mindenképpen figyelembe veendőek.

1. Gázkromatográfiás detektálási technikák párhuzamos mennyiségi és minőségi elemzésekhez

Az előbbi bevezetőben említett módon kvalitatív és kvantitatív vizsgálatok összekapcsolása esetén gázkromatográfiás elválasztás után a tömegspektrometriát más – párhuzamosan kapcsolt – detektálási technikákkal együtt is alkalmazzák. A minőségi és mennyiségi elemzés szétválasztása semmiképpen nem oldható meg abban az esetben, ha ismeretlen komponenseket akarunk egyszerre azonosítani és kvantifikálni. A parallel technikáknak alapvetően kétféle csoportja figyelhető meg az irodalomban. Egyik esetben valamilyen szerves analitikai, atomspektroszkópiai módszert kapcsolnak a kromatográfiás elválasztás után a tömegspektrométeren kívül, amely a leggyakoribb esetben induktív csatolású plazma – tömegspektrometriát (ICP-MS), vagy induktív csatolású plazma – atomemissziós spektrometriát (ICP-AES) jelent. A publikációk egy másik csoportja két gyakori gázkromatográfiás detektor, például egy tömegspektrométer és egy lángionizációs detektor együttes használatát vizsgálja.

1.1. GC-[ICP-MS/EI-MS], GC-[ICP-AES/EI-MS]

Kromatográfiával kapcsolt ICP-MS-t leggyakrabban nyomelem-speciációs feladatokra használnak. Ezek célja információt szerezni arról, hogy különböző nyomelemek milyen molekuláris formában jelennek meg az adott mintában. Nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) elválasztás után napjainkban a leggyakoribb detektálási módszer az elektroporlasztásos MS (ESI-MS). A speciációs feladatokban az ESI-MS és az ICP-MS együttes, párhuzamos használata a jellemző. Ugyanez a párosítás figyelhető meg gázkromatográfiás elválasztás esetén is. Itt az ESI-MS „kvalitatív” szerepét a hagyományos elektronütközéses MS (EI-MS) veszi át, míg az ICP-MS mint elem-specifikus „kvantitatív” detektor szerepel.

A nyomfém-analitikai vizsgálatokon túl az ICP-MS általában jól alkalmazható halogén-, kén- és foszfortartalmú vegyületek vizsgálatára, ugyanakkor lényegében alkalmatlan egyszerű (C, H, N, O összetételű) szerves vegyületek meghatározására. Tehát a valamilyen nehézatomot is tartalmazó szerves molekulák párhuzamos minőségi és mennyiségi analízisére megfelelő párosítás a GC-[EI-MS/ICP-MS], illetve ennek ICP-AES

megfelelője. Az atomspektrométer részt értelemszerűen csak a megfelelő nehézatomra kell előzetesen kalibrálni. Az így kapott készülék-konstrukcióknak egy nagy hátránya viszont az ICP-MS/AES detektor költsége.

Az előbb tárgyalt módszereket alkalmazva vizsgáltak például jódtartalmú vegyületeket GC utáni párhuzamosan kapcsolt EI-MS és ICP-MS technikákkal.¹ Az ICP-MS itt a vegyületekben lévő jód alapján azok mennyiségi meghatározására szolgált, míg az EI-MS a molekulatömegek és szerkezetek vizsgálatára.

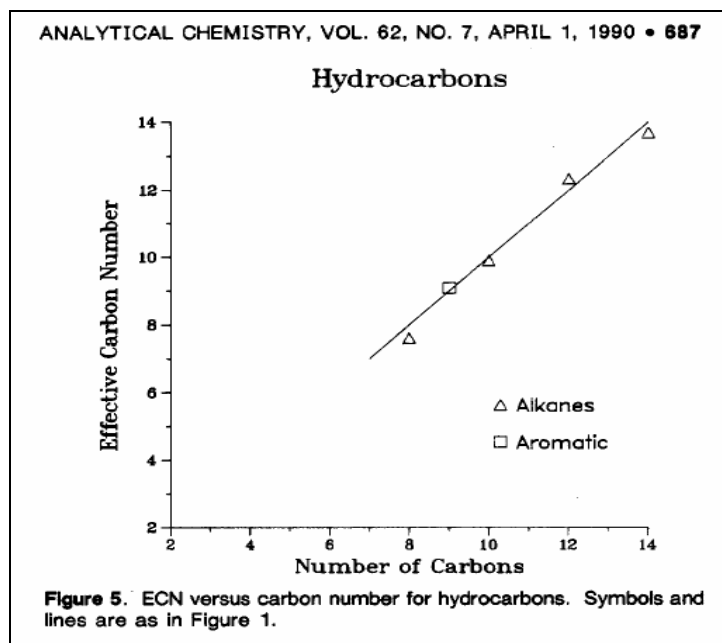
Egy korábbi irodalomban a gázkromatográf után tömegszelektív detektort (EI-MS) és atomemissziós detektort (ICP-AES)-t csatoltak párhuzamosan.² Az AES előnye az ICP-MS-hez hasonlóan a széles dinamikus tartomány és az elemspecifikus kvantifikáció lehetősége. Szintén ICP-MS és EI-MS egyidejű használatát figyelhetjük meg szelén- és kéntartalmú illékony szerves vegyületek vizsgálatánál is.³

Az EI-MS/ICP-MS együttes alkalmazása esetén megemlíteném, hogy ekkor formálisan két különböző ionforrással felszerelt tömegspektrométert használnak egyszerre. Minthogy az atomspektroszkópiai módszereket, így az ICP-MS-t is eredendően nyomelem mennyiségi analitikai feladatokra fejlesztették, így az ICP-MS tömegspektrométer részében olyan – a detektorválaszt finoman befolyásoló – tömeg szerinti diszkriminációs effektusokat is figyelembe vesznek, amelyeket a szerves tömegspektrometriában egyértelműen elhanyagolnánk. Az MS tömeg szerinti diszkriminációját és annak lehetséges korrekcióit a későbbiekben még részletesen tárgyalom.

1.2. GC-FID, GC-[FID/EI-MS]

A szerves analitikai készülékek mellett a másik gyakran megjelenő párhuzamos detektor a gázkromatográfiában nagy hagyományokkal rendelkező lángionizációs detektor⁴ (FID: Flame Ionization Detector). Parallel alkalmazásának elsődleges oka az, hogy az elektronütközéses tömegspektrometria esetén hiányolt molekulaszervezet – detektorválasz intenzitás kapcsolatnak a lángionizációs detektor esetén egy részletesen vizsgált elméleti és gyakorlati háttere van. Dolgozatom végén, az eredmények értékelésekor tapasztalt molekulaszervezettől való függés és a lángionizációs detektor esetén használt összefüggések közötti analógiát is bemutatom.

A lángionizációs detektorban a gázkromatográfiás oszlopról eluálódó komponensek egy kb. 2000-2500K hőmérsékletű hidrogén-levegő lángba jutnak. Az aktuálisan elfogadott elméleti modell szerint a hidrogén-levegő lángban jelenlévő gyökök hatására a C-H kötések tartalmazó molekulák fragmentálódnak, majd a láng termikus energiája hatására a képződött gyökök egy része ionizálódik. Az így kapott ionok egy kollektor elektródra jutva a detektorba jutó anyagmennyiséggel arányos ionáramot eredményeznek. A detektor jelének intenzitását mindenekelőtt a lángban képződött CH-gyökök száma határozza meg. A mérés során kapott válaszjel jelentősen függ a molekulában jelenlévő heteroatomok számától, minőségétől, molekulán belüli helyzetétől, kötéstípusától. A különböző kötéstípusú szénatomok ionképzésben való szerepét az ún. effektív szénszámmal (ECN: Effective Carbon Number) jellemzik. A molekulában lévő különböző típusú szénatomok ECN értéke összegzendő, így egy adott vegyületre a lángionizációs detektor jelintenzitása kielégítő pontossággal becsülhető.⁵ Az ECN érték és az aktuális vegyületre jellemző szénatomok számának különbsége szisztematikus mérésekkel meghatározható, adott vegyületosztályokra megadhatók átlagértékek. Ezek segítségével más, ugyanezen osztályba tartozó vegyületek esetén az effektív szénszám becsülhetővé válik.



1. ábra. Az effektív szénszám (ECN: Effective Carbon Number) változása néhány szénhidrogén esetén. Forrás: *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 7, 687.

Az előbb vázolt ECN-elmélet segítségével – akár tömegspektrometriával párhuzamosan kapcsolva is – a GC-FID is jól alkalmazható durva kvantitatív meghatározásra, a GC-MS által nyújtott kvalitatív információkat kiegészítve.^{6,7,8,9} Példaként említhető, hogy levegő illékony szerves anyag tartalmának analízisére és komponenseinek mennyiségi meghatározására is használtak GC-[MS/FID]-et, a tanulmányban összehasonlítva mind a mintavételezés, mind pedig az analízis lehetséges módszereit is.¹⁰

A FID mint detektálási módszer az elmúlt évtizedekben jól bevált a gázkromatográfiás kvantitatív analízisben, akár kalibrációs módszerekkel végzett pontos mennyiségi meghatározások, akár anélkül végzett durva mennyiségi becslések körében. Számos vizsgálat bizonyította az effektív szénszámok használatának és a detektor szerkezet-specifikus válaszjelének pontosságát, megbízhatóságát. Ezért mindenképpen érdemes egy viszonyítási pontként tekinteni erre a technikára a GC-EI-MS hasonló vizsgálatait esetén. Ugyanakkor minden jelenlegi kérdőjellel együtt úgy a kvalitatív, mint a kvantitatív analízisnél az MS mindinkább kiszorítja a FID detektálást, köszönhetően a molekulaszervezetről kapható bőséges információnak és lényegesen nagyobb érzékenységének.

2. A gázkromatográfiás mintabevitel

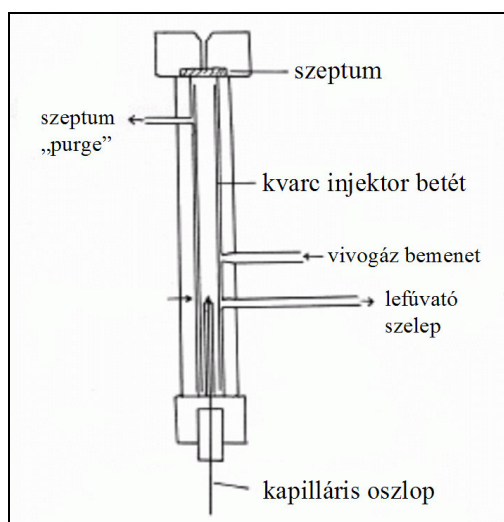
A lehetséges kerülőutak irodalmi áttekintése után mindenképpen tárgyalni kell a GC-MS mérések hibáinak egy lehetséges forrását, a gázkromatográfiás mintabevitelt. Egy gázkromatográfba gáz, gőz vagy folyadék mintát adagolhatunk, szem előtt tartva a méréseink legfontosabb szempontját, az elválasztani kívánt komponenseknek az oszlopon való megfelelő fókuszálását.

A mintaadagolás legtöbbször mikrofecskendővel történik, μ l-es mennyiségben. A kis belső átmérőjű (0,1-0,32 mm) kapilláris oszlopok esetén a direkt injektálás nem valósítható meg, ugyanis a kapilláris oszlopok mintakapacitása jelentősen kisebb a töltetes és az ún. wide-bore oszlopokénál. A következő részben röviden összefoglalom a munkám során használt split injektálási technikát és annak a probléma szempontjából vizsgálandó körülményeit.

2.1. Split injektálás

Az elvégzett GC-MS mérések mindegyike split injektálással történt. A split injektor alkalmazását nemcsak a kapilláris oszlopok kis mintakapacitása, hanem a tömegspektrométerek kis terhelhetősége is indokolja.

A split injektorban az adott hőmérsékleten gőzhalmazállapotba kerülő minta kisebb része az oszlopra jut, míg nagyobb része egy lefúvató szelep által meghatározott térfogati sebességgel eltávozik. Az oszlopra jutó anyag mennyiségét a bejövő vivőgáz szelep és az említett lefúvató szelep által meghatározott ún. splitarány szabja meg. Ha a lefúvató szelepen keresztül az áramlási sebesség például $100 \text{ cm}^3/\text{perc}$, az oszlopon mért áramlási sebesség pedig $1 \text{ cm}^3/\text{perc}$, akkor a splitarány 1:100, tehát a bevitt mintának durván 1%-a jut a kromatográfias oszlopra. Ez az injektálási módszer tehát a minta jelentős veszteségével jár, amit az esetek döntő többségében a használt tömegspektrométer érzékenysége bőven ellensúlyoz, ugyanakkor nyomelemzésnél semmiképpen nem kedvező.



2. ábra. Split injektor felépítésének vázlata.

Minthogy az injektorban pusztán a hőmérséklet és a két szelep által megszabott áramlási sebesség határozza meg az oszlopra jutó minta mennyiségét, a minta egyes komponenseinek forráspontkülönbségei miatt – rossz esetben – megjelenhet egy forrpontról szerinti diszkrimináció.¹¹ Ennek esetleges mértékét a későbbiekben az injektor-hőmérséklet és a splitarány függvényében végzett mérésekkel vizsgálom.

3. Diszkriminációs hatások a tömegspektrométerben

Az esetleges gázkromatográfiás problémák tárgyalása után a következő részben a tömegspektrométerben lejátszódó folyamatok közül összefoglalom azokat, amelyeknek hatása lehet a jelintenzitásra.

Tömegspektrométerben egy alkalmas ionos formában bejuttatott minta tömeg – pontosabban tömeg/töltés hányados – szerinti eloszlását határozhatjuk meg. A mérendő mintát mindenekeelőtt be kell juttatnunk a készülékbe, ha szükséges ionizálnunk, majd az így kapott ionokat tömeg/töltés arányuk szerint az analizátor-részben elválasztjuk és végül detektáljuk. Az ionizáció módjától függően vagy később a készüléken belül való gerjesztés hatására a bejutott mintamolekulák (ionok) fragmentálódhatnak, így a molekulatömegén kívül a szerkezetre vonatkozó információkhoz is juthatunk. A készülékben található ionforrás és analizátor típusa a kapott tömegspektrum jellege szempontjából döntő jelentőségű. Az előbbinek a választását elsősorban a vizsgálandó anyag halmazállapota és kémiai tulajdonságai korlátozzák. Az analizátor típusa pedig leginkább a tömegmérés sebességére és pontosságára van hatással.

A készülékbeli tényleges sorrenddel ellentétben először az általam alkalmazott analizátorok egy rövid áttekintését adom, majd az ionforrásokról, ezen belül az elektronütközéses ionforrásról és az elektronütközéses ionizáció jelenségéről adok egy részletesebb áttekintést a következő részben.

