

# Szelektivitás az analitikai kémiában

DORKÓ Zsanett,<sup>a</sup> TÓTH Blanka,<sup>a</sup> HORVÁTH Viola,<sup>b</sup> JEDLOVSZKY Pál,<sup>b,c,d</sup> és HORVAI György<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország

<sup>c</sup>ELTE Kémiai Intézet, Pázmány Péter stny. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>d</sup>EKF Kémia Tanszék, Leányka utca 6., 3300 Eger, Magyarország

## 1. Bevezetés

A szelektivitás a mennyiségi analitikai módszerek egyik legfontosabb tulajdonsága. Szelektivitás nélkül nem tudnánk a vizsgált minták egyes komponenseinek koncentrációját meghatározni, hiszen módszereink nem tudnának a minta összetevői között különbséget tenni.

Meglepő módon a szelektivitás fogalma a természettudományok között elsősorban a kémiában és néhány vele rokon területen, például a gyógyszerhatástanban használatos. A kémián belül pedig legnagyobb súllyal az analitikai kémia szerepel.

## 2. A szelektivitás irodalma

Látva a szelektivitás fontosságát az analitikában, úgy gondolhatnánk, hogy a szelektivitás fogalma pontosan definiált és a mértékét is pontosan meg lehet adni. Ez azonban nincs így. Közkeletű angol nyelvű analitikai tankönyvek csak érintőleg említik a szelektivitás általános fogalmát és akkor is csak vagy egy IUPAC ajánlásból (ld. később) vesznek át egy megfogalmazást vagy elnagyolva definiálják ezt a fogalmat.

Érdekes tehát megvizsgálunk, hogy az analitikai alapfogalmak definiálására hivatott testületek hogyan definiálják a szelektivitást. A legfőbb ilyen testület a IUPAC. Ez a szervezet két ajánlást is kidolgozott a szelektivitás fogalmáról, az elsőt 1983-ban, a másodikat 2001-ben.

Az 1983-as IUPAC ajánlás<sup>1</sup> mindenekelőtt leszögezi, hogy nem egyes analitikai eszközök szelektivitásával kíván foglalkozni, hanem teljes mérési eljárásokéval („completely described methods of analysis, including sampling and data handling”). Ez a megközelítés általában jellemző a szakmai szervezetek ajánlásaira, amikor az analitikai szelektivitásról általában írnak. Természetesen létezhetnek ugyanannak a szervezetnek külön ajánlásai is az egyes szűken értelmezett módszerek illetve eszközök szelektivitására is. Az 1983-as IUPAC ajánlás nem definiálja pontosan a szelektivitás fogalmát és ellenzi a szelektivitás pontos mennyiségi értelmezését. Inkább azt javasolja, hogy a szelektivitáson csak egy minőségi jellemzőt értsünk, ami arra utal, hogy az adott módszerrel történő mérés mennyire van kitéve zavarásoknak.

Az itt leírt szemléletet alkalmazza számos későbbi, más szervezetek által kiadott dokumentum<sup>2-4</sup>. Ezek tehát általában csak akkor tekintenek egy módszert szelektívnek,

ha a mérendő anyag mennyiségének meghatározásában a zavarások nem okoznak szignifikáns hibát.

Érdekes módon a IUPAC 2001-es definíciója<sup>5</sup> az, amely a leginkább eltér a IUPAC 1983-as definíciójától. „Selectivity refers to the extent to which the method can be used to determine particular analytes in mixtures or matrices without interferences from other components of similar behavior.” Ehhez később hozzáteszi: „...practical ways of calculating or quantifying selectivity will be dealt with in a future project.” Ez az ajánlás tehát a szelektivitást mérhetőnek gondolja. Meg kell azonban jegyezni, hogy a megígért jövődöbéli projekt elmaradt és a mennyiségi értelmezést mindeddig nem oldották meg. Érdekes azt is észrevenni, hogy itt a zavaró anyagok körét a mérendőhöz hasonlóan viselkedő anyagokra korlátozzák.

A kemometriában létezik ugyan az analitikai szelektivitásnak mérőszáma, de más értelemben mint az analitika egyéb területein.

Az eddig tárgyalt általános szelektivitás fogalmon túl az analitika egyes részterületein is születtek definíciók a szelektivitásra. Ezek közül az irodalomban talán legtöbbször a potenciometriás szelektivitás szerepel. Szemben az általános esettel, az egyes mérés technikák esetében a szelektivitásnak gyakran sikerül mérőszámot találni. Az alábbiakban megvizsgálunk néhány ilyen esetet és megvilágítjuk, hogy miért nem jutunk ezekből egy általános szelektivitási mérőszámhoz.

