

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Poliuretánok képződésének és
késztermékeinek vizsgálata
tömegspektrometriás módszerekkel**

Antal Borbála

Témavezető: Dr. Kéki Sándor



DEBRECENI EGYETEM

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

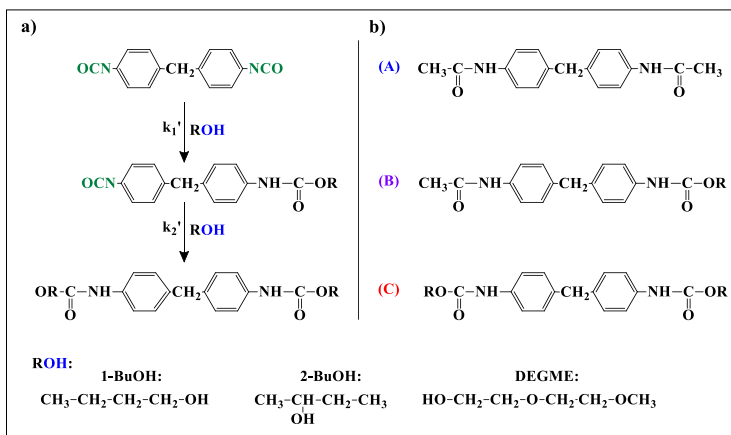
Debrecen, 2021.

I. Bevezetés, célkitűzések

A tömegspektrometriás (MS) módszereket szerves és szervetlen vegyületek minőségi és mennyiségi meghatározására is használhatjuk. Egyedülálló érzékenysége, kimutatási határa, kis mintaigénye, sebessége és sokszínű alkalmazása miatt kiemelkedő a jelentősége a kinetikai analízisben. Lágymolekulák ionizáció során nagy molekulatömegű vegyületeket is tanulmányozhatunk, ezáltal a polimerek, fehérjék molekulatömege is egyszerűen és gyorsan meghatározható. A tandem tömegspektrometriás (MS/MS) mérések esetén a kiválasztott iont aktiváljuk, majd annak fragmentációjával szerkezeti információkhoz jutunk.

A poliuretánok az egyik legszélesebb körben alkalmazott polimerek, melyek előállításának legfontosabb reakciója az alkoholok és poliolkok közötti nukleofil addíció. Célunk volt diizocianátok és egy funkciócsoporthal rendelkező alkoholok, illetve két vagy három funkciócsoporthal rendelkező poliolkok között lejátszódó reakciók kinetikáját vizsgálni tömegspektrometriás módszerekkel. Ehhez 4,4'-metilén-difenil-diizocianátot (4,4'-MDI) és 2,4-toluol-diizocianátot (2,4-TDI) reagáltattunk különböző alkoholokkal (bután-1-ol, bután-2-ol, dietilén-glikol-monometiléter - DEGME) úgy, hogy a reakció kinetikai leírása pszeudo elsőrendű modellnek feleljen meg. Így lehetőségünk volt összehasonlítani a két

diizocianát vegyület reaktivitását az alkoholokkal szemben. Méréseinkhez ESI-MS és HPLC-UV technikát alkalmaztunk. A 4,4'-MDI-t polipropilén-glikollal (PPG), politetrahydrofuránnal (PTHF), polikaprolaktondiollal (PCLD) és egy polimer-triollal, a polipropilén-glikol-glicerín-triéterrel (PPG_GL) reagáltattuk. Az MDI-polimer rendszerek időbeli lefutását MALDI-TOF MS módszerrel követtük, így a poliolo-k hidroxil-csoportjainak reaktivitásáról is kaptunk információt. A 4,4'-MDI alkoholokkal történő reakciója során lejátszódó lépéseket az 1/a ábra mutatja. Az 1/b ábrán a reakciótermékek szerkezetét láthatjuk, miután az egyes komponensek elreagáltak a metanollal. Az A jelű a kiindulási vegyület, a B jelű az egyszerűen elreagált diizocianát, a C pedig a végterméket jelöli.