3.1. Analizátorok

Az analizátor feladata a keletkező ionok tömeg/töltés szerinti szétválogatása. Az általam használt tömegspektrométerekben három különböző analizátor-típus fordult elő: i) a hagyományos mágneses szektor analizátor, ii) a kvadrupól tömegszűrő iii) a repülési idő analizátor. A detektorok, az analizátorok, valamint az előttük található ionoptika a bejutott minta gerjesztési módja mellett döntően befolyásolja a kapott tömegspektrum csúcsainak intenzitás-eloszlását, az egyes tömegeknél fellépő esetleges torzításai a végeredményként felhasznált össziónáram értékére hatással lehetnek, így a későbbiekben ezek vizsgálatával és a különböző típusok összehasonlításával is foglalkozom.

A mágneses analizátorban az ionforrásból kikerülő ionok nagyfeszültségű térrel történő gyorsítást követően egy pályájuk síkjára merőleges mágneses téren haladnak át, körpályán mozognak, majd a beállított mágneses térerősség alapján egy meghatározott m/z aránnyal jellemzett iontípus jut a detektorba. Leggyakoribb használati konstrukcióban elektrosztatikus analizátorral kiegészítve alkalmazzák. A két analizátor-rész elhelyezkedése alapján két gyakoribb változata fordul elő: az egyenes és a fordított geometriájú kettősfókuszálású mágneses analizátor (egyenes geometriánál előbb az elektrosztatikus analizátoron, majd az elektromágnesesen haladnak át az ionok (EB), a fordított geometriánál előbb a mágnesesen, majd az elektrosztatikuson (BE)).

A kvadrupól tömegszűrő analizátor két párhuzamos – általában hengeres – rúd párból áll. Az ionokat hosszanti irányban a négy elektród közötti térbe vezetik, majd megfelelően megválasztott rádiófrekvenciás váltakozó és egyenfeszültséget alkalmazva elérhető, hogy egy adott m/z arányhoz tartozó iontrajektória legyen stabil (vagyis csak ezek jutnak át az analizátoron), a többi ion pályájának az analizátor tengelyére merőleges komponense folyamatosan nő, a detektor felé vezető pályáról egyre inkább eltávolodnak. Az egyen- és váltófeszültség szisztematikus változtatásával felvehető egy teljes tömegspektrum.

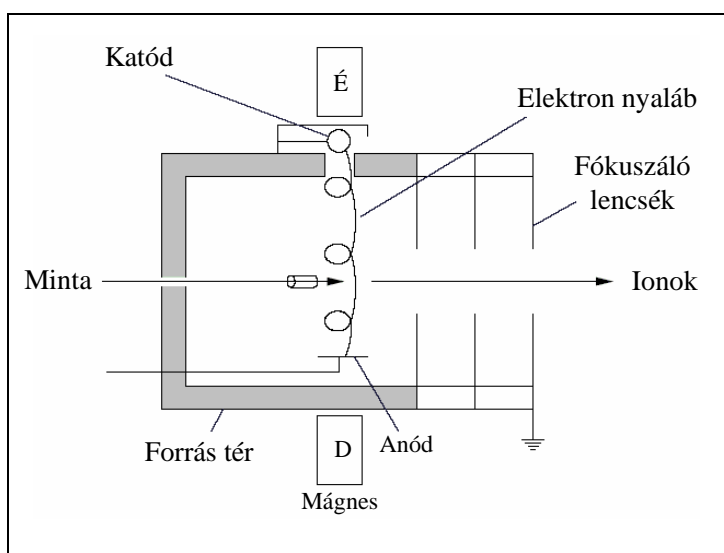
A repülési idő analizátor (TOF: Time Of Flight) működése azon alapul, hogy azonos gyorsító-feszültség esetén az ionok sebességét egyértelműen meghatározza m/z arányuk. Ezért az azonos út befutásához szükséges időből az m/z arány meghatározható. A felbontás nagymértékben javítható a repülési idő mérési pontosságának növelésével, ehhez egyrészt az időfelbontást kell növelnünk, másrészt az ionok által befutott úthosszt. Ez utóbbit természetesen korlátozza a készülék mérete, ezért elterjedt az ún. iontükrök, reflektoronok használata az úthossz növelésére. Napjaink leggyakoribb elrendezései a V és W geometriájú TOF analizátorok.

Az analizátor típusán túl a kapott spektrumot módosító tényező lehet a detektor típusa, az utána használt erősítők, továbbá az analizátorba bejuttatandó ionok fókuszálásáért és a nem kívánt „zajok” kiszűréséért felelős lencsék és egyéb ionoptikai elemek aktuális hangolása.

3.2. Ionforrások

Az ionforrás feladata, hogy a vizsgálandó „semleges” molekulákból ionok képződjenek, illetve – amennyiben az ionok eleve adottak a mintában – a vizsgálandó ionok bejuttatása a tömegspektrométerbe. Ionizáció kétféleképpen történhet: elektron vagy egyéb töltéssel rendelkező rész elvonásával, illetve addíciójával. Ezek alapján többféle ionforrással találkozhatunk, melyek közül az egyik leginkább hagyományosnak tekintett a – dolgozatom témáját képező – elektronütközéses ionforrás.

Az elektronütközéses ionforrás (EI: Electron Impact, 3. ábra) egy adott energiájú elektronnyalábot használ az elpárologtatott molekulák ionizálására. Egy izzószálon (katódon) áramot vezetnek át, abból elektronok lépnek ki, majd a katóddal szemben, hozzá képest pozitív potenciálon található ionizációs kamra, illetve anód felé haladnak tovább. A katódot elhagyó elektronok egy része egy keskeny, jól definiált energiájú nyalábot alkotva bejut az ionizációs kamrába. Az elektronok útjának irányával megegyező mágneses tér segíti elő azt, hogy az elektronok spirális pályán haladjanak, így az ionforrás nagyobb térrészén történhessen hatásos ütközés a bejuttatott mintával. A minta molekulái a gyors elektronokkal találkozáskor általában egy további elektron kiütésével ionizálódnak, és a képződő ionok egy tasztító potenciál hatására elhagyják az ionforrást. Az alábbi ábra egy elektronütközéses ionforrás vázlatos felépítését mutatja.



3. ábra. Az elektronütközéses ionforrás vázlatos felépítése.

4. Az elektronütközéses ionizáció

A következő részben a diplomamunkám témájához kapcsolódó publikációk második részének, az elektronütközéses ionizációval, annak elméleti és kísérleti hátterével foglalkozó irodalomnak az áttekintését adom. Először röviden összefoglalom az ionizáció jelenségét, majd annak fizikai leírására alkalmas mennyiségek lehetséges definícióit tárgyalom, végül pedig az elektronütközés vizsgálatának kísérleti és elméleti megközelítéseit.

A tömegspektrometriában az egyik leggyakrabban alkalmazott ionizációs mód az elektronütközéses ionizáció volt. A múlt időt a folyadékkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria (HPLC-MS) napjainkban megfigyelhető térhódítása indokolja, ugyanakkor a gázkromatográfiás kapcsolatban ma is egyeduralkodónak tekinthető a kémiai ionizáció mellett. Az ionizáció az elektronütközéses esetben úgy történik, hogy egy meghatározott energiájú elektronnyalábot irányítanak az ionforrásba bejuttatott gázhalmazállapotú mintára, a beeső – relatíve nagy energiájú – elektron a molekula elektronjai közül egyet kiüt, ezáltal elektronvesztéssel egy pozitív töltésű ion keletkezik.

Az elektronütközéses ionizáció valószínűségi leírására a többi szórási folyamathoz hasonlóan egy hatáskeresztmetszet jellegű mennyiséget szokás használni, az ún. elektronütközéses hatáskeresztmetszetet.¹² A téma irodalmában vegyesen szerepel az elektronütközéses ionizációs és az elektronütközéses vagy elektronszórási hatáskeresztmetszet kifejezés, pontosan mutatva azt, hogy a jelenségnek két lépcsőjével kell foglalkoznunk. Egyrészt a szabad elektronoknak a minta molekuláin való szóródását vizsgálhatjuk, másrészt azt, hogy egy adott szóródási jelenséget kíséri-e a célmolekula ionizációja, abból egy második elektron kilépése.

A szóródott részek irány szerinti eloszlását elméleti módszerek alapján számíthatjuk, illetve kísérleti úton is meghatározhatjuk úgy, hogy valamilyen részecskeszámlálóval kimérjük a különböző irányokba időegység alatt szóródott elektronok számát, amely magába foglalja mind a primer mind a szekunder elektronokat is.

A fentieket figyelembe véve több különböző összefüggéssel definiálhatjuk az elektronütközéses hatáskeresztmetszetet. Egyik lehetséges definíció a következő:

$$\sigma_{2\leftarrow 1} = \frac{N_{2\leftarrow 1}}{J \cdot N_T},$$

$N_{2\leftarrow 1}$: az időegységenként 1.-ből 2. állapotba jutó részecskék száma (jelen esetben

1 – semleges molekula, 2 – képződött ion),

J : a szóródó nyaláb részecskeáram-sűrűsége,

N_T : a célrészecskék száma az ionforrásban.

Másik megközelítése a jelenségnek, amikor az elektronütközés folyamatát mint szóródási jelenséget tekintjük. Ekkor a beeső részecskenyaláb (esetünkben elektronok) irányához képest θ , φ térszögekkel jellemzett $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ kúpszögbe szóródott részek számát vizsgálhatjuk, ami arányos a kúpszöggel, illetve a beeső nyaláb j_0 áramsűrűségével

$$dN = \sigma(\theta, \varphi) j_0 d\Omega,$$

ahol a σ arányossági tényezőt a szórás differenciális hatáskeresztmetszeteként definiálhatjuk. A differenciális hatáskeresztmetszetnek a teljes térszögre vett integrálja az ún. teljes szórási hatáskeresztmetszet

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega.$$

Az így kapott σ teljes szórási hatáskeresztmetszet lényegében azonos az előbbi definícióban megadottal. Az így definiált elektronütközéses hatáskeresztmetszet érték meghatározható kísérleti és elméleti úton egyaránt. A következő két részben ezeket a lehetséges utakat tekintem át, rámutatva az eredmények megbízhatóságára és a gyakorlati és elméleti meghatározások nehézségeire.

4.1. Kísérleti meghatározások

A leggyakrabban használt szerves oldószerek közül csak néhányra található elektronütközéses hatáskeresztmetszet adat az irodalomban, akár az elektronenergiára tett 70eV-os megszorítással, akár energia függvényében keresve. A talált adatok vegyesen kísérleti eredmények és kvantummechanikai számítások eredményei, a kísérleti meghatározások módja, a szükséges speciális berendezések, illetve a korrektnek tekinthető számítások bonyolultsága együttesen indokolják a ritka hatáskeresztmetszet adatokat.

Az általam vizsgálat 35-40 gyakori oldószermolekulából mindössze 11 esetén sikerült teljes kísérletileg meghatározott elektronütközéses ionizációs hatáskeresztmetszet

adatot találni. Ezek a metanol, etanol, i-propanol, n-hexán, c-hexán, benzol, piridin, tetrahidrofurán, klórbenzol, diklóretán és a hexametil-disziloxán. Számos publikációban párhuzamosan találhatunk kísérleti meghatározásokat és számításokat is, a kapott adatok összehasonlítása, a számítási módszerek fejlesztése és pontosságuk ellenőrzése céljából.

A használt kísérleti módszerek jellemzően két részre oszthatók. Az egyik típust a lineáris transzmittancia módszere képviseli, melyben egy elektronsugár transzmittanciáját mérik a tanulmányozandó vegyület adott részecskeszám-koncentrációjú gázán történő áthaladás során, majd a Lambert-Beer törvényt alkalmazva jutnak a kívánt hatáskeresztmetszet értékhez. A másik méréstípust az erre a célra specializált tömegspektrométerben való részecskeszámlálás (molekulaion és fragmensek) képviseli. Itt az egyes fragmensekre vonatkozó parciális hatáskeresztmetszet értékeket határozzák meg, majd ezt összegezve jutnak a teljes hatáskeresztmetszetekhez. A kétféle módszer két alapvetően eltérő szemléletből indul ki, a két fenti hatáskeresztmetszet-definíció analógiájára. Eredményeik összevethetősége nehéz – még akkor is, ha azok korrelációja nyilvánvaló – ugyanis a különböző mérés technikai módszerek különböző fizikai jelenségeket takarhatnak. Gyakori, hogy egy vákuumkamrában (10^{-7} torr nyomás körül) elhelyezett ionizációs cellában (ion)áramok mérésével határozzák meg az elektronütközéses hatáskeresztmetszetet, ezt alkalmazták például alkoholok¹³ és diklóretán¹⁴ vizsgálatakor is. Speciálisan módosított tömegspektrométerrel is mérhetők elektronütközéses hatáskeresztmetszetek, például az előbbi alkohol-sorozatot is vizsgálta egy másik kutatócsoport repülési idő analízatoros tömegspektrométer segítségével, amely egy helyzet-érzékeny detektorral volt felszerelve a szóródás szögfüggésének kimérése érdekében.¹⁵ Hexametil-disziloxán esetén egy módosított nagy felbontású kettős fókuszálású mágneses tömegspektrométert alkalmaztak¹⁶, piridin hatáskeresztmetszet adatokat egy erre a célra módosított FT-ICR-MS készülékkel határoztak meg¹⁷, míg szintén egy TOF készüléket használtak a normál- és ciklohexán hatáskeresztmetszeteinek összevetésére.¹⁸ A benzolra¹⁹, klórbenzolra²⁰ és tetrahidrofuránra²¹ mért eredményeket az előbb tárgyalt lineáris transzmittancia módszerével kapták.

4.2. Elmélet és számítási módok

Az előző részben tárgyalt kísérleti meghatározásokon túl lehetőség van az elektronütközéses hatáskeresztmetszetek elméleti úton való meghatározására, közelítésére. Elsőként Thomson állított fel egy összefüggést atomok egyszeres ionizációjának leírására:

$$\sigma = \sum_n 4\pi a_0 \xi_n \left(\frac{E_i^H}{E_{in}} \right)^2 \frac{u-1}{u},$$

a_0 : Bohr-rádiusz,

ξ_n : elektronok száma az n . alhéjon,

E_i^H : hidrogén ionizációs energiája,

E_{in} : ionizációs energia az n . alhéjon,

$u = \frac{E}{E_{in}}$, ahol E a beeső elektron energiája.