## 3. A szelektivitás speciális esetei

### 3.1. A válaszfelület

Amint fentebb utaltunk rá, vannak olyan mérés technikák, ahol a szelektivitást mennyiségileg is lehet jellemezni. Ilyenek például azok a technikák, ahol a mért (skaláris) jelet a minta különböző komponenseinek koncentrációi lineáris additív függvény szerint befolyásolják. Erre jó példa az abszorpciós spektroszkópiának minden olyan esete, ahol a Lambert-Beer törvény szigorúan érvényes.

Először tekintsük azonban általánosabban a helyzetet. Vegyünk egy olyan mérést, ahol a mért jelet két anyag, a mérendő és a zavaró anyag koncentrációja befolyásolja. Elvi alapon vagy kalibrációs mérésekkel a jelnek a két

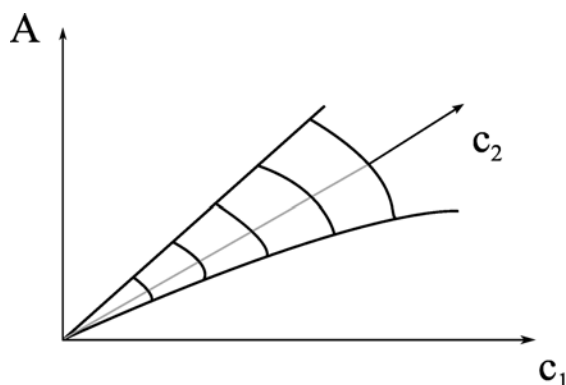
\* Tel.: +36-1-4631480 ; fax: +36-1-4633408 ; e-mail: george.horvai@mail.bme.hu

A dolgozat Horvai György az MTA rendes tagja 2013. október 15.-én tartott akadémiai székfoglaló előadásának szerkesztett változata.

koncentrációtól való függése meghatározható. Ez egy háromdimenziós derékszögű koordináta-rendszerben ábrázolható (ld. 1. Ábra), ahol a vízszintes tengelyeken a két koncentrációt, a függőlegesen a mért jelet tüntetjük fel. A jel az első térnyolcadban egy felületet ad. Feltesszük, hogy a jel nulla, amikor mindkét koncentráció nulla. Ha éppen a Lambert-Beer esetet nézzük, akkor a jel az abszorbancia, és a függvény a következő alakú:

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 \quad (1)$$

ahol  $\varepsilon$  moláris abszorbanciát,  $c$  pedig koncentrációt jelöl,  $l$  a fényút hossza a mintában és az 1 alsó index a mérendő anyagot, a 2 alsó index a zavaró anyagot jelöli.



1. Ábra. A mért jel a koncentrációk függvényében ( $c_1$  és  $c_2$  koncentrációk,  $A$  a mért jel.)

### 3.2. Szelektivitás lineáris válaszfelület esetén

Amikor szelektivitásról akarunk beszélni, arra vagyunk kíváncsiak, hogy a zavaró anyag jelenléte mekkora hibát okoz a mérendő anyag koncentrációjának meghatározásában. Nézzük meg tehát a  $c_1$  koncentráció mérésének hibáját, amit a  $c_2$  koncentrációjú zavaró anyag okoz, abban az esetben, ha a válaszfelület lineáris. Az analitikában szokásos módon a relatív hibát fogjuk kiszámítani.

A válaszjelet  $y$ -nal jelölve, a válaszfüggvény tehát a következő:

$$y = a_1 c_1 + a_2 c_2 \quad (2)$$

ahol az  $a$ -k konstansok. Zavaró anyag távollétében  $c_1$ -et úgy kapnánk meg, hogy  $y$ -t osztjuk  $a_1$ -gyel. De a zavaró anyag jelenlétében is kénytelenek vagyunk így számolni, ha annak koncentrációját nem ismerjük:

$$\hat{c}_1 = \frac{y}{a_1} = c_1 + \frac{a_2}{a_1} c_2 \quad (3)$$

ahol a baloldalon a sapka a  $c_1$  fölött azt jelenti, hogy a jel mérése alapján becsült  $c_1$  koncentrációról van szó. Innen a relatív hiba:

$$\frac{\hat{c}_1 - c_1}{c_1} = \frac{a_2 c_2}{a_1 c_1} = K_{12} \frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{k_{12}} \frac{c_2}{c_1} \quad (4)$$