1. ábra A 4,4'-MDI és alkoholok (ROH) reakciója során lejátszódó lépések (a) és a keletkező termékek szerkezete, miután elreagáltak a metanollal (b)

További munkánk során a hétköznapi életben hozzáférhető, többek között poliuretán alapú terméket, elasztánt tartalmazó ruhadarabokat vizsgáltunk DART-MS technikával. Célunk volt ezek felületén a gyártás során visszamaradt vegyszereket gyorsan és roncsolásmentesen meghatározni. A vegyületek között találkozhatunk sok, az egészségre káros anyagokkal is. A textiltermékek közvetlenül érintkezhetnek az emberi bőrrel, emellett a háztartási szennyvízzel könnyen a környezetbe kerülnek, tovább szennyezve azt.

II. Kísérleti módszerek

1. Felhasznált anyagok

A diizocianátok alkoholokkal illetve poliolokkal végzett reakciói során használt 4,4'-MDI, 2,4-TDI, bután-2-ol, DEGME, PCLD ($M_n = 2000$ g/mol), PTHF ($M_n = 1000$ g/mol), THF, acetonitril (HPLC minőségű) és a toluol vegyszerek Sima Aldrich (Taufkirchen, Németország) gyártmányúak voltak. A PPG ($M_n = 2000$ g/mol) BorsodChem (Kazincbarcika, Magyarország) míg a PPG-GL ($M_n = 1000$ g/mol; Rokopol G1000) PCC Rokita SA (BrzegDolny, Lengyelország) gyártmányúak voltak. A bután-1-ol Merck (Darmstadt, Németország) a metanol pedig VWR International-től (Leuven, Belgium) származnak. A vizet egy Direct-Q (Millipore, Molsheim, Franciaország) víztisztító készülékből vettük.

A textiltermékek vizsgálata során 15 db, a kereskedelemben kapható, különféle típusú, anyagú, színű és származási országú ruhadarabot elemeztünk. A minták tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat A vizsgált ruhadarabok főbb tulajdonságai

No.	Típus	Anyagösszetétel	Szín
1	Pulóver	100 % poliészter	Szürke
2	Ing	80 % pamut, 20 % poliészter	Fekete
3	Zokni	100 % pamut	Fekete
4	Farmer	100 % pamut	Kék
5	Póló	85 % poliészter, 15 % elasztán	Kék
6	Ing	100 % pamut	Barna
7	Szoknya	50 % akril, 40 % pamut, 10 % elasztán	Fekete
8	Ing	100 % pamut	Fekete
9	Póló	95 % pamut, 5 % elasztán	Lila
10	Sapka	100 % akril	Szürke
11	Zokni	44 % poliamid, 39 % polipropilén, 11 % pamut, 4 % poliészter, 2 % elasztán	Kék
12	Zokni	90 % pamut, 5 % poliamid, 5 % elasztán	Fekete
13	Zokni	80 % pamut, 17 % poliamid, 3 % elasztán	Szürke
14	Zokni	100 % pamut	Kék
15	Ing	100 % pamut	Szürke

2. Műszerek

A 4,4'-MDI alkoholokkal történő reakciója során a termékek eloszlásának tanulmányozásához folyadékromatográfiás technikát is alkalmaztunk. Ehhez egy WatersAlliance HPLC készüléket (Waters 2695 Separation module) használtunk. Az elválasztás egy AgilentZorbax SB-C18 típusú kolonnán történt, melynek hossza 75 mm, belső átmérője 4,6 mm és részecskemérete 3,5 μm . A kolonnátér hőmérséklete 40°C volt. A kromatogramokat 245 nm hullámhosszon rögzítettük (Waters 2996 PDA detektor).

A tömegspektrometriás és tandem MS vizsgálatához egy MicroTOF-Q típusú QqTOF tömegspektrométeren végeztük, melyhez elektroporlasztásos ionforrást (ESI) csatlakoztattunk. A porlasztási feszültség 4 kV, a nitrogén szárítógáz hőmérséklete 180°C volt.

A 4,4'-MDI polioloikkal történő reakciójának követéséhez a MALDI-TOF tömegspektrometriás méréseket egy Bruker BIFLEX IIITM repülési idő analízátorral felszerelt készülékkel végeztük. A pozitív töltésű ionokat reflektoron módban detektáltuk (20kV).

A rögzített tömegspektrumok értékeléséhez minden esetben a DataAnalysis 3.4 szoftvert használtuk.

A ruhadarabok vizsgálatához DART-SVP ionforrást csatlakoztattunk a korábban már említett Bruker Daltonics gyártmányú MicroTOF-Q típusú QqTOF-MS készülékhez, így mintaelőkészítésre nem volt szükség. Az

MS/MS vizsgálathoz választott prekursor ion izolációs ablakát 4 m/z egységre választottuk. Az ütközési gáz nitrogén gáz volt, az ütközési energiát 6-35 eV között változtattuk és az ütközési cellában $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar nyomást alkalmaztunk.