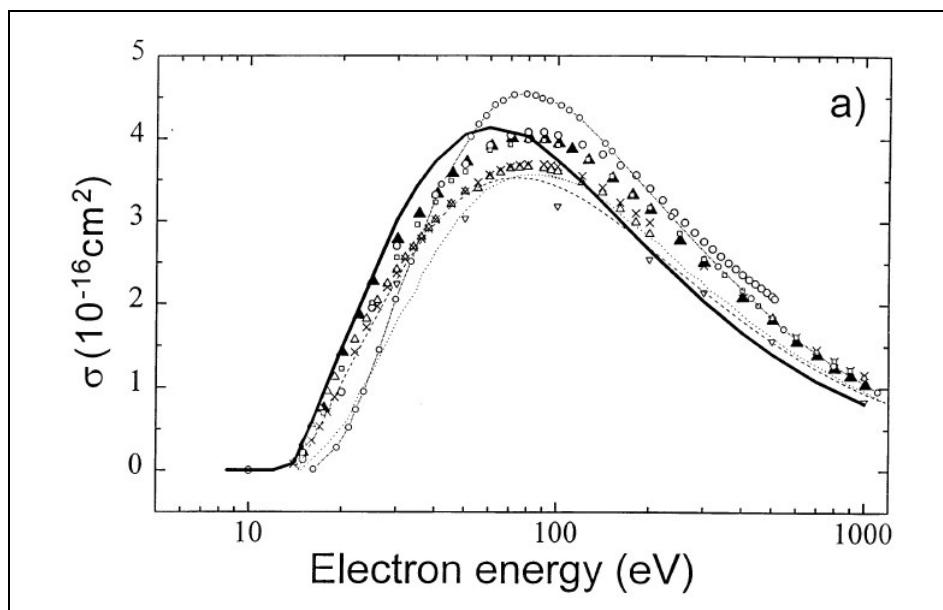
Az elektronütközéses hatáskeresztmetszet korrekt kvantumkémiai számítási módszerei megfelelő hatékonysággal és pontossággal még napjainkban is leginkább csak atomok, esetleg néhány atomot tartalmazó molekulák esetén működnek. Kézenfekvő megoldásnak tűnik a molekulapályák számításainak analógiájára a molekuláris szórás hatáskeresztmetszeteket az atomos hatáskeresztmetszetek felhasználásával különböző addíciós szabályokkal becsülni. Egy erre alkalmas addíciós szabályt elsőként Otvos és Stevenson fogalmazott meg.²² Az általuk kidolgozott módszerek alapja az a feltételezés, hogy a molekuláris ionizációs hatáskeresztmetszetek a molekulát felépítő atomok hatáskeresztmetszeteinek súlyozott összegéből számíthatók, a súlyozás mellett megfelelő korrekciókkal figyelembe véve a kötések is. A mostanában leggyakrabban alkalmazott addíciós szabály az ún. módosított addíciós szabály (MAR: Modified Additivity Rule) Deutsch és munkatársai fejlesztése. Ez a kötésekre vonatkozó súlyfaktorokat és további korrekciókat is tartalmaz.

Ma már több úgynevezett szigorú számítási módszer létezik. Ilyen a (1) Deutsch-Märk (DM) formalizmus – amely a hatáskeresztmetszet Gryzinski-típusú energiafüggését kombinálja kvantummechanikai számítások révén kapott szerkezeti információkkal –^{23,24,25} (2) Khare és munkatársainak módszere^{26,27} – amely két hatáskeresztmetszet kifejezést (a

Mott- és a Bethe-félét) kombinálja az ionizációs ütközések leírására –, és a (3) Kim, Rudd és munkatársaik által kifejlesztett kéttest-ütközések Bethe modellje (BEB: Binary Encounter Bethe)^{28,29,30} – amely szintén két hatáskeresztmetszetet kombinál (a kéttest-ütközéses hatáskeresztmetszetet és a Bethe hatáskeresztmetszetet).

A fentiek közül a leggyakrabban használt módszerek a DM és a BEB. Mindkettő kvantummechanikai számításokból kapott molekulaszervezeti információkat kombinál az addíciós szabállyal, a molekulák ionizációs hatáskeresztmetszet értékeit a különböző molekulapályákról kiütött elektronok hozzájárulásaiból becsülve.

A Khare és munkatársai, valamint a Kim és Rudd által kifejlesztett módszereknek bizonyos értelemben közös az eredetük és elméleti alapjuk, míg a DM-formalizmus más fizikai alapokról indul ki. A 4. ábra a különböző hatáskeresztmetszet-számítási módszerek (vonalak) és kísérleti meghatározások (pontok) összehasonlítását mutatja hatáskeresztmetszetek elektron-energia függvényében való ábrázolásával. Jól látható, hogy a demonstrált példa esetén a 70 eV-os energián mind az elméleti mind a kísérleti úton meghatározott értékek egymáshoz viszonyított eltérése mintegy 20%-os.



4. ábra. Metán elektronütközéses hatáskeresztmetszete az elektronenergia függvényében. Vonalak – elméleti számítások eredményei, alakzatok – kísérleti eredmények. Forrás : H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, T. D. Märk, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, **197**, 37-69.

Az előbbieken felsorolt számítási módszerek rövid bemutatása megtalálható a függelékben. Az elektronütközéses ionizáció elméleti megközelítésének és lehetséges számítási módjainak áttekintésével végére értünk a témához kapcsolódó gyakorlati és elméleti vonatkozású publikációk összefoglalásának.

Kísérleti rész

Mintaelőkészítés, felhasznált oldószerek

A vizsgált elegyeket az adott oldószerek és egyéb alacsony forráspontú szerves kismolekulák ekvimoláris összemérésével készítettem. A sűrűség és moláris tömeg adatokból számolva általában 4mmol mennyiségnek megfelelő adott oldószert mértem össze (160-600 μ l tartományban). Az oldószerek analitikai tisztaságúak voltak. Az oldószereket növekvő illékonyságuk sorrendjében mértem össze, a párolgási veszteség minimalizálása érdekében. A mintaelőkészítés és a mérés technika reprodukálhatóságának vizsgálatára egy 10 komponensű elegyet használtam, melyben ekvimoláris mennyiségben volt jelen éter, n-hexán, etil-acetát, kloroform, diklóretán, benzol, n-heptán, toluol, klórbenzol és m-xilol (1. elegy). Ezek gyakran alkalmazott oldószerek a gyógyszergyári termelésben/kutatásban. Választásuk oka az volt, hogy egy széles forrásponttartománynak ekvidisztáns felosztásával segítsék az eltérő forráspontokból adódó esetleges különbségek vizsgálatát. Az alkoholok elegyének vizsgálatához metanolt, etanolt, n-propanolt, i-propanolt, n-butanolt, i-butanolt, t-butanolt mértem össze (2. elegy), ezen vegyületekre az irodalomban kísérletileg meghatározott megbízható elektronütközéses hatáskeresztmetszet értékek találhatóak. Az amin homológok vizsgálatához, mely a vegyületcsaládon belüli relatív jelintenzitás különbségek tendenciáit hivatott feltérképezni, metil-amin (30% metil-amin, 70% etanol), n-propilamin, i-propilamin, n-butilamin, i-butilamin, s-butilamin, t-butilamin, n-heptilamin elegyét használtam (3. elegy). A hatáskeresztmetszetek szénszámtól és szerkezettől való függésének vizsgálatához, illetve az elektronenergia hatásának tanulmányozásához n-hexán, ciklohexán, n-heptán, toluol, illetve benzol, toluol, m-xilol elegyét használtam.

A mérésekhez használt tömegspektrométerek

A mérések többségét az EGIS Gyógyszergyár Nyrt. Szerkezetkutatási Osztályán lévő Waters Micromass GCT típusú, Agilent 6890N gázkromatográfhoz csatlakoztatott, elektronütközéses ionforrású, repülési idő analizátorral rendelkező tömegspektrométeren végeztem.

A klasszikus mágneses készüléken végzett mérések az MTA Kémiai Kutató Intézet Tömegspektrometriai Kutatócsoportjának VG-ZAB típusú gázkromatográfhoz kapcsolt elektronütközéses ionforrással felszerelt, kettős fókuszálású, fordított Nier-Johnson geometriájú szektor analízátorral rendelkező tömegspektrométerén készültek. A kvadrupól analízátor vizsgálatához az ELTE Kémia Intézet Fizikai Fémorgankus Kémiai Laboratóriumában működő Fisons TRIO 1000 típusú tömegspektrométert használtam.

Gázkromatográfiás mérési paraméterek

A mérések egy 30m hosszú, 0,25mm átmérőjű, 0,25 μ m filmvastagságú J&W Scientific DB-5MS típusú oszlopon történő elválasztás segítségével történtek (a vivőgáz hélium volt 1ml/min áramlási sebességgel). Az alkalmazott kromatográfiás módszer az oldószerek megfelelő elválasztása és a megfelelő minőségű tömegspektrumok érdekében: injektorhőmérséklet 200°C, splitarány 200, az oszlop kezdő hőmérséklete 40°C 2 percig, majd 10°C/perc sebességgel fűtés 80°C-ig. Ez a hőmérsékletprogram 6 perc teljes mérési időt jelent. Az amin-elegy vizsgálatokor a hőmérséklet program ettől természetesen különbözött: kezdő hőmérséklet 40°C volt, majd 10°C/perc sebességgel fűtés 100°C-ig (teljes mérési idő 6 perc). A mérési módszer paraméterei minden elvégzett mérés esetén azonosak voltak, egyes meghatározott paraméterek csak azoknál a vizsgálatoknál tértek el a fentiektől, amikor épp az eltérés tanulmányozása volt a cél. Ezt az adott fejezetben mindenhol részletesen tárgyalom.

A mérések során az elektronütközéses ionforrásban alkalmazott ionizációs energia 70eV, a forrás hőmérséklete pedig 200°C volt. Az oszlopra injektált mennyiség a 0,1-0,5 μ l tartományban mozgott az adott méréstől függően.

Mérési eredmények és értékelésük

A következő oldalakon az elvégzett méréseket, azok célját és részletes értékelésüket tárgyalom. 1) Statisztikai vizsgálatokat végeztem az adatok reprodukálhatóságának megállapításához, ezáltal képet kaptunk arról, hogy milyen finom effektusokat vagyunk képesek észlelni. 2) Összehasonlítottam három különböző analizátorral felszerelt tömegspektrométeren mért eredményeket. 3) Megvizsgáltam, hogy a mérés egyes paraméterei hogyan hatnak a relatív jelintenzitás értékek változására, méréssorozatokat végeztem a gázkromatográf egyes részei és a tömegspektrométer befolyásoló hatásának feltérképezésére (injektorhőmérséklet, splitarány, forráshőmérséklet, ionforrásban való tartózkodás ideje, elektronnyaláb energiája).

A kezdeti tájékoztató méréseknél megfigyelt összefüggések részletesebb feltárására alkoholok és aminok elegyét valamint egyéb vegyületcsaládok homológjainak keverékét vizsgáltam.

Az elvégzett vizsgálatokat és a tapasztalt jelenségeket a következő fejezetekben a minta készülékben bejárt útját követve, a kromatográf és a spektrométer egyes részegységeihez kapcsolódóan tárgyalom.

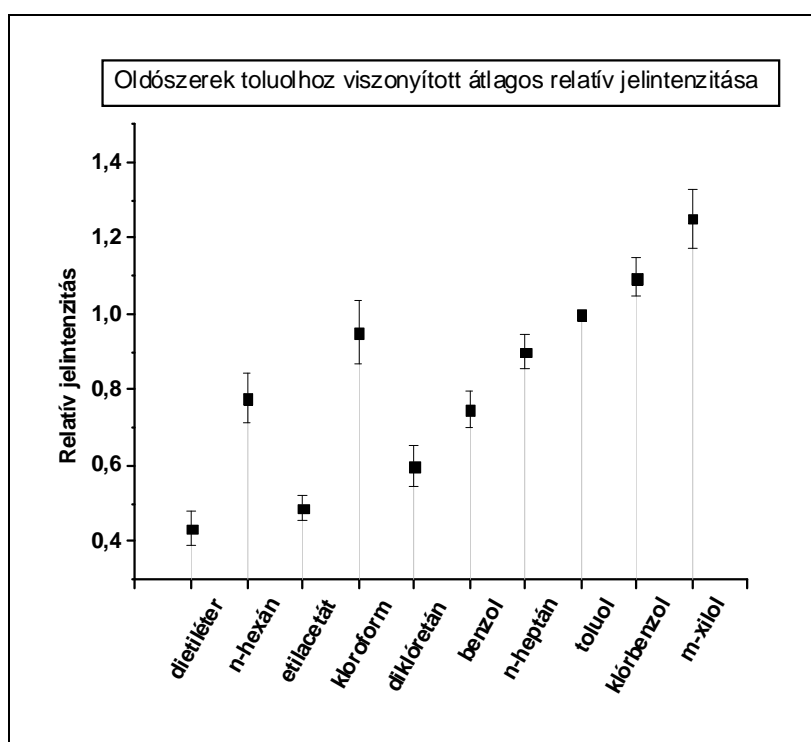
1. A mérések reprodukálhatósága

A mérések reprodukálhatóságának vizsgálatához az (1.) jelű 10 komponensű elegy 5 különböző összemérésével egyenként 5 párhuzamos mérést végeztem az előző részben tárgyalt mérési beállításokkal.

A össziónáram-kromatogram csúcsainak integrálértékeiből számított toluolra vonatkoztatott relatív jelintenzitásokkal végeztem a számításokat. Az 1. táblázatban ezen mérési adatok átlagát, szórását, és relatív szórási értékeit soroltam fel (a 25 mérés eredményét együtt vizsgálva, a különböző összemérésekből származókat is).

1. táblázat. A mérések reprodukálhatósági vizsgálatának eredményei a tízkomponensű elegy oldószereire.

| | Átlag | Szórás | Rel. szórás / % |
|------------|-------|--------|--------------------|
| dietiléter | 0,435 | 0,046 | 10,5 |
| n-hexán | 0,779 | 0,068 | 8,7 |
| etilacetát | 0,488 | 0,031 | 6,4 |
| kloroform | 0,950 | 0,085 | 8,9 |
| diklóretán | 0,598 | 0,052 | 8,7 |
| benzol | 0,747 | 0,048 | 6,5 |
| n-heptán | 0,901 | 0,044 | 4,9 |
| toluol | 1,000 | 0,000 | 0,0 |
| klórbenzol | 1,096 | 0,051 | 4,7 |
| m-xilol | 1,253 | 0,078 | 6,2 |



5. ábra. A tíz oldószer összionáram kromatogram alapján kapott csúcsintergráljainak toluolra számított relatív jelintenzitásai.

Az 1. táblázatból látható, a relatív szórásértékek 5-10 % körüliek, ezen értékek alapján a mérésnek a reprodukálhatóságát megfelelőnek éreztük. Az 5. ábráról megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb szórása a n-hexánnak, a kloroformnak és a m-

xilolnak van. A m-xilol forráspontja ugyanakkor mintegy duplája a n-hexán és a kloroform forráspontjának (°C-ban kifejezve).