ahol  $K_{12}$  illetve  $k_{12}$  konstansok az  $a_2/a_1$  hányados illetve

reciprokának jelölésére szolgálnak. Amint látjuk a relatív hiba, ami egyben módszeres hiba, egyenesen arányos a két komponens koncentrációjának hányadosával. Ha a  $k_{12}$  konstans nagy, akkor  $c_1$ -hez képest  $c_2$  viszonylag nagy is lehet, a relatív hiba mégsem lesz nagy. Ha pedig a relatív hiba maximális megengedett értéke adott, akkor  $k_{12}$  segítségével kiszámíthatjuk a zavaró és a mérendő anyag maximálisan megengedhető koncentrációarányát, vagyis behatárolhatjuk a módszer alkalmazási körét. A  $k_{12}$  konstans tehát elég jól jellemzi a szelektivitást. Ezért nevezhető szelektivitási tényezőnek vagy röviden szelektivitásnak is. Természetesen  $K_{12}$  is használható lenne, csak nem elég intuitív.

Lineáris módszereket szoktak olyankor is szelektívnek tekinteni, ha  $a_1$  értéke nagyobb mint  $a_2$ , azaz ha  $k_{12}$  nagyobb mint 1. Ez a feltétel sokatmondó, hiszen azt mutatja, hogy a két anyag közül melyik befolyásolja a jelet nagyobb mértékben, ha azonos koncentrációkról vagy azonos koncentrációváltozásokról van szó. Így lineáris módszerek esetében elég természetes, hogy aszerint nevezzenek egy módszert az egyik vagy a másik anyagra szelektívnek, hogy  $k_{12}$  1-nél nagyobb vagy kisebb.

### 3.3. Szelektivitás nem lineáris válaszfelület esetén

A fenti gondolatsor alapján lineáris jelfüggvény esetén a szelektivitási tényezőre vagy szelektivitásra elég természetesen adódik egy mérőszám. Kérdés, hogy ki lehet-e terjeszteni a szelektivitási tényezőnek ezt a fogalmát nemlineáris jelfüggvények esetére is? Azaz mikor lesz a zavaró anyag által okozott relatív hiba egyenesen arányos a  $c_2/c_1$  hányadossal? Egy rövid levezetéssel belátható, hogy ez akkor és csak akkor lehetséges, ha a mért jelet leíró válaszfüggvényben a  $c_1$  és  $c_2$  koncentrációk mindig csak ugyanabban a lineáris kombinációban szerepelnek. Maga a függvény azonban lehet akármilyen bonyolult is.

Példaként vehetjük a potenciometriás Nikolsky egyenletet (5. egyenlet):

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln(c_1 + K_{12} c_2^{\frac{z_1}{z_2}}) \quad (5)$$

Itt a szokásos jelöléseket alkalmaztuk, csak aktivitások helyett koncentrációkat szerepeltettünk a tárgyalás egységessége érdekében. Az 1 index itt is a mérendő, a 2 a zavaró komponenszt jelöli.

Ha  $z_1 = z_2$ , azaz a két ion töltésszáma azonos, akkor a Nikolsky egyenlet kielégíti az előbb megfogalmazott feltételt, hiszen a válaszjel csak a  $c_1 + K_{12} c_2$  lineáris kombinációtól függ. Ha viszont  $z_1$  és  $z_2$  nem egyenlők, akkor a feltétel nem teljesül. Ezek szerint a szelektivitási tényező megszokott fogalma a Nikolsky egyenlettel leírható potenciometriás méréseknél csak akkor alkalmazható ha  $z_1 = z_2$ .

Nézzük meg, hogy mit jelent ez a furcsa eredmény a gyakorlatban. Alább numerikus példákat mutatunk be két táblázatban. Mindkét esetben  $K_{12}$  értéke 0,01, de míg az első esetben mindkét ion töltése 1, addig a második esetben  $z_1 = 1$  és  $z_2 = 2$ .