3. Mintaelőkészítés

A 4,4'-MDI és 2,4-TDI alkoholokkal végzett reakciói esetében egy 10 ml térfogatú lombikba nitrogén atmoszféra alatt 5 ml vízmentes toluolt és a megfelelő tömegű diizocianátot mértük. A diizocianátot tartalmazó lombikot, a toluolt és az alkoholt előre meghatározott hőmérsékleten termosztáltuk. A megfelelő mennyiségű alkohol hozzáadása után a reakcióelegyet 10 ml térfogatra pótoltuk vízmentes toluollal. A diizocianátok kezdeti koncentrációja 0,01 M, az alkoholoké pedig 0,65 M volt. A HPLC-UV méréshez használt mintaoldatok az alábbiak szerint készültek: 10 μ l reakcióelegy komponenseinek izocianát-csoportjait 1000 μ l metanolban reagáltattuk el. Az ESI-MS méréshez használt mintaoldatok az alábbiak szerint készültek: a HPLC-UV méréshez készített mintaoldatból 5 μ l térfogatot és 10 μ l 20 mM koncentrációjú nátrium-klorid oldatot hígítottunk metanollal 1000 μ l térfogatra.

A 4,4'-MDI polioloikkal végzett reakciója során egy 5 ml térfogatú lombikba a 4,4'-MDI-t és 3 ml vízmentes toluolt tettünk, nitrogén atmoszféra alatt. A lombikot

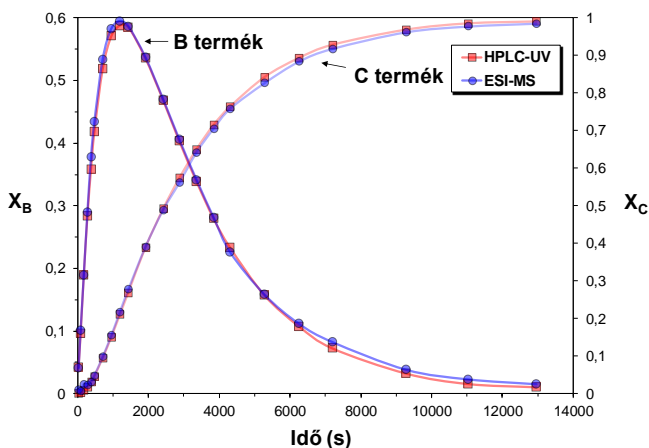
80 °C-on termosztáltuk. A reakciókat a megfelelő térfogatú poliól hozzáadása indította, melyeket 1 ml toluolban oldottunk fel. A reakcióelegy térfogatát 5 ml-re egészítettük ki vízmentes toluóval. A 4,4'-MDI kezdeti koncentrációja 0,32 M, míg a poliólok kezdeti koncentrációja 0,01 M volt. A MALDI-TOF mérésekhez a reakcióelegyből 100 µl-t vettünk ki, és az izocianát-csoportok elreagáltatása 600 µl MeOH:THF 2:1 arányú elegyének feleslegében történt (analit). Az így kapott elegyet használtuk fel a MALDI mintaelőkészítéshez. A mintaoldatokat a következőképpen készítettük el: mátrix anyagnak 2,5-dihidroxi-benzoésavat (DHB) oldottunk THF-ben 20 mg/ml koncentrációban. Ionizáló ágensként nátrium-trifluoracetát (NaTFA) oldatot készítettünk 5 mg/ml koncentrációban, THF-ben oldva. Ezeket az oldatokat mátrix : analit : ionizáló ágens = 10 : 2 : 1 térfogatarányban kevertük össze. Végül ezekből a mintaoldatokból 0,5 µl térfogatot cseppentettünk fel a mintatartó lemezre és hagytuk levegőn megszáradni. Az ESI-MS méréshez használt mintaoldatokhoz 10 µl reakcióelegyet 1000 µl metanollal elegyítettünk.

A DART ionforrás lehetővé tette, hogy mintaelőkészítés és a minta roncsolása nélkül tanulmányozzuk az egyes ruhaneműket. Az általunk vizsgált textileket manuálisan tartottuk az ionforrásba.