2. táblázat. A reprodukálhatósági méréseknél használt tízkomponensű elegy oldószereinek fizikai adatai.

| | Forráspont / °C | Moláris tömeg / g/mol |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|
| dietiléter | 34,50 | 74,12 |
| kloroform | 61,70 | 119,38 |
| n-hexán | 69,00 | 86,18 |
| etilacetát | 77,06 | 88,11 |
| benzol | 80,10 | 78,11 |
| diklóretán | 83,50 | 98,97 |
| n-heptán | 98,40 | 100,21 |
| toluol | 110,60 | 92,14 |
| klórbenzol | 132,00 | 112,56 |
| m-xilol | 139,10 | 106,17 |

A különböző összemérések adatait egyenként értékelve arra következtethetünk, hogy az elegyek elkészítése megfelelően reprodukálható, nem növeli lényegesen a mérés eredményeinek bizonytalanságát. A megfelelő elegyekhez tartozó relatív szórás értékek a 3. táblázatban láthatók.

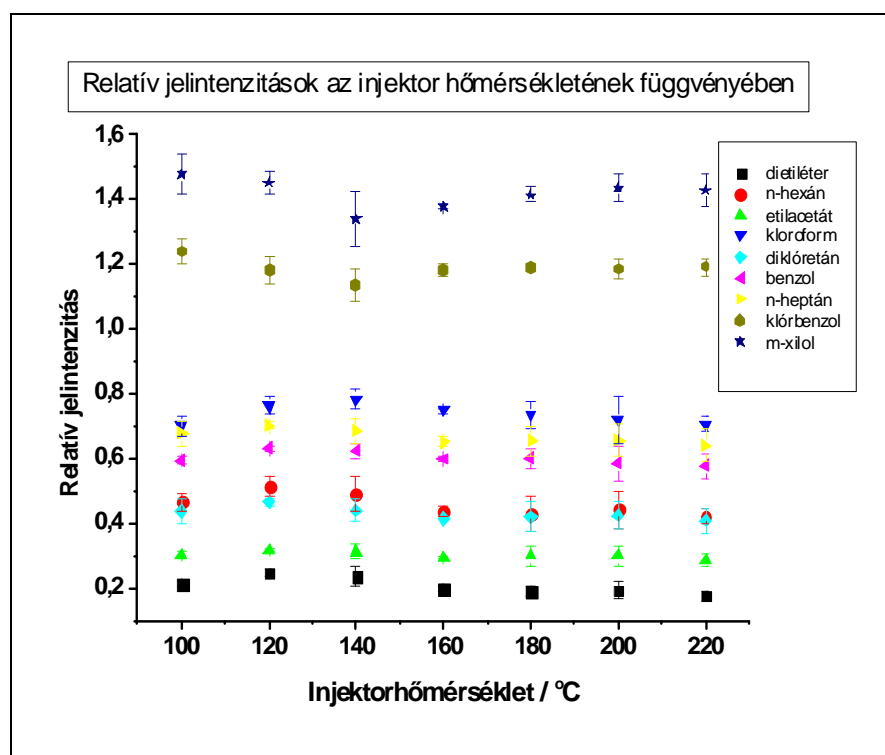
3. táblázat. Különböző elegyösszemérések eredményeinek relatív szórásértékei (%).

| Összemérés | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Összes mért adatra |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------------------|
| dietiléter | 9,0 | 4,9 | 6,3 | 9,5 | 10,1 | 10,5 |
| n-hexán | 5,3 | 2,1 | 8,2 | 8,3 | 6,6 | 8,7 |
| etil-acetát | 5,6 | 5,9 | 5,5 | 5,6 | 6,2 | 6,4 |
| kloroform | 4,1 | 4,2 | 6,9 | 8,9 | 3,1 | 8,9 |
| diklóretán | 5,0 | 4,6 | 6,3 | 7,1 | 2,9 | 8,7 |
| benzol | 4,4 | 4,9 | 6,4 | 6,1 | 4,0 | 6,5 |
| n-heptán | 1,6 | 3,7 | 3,4 | 5,5 | 0,8 | 4,9 |
| toluol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| klórbenzol | 4,4 | 1,9 | 4,0 | 6,9 | 3,7 | 4,7 |
| m-xilol | 3,2 | 4,1 | 5,4 | 6,3 | 8,3 | 6,2 |

2. A gázkromatográfiás injektálás hatásai

Ahhoz, hogy áttekintsük a gázkromatográfiás mintaadagolás hatását a mérési eredményeinkre, érdemes megvizsgálnunk a gázkromatográf *injektorhőmérsékletének* és az injektor *splitarányának* függvényében kapott relatív jelintenzitás értékeket.

Mint ismeretes, az injektálás körülményei (az injektor hőmérséklete és a splitarány) határozzák meg, hogy a minta hány %-a kerül az oszlopra. A split injektálás ugyanakkor rossz esetben egy illékonyság szerinti diszkriminációt jelenthet. Ezért mind a hőmérséklet mind pedig a splitarány függvényében vizsgálva a tapasztalt csúcsintegrálok az összionáram kromatogramon, arra kerestünk választ, hogy a különböző oldószerek esetén milyen mértékű ez a tenzió szerinti diszkrimináció. A kísérleti részben tárgyalt mérési beállításokból az első méréssorozatban az injektor hőmérsékletét változtattam 100°C-tól 220°C-ig, 20°C-os lépésekben, minden hőmérsékleten 3 párhuzamos mérést végezve. A reprodukálhatósági vizsgálatokhoz hasonlóan toluolhoz viszonyított relatív jelintenzitásokkal dolgoztam. Az összetartozó adatok átlagát és szórását mutatja a 6. ábra.



6. ábra. Az injektorhőmérséklet változtatásának függvényében kapott toluolra számított relatív jelintenzitások.

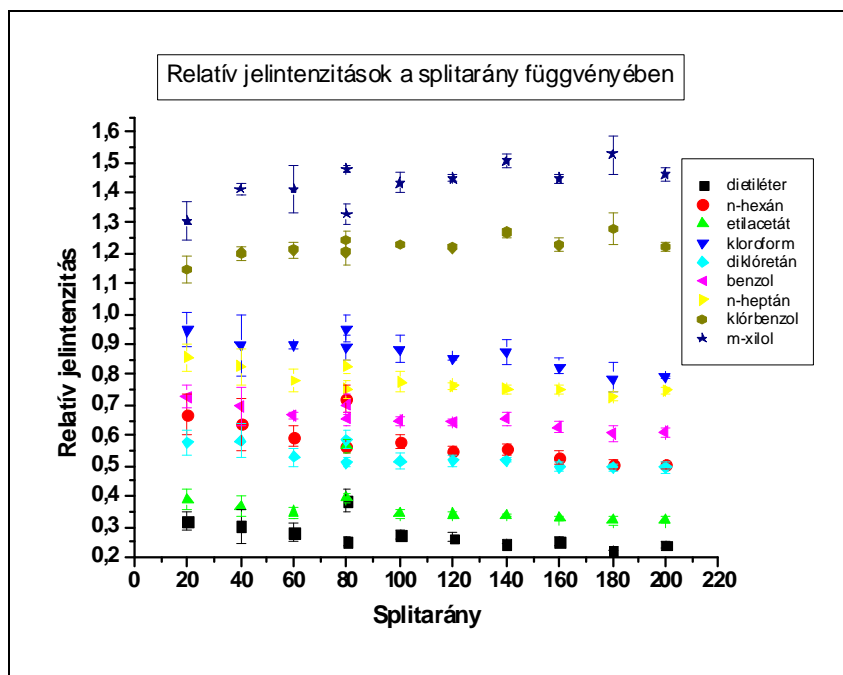
A következő mérési sorozatban az injektor hőmérsékletét állandó értéken tartva (200°C), különböző splitarányoknál végeztem 3-3 párhuzamos mérést. Majd a kapott értékeket ismét grafikonon ábrázoltam. A splitarányt 20-tól 200-ig 20-as lépésekkel változtattam. Ennek eredményeit mutatja a 7. ábra.

Az ábrákon látható, hogy bár némelyik oldószerre észrevehető valamilyen tendencia az intenzitásértékek változásában, ez lényegében elhanyagolható a vizsgált hőmérséklet-tartományban.

Az első méréssorozatnál – az injektor hőmérsékletének változtatása során – kapott adatokra egyenest illesztve (az oldószerek szerint összetartozókra), a meredekség és tengelymetszet adatokat foglaltam össze a 4. táblázatban. Mint látható a meredekség adatok minden esetben $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ nagyságrendűek, tehát a vizsgált tartományon a maximális relatív különbségek 5% körüliek.

4. táblázat. A lineáris regresszió tengelymetszet és meredekség értékei az injektorhőmérséklet függvényében (oldószerenkénti toluolra számított relatív jelintenzitás adatok alapján).

| | Tengelymetszet | Meredekség $/ \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| dietiléter | 0,28209 | -0,00046 |
| n-hexán | 0,55183 | -0,00060 |
| etilacetát | 0,32850 | -0,00017 |
| kloroform | 0,77143 | -0,00022 |
| diklóretán | 0,48399 | -0,00035 |
| benzol | 0,64884 | -0,00030 |
| n-heptán | 0,73271 | -0,00042 |
| klórbenzol | 1,20709 | -0,00013 |
| m-xilol | 1,44590 | -0,00018 |



7. ábra. A splitarány változtatásának függvényében kapott toluolra számított relatív jelintenzitások.

A splitarány változtatásával végzett mérésorozat adatai hasonlóak az injektor-hőmérséklet függvényében kapottakkal. A hasonló módon végzett lineáris regressziókból kapott meredekség adatok ismét 10^{-4} nagyságrendűek, tehát a maximális relatív különbségek itt is 5% körüliek.

5. táblázat. A lineáris regresszió tengelymetszet és meredekség értékei a splitarány függvényében (oldószerenkénti toluolra számított relatív jelintenzitás adatok alapján).

| | Tengelymetszet | Meredekség |
|------------|----------------|------------|
| dietiléter | 0,33235 | -0,00052 |
| n-hexán | 0,68458 | -0,00095 |
| etilacetát | 0,42561 | -0,00054 |
| kloroform | 0,96243 | -0,00083 |
| diklóretán | 0,58219 | -0,00049 |
| benzol | 0,72166 | -0,00059 |
| n-heptán | 0,84097 | -0,00058 |
| klórbenzol | 1,17733 | 0,00042 |
| m-xilol | 1,34381 | 0,00082 |

Összefoglalva tehát elmondható, hogy az injektálás körülményeit vizsgálva, sem az injektorhőmérséklet, sem a splitarány változtatásával nem tapasztaltam olyan mértékű effektust, amely az eredetileg felvetett nagyságrendi különbség problémáját magyarázná.

3. Relatív jelintenzitást befolyásoló tényezők a tömegspektrométerben

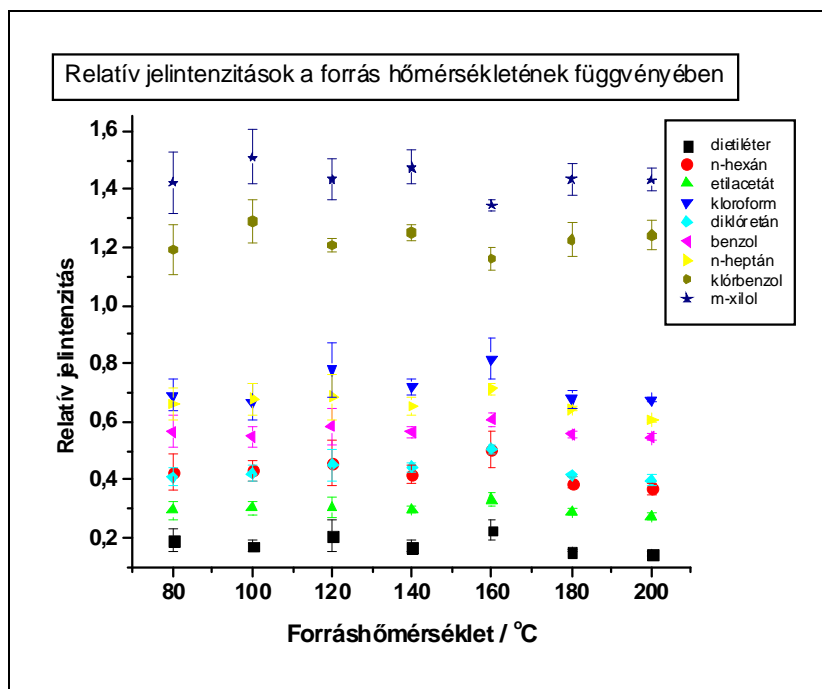
3.1. Az ionforrás

A tömegspektrométer ionforrásával kapcsolatban három különböző jelenséggel kell foglalkoznunk. Egyrészt itt történik meg a tényleges ionizáció, ennél fogva az egyes anyagok – adott elektronenergiához tartozó – elektronütközéses ionizációs hatáskeresztmetszeteik függvényében különböző számú iont, s így különböző válaszjelintenzitást adnak. Másrészt az ionizáció hatékonyságára befolyással lehet az is, hogy az adott anyag milyen koncentrációban és mennyi ideig van jelen a forrástérben (az elektronsugár útjában). Ezt két paraméter változtatásával vizsgáltuk: 1.) az ionforrás hőmérséklete, 2.) a forrás zártsága. Szintén megvizsgáltuk, hogy az elektronenergia változtatása, az általánosan alkalmazott 70eV helyett az akár ionizációs energia körüli, kisebb értékek beállítása milyen hatással lehet a kapott össziónáram-görbére, valamint a tömegspektrumok csúcsainak számára és eloszlására. Ez utóbbi probléma összefügg a következő részben tárgyalt tömegdiszkriminációs hatásokkal.

3.1.1. Az ionforrás hőmérséklete

Az előző bekezdésekben leírt okokból először a forrás hőmérsékletének hatását vizsgáltam. A hőmérséklet tartomány 80-200°C volt, 20°C-onként 3 párhuzamos mérést végezve a GC injektorával kapcsolatos mérésekhez hasonlóan.

A 8. ábra azt mutatja, hogy nincs feltűnő tendencia a hőmérséklet függvényében. Az illesztett egyenesek paraméterei, a meredekségek hasonlóak a korábbiakhoz, általában $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ körüliek, 5 %-hoz közeli maximális különbségekkel.



8. ábra. A forráshőmérséklet változtatásának függvényében kapott toluolra számított relatív jelintenzitások.