**1. Táblázat.** A Nikolsky egyenlettel számolt mérési hiba ha  $z_1=1$ ,  $z_2=1$ . A koncentrációk mértékegysége M.

$c_1$	$c_2$	$K_{12}c_2^{1/2}$	%-os hiba
$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	1
$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	1
$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	1

**2. Táblázat.** A Nikolsky egyenlettel számolt mérési hiba ha  $z_1=1$ ,  $z_2=2$ . A koncentrációk mértékegysége M.

$c_1$	$c_2$	$K_{12}c_2^{1/2}$	%-os hiba
$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	10
$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	100
$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	1000

Mindkét táblázatban olyan oldatok esetét mutatjuk be, melyekben a két komponens koncentrációja egyenlő, tehát  $c_2/c_1$  mindig 1. A közös koncentrációszint azonban  $10^{-2}$  és  $10^{-6}$  M között változik. Az 1. Táblázat esetében, vagyis ha  $z_1=z_2$ , a relatív mérési hiba mindhárom sorban azonos, összhangban avval, hogy  $c_2/c_1$  mindenütt azonos. Értéke pedig 1%, összhangban avval, hogy  $K_{12}=0,01$ . A 2. Táblázat esetén viszont egészen más a helyzet. Bár  $c_2/c_1$  itt is azonos a három sorban, a relatív hiba 10%-ról 100%-ra, majd 1000%-ra változik. Valóban teljesül tehát amit fentebb állítottunk, hogy míg  $z_1=z_2$  esetén a relatív hiba csak a két koncentráció arányától függ, addig ha  $z_1$  és  $z_2$  különböznek, már nincs így.

A 2. Táblázat rávilágít arra is, hogy amikor a szokványos, vagyis a lineáris függvényeknél megszokott szelektivitás fogalom nem használható, akkor furcsa helyzetek állhatnak elő. A 2. Táblázat adatai szerint azt se lehet megmondani, hogy az elektród – a lineáris fogalmaink szerint - melyik komponensre szelektív. Természetesen lehet a szelektivitást másképp is értelmezni, például a Nikolsky egyenlet szerint működő szenzorok esetén mondhatjuk azt, hogy a szenzor akkor szelektív az 1 anyagra ha  $K_{12}$  kisebb mint 1. Csak ekkor az intuitív elvárásainknak ellentmondó mérési eredményeket kaphatunk, amint a 2. Táblázat mutatja.

A bemutatott példából tehát azt a következtetést is levonhatjuk, hogy lehet ugyan a különféle analitikai módszereknél a szelektivitást más-más módon definiálni, de ekkor előfordulhat, hogy különböző módszereknél ugyanakkora szelektivitás, ugyanabban a mintában egészen más mérési hibát eredményez. Ez pedig rendkívül zavaró lehet azok számára, akik a mérési eredményeket használni akarják.

#### 4. Molekuláris lenyomatú polimerek és szelektivitásuk

A molekuláris lenyomatú polimerek (angolul „molecularly imprinted polymer”, röviden MIP) szelektív szorbensek, amelyek adszorpciós szelektivitásukat annak köszönhetik, hogy a polimer előállítás a majdan megköthető molekulaféleség (a „templát”) jelenlétében történik, és erre a polimer később „emlékszik”, jóllehet magát az illető molekulát a polimer elkészítése után eltávolítjuk a

polimerből. A molekuláris lenyomatú polimerekkel elérhető szelektivitás egyik bizonyítéka, hogy királis vegülettel történő lenyomatképzés esetén számos esetben sikerült királis felismerést biztosító polimert kapni. Ha a molekuláris lenyomatú polimer szemcséit folyadékkromatográfiás oszlopba töltjük és mintaként racém elegyet fecskendezünk be, akkor – egyes esetekben – alapvonalválasztás is elérhető.

A szelektivitás mennyiségi jellemzésével azonban itt is sok gond van. Ennek okait részben a fentebb már általánosságban ismertetett problémák okozzák, részben pedig a mérési eredmények, különösen a kromatográfiás mérési eredmények nem megfelelő interpretálása.

Ha szelektív adszorpcióról akarunk beszélni, akkor legalább két anyag adszorpcióját kell vizsgálnunk olyan oldatokból, amelyek mindkét anyagot tartalmazzák. A vizsgálat legtermészetesebb módja, hogy az egyensúly beállása után meghatározzuk a két anyag koncentrációját az oldatban és a szilárd fázison. Az így adódó izotermák kimérése és egyenleteik meghatározása nagyon munkaigényes és elméletileg is nehéz feladat. A MIP-ekkel kapcsolatos irodalom szinte egyáltalán nem foglalkozik vele. A MIP-ek esetén ugyanis még az egyes komponensek külön izotermáinak mérésével és az eredmények interpretálásával is sok gond van, amire az alábbiakban mutatunk rá.