III. Új tudományos eredmények

1. Diizocianátok és alkoholok reakciója során keletkező uretán kötés képződésének tanulmányozása

1.1. Igazoltuk, hogy az ESI körülmények között keletkezett addukt ionok intenzitását felhasználva gyorsan és hatékonyan követhetjük a diizocianátok és alkoholok között lejátszódó reakciókban keletkező termékek eloszlását. Meghatároztuk és összehasonlítottuk a 4,4'-metilén-difenil-diizocianát (4,4'-MDI) és a 2,4-toluol-diizocianát (2,4-TDI) reaktivitását bután-1-olal, bután-2-ollal és dietilén-glikol-monometiléterrel (DEGME) szemben. Eredményeink alapján a HPLC-UV és ESI-MS mérések adataiból kapott móltört értékek gyakorlatilag megegyeztek az összes mintaoldatban. A 2. ábrán láthatjuk a 4,4'-MDI – bután-1-ol esetében mért móltört időbeli eloszlását a B (egy elreagált izocianát csoport) és C (mindkét izocianát csoport reakciója után) komponensek esetében, mindkét detektálási módszert alkalmazva. A késsel jelölt pontok az ESI-MS, a pirossal jelölt pontok a HPLC-UV mérési adatok. A reakciók során nagy alkohol felesleget használtunk, ezáltal biztosítottuk a pszeudo elsőrendű kinetikát. A 2. ábrán látható görbéket illesztéssel határoztuk meg, ahol változó paraméterként a k pszeudo elsőrendű sebességi állandókat alkalmaztuk.



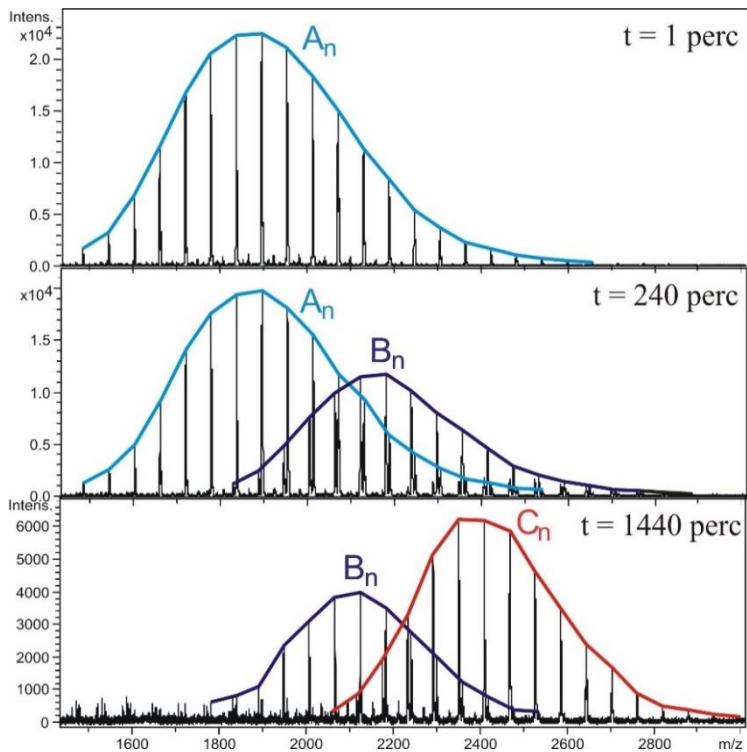
2. ábra MDI és bután-1-ol reakciója során ESI-MS és HPLC-UV mért eredményei alapján számolt móltörték értéke és a számított görbék az idő függvényében

1.2. Kimutattuk, hogy a 4,4'-MDI első izocianát-csoportja az alkohol hidroxil-csoportjával 1,5-szer gyorsabban reagál, mint a második izocianát-csoport. Igazoltuk, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között mellékreakciók nem játszódtak le. Meghatároztuk, hogy az MDI és TDI izocianát csoportjainak reaktivitása hogyan változik az első izocianát csoportra történő alkohol addíciója után. Igazoltuk, hogy mindkét izocianát-csoport reaktivitása csökken a karbamátképződési lépés után. Meghatároztuk az MDI és TDI diizocianátok és alkoholok közötti reakciók aktiválási energiáját. A reakciósebességek összehasonlíthatóságának érdekében a primer

alkoholokkal történő reakciót 25-55°C tartományban, a szekunder hidroxil csoportot tartalmazó alkohol és DEGME esetében 45-75°C tartományban végeztünk vizsgálatokat. A látszólagos aktiválási energia értékek alapján megállapítottuk, hogy a 4,4'-MDI és a 2,4-TDI alkoholokkal szembeni reaktivitása, az alkoholok nukleofilitásának csökkenésével megfelelően a következő sorrendben csökken: 1-butanol > 2-butanol > DEGME.