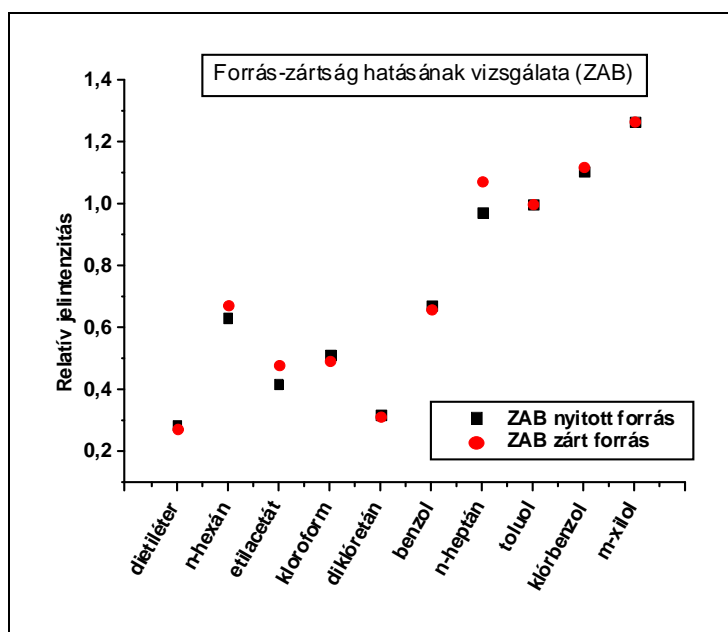
6. táblázat. A lineáris regresszió tengelymetszet és meredekség értékei a forrás hőmérsékletének függvényében (oldószerenkénti toluolra számított relatív jelintenzitás adatok alapján).

| | Tengelymetszet | Meredekség / °C ⁻¹ |
|------------|----------------|----------------------------------|
| dietiléter | 0,21991 | -0,00028 |
| n-hexán | 0,48137 | -0,00038 |
| etilacetát | 0,31162 | -0,00009 |
| kloroform | 0,71716 | 0,000009 |
| diklóretán | 0,43302 | 0,000009 |
| benzol | 0,57193 | -0,00004 |
| n-heptán | 0,71432 | -0,00037 |
| klórbenzol | 1,23065 | -0,00005 |
| m-xilol | 1,48878 | -0,00038 |

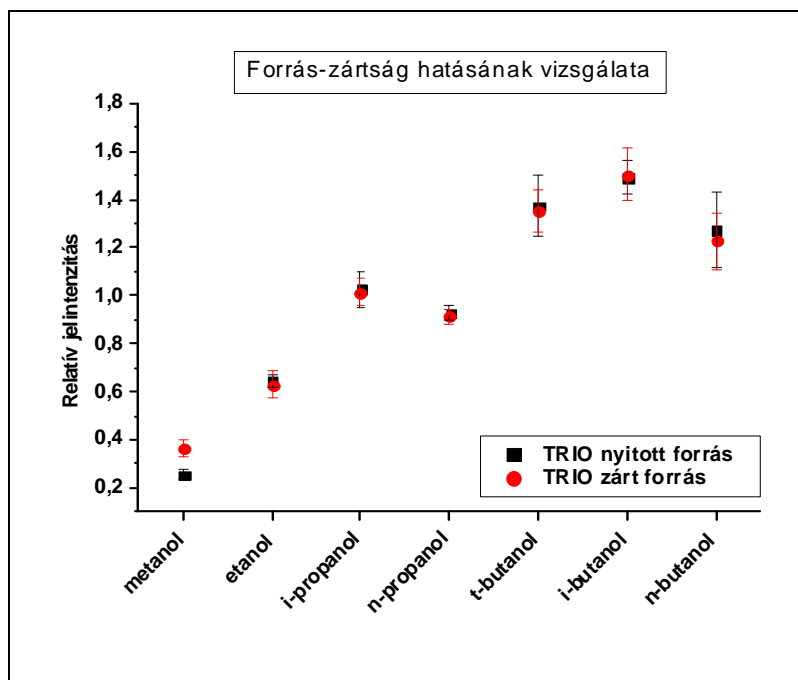
3.1.2. Az ionforrás terében uralkodó nyomásviszonyok hatása

A forrás nyitottsága révén azt tanulmányoztam, hogy az ionizációs kamrában való tartózkodási időnél megjelennek-e az aktuálisan detektált komponensből függő különbségek. Nyitottabb forrástér esetén a rendelkezésre álló tér nagyobb, míg a zártabb forrásban kisebb térben terjedhetnek szét a minta molekulái, ennél fogva magasabb lehet az ionizáció mértéke.

A forrás nyitottságának hatását a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutató Intézetének VG-ZAB típusú és az ELTE Fizikai Fémorganikus Kémiai Laboratóriumának Fisons TRIO 1000 típusú tömegspektrométerén tanulmányoztam. Mindkét készülék ionforrásának felépítése lehetővé teszi a forrástér nyitottságának egyszerű változtatását. A VG-ZAB típusú készüléken az (1.) számú tíz komponensű elegyet vizsgáltam meg nyitott és zárt forrással. A Fisons TRIO 1000 típusú készüléken a későbbiekben tárgyalásra kerülő alkoholokból összeállított elegyet mértem meg ugyanezen effektus vizsgálatára. A 9. ábrán látható a szektoros készüléken mért eredményekből származó relatív jelintenzitás adatok összevetése, míg a 10. ábrán a kvadrupól eredmények. A zárt és a nyitott forrásnál mért eredményeket összevetve nem vehető észre számottevő különbség.



9. ábra. A szektor analízatoros készüléken a forrástér nyitottabb és zártabb állapotánál végzett mérések eredményei, a tízkomponensű elegy oldószereinek a két beállítás mellett toluolra számított relatív jelintenzitás értékek különbségeinek szemléltetésére.

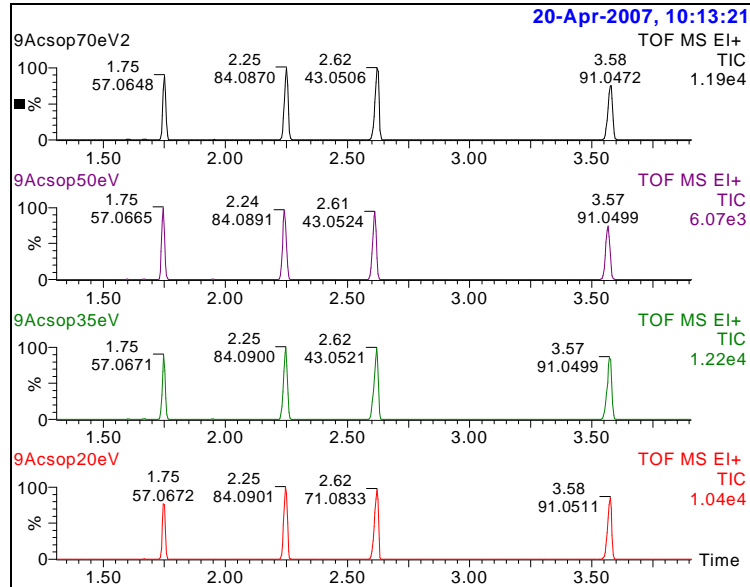


10. ábra. A kvadrupól analízátoros készüléken a forrástér nyitottabb és zártabb állapotánál végzett mérések eredményeinek különbségei, a hétkomponensű alkohol-elegy átlag-normált jelintenzitásainak szemléltetése a két különböző beállítás esetén.

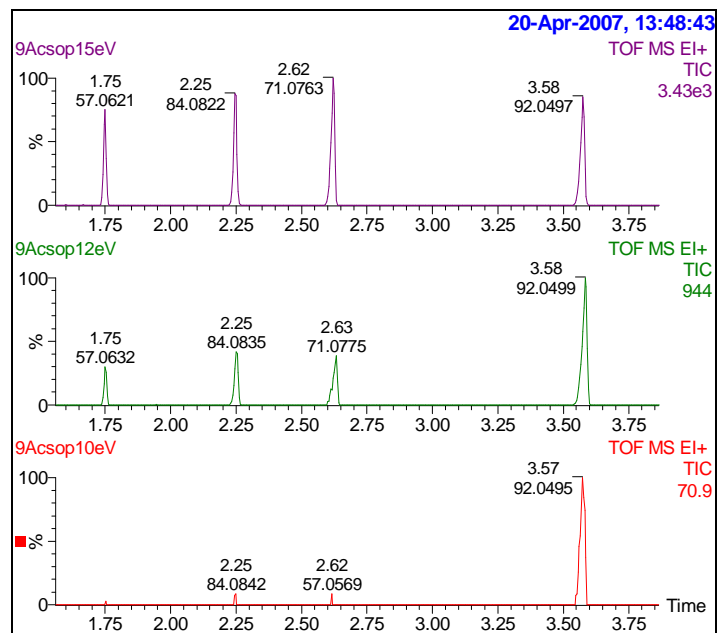
3.1.3. Az elektronenergia hatása

Az elektronenergia hatását egy négykomponensű elegyen vizsgáltam. Az elegy n-hexánt, ciklohexánt, n-heptánt és toluolt tartalmazott. A beállított energiaértékek: 70, 50, 35, 20, 15, 12 és 10 eV. Számottevő változás a 70-20 eV-os tartományban nem tapasztalható, mind össziónáramok, mind pedig az egyes oldószerek tömegspektruma nagyon hasonlóknak tekinthető. A megfelelő össziónáram kromatogramok láthatók a 11. ábrán.

Szembevetés csak a 15, 12, 10 eV-os mérések eredményeinek összevetésékor látható (12. ábra). Itt, az ionizációs potenciálok közelében egyrészt erősen csökkennek a jelintenzitások, másrészt a tömegspektrumok csúcsainak eloszlása is változik. Azt a következtetést vonhatjuk le ezen mérésorozat alapján, hogy az elektronnyaláb energiája a standardtól különböző értékek esetén csak az ionizációs potenciálok körüli értékeknél okoz lényeges változást, a 70eV-on végzett méréseket, és az ott kapott relatív jelintenzitásokat nem befolyásolja.



11. ábra. Az elektronenergia 70, 50, 35, 20 eV-os értékeinél felvett össziónáramkromatogramok a n-hexánt, ciklohexánt, n-heptánt és toluolt tartalmazó elegy esetén.



12. ábra. Az elektronenergia 15, 12, 10 eV-os értékeinél felvett össziónáramkromatogramok a n-hexánt, ciklohexánt, n-heptánt és toluolt tartalmazó elegy esetén.

3.2. Ionoptika, analizátor, detektor

A méréseket három különböző analizátortípussal felszerelt tömegspektrométeren végeztem, egységesen elektronütközéses ionforrással (1. repülési idő analizátor (GCT), 2. hagyományos szektor analizátor (ZAB), 3. kvadrupól típusú analizátor (TRIO)). Természetesen az analizátor különbségén kívül a három készülék eredményeinek hasonlóságában és különbségében szerepet játszik az analizátort megelőző ionoptika és a detektor esetleges torzítása is.

7. táblázat. Toluolra vonatkozó relatív jelintenzitások a tízkomponensű elegy oldószereire a szektoros és a repülési-idő analizátoros készüléken végzett mérések alapján.

| | ZAB | GCT |
|-------------------|------------|------------|
| metanol | 0,11 | 0,038 |
| dietiléter | 0,28 | 0,435 |
| n-hexán | 0,63 | 0,779 |
| etilacetát | 0,42 | 0,488 |
| kloroform | 0,51 | 0,950 |
| diklóretán | 0,32 | 0,598 |
| benzol | 0,67 | 0,747 |
| n-heptán | 0,97 | 0,901 |
| toluol | 1,00 | 1,000 |
| klórbenzol | 1,12 | 1,096 |
| m-xilol | 1,27 | 1,253 |

A GCT és a ZAB összehasonlításában feltűnő különbség 4 oldószernél jelentkezik. A kapott eredmények tanulmányozása során, valamint adatbázisbeli tömegspektrumokkal történt összehasonlítást követően arra a következtetésre jutottunk, hogy a kisebb tömegű fragmensekben gazdagabb oldószerekre a GCT erősebben torzított eredményeket ad. A fentiek alapján a tömeg szerinti diszkrimináció jelentős tényező lehet a tapasztalt relatív intenzitások kialakulásában. A legfeltűnőbb effektus a metanol esetén látszott, amely a mágneses készüléken 0,1, repülési idő analizátoron pedig 0,035 relatív értéket adott toluolra vonatkoztatva. A GCT készülék tömegdiszkriminációját ismerve ezt az értéket

durván 3-mal szoroznunk kell az alacsony tömegek miatt, ezzel a módosítással durván azonos eredményeket kapunk.

Érdeemes tehát korrekciókat alkalmaznunk, hogy a GCT készülékben fellépő diszkriminációt kompenzáljuk. A tömegtől függő korrekciós faktorok meghatározását kétféleképpen végeztem el, egyrészt irodalmi hatáskeresztmetszet adatokhoz illesztve a mért intenzitásarányokat, így paraméterillesztéssel határozva meg a tömegtől függő szorzófaktorokat, másrészt durva becsléssel figyelembe vehetjük a felvett spektrumon látható tömegcsúcs magasságok és adatbázisbeli tömegspektrumok által várt csúcsmagasságok arányait.

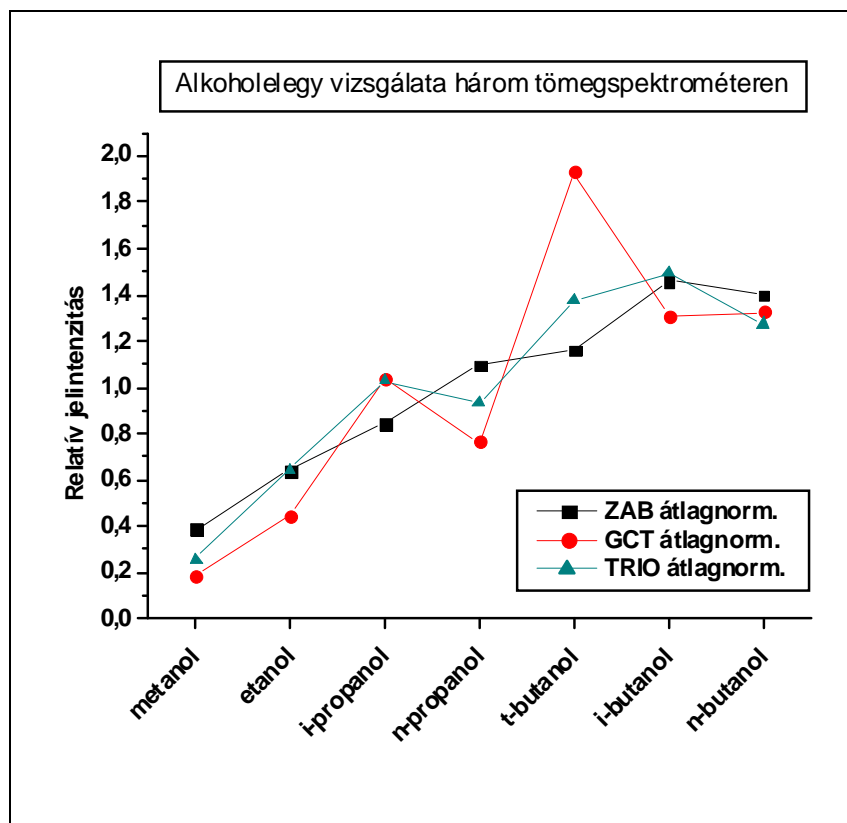
A korrekciók elvégzése után a két különböző analizátoron kapott adatsor korrelációját jónak tekinthetjük (90,39 %-os). Meg kell jegyeznünk, hogy a GCT készülék esetén rutin mérésekre használt hangolási beállítások szándékosan torzítanak kis tömegekre, a detektor kímélése érdekében.