##### 4.1. A templát izotermája a MIP-eken

A templát izotermáját sokféle MIP-re és sokféle közegben mérték már. Ezek a mérések részben az igen pontos frontális kromatográfiás módszerrel, de legtöbbször más, kevésbé pontos módszerekkel történtek. Meg kell itt jegyezni azonban, hogy a frontális kromatográfiás módszer alkalmazása nem mindig praktikus.

A sok eddigi kísérleti vizsgálat nem adott támpontot arra, hogy bármelyik izoterma modellt a többihez (és esetleges egyéb modellekhez) képest előnyben részesítsük. Nekünk ráadásul sikerült megmutatni, hogy a kevésbé precíz (pár százalékos mérési hibával jellemezhető) mérések esetén a modellek közt nem is nagyon lehet dönteni. Be tudtuk bizonyítani, hogy a Freundlich izotermára több koncentrációnagyságrenden át tökéletesen illeszkedő pontok pár százalékos hibahatáron belül bilangmuir izotermával is leírhatók. Ráadásul nem is csak egyetlen bilangmuir izotermával, hanem a jól illeszkedő bilangmuir izotermák sorával, melyeknek paraméterei egész távol eshetnek egymástól. Mindez azt jelenti, hogy a szokványos pontosságú mérési módszerek esetén megbízhatatlan a kapott izoterma típusa és megbízhatatlanok a bilangmuir paraméterek is. Ez azért különösen fontos a témánk szempontjából, mert a MIP-ek szelektivitását a bilangmuir izotermáik konstansainak összehasonlításával is szokták jellemezni.

##### 4.2. A MIP-ek szelektivitásának mérése elúciós kromatográfiás módszerrel

A MIP-ek szelektivitásának mérésére talán leggyakrabban használt módszer az, hogy a MIP szemcsékkel megtöltötenek egy folyadékkromatográfiás oszlopot és ide injektálják be a templát vagy más vizsgálni kívánt anyag oldatát. Az elúciós kromatográfiával való szelektivitás mérés

alapjául arra a feltételezésre támaszkodnak, hogy az egyes anyagok redukált retenciós ideje az álló és mozgó fázis közti megoszlási hányadosukkal egyenesen arányos. Ez a megállapítás azonban csak akkor igaz, ha a vizsgált megoszló anyag adszorpciós izotermája lineáris. Azonban a MIP-ek izotermája szinte soha nem lineáris. Ezért a csúcsmaximum helyzetéből nem lehet egy a megoszlás termodinamikájára jellemző adatot leolvasni.

Az itt vázolt nehézségekre és következményeikre több közleményben<sup>6-8</sup> és előadásban is felhívtuk a figyelmet. Megmutattuk, hogy a templát és más anyagok retenciós ideje változik a beinjektált minta koncentrációjával és hogy a retenciós időkből számított szelektivitások függnek a koncentrációtól, sőt az oszlop geometriai méreteitől is. Ez utóbbi jelenség a lineáris kromatográfiában gondolkodók számára teljesen váratlan, és avval a következménnyel jár, hogy ha ugyanazt a MIP-et két laboratóriumban is megvizsgálják az elució módszerrel, de nem azonos hosszúságú és belső átmérőjű oszlopokat használnak, akkor a szelektivitásra eltérő értékeket kapnak.

Mindez nem jelenti azt, hogy az elució kromatográfia teljesen alkalmatlan lenne a MIP-ek szelektivitásának vizsgálatára. Kvantitatív következtetésekre ugyan nem használható, de kvalitatív vizsgálatra alkalmas lehet.

Az eddigiekben elsősorban arról szóltunk, hogy két anyagot külön injektálnak a MIP oszlopokra. Kérdés hogy mi van együttes injektálás esetén? Ez a kérdés a legtöbbször fel sem vetődött, mert a jól megszokott lineáris kromatográfiában ennek nincs szerepe. A nemlineáris kromatográfiában viszont jól ismert a komponensek adszorpciója közti kölcsönhatásnak a létezése és a kromatográfiás csúcsok alakjára és helyzetére való hatása. Ez a hatás azon alapul, hogy a két anyag a kötőhelyekért verseng egymással. Márpedig ilyen versengési jelenség a MIP-eknél is van és jól ismert, pl. a MIP-ek u.n. binding assay alkalmazásainál, vagy MIP szenzorok alkalmazásánál. Jogosan vetődik fel tehát a kérdés, hogy miért nem vették észre ezt a jelenséget a MIP-ekkel végzett kromatográfiás méréseknél. Számítógépes szimulációkkal majd ezek alapján végzett mérésekkel kimutattuk, hogy pont azoknál a körülményeknél, ahol a MIP-ekkel legtöbbször dolgozni szoktak a jelenség hatása kicsi. Ugyanakkor viszont tudtunk a MIP-ekkel olyan kromatográfiás méréseket is végezni, amelyek csak ezen az alapon magyarázhatók.