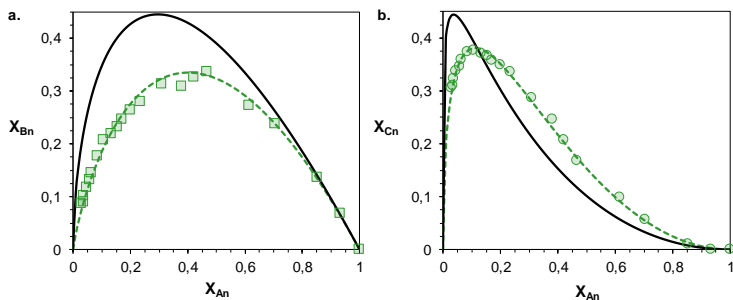
1.3. Megállapítottuk, hogy a vizsgált polimer-diolok reaktivitása az következő sorrendben csökken: PCLD > PTHF > PPG. ESI-MS/MS vizsgálattal alátámasztottuk, hogy az általunk alkalmazott reakciókörülmények között a két hidroxil-csoport reagált a diizocianáttal, azaz allofanát vegyület nem keletkezett. Meghatároztuk különböző poliolkok hidroxil csoportjainak reaktivitását izocianát csoporttal szemben. Bebizonyítottuk, hogy a MALDI-TOF MS alkalmazható a 4,4'-MDI különböző polimer polioloikkal lejátszódó reakciójának kinetikai vizsgálatára. MALDI-TOF MS válaszfaktorokat és intenzitástört értékeket alkalmazva, kiszámoltuk a polimer sorozatok móltörtjeit, majd ezek segítségével illesztéssel megbecsültük a pszeudo elsőrendű sebességi állandókat. A 3. ábrán a 4,4'-MDI és PPG metanollal, három különböző időpontban leállított reakció termékeinek MALDI-TOF tömegspektrumát láthatjuk.

Poliuretánok képződésének és késztermékeinek vizsgálata
tömegspektrometriás módszerekkel



3. ábra A 4,4'-MDI és PPG metanollal leállított reakciójának MALDI-TOF tömegspektroma 3 különböző időpontban

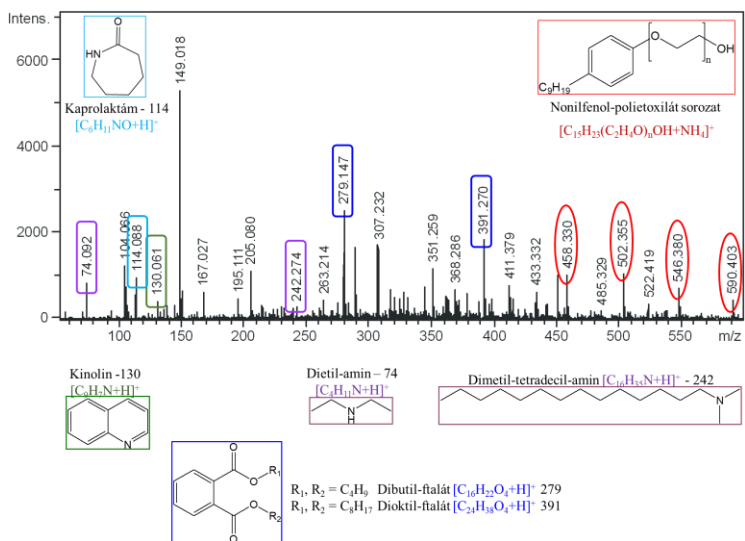
1.4. Kimutattuk a poliolok esetében fellépő szubsztitúciós hatást. A 4,4'-MDI – polimer-triol (PPG_GL) rendszer esetében illesztéssel megbecsültük a k_1 , k_2 és k_3 pszeudo elsőrendű sebességi állandókat. Megállapítottuk, hogy miután a PPG_GL első hidroxil-csoportja elreagált, a második gyorsabban reagál az izocianát-csoporttal, mely pozitív szubsztitúciós hatásra utal. A szubsztitúciós hatás mértékét grafikus módon is megállapítottuk. A reakciókban keletkező termékek móltört értékeit ábrázolva a kiindulási anyag móltörjének függvényében kimutattuk, hogy a diolok esetében nincs szubsztitúciós hatás, míg a polimer triol esetében a szubsztituáltság fokával változik a hidroxil csoportok reaktivitása. A 4. ábrán látható a 4,4'-MDI – PPG_GL reakcióban keletkező termékek móltört $[X_{Bn}$ (a) és X_{Cn} (b)] értékeinek változása az X_{An} függvényében.