Az alkoholokból álló elegyet mindhárom tömegspektrométeren megvizsgáltam. A mérések eredményeit a 4.1. fejezetben tárgyalom részletesen. A 11. táblázatban található értékek átlagra vonatkozó relatív jelintenzitás értékek. Jól látható, hogy a kvadrupól analizátoros és a szektoros készülék által kapott adatsor egymással sokkal jobb korrelációban van, mint ezek közül bármelyik a GCT készülék adatsorával.

8. táblázat. Átlagra normált jelintenzitás értékek az alkoholelegy repülési-ideje, szektor és kvadrupól analizátorral rendelkező tömegspektrométereken végzett méréseinek eredményei alapján.

| | GCT | ZAB | TRIO |
|-------------------|------------|------------|-------------|
| metanol | 0,390 | 0,187 | 0,311 |
| etanol | 0,642 | 0,449 | 0,638 |
| i-propanol | 0,847 | 1,038 | 1,021 |
| t-butanol | 1,097 | 0,764 | 1,362 |
| propanol | 1,164 | 1,929 | 0,920 |
| i-butanol | 1,459 | 1,309 | 1,497 |
| butanol | 1,400 | 1,325 | 1,251 |

Grafikonon ábrázolva az eredményeket jól láthatók a különbségek, melyek a n-propanol és t-butanol oldószerek esetén a legszembetűnőbbek. A t-butanol feltűnő kiugrásának oka a kevés kis tömegű fragmens, aminek következtében a többiekhez képest kevésbé torzítja spektrumát a készülék.



13. ábra. A alkoholokból összeállított elegy komponenseire kapott átlag normált jelintenzitás értékek a három különböző tömegspektrométeren végzett eredmények alapján.

4. Az elektronütközéses hatáskeresztmetszet és a relatív jelintenzitások kapcsolata

Az eddig bemutatott mérési adatok arra engednek következtetni, hogy az irodalomban megtalálható kísérletileg meghatározott elektronütközéses hatáskeresztmetszetek különböző anyagokra olyan arányokat – s esetleges nagyságrendbeli különbségeket – mutatnak, mint a kapott relatív jelintenzitások arányai.

Példaként említhetjük a *metanol* relatív jelintenzitását (11. táblázat), amely kb. harmada a *diklóretán* relatív jelintenzitásának, és hatáskeresztmetszeteik aránya is ilyen nagyságú. Hasonlóan felfedezhető összefüggés a metanol és *hexán*, valamint metanol és klórbenzol között. Egyik fő célkitűzésünk a tapasztalt nagyságrendbeli különbségek okainak feltérképezése volt. Erre megfelelő magyarázatként szolgálnak a hatáskeresztmetszetek közötti hasonló mértékű különbségek. A GCT készüléken a metanol

relatív jelintenzitására minden bizonnyal a már említett tömeg szerinti diszkrimináció miatt kapunk ilyen alacsony értéket.

9. táblázat. Az irodalomban talált kísérletileg meghatározott elektronütközéses hatáskeresztmetszet értékek és az ugyanazon oldószerhez a szektor és repülési idő analizátoros készüléken mért relatív jelintenzitások. A hatáskeresztmetszet értékek mögött a mért intenzitáskálához igazított relatív értékek láthatók.

| Oldószer | Hatáskeresztmetszet $\sigma / \text{Å}^2$ | Mért relatív jelintenzitás (ZAB) | Mért relatív jelintenzitás (GCT) |
|--------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| metanol ¹³ | 4,44 (0,14) | 0,11 | 0,038 |
| diklóretán ¹⁴ | 14,2 (0,44) | 0,32 | 0,60 |
| klórbenzol ²⁰ | 35,7±2,1 (1,10) | 1,12 | 1,10 |

4.1. Alkohokok vizsgálata

Az előzőekben tett megállapításaink alátámasztására egy olyan oldószerkelet vizsgálatát választottam, melynek komponenseire az irodalomban több kísérletileg meghatározott elektronütközéses hatáskeresztmetszet adat is található. Így esett a választás a kis szénatomszámú telített alkoholok elegyére.¹³ Az elegy metanolt, etanolt, n-propanolt, i-propanolt, n-butanolt, i-butanolt, t-butanolt tartalmaz. A méréseket mindhárom készüléken elvégeztem, az analizátorok különbözőségére is figyelve, annak feltérképezésére, hogy mely készüléken kapjuk a hatáskeresztmetszet adatokkal legjobban egyező relatív jelintenzitás arányokat.

Az alkoholok esetében a felhasznált relatív jelintenzitások átlagra normált értékek (az abszolút csúcsintegrál értékét elosztottam az összes csúcsintegrálok átlagával) voltak. A mérési körülmények, hőmérsékletprogram azonos volt a rutin méréseknél alkalmazottal.

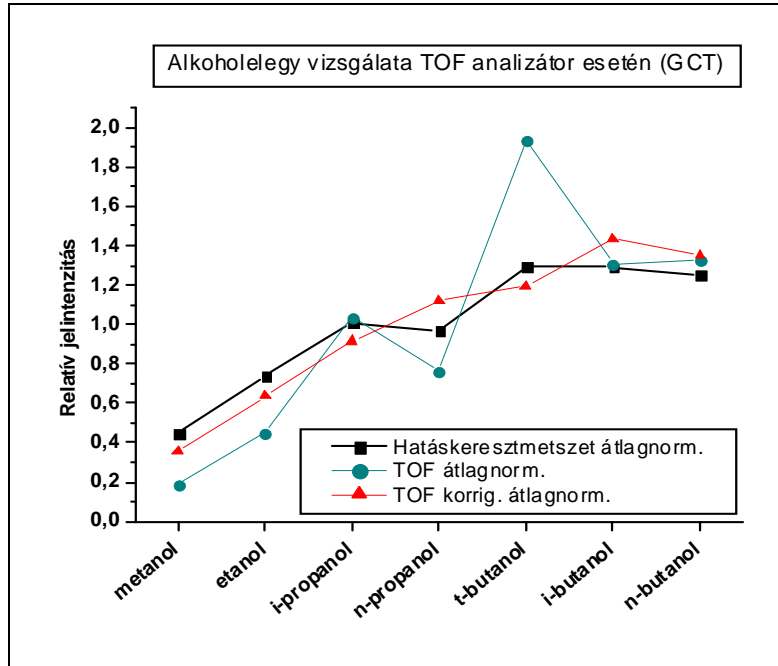
Elsőként a GCT és a ZAB készüléken mért adatokat vettem össze (tömegtől függő korrekció nélkül). Legszembetűnőbb különbség a t-butanolnál jelentkezik mind a két adatsor összehasonlításában, mind pedig a GCT és az átlagra normált hatáskeresztmetszet adatokat tekintve. A GCT-n mért t-butanol relatív jelintenzitás adat

jóval felülbecsli az elméletileg várt értéket, pontosabban fogalmazva a többi esetben a kis fragmensek miatt alulbecsli a mérés, s így az átlagra való normálás miatt a t-butanol tér el pozitív irányba.

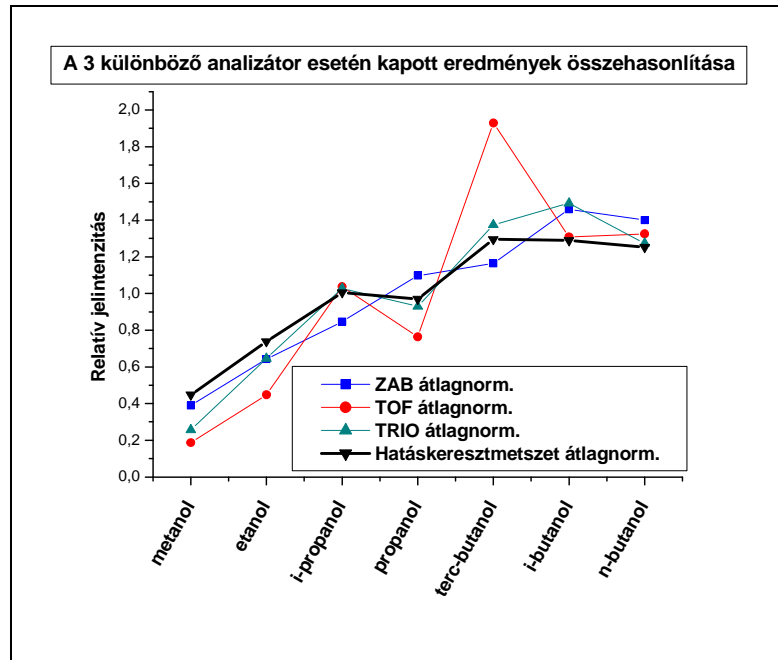
10. táblázat. Az alkoholelegy komponenseire mért átlagra normált jelintenzitás, korrigált jelintenzitás értékei és az irodalmi hatáskeresztmetszetek összefoglalása (RJ: átlagra normált relatív jelintenzitások, RJ_k: korrigált átlagra normált relatív jelintenzitások, HK: elektronütközéses hatáskeresztmetszet adatok, irodalmi adatok a megfelelő referenciából¹⁴).

| | | metanol | etanol | i-propanol | n-propanol | t-butanol | i-butanol | n-butanol |
|-------------|----------------------------------|----------------|---------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| GCT | RJ | 0,19 | 0,45 | 1,04 | 0,76 | 1,93 | 1,31 | 1,32 |
| | RJ _k | 0,36 | 0,63 | 0,92 | 1,12 | 1,19 | 1,44 | 1,35 |
| ZAB | RJ | 0,39 | 0,64 | 0,85 | 1,10 | 1,16 | 1,46 | 1,40 |
| | RJ _k | 0,56 | 0,76 | 0,98 | 1,03 | 1,23 | 1,31 | 1,12 |
| TRIO | RJ | 0,31 | 0,64 | 1,02 | 1,36 | 0,92 | 1,50 | 1,25 |
| HK | Irodalmi adatok ¹³ | 4,44 | 7,31 | 9,60 | 9,95 | 12,40 | 12,76 | 12,82 |
| | Átlagra normálva | 0,45 | 0,74 | 1,01 | 0,97 | 1,3 | 1,29 | 1,25 |

A ZAB-on kapott értékek már egész közeliek hatáskeresztmetszetekhez. A hatáskeresztmetszetek, mért átlagra normált értékek és az illesztett korrekciós faktorok segítségével korrigált értékek láthatók a GCT készülék esetén az 14. ábrán. Az így feljavított eredmények láthatóan jó egyezést mutatnak a hatáskeresztmetszetekkel.



14. **ábra.** A 7 komponensű alkoholokból álló elegy vizsgálata a repülési idő analízátorral rendelkező készüléken, az átlagra normált értékek, azok korrigált értékei és viszonyításként az irodalmi elektronütközéses hatáskeresztmetszet értékek átlagnormáltjai.

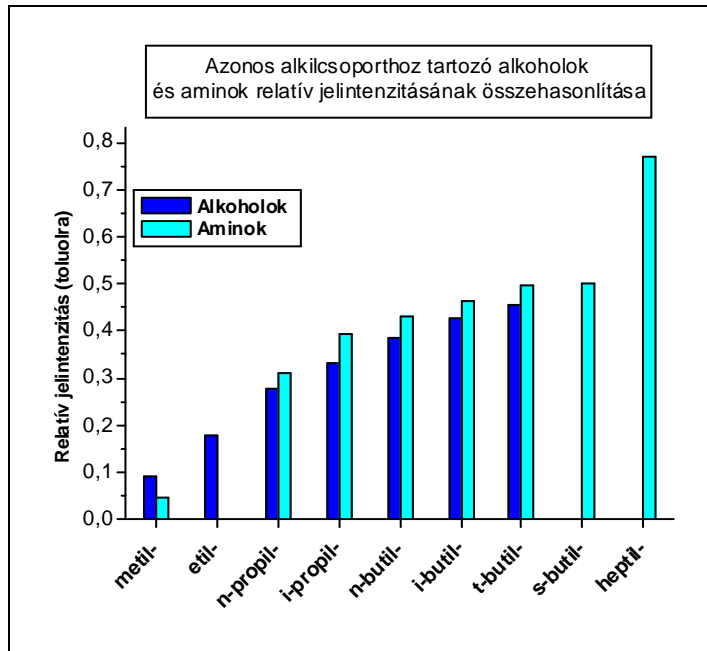


15. **ábra.** A 7 komponensű alkoholokból álló elegy vizsgálata a három különböző tömegspektrométeren, az átlagra normált értékek, azok korrigált értékei és viszonyításként az irodalmi elektronütközéses hatáskeresztmetszet értékek átlagnormáltjai.

4.2. Alifás amin homológok vizsgálata

A nyílt láncú primer aminoknak dominánsan kis fragmensei láthatók, a molekulatömegtől lényegében függetlenül, ezért jól alkalmazhatók a tömegdiszkrimináció tanulmányozására. Vizsgálatuk másik oka az, hogy megfelelően összevethetők az előbb tanulmányozott alkohol eleggyel. A megfelelő alkohol és amin eredmények összehasonlításával magyarázatot kaphatunk arra, hogy a különböző vegyületcsoportok között milyen hasonlóságokat fedezhetünk fel az általunk mért relatív jelintenzitásokból becsült elektronütközési hatáskeresztmetszet vonatkozásában.

Az aminok elegye metil-amint (etanolos oldatban 30%-ban), n-propil-amint, i-propilamint, n-butilamint, i-butilamint, t-butilamint, s-butilamint és n-heptilamint tartalmazott. A mérési adatokból relatív jelintenzitást számoltam az etanolra, majd annak a toluolhoz viszonyított relatív értékei alapján a toluolra is, csakúgy, mint az alkoholok esetén. Az így kapott értékeken a korábban meghatározott faktorokkal a korrigálást is elvégeztem. Így együtt ábrázolhattam az alkil-csoport alapján összetartozó alkohol és amin értékeket az 16. ábrán.