#### 4.3. A MIP-ek előállítása és a szelektivitás

A molekuláris lenyomatképzés bonyolult folyamat és hatása a szelektivitásra kevéssé ismert. A jobb megértés céljából a lenyomatképzési polimerizációs folyamat kinetikáját vizsgáltuk<sup>9</sup>. A reakcióidő változtatásával különböző mértékben polimerizált mintákat állítottunk elő. A polimer kémiai irodalom alapján várt módon a templáttal kölcsönható u.n. funkcionális monomer és a keresztkötő monomer nem egyforma sebességgel fogyott a reakció során. Ebből az adódott, hogy az éppen képződő polimer összetétele az előállítás folyamán állandóan változott. Ez a jelenség megmagyarázhatná, hogy miért van a MIP-eken többféle kötőhely, amit az irodalomban gyakran feltételeznek. Érdekes módon mégis azt tapasztaltuk, hogy a polimerizációs idő függvényében a MIP-ek u.n. imprintelési

tényezője nem változik jelentősen az azonos ideig polimerizált kontroll polimerrel szemben. Ez értelmezhető úgy is, hogy a változó összetételű polimer kötőhelyeloszlása változatlan.

#### 5. Szelektív adszorpció folyadékok határfelületén

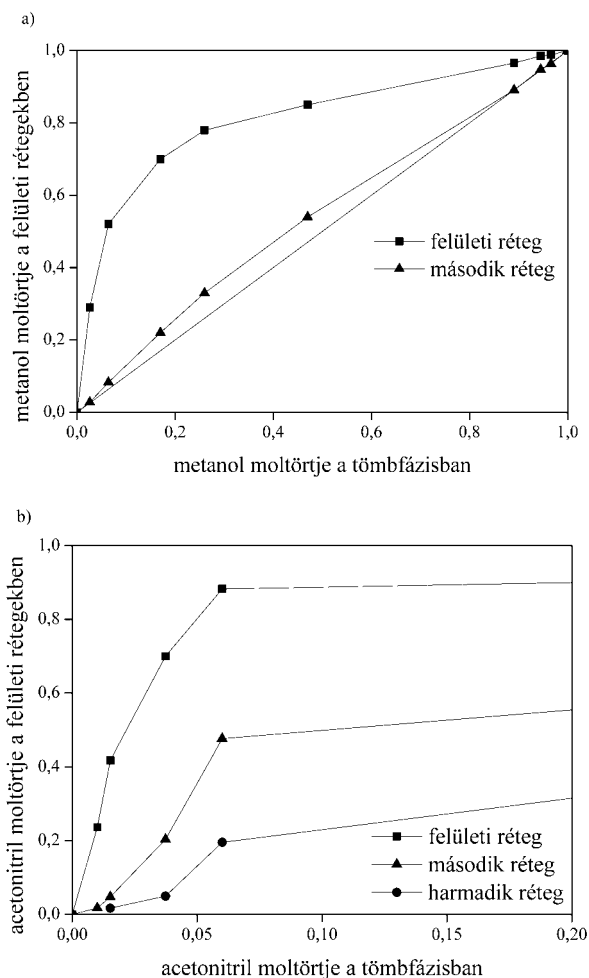
Korábban aktívan kutattuk a lágy PVC-ből készült ionszelektív membránok felületi összetételét, a felületen bekövetkező adszorpciós jelenségeket. A lágy PVC membránok felületi rétege viszonylag egyszerű folyadéknak tekinthető. Ez indított arra, hogy számítógépes modellezési módszerekkel is vizsgáljuk folyadékok határfelületi viselkedését és az ott bekövetkező szelektív adszorpciót.