4. ábra X_{B_n} (a) és X_{C_n} (b) értékeinek változása az X_{A_n} függvényében a 4,4'-MDI – PPG_GL reakció esetén

2. DART ionizáció felhasználása ruhákon található vegyszermaradványok azonosítására, kimutatására.

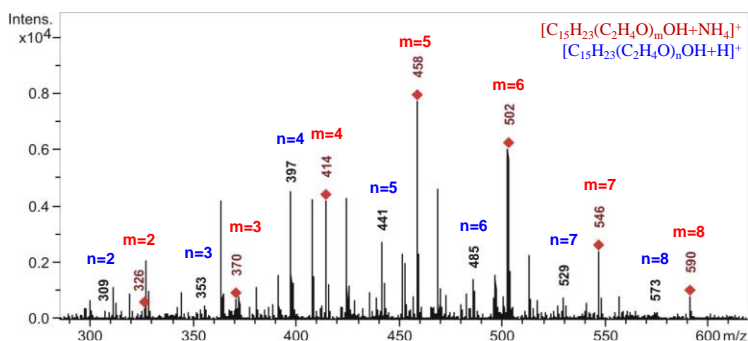
2.1. Kimutattuk, hogy DART ionizációval a kinolin és metilezett származékai, ftalát típusú lágyítók, aminok, kaprolaktám és etoxilált zsíralkoholok hatékonyan detektálhatók ruhaneműkről. 15 db textiltermék felületéről 40 különböző komponenset azonosítottunk DART-MS technikával. Ezek közül 14 komponens esetén tandem (DART-MS/MS) tömegspektrometriás vizsgálatokat végeztünk és javaslatot tettünk azok szerkezetére. Az 5. ábrán a „12. számú zokni” DART-MS spektruma látható, amelyen jelöltem az azonosított komponenseket szerkezetükkel és m/z értékükkel.



5. ábra A 12. számú minta DART-MS spektruma, illetve az azonosított komponensek szerkezete és m/z értéke

2.2. Megállapítottuk, hogy több ruhanemű nonilfenol-etoxilátot tartalmazott, ezek szerkezetét tandem tömegspektrometriás mérésekkel is igazoltuk. Kimutattattuk a toxikus nonilfenol-etoxilátok (NPE) jelenlétét 8 db minta esetében, emellett detektáltuk az NPE sorozat tagjait az NPE maradványaival szennyezett ruhadarabot viselő személy bőréről is. Ezek alapján megállapítottuk, hogy DART ionizációval nagy hatékonysággal mutathatók ki a nonilfenol-etoxilát komponensek.

**2.3. Automata módszert dolgoztunk ki a nonilfenol-
etoxilát komponensek detektálására, mely a sorozat
azonosításán, majd tandem tömegspektrometriás
szerkezetigazoláson alapszik.** Ezzel a módszerrel
sikerült a mérési és kiértékelési időt kevesebb, mint egy
percre csökkenteni mintánként.



6. ábra A mintavevő pólca DART-MS spektruma

Egy „tisztá” mintavevőpálcanak a DART-MS spektrumát a 6. ábra mutatja be. Ezen az ábrán piros az ammóniumionnal képzett addukt ionokat, míg kék szín a protonált adduktokat jelöli. A csúcsok feletti n és m értékek az eilén-oxid egységek számát jelölik a különböző komponensek esetében.