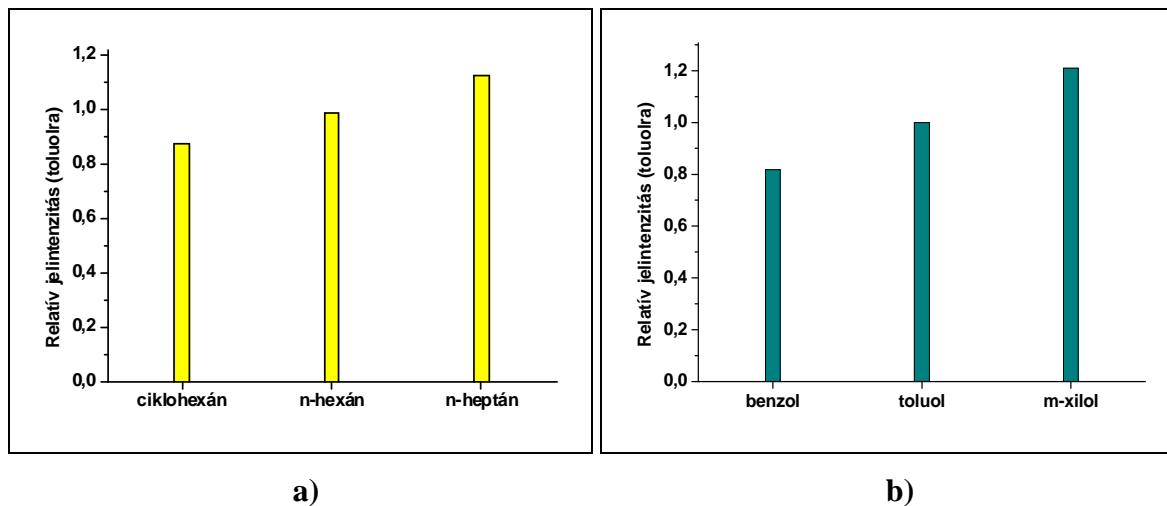
16. ábra. Alkohol és amin homológok GCT-n történő vizsgálatának eredményei, toluolra viszonyított relatív jelintenzitások korrigált értékei az alkil-csoportok szerint összetartozóan az adott vegyületekre.

A két adatsor korrelációja szembetűnő. A vizsgálat alapján azt mondhatjuk, hogy a relatív jelintenzitások változása összefüggésben van a molekulában található szén számával, tehát a molekula tömegével, méretével, csakúgy, mint például a lángionizációs detektor esetén.

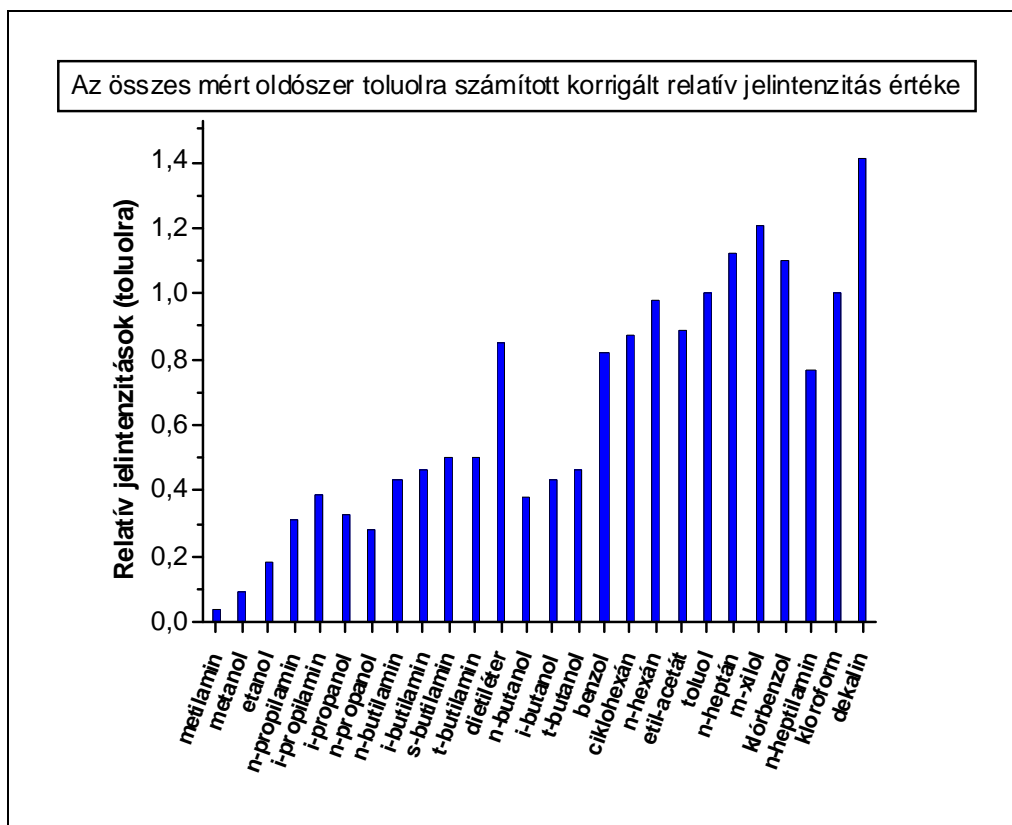
4.3. Relatív jelintenzitások alapján becsülhető hatáskeresztmetszetek

Az előző két alfejezetben jól látható összefüggést találtunk a vizsgált anyagok molekuláris tulajdonságai és a megfelelő relatív jelintenzitások változásában. További vizsgálatok céljából olyan elegyek mérését tűztük ki célul, ahol a molekulában található szénatomok száma megegyezik, illetve egy homológ sor tagjainak tekinthetők. Így esett a választás például a n-hexán, n-heptán, ciklohexán, toluol és a benzol, toluol, m-xilol keverékekre.

A kapott értékeket ismét toluolhoz viszonyítva és a korrekciós faktorokkal módosítva mutatom be, a szemléltetés kedvéért oszlopdiagramon. Amint mindkét ábrán jól látható a tömeg növekedésével (a szénatomszám növekedésével) a relatív jelintenzitások is növekednek.



17. **ábra. a)** A GCT-n végzett mérések alapján a ciklohexán, n-hexán, n-heptán korrigált toluolra viszonyított relatív jelintenzitásai. **b)** A GCT-n végzett mérések alapján a benzol, toluol, m-xilol korrigált toluolra viszonyított relatív jelintenzitásai.



18. ábra. A GCT tömegspektrométeren mért összes oldószer toluolra számított korrigált relatív jelintenzitása oszlopdiagramon ábrázolva.

A téma feldolgozása során (GCT tömegspektrométeren) megvizsgált mindegyik vegyületre kiszámítottam a toluolra vett relatív jelintenzitás értékeket és azok korrigáltjait ábrázoltam a 18. ábra diagramján, valamint a 11. táblázatban foglaltam össze őket. Az oszlopdiagram jól szemlélteti, hogy a relatív jelintenzitások általánosságban növekednek a vizsgált vegyületek tömegének növekedésével.

Az alkoholelegy komponenseit szililezve, a tömegük, méretük a trimetilszilil-csoporttal növekszik, a relatív jelintenzitások arányai hasonlóak, azonban az abszolút intenzitások megnövekednek méretükkel párhuzamosan, így például lényegesen érzékenyebben detektálhatóak a származékolt vegyületek

A hatáskeresztmetszetek hatásának vizsgálatát lezárva összefoglalásként elmondható, hogy a 11. táblázatban összegyűjtött mérési eredmények jó korrelációt mutatnak az irodalmi értékekkel. A vegyületek előzőekben tárgyalt szisztematikus vizsgálata hatáskeresztmetszet becslésre alkalmazhatónak bizonyult. Természetesen ahhoz, hogy ez a külső kalibráció nélküli kvantitatív analitikai munka könnyítését szolgálja, további vizsgálatokat kell végezni különböző vegyületcsaládokra, még pontosabb

ismereteket szerezni hatáskeresztmetszet – molekula-tulajdonság összefüggések felderítéséhez. Fő célkitűzésünk, a nagyságrendi különbségek megfelelő magyarázatának keresése, a kapott eredmények fényében elértnek tekinthető, a módszer további szisztematikus mérések után akár rutin analitikai használatra is alkalmas lehet.

11. táblázat. Az összes mért oldószer toluolra számított relatív jelintenzitása, az abból becült hatáskeresztmetszet értékek, és az irodalomban talált kísérletileg meghatározott hatáskeresztmetszet értékek.

| Vegyület | $\sigma / \text{Å}^2$ (irodalmi) | $\sigma_K / \text{Å}^2$ (becsült) | Toluolra számított relatív jelintenzitás |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| dietiléter | | 34,6 | 0,85 |
| kloroform | | 40,6 | 1,00 |
| metanol | 4,4 | 3,8 | 0,09 |
| n-hexán | 39,8 | 40,0 | 0,98 |
| etil-acetát | | 36,1 | 0,89 |
| etanol | 7,3 | 7,3 | 0,18 |
| benzol | 34,1 | 33,3 | 0,82 |
| ciklohexán | 37,0 | 35,5 | 0,87 |
| i-propanol | 10,0 | 13,5 | 0,33 |
| n-heptán | | 45,7 | 1,12 |
| toluol | | 40,7 | 1,00 |
| klórbenzol | 35,7 | 44,6 | 1,10 |
| m-xilol | | 49,2 | 1,21 |
| dekalin | | 57,2 | 1,41 |
| n-propanol | 9,6 | 11,3 | 0,28 |
| n-butanol | 12,4 | 15,6 | 0,38 |
| i-butanol | 12,8 | 17,4 | 0,43 |
| t-butanol | 12,8 | 18,5 | 0,46 |
| n-heptilamin | | 31,2 | 0,77 |
| n-butilamin | | 17,6 | 0,43 |
| i-butilamin | | 18,9 | 0,46 |
| s-butilamin | | 20,4 | 0,50 |
| n-propilamin | | 12,6 | 0,31 |
| t-butilamin | | 20,2 | 0,50 |
| i-propilamin | | 15,9 | 0,39 |
| metilamin | | 1,8 | 0,04 |

Összefoglalás

1. A bevezetőben megfogalmazott probléma vizsgálatához módszert dolgoztam ki illékony szerves anyagok GC-MS-en mérhető relatív jelintenzitásainak mérésére.
2. Meghatároztam a módszer reprodukálhatóságát, annak feltérképezésére, hogy milyen finom effektusokat tudunk még biztonsággal detektálni. A mérésekből kapott relatív szórások megfelelőnek bizonyultak a nagyságrendi különbségek vizsgálatára.
3. A vizsgált gázkromatográfiás injektálási paraméterek, az ionforrás hőmérséklete és nyomásviszonyai nem voltak számottevő befolyással az össziónáram-különbségekre.
4. A relatív jelintenzitások nagyságrendi különbözőségeinek kialakulásában szerepet játszó legfontosabbak hatásnak a vegyületek elektronütközéses hatáskeresztmetszete látszott. A mért adatok jó korrelációban vannak az irodalomban talált kísérletileg meghatározott hatáskeresztmetszet értékekkel.
5. A tömegspektrométerben fellépő esetleges tömegdiszkrimináció a TOF analizátorú készülék esetén jelentősnek bizonyult, a mágneses készüléknél és a kvadrupól analizátor adott hangolásánál lényegében elhanyagolható volt. A TOF készülék esetén tömegtől függő korrekciós faktorokat határoztam meg.
6. A fentiek eredményeképpen egy rutin gázkromatográfiás vizsgálatból sikerült közelítő becslést adni illékony szerves anyagok elektronütközéses hatáskeresztmetszet értékeire. A különböző vegyületcsaládok szisztematikus vizsgálatával az analitikai munkában közvetlenül hasznosítható hatáskeresztmetszet értékek nyerhetők. Emellett vizsgálható a becsült hatáskeresztmetszet molekulaszervezettel való kapcsolata is.
7. A munkám során megvizsgált összesen mintegy 30 különböző anyag becsült hatáskeresztmetszet adatai elsősorban molekulatömegtől, illetve molekulamérettől való függést mutattak.

Függelék

A. Elektronütközéses hatáskeresztmetszetek elméleti számítási módszerei

Az ütközés természetének alapjait tekintve, az elektronok és atomok között rugalmatlan ütközéseket két fő kategóriába sorolhatjuk: lágy és kemény ütközések. Az előbbi „nagy” ütközési paramétereknél, míg utóbbi „kis” ütközési paramétereknél lép fel, ahol az ütközési paraméter a cél és a beeső elektron térbeli helyvektorainak különbségét jelenti. Kemény ütközések modellezésére jól használható a két szabad elektron ütközésének modellje. Lágy ütközések esetére a Born-közelítés alkalmazásával Bethe levezetett egy hatáskeresztmetszet formulát dipólus kölcsönhatásra. Történtek kísérletek a dipólus kölcsönhatás és a szabad elektron ütközés kombinálására, annak érdekében, hogy a lágy és kemény ütközések kombinálásával pontosabb ionizációs hatáskeresztmetszet adatokat kaphassanak. A korai próbálkozások korlátozott sikerekkel végződtek. Nem sikerült megtalálni a megfelelő a lágy és a kemény ütközések figyelembe vételének „megfelelő arányait”. Újabban két csoport is sikereket ért el ennek fejlesztésében, a már említett S. P. Khare és csoportja, valamint M. E. Rudd és Y. K. Kim együttműködése. Mint látható majd, mindkét közelítés a hasonló kifejezésekből ered, és – sajnos – mindkettő olyan bemenő paramétereket igényel, amelyek korrekt számítása/becslése nem mindig lehetséges és semmiképpen sem rutinszerű.

A.1. Khare

Az első sikeres kísérlet a molekulák ionizációs hatáskeresztmetszetének kiszámítására a lágy és kemény ütközések kombinálásával Khare és csoportjának tulajdonítható 1976-ban. Később kiterjesztették formalizmusukat parciális ionizációs hatáskeresztmetszetek – vagyis egy speciális szülő vagy fragmensionra vonatkoztatott hatáskeresztmetszetek – számítására is.

Az egyszeri ionizációs differenciális hatáskeresztmetszetet az elsőrendű Born-közelítés segítségével számították. Az energiaátadás természetéből adódóan a „kemény” ütközések nagy energiaátadással, míg a „lágy” ütközések kis energiaátadással járnak, így

a Bethe-felszín, ami az oszcillátor-erősséget jelenti a $\ln[(Ka_0)^2]$ és a w/R függvényében (rövidítéseket ld. az egyenlet után), a további számításokban kényelmesen két részre osztható. Különválasztva, először megadhatjuk a lágú ütközésekre, amelyben dominánsan dipól kölcsönhatással kell számolnunk a beeső és a cél elektronok között. A kapott kifejezés:

$$d\sigma(E, \varepsilon) / d\varepsilon \Big|_B = (4\pi a_0^2 R^2 / Ew) \times (\delta f(w, 0) / \delta w) \ln[CE]$$

$\delta f(w, 0) / \delta w$: a differenciális optikai oszcillátor-erősség a molekula w energiával történő ionizációjára

$C(w)$: ütközési paraméter.