Folyadékelegyek és oldatok (határ)felületeinek egyik fontos sajátága, hogy ott más az összetétel mint a folyadék belsejében. Ezt az adszorpciós jelenséget a számítógépes modellezés módszereivel is lehet vizsgálni. Nem egyszerű kérdés azonban annak eldöntése, hogy mit tekintünk a folyadék határfelületi rétegének, ha a rendszer molekuláris felbontásban látjuk. A probléma abból ered, hogy a folyadékok felülete az ún. kapilláris hullámok miatt molekulárisan érdes. A jelenség figyelmen kívül hagyása (azaz a valódi, hullámos felület helyett a Gibbs-féle elválasztó felület használata) szimulációkban a számított tulajdonságok nagy, rendszeres hibájához vezet. E probléma megoldására csoportunkban nemrégiben kifejlesztettünk egy módszert, melynek segítségével meg tudjuk határozni az ellenkező fázissal kontaktusban lévő (onnan „látható”), azaz valóban határfelületi molekulák pontos listáját<sup>10</sup>. A módszer lényege az, hogy a felületre a molekulákhoz hasonló méretű gömböket ejtünk rá képeletben, és amelyik molekula megállítja valamelyik gömböt, azt felületinek tekintjük. Így előáll a felületinek tekinthető molekulák listája. Ha az eljárást a határfelületiként azonosított molekulák figyelmen kívül hagyásával megismételjük, a felület alatti második (harmadik, stb.) réteget alkotó molekulákat is azonosíthatjuk. Módszerünk pontosság és időigény tekintetében hatékonyabbnak bizonyult az irodalomban újabban megjelent hasonló módszereknel<sup>11</sup>.

Az adszorpció vizsgálata a rétegek előbbi módon történő meghatározása alapján azt jelenti, hogy megvizsgáljuk az egyes rétegek összetételét, és azt egymáshoz illetve a folyadék belsejének összetételéhez hasonlítjuk. A 2. Ábra mutatja metanol-víz és acetonitril-víz elegyek adszorpciós viselkedését. Az ábra szerint az első rétegben a metanol szelektíven feldúsul az oldat belsejéhez képest. A második réteg összetétele viszont már alig tér el az oldat belsejétől<sup>12</sup>. Ez és más hasonló eredményeink azt mutatják, hogy a folyadékok határfelületén bekövetkező adszorpció egyes esetekben szinte teljesen az első rétegre korlátozódik. Érdekes kivételnek bizonyult ebből a szempontból az acetonitril vizes oldata, ahol az adszorpció legalább az első három molekuláris rétegre kiterjed<sup>13</sup>.

#### 6. Összefoglalás

Az analitikai kémiában alapvető szerepe van a szelektivitásnak. Ennek ellenére a szelektivitás fogalma meglehetősen tisztázatlan, különösen ha a szelektivitást



2. Ábra. Metanol (a) és acetónitril (b) moltipörjtje vizes oldatok felületi rétegekben a tömbfázisbeli moltipört függvényében.

mennyiségileg is megpróbáljuk jellemezni. Az elmúlt néhány évben többféle szelektív jelenséggel foglalkoztunk és e munka kapcsán feltűnt a szelektivitás fogalmának tisztázatlansága, illetve az, hogy az egyes általunk művelt részterületeken mennyire eltérően definiálják a szelektivitást. Munkánkban elemeztük ezeket az ellentmondásokat és felderítettük a szelektivitás egységes mennyiségi jellemzésének korlátait. Megmutattuk, hogy a molekuláris lenyomatú polimerek legfőbb sajátosságának, a szelektivitásuknak a jellemzése mennyire megoldatlan. Jelenleg aktívan foglalkozunk olyan módszer keresésével, amelyik alkalmas lehet a MIP-ek szelektivitásának jellemzésére. Ehhez az elegyadszorpciós izotermák valamilyen általános alakját kell meghatároznunk.

Az adszorpció szelektivitása viszonylag egyszerű körülmények közt volt vizsgálható folyadékelegyek számítógépes szimulációjával. Ezt a munkát felületaktív anyagok adszorpciójának tanulmányozásával egészítjük ki, ami segíthet a bonyolultabb jelenségek megértésében is.

### Köszönetnyilvánítás

J. P. publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP 4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság

Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott (projektszám: A2-SZJÓ-TOK-13-0030). A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. Köszönettel tartozunk az OTKA Irodának (K104724).