A Bethe hatáskeresztmetszet megfelelően leírja a karakterisztikus aszimptotikus energiafüggést ($\ln(E)/E$), ami a dipól kölcsönhatás eredménye.

Kemény ütközésekre a differenciális hatáskeresztmetszetet a Mott-féle kifejezés adja meg, mely két szabad elektron ütközését írja le:

$$d\sigma(E, \varepsilon) / d\varepsilon \Big|_M = 4\pi a_0^2 R^2 s \times (1/\varepsilon^2 - 1/(E - \varepsilon)\varepsilon + 1/(E - \varepsilon)^2) / E$$

s : azon elektronok száma, melyek részt vesznek ebben az ütközésben.

A zárójelben lévő első tag a direkt ütközést írja le, a második a direkt és az elektron kicserélődés tag közötti eltérés, a harmadik pedig a kicserélődési hatásokhoz tartozik. Ahogyan az várható, a Mott-hatáskeresztmetszet a kilépő elektronok kinetikus energia kifejezésére – az ε és az $(E - \varepsilon)$ tagokra, tehát a szekunder és a szóródott elektronra – nézve szimmetrikus. Mindkét formula csak akkor érvényes, ha a beeső elektronok energiája elég nagy.

A.2. Kim és Rudd

1994-ben Kim és Rudd az előző közelítést több irányba is kiterjesztette. Elsőként használták a kéttest-ütközés közelítést (BEA: Binary Encounter Approximation), amelyben sebesség vagy impulzuseloszlást rendeltek a cél részecskéhez, így helyettesítve a Mott-féle kifejezést. Az impulzuseloszlás leggyakrabban a cél részecske hullámfüggvényéből számítható. A BEA hatáskeresztmetszet szimmetrikus alakja tehát különbözik a Mott-hatáskeresztmetszettől, tartalmaz egy extra tagot, a cél elektron átlagos kinetikus energiáját. Ezután Kim és Rudd a Mott-hatáskeresztmetszetnek ezen módosított alakját kombinálták a Bethe hatáskeresztmetszettel, az aszimptotikus viselkedést továbbiakban is

figyelembe véve. További néhány közelítés után megadták az egy külön alhéjra vonatkozó egyszeri ionizációs differenciális hatáskeresztmetszetet, melyet Kim és Rudd BED (Binary Encounter Dipole) modellnek nevezett el:

$$d\sigma(E, \varepsilon) / d\varepsilon = 4\pi a_0^2 (R / E_j)^2 \xi / E_j (t + u + 1) \times \{ [(N_i / \xi) - 2] / (t + 1) [1 / (w + 1) + 1 / (t - w)] + [2 - (N_i / \xi)] \cdot [1 / (w + 1)^2 + 1 / (t - w)^2] + [\ln(t) / \xi (w + 1)] [df(w) / dw] \}$$

E_j : a kilökött elektron kötési energiája

ξ : a kötő elektronok száma a j alhéjban

$$t = E / E_j$$

$$w = \varepsilon / E_j$$

$$u = KE / E_j$$

$$N_i = \int [df(w) / dw] dw$$

$[df(w) / dw]$: a differenciális oszcillátor-erősség.

A teljes ionizációs hatáskeresztmetszetet ezek után a differenciális hatáskeresztmetszet integrálásával kapjuk.

A fent említett hatáskeresztmetszet egy adott alhéjhoz tartozik, a teljes céltárgyra vonatkozó hatáskeresztmetszethez minden olyan alhéjra összegeznünk kell, amely hozzájárulhat az ionizációs hozamhoz. A számításhoz minden alhéj esetén szükségünk van a differenciális oszcillátor-erősségre és az átlagos kinetikus energiára. Mivel ezek meghatározása minden alhéjra gyakran bonyolult, Kim és Rudd a molekulák különböző alhéjaira kidolgozták a BED közelítés egy egyszerűsített verzióját. A $df(w) / dw$ mennyiséget ezért egyszerűen helyettesítették a hidrogén esetén megadható analitikus

alakjával: $\frac{df(w)}{dw} = \frac{b}{(w+1)^2}$, ahol b egy konstans (az előző kifejezésben szereplő N_i -vel

ekvivalens). Ezzel az egyszerűsítéssel elérkeztünk a molekulapályákra megadott BEB hatáskeresztmetszethez:

$$\sigma_Q(E) = 4\pi a_0^2 (R / E_j)^2 \xi / (t + u + 1) \{ [(Q \ln(t)) / 2] \times (1 - 1 / t^2) [2 - Q] [(t - 1) / t - \ln(t) / (t + 1)] \}$$

az integrált dipólus mennyiség: $Q = (2E_j / \xi R) m_{ion}^2$,

ahol $m_{ion}^2 = (R / E_j) \int [1 / (1 + w)] [df(w) / dw] dw$.

Ezt az egyenletet később tovább egyszerűsítették azzal, hogy ha a Q (és így m_{ion}^2 és df / dw) ismeretlen, akkor egyszerűen $Q=1$ értéket használunk. Az ehhez tartozó ionizációs hatáskeresztmetszetet röviden σ_{BEB} -bel szokták jelölni az irodalomban. A

szerzők figyelmeztetnek arra, hogy ezzel a durva egyszerűsítéssel a kapott hatáskeresztmetszetek pontossága nagyon lecsökkenhet, egy későbbi vizsgálatukban mégis arra a következtetésre jutottak, hogy a $Q=1$ durva közelítése számos molekulára kielégítőnek bizonyult.

A.3. Deutsch és Märk

A Deutsch és Märk által bevezetett formalizmusnak az előzőekben tárgyalt két formalizmustól eltérő az eredete. Az eredeti elképzelés, mely atomos ionizációs hatáskeresztmetszetekre vonatkozott, számos módosításon és kiterjesztésen esett át. Az eredeti DM közelítés és későbbi módosításai egy elég általános formulát eredményeztek, amely jól alkalmazható az atomok alap és gerjesztett állapotainak egyszeres ionizációjára, egy adott külső vagy belső elektron eltávolítására, és ugyanilyen jól használható molekulák, gyökök, kisebb Ag, H₂, és CO₂ klaszterek, C₆₀ ionizációjára, vagy akár atomok többszörös ionizációjára. Az eredeti DM formalizmusban csak direkt ionizációs folyamatokat vesznek figyelembe. A kétlépéses ionizációk, mint például a belső héj gerjesztését követő autoionizáció, nem írhatóak le a DM formalizmussal.

Thomson adta az első leírását egy atom elektronütközéses hatáskeresztmetszetének a kéttest-ütközések közelítését alkalmazva, ahogyan ezt az összefoglaló elején már említettem. Thomson klasszikus elméletét több szerző különböző kezdeti feltételekkel módosította, Gryzinski folyamatos sebesség-eloszlást rendelt a kötött elektronokra.

Deutsch és Märk a Gryzinski által megalkotott hatáskeresztmetszet formulában a Bohr rádiuszt (a_0) helyettesítette a megfelelő elektronhéjhoz tartozó rádiusszal r_{nl} (ahol n és l kvantumszámok). Mindezek után Margreiter több alap és gerjesztett állapotú atomra sikeresen alkalmazta a kapott fél-klasszikus formulát, az abszolút elektronütközéses hatáskeresztmetszet kiszámítására:

$$\sigma = \sum_{n,l} g_{nl} \pi(r_{nl})^2 \xi_{nl} f(U)$$

$f(U)$: az $U = \frac{E}{E_{nl}}$ redukált energia egy adott függvénye,

E a beeső elektron energiája,

E_{nl} pedig a megfelelő alhéjhoz tartozó ionizációs energia

g_{nl} : általánosított súlyfaktor, értéke függ a n , l kvantumszámoktól és az E_{nl} ionizációs energiától is.

A DM formulát ezek után kibővítették molekulákra is

$$\sigma = \sum_j g_j \pi(r_j)^2 \xi_j f^*(U)$$

formában. Ebben az esetben a j szerinti összegzést már a molekulapályákra végzik. A kapott formulával azonban több probléma is van. Egyrészt az új súlyfaktorokat valahogyan meg kell határozni kísérletileg vagy ab initio számításokkal. Másrészt nem nyilvánvaló, hogy lehet meghatározni a fő négyzetes rádiust r_j^2 -t az egyes molekulapályákra. Ráadásul új energiától is függő kifejezést kellene meghatározni az elektronok karakterétől függően (σ , π , δ , stb.), mert a bevezetett $f(U)$ függvény pontos alakja függ az atomi elektronok pálya-impulzusmomentum kvantumszámától. Így végül előnyösebbnek tűnt a molekuláris ionizációs hatáskeresztmetszetek számításának esetét visszavezetni a DM formalizmus előző, atomokra levezetett atomi formulájához, a molekulapályákat a felépítő atomok atomi pálya tagjaiból kifejezve.

Rövidítésjegyzék

| | | |
|--------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| AES | Atomic Emission Spectroscopy | Atomemissziós spektroszkópia |
| BEA | Binary Encounter Approximation | Kéttest-ütközés közelítés |
| BEB | Binary Encounter Bethe | Kéttest-ütközések Bethe modellje |
| BED | Binary Encounter Dipole | Kéttest-ütközések dipólus modellje |
| DM | Deutsch-Märk | Deutsch-Märk |
| ECN | Effective Carbon Number | Effektív szénszám |
| EI | Electron Impact | Elektronütközés |
| ESI | Electrospray Ionization | Elektroporlasztásos ionizáció |
| FID | Flame Ionization Detector | Lángionizációs detektor |
| FT-ICR | Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance | Fourier-transzformációs ion- ciklotron rezonancia |
| GC | Gas Chromatograph(y) | Gázkromatográf(ia) |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatograph(y) | Nagynyomású folyadékkromatográf(ia) |
| ICP | Inductively Coupled Plasma | Induktív csatolású plazma |
| MAR | Modified Additivity Rule | Módosított additivitási szabály |
| MS | Mass spectrometry | Tömegspektrometria |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance | Mágneses magrezonancia |
| TIC | Total Ion Current | Összionáram |
| TOF | Time of Flight | Repülési idő |
| UV | Ultraviolet | Ultraibolya |

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek *Peltz Csabának*, a Szerkezetkutatási Osztály vegyészének, a szaklaboratóriumi munkám során nyújtott segítségéért és a dolgozatom megírásához adott értékes javaslataiért.

Köszönöm *Dr. Frigyes Dávid* egyetemi konzulensemnek a diplomamunkám elkészítéséhez adott segítségét.

Köszönöm *Újszászy Kálmánnak* a téma körüljárásában nyújtott segítségét és a iránymutató javaslatait.

Munkám során sok segítséget kaptam a Szerkezetkutatási Osztály dolgozóitól. Köszönetemet fejezem ki *dr. Kövesdi Istvánnak* a Szerkezetkutatási Osztály vezetőjének, *Dr. Blaskó Gábor* és *Dr. Simig Gyula* kutatási igazgatóknak, amiért lehetővé tették, hogy a Szerkezetkutatási Osztályon készítsem el szakdolgozatomat.

Irodalomjegyzék

- 1 J. Kösters, J. Hipler, R.A.Diaz-Bone and A.V.Hirner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 996-999
- 2 M. Schweigkofler, R. Niessner, *Environ. Sci.Technol.*, 1999, **33**, 3860-3865
- 3 J. Meija, M. Montes- Bayón, D.L.Le Duc, N. Terry, J.A. Caruso, *Anal.Chem.*,2002, **74**, 5837-5844
- 4 Kremmer T., Torkos K., Szókán Gy., *Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata*, egyetemi jegyzet, ELTE-TTK, Budapest-2005
- 5 A.D.Jorgensen, K.C.Picel, V.C.Stamoudis, *Anal.Chem.*, 1990, **62**, 683-689
- 6 Liu Feng, Hu Xuying, Luo Yi, *Journal of Crom. B.*, 1994, **658**, 375-379
- 7 L. Hedhili, M. Romdhane, H. Planche, M. Abderrabba, *J. Chrom. A.*, 2005, **1064** 129- 134
- 8 D. Ekberg, Per-Otto Flaete, M. Eikenes, M. Fongen, C.F. Naess-Andresen, *J. Chrom A.*, 2006, **1109**, 267-272
- 9 J. F. Hamilton, A. C. Lewis, *Atm. Environment.*, 2003, **37**, 589-602
- 10 E.H. Daugherty, jr. K.D. Oliver, J.R.Adams, K.G.Kronmiller, W.A.Lonnemarn, W. A. McClenny, *J.Environ.Monit.*, 2001, **3**, 166-174
- 11 Balla József, *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, Edison House Kft., 2006
- 12 Nagy Károly, *Kvantummechanika*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest
- 13 J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance, P. W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3162-3168
- 14 J. E. Hudson, C. Vallance, M. Bart, P. W. Harland, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* ,2001, **34**, 3025-3039
- 15 R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4
- 16 R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, *Inetrn. J. Mass. Spect.* 1998, **178**, 245-252
- 17 C. Q. Jiao, C.A. DeJoseph Jr., R. Lee, A. Garscadden, *Intern. J. Mass. Spect.*,2006, **257**, 34-40

-
- 18 O. Sueoka, C. Makochehanwa, H. Tanino, M. Kimura, *Phys.Rev. A*, 2005, **72**, 042705
- 19 P. Mozejko, G. Kapserski, C. Szmytkowski, G. P. Karwasz, R. S. Brusa, A. Zecca, *Chem. Phys. Letters*, 1996, **257**, 309-313
- 20 C. Makochehanwa, O. Sueoka, M. Kimura, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 23
- 21 P. Mozejko, E. Ptasińska-Denga, A. Domaracka, C. Szmytkowski, *Phys. Rev. A* 2006, **74**, 012708
- 22 J. W. Otvos, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 546
- 23 D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T.D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion processes*, 1990, **100**, 157
- 24 H. Deutsch, C. Cornelissen, L. Cespiva, V. Bonacic-Koutecky, D. Margreiter, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1993, **129**, 43
- 25 H. Deutsch, T. D. Märk, V. Tarnovsky, K. Becker, C. Cornelissen, L. Cespiva, V. Bonacic-Koutecky, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 1994, **137**, 77
- 26 D. K. Jain, S. P. Khare, *J. Phys. B*, 1976, **9**, 1429
- 27 S. P. Khare, W. J. Meath, *J. Phys. B*, 1987, **20**, 2101
- 28 Y.-K. Kim, M. E. Rudd, *Phys. Rev. A*, 1994, **50**, 3954
- 29 W. Hwang, Y.-K. Kim, M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 2956
- 30 Y.-K. Kim, W. Hwang, N. M. Winberger, M. A. Ali, M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 1026