### Hivatkozások

- den Boef, G.; Hulanicki, A. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 553-556.
- EURACHEM/WELAC Chemistry, *WELAC Guidance Document No. WG D2*, 1<sup>st</sup> edn., Teddington, **1993**.
- U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM), *Guidance for Industry. Bioanalytical Method Validation*, Rockville, **2001**, pp. 4-5.
- European Medicines Agency, *EMA/CHMP/EWP/192217/2009, Guideline on bioanalytical method validation*, London, **2011**, p. 5.
- Vessman, J.; Stefan, R. I.; Van Staden, J. F.; Danzer, K.; Lindner, W.; Burns, D. T.; Fajgelj, A.; Muller, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1381-1386.
- Toth, B.; Pap, T.; Horvath, V.; Horvai, G. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1119*, 29-33.
- Toth, B.; Pap, T.; Horvath, V.; Horvai, G. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *591*, 17-21.
- Toth, B.; Horvai, G. *Top. Curr. Chem.*, **2012**, *325*, 267-306.
- Zsebi, Z.; Horvath, V.; Safrany, A.; Horvai, G. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *608*, 197-203.
- Partay, L. B.; Hantal, G.; Jedlovsky, P.; Vincze, A.; Horvai, G. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 945-956.
- Jorge, M.; Jedlovsky, P.; Cordeiro, M. N. D. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11169-11179.
- Partay, L. B.; Jedlovsky, P.; Vincze, A.; Horvai, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5428-5438.
- Partay, L. B.; Jedlovsky, P.; Horvai, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18173-18183.

### Selectivity in analytical chemistry

Selectivity is a fundamental property of analytical methods. Without selective methods we could not measure the concentration of individual analytes in mixtures. Despite of its importance good general definitions of selectivity are not available. Textbooks generally neglect this question. Official documents require typically that the effect of interferents on the analytical results should be negligible. But testing such a requirement in every possible sample is virtually impossible. Since selectivity is only qualitatively defined there is no generally valid measure of analytical selectivity, either. On the other hand there exist selectivity measures for individual measurement techniques and devices (e.g. ion selective electrodes). However, the meaning of these selectivity measures is also varying.

This paper summarizes the authors' recent findings in relation to different problems with selectivity. In the first part linear methods are discussed where Eq. 2 holds with  $y$  being the measured signal and the  $c$ -s being concentrations of the analyte (1) and an interferent (2). With such methods the ratio of the sensitivities, i.e.,  $a_1/a_2$  is a reasonable measure of selectivity. According to Eq. 4 this ratio can tell us the relative error of measurement for any given concentration ratio  $c_1/c_2$ . Alternatively, if there is a tolerance limit for the relative error we can establish the maximum allowable concentration ratio from the selectivity.

We could show that for nonlinear methods equation 4 and the definition of selectivity measure derived from it remain applicable if and only if the concentration dependence of the measured signal is quasi linear. By this we mean that the concentrations of the analyte and the interferent are always found in the same linear combination in the response function. As an example the Nicolsky equation from potentiometry (Eq. 5) has been considered. For equal charges of the two ions the mentioned condition is met but for different charges not. Tables 1 and 2 show what follows from this difference. At constant concentration ratio of 1 but at varying concentration levels the relative measurement error is constant in Table 1 but changes enormously in Table 2.

Molecularly imprinted polymers (MIP) are another problem field with selectivity. There are no generally accepted methods to characterize the selectivity of these selective sorbents. Due to the wide range of applications of these polymers as HPLC or SPE stationary phases, as sensors, as binding assay materials, etc. the selectivity of the same material may be characterized in each field by different way, yielding different values. The most common method for measuring MIP selectivity occurs on MIP filled HPLC columns by measuring retention times of peaks. The comparison of the retention times of different compounds occurs, however, by methods of linear chromatography despite the known nonlinearity of the respective adsorption isotherms. This leads to such problems

that the measured selectivity values depend on column length and column diameter.

The selectivity of MIPs might be derived from their competitive adsorption isotherms but this is a hard and apparently unbroken way. Isotherms of individual compounds have been often measured and may be used for giving estimates about selective behavior. Yet it could be shown that the type and the parameters of the isotherms are very poorly defined by measurements of typical precision.

Surprisingly the known and existing competition between coinjected compounds in MIP chromatography has not been observed and reported. One could show by simulations that under the usual experimental conditions this effect is so small that it is not obvious unless one is very carefully looking for it.

An interesting aspect of selectivity is the selective adsorption on the surfaces of liquid mixtures. Our computer simulations have shown that in some cases, like methanol-water mixtures, adsorption is essentially limited to a single top layer of molecules (Fig. 2/a) . This behavior is quite typical for a number of mixtures but there are exceptions like the acetonitrile-water system (Fig. 2/b). To arrive at this result a new method had to be developed for defining the first layer of molecules on the molecularly rough liquid surface. This method has been termed the ITIM method from „identification of truly interfacial molecules”.