IV. Az eredmények lehetséges alkalmazása

Igazoltuk, hogy az általunk használt lágy ionizációs technikák, mint az ESI-MS és MALDI-TOF MS gyors és hatékony módszerek a diizocianátok és alkoholok, illetve polimer poliolkok reakciójának kinetikai vizsgálatára. Méréseink alapján hasonló tulajdonságú vegyületek reakcióinak előrehaladását, a keletkező termékek eloszlásának követését teszik lehetővé. Az időfüggetlen diagramok használatával a szubsztitúciós hatás mértékéről is információt nyerhetünk. A meghatározott sebességi állandók felhasználhatók poliuretán termékek tervezésében.

Kimutattuk, hogy DART-MS technika segítségével gyorsan, hatékonyan és roncsolás nélkül vizsgálhatjuk a különböző textiltermékeket. Az eredmények alapján további termékek, használati tárgyak vizsgálata is elvégezhető. Az azonosított nonilfenol-etoxilát és egyéb toxikus, irritáló komponensek vizsgálatainak eredményei hozzájárulnak ezek felhasználásának ellenőrzéséhez.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani az alábbi pályázatoknak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott anyagi támogatásért: az OTKA K-101850 számú pályázatnak, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 projektnek, illetve a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 projektnek, amelyek az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap, és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

V. Publikációs lista

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Antal, B.**; Kuki, A.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Keki, S. Rapid detection of hazardous chemicals in textiles by direct analysis in real-time mass spectrometry (DART-MS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (19), 5189-5198. IF: 3,431
2. Nagy, T.; **Antal, B.**; Czifrak, K.; Papp, I.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Keki, S. New insight into the kinetics of diisocyanate-alcohol reactions by high-performance liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (25). IF: 1,866
3. Nagy, T.; **Antal, B.**; Dekany-Adamoczky, A.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Keki, S. Uncatalyzed reactions of 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate with polymer polyols as revealed by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Rsc Advances* **2016**, 6 (52), 47023-47032. IF: 3,108

További közlemények

4. Kuki, Á.; Shemirani, G.; Nagy, L.; **Antal, B.**; Zsuga, M.; Kéki, S. Estimation of Activation Energy from the Survival Yields: Fragmentation Study of Leucine Enkephalin and Polyethers by

Tandem Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2013, 24 (7), 1064-1071. IF:3,193

5. Kuki, Á.; Nagy, L.; Szabó, K. E.; **Antal, B.**; Zsuga, M.; Kéki, S. Activation Energies of Fragmentations of Disaccharides by Tandem Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2014, 25 (3), 439-443. IF: 2,945

6. Nagy, L.; Nagy, T.; Deak, G.; Kuki, A.; **Antal, B.**; Zsuga, M.; Keki, S. Direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS) of highly non-polar low molecular weight polyisobutylenes. *J. Mass Spectrom.* 2015, 50 (9), 1071-1078. IF: 2,541

7. Nagy, T.; Kuki, A.; **Antal, B.**; Nagy, L.; Purgel, M.; Sipos, A.; Nagy, M.; Zsuga, M.; Keki, S. Chiral differentiation of the noscapine and hydrastine stereoisomers by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2015, 50 (1), 240-246. IF: 2,541

8. **Antal, B.**; Kuki, A.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; M-Hamvas, M.; Vasas, G.; Keki, S. Rapid Discrimination of Closely Related Seed Herbs (Cumin, Caraway, and Fennel) by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS). *Anal. Sci.* 2016, 32 (10), 1111-1116. IF: 1,228

Konferenciák

9. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Shemirani, G.; Nagy, L.; Zsuga, M.; Kéki, S., Poliéterek és a diizodecil-ftalát fragmentáció aktiválási energiájának becslése tandem tömegspektrometria segítségével. In XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Nagybánya, Románia, 2013.

10. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, T.; Nagy, L.; Purgel, M.; Sipos, A.; Nagy, M.; Zsuga, M.; Kéki, S., Az ESI körülmények között képződött noszkapin dimerek fragmentációjának az aktiválási energiájának becslése tandem tömegspektrometriás módszerrel. In XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2014.

11. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., A római kömény, a fűszerkömény és az édeskömény gyors elemzése

valós idejű közvetlen analízis alkalmazásával. In XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíksomlyó, Románia, 2015.

12. Nagy, L.; Nagy, T.; Deák, G.; Kuki, Á.; **Antal, B.**; Zsuga, M.; Kéki, S., Kis molekulatömegű apoláros polimerek vizsgálata DART ionizációs körülmények között. In XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíksomlyó, Románia, 2015.

13. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., Toxic Compounds in textiles identified by direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS). In I. Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, Romania, 2016.

14. **Antal, B.**; Nagy, T.; Dékány-Adamóczy, A.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Kéki, S., Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization mass spectrometric study of 4, 4'-diphenyl-methane-diisocyanate and polyols uncatalyzed reactions. In 20th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Dresden, Germany, 2016.

15. Kuki, Á.; **Antal, B.**; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., Vegyi anyagok gyors detektálása ruhadarabokon valós idejű közvetlen analízis ionizációs tömegspektrometriával (DART-MS). In XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Temesvár, Románia, 2016.

16. Nagy, T.; Nagy, L.; Kuki, Á.; **Antal, B.**; Deák, G.; Purgel, M.; Narmanakh, M.; Iván, B.; Zsuga, M.; Kéki, S., Ionization of non-polar polyisobutylene derivatives by DART and ESI ion sources. In 20th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Dresden, Germany, 2016.

17. Kuki, Á.; **Antal, B.**; Nagy, L.; Nagy, T.; Zelei, G.; Zsuga, M.; Kéki, S., Identification of chemicals in different objects by direct analysis in real time mass spectrometry. In XXII. International Mass Spectrometry Conference, Florence, Italy, 2018.



Nyilvántartási szám: DEENK/457/2021.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Antal Borbála

Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

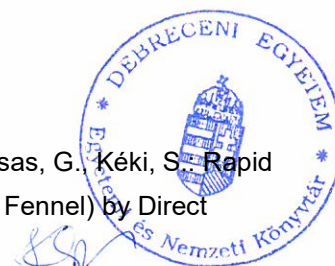
Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Antal, B.**, Kuki, Á., Nagy, L., Nagy, T., Zsuga, M., Kéki, S.: Rapid detection of hazardous chemicals in textiles by direct analysis in real-time mass spectrometry (DART-MS). *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (19), 5189-5198, 2016. ISSN: 1618-2642.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-016-9603-z>
IF: 3.431
2. Nagy, T., **Antal, B.**, Dékány-Adamocsky, A., Karger-Kocsis, J., Zsuga, M., Kéki, S.: Uncatalyzed reactions of 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate with polymer polyols as revealed by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *RSC Adv.* 6 (52), 47023-47032, 2016. ISSN: 2046-2069.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA06671B>
IF: 3.108
3. Nagy, T., **Antal, B.**, Czifrák, K., Papp, I., Karger-Kocsis, J., Zsuga, M., Kéki, S.: New insight into the kinetics of diisocyanate-alcohol reactions by high-performance liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (25), 1-9, 2015. ISSN: 0021-8995.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.42127>
IF: 1.866

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (5)

4. **Antal, B.**, Kuki, Á., Nagy, L., Nagy, T., Zsuga, M., Mikóné Hamvas, M., Vasas, G., Kéki, S.: Rapid Discrimination of Closely Related Seed Herbs (Cumin, Caraway, and Fennel) by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS). *Anal. Sci.* 32 (10), 1111-1116, 2016. ISSN: 0910-6340.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.32.1111>
IF: 1.228





5. Nagy, T., Kuki, Á., **Antal, B.**, Nagy, L., Purgel, M., Sipos, A., Nagy, M., Zsuga, M., Kéki, S.: Chiral differentiation of the noscapine and hydrastine stereoisomers by electrospray ionization tandem mass spectrometry.
J. Mass Spectrom. 50 (1), 240-246, 2015. ISSN: 1076-5174.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jms.3527>
IF: 2.541
6. Nagy, L., Nagy, T., Deák, G., Kuki, Á., **Antal, B.**, Zsuga, M., Kéki, S.: Direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS) of highly non-polar low molecular weight polyisobutylenes.
J. Mass Spectrom. 50 (9), 1071-1078, 2015. ISSN: 1076-5174.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jms.3621>
IF: 2.541
7. Kuki, Á., Nagy, L., Szabó, E. K., **Antal, B.**, Zsuga, M., Kéki, S.: Activation Energies of Fragmentations of Disaccharides by Tandem Mass Spectrometry.
J. Am. Soc. Mass Spectrom. 25 (3), 439-443, 2014. ISSN: 1044-0305.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13361-013-0793-8>
IF: 2.945
8. Kuki, Á., Shemirani, G., Nagy, L., **Antal, B.**, Zsuga, M., Kéki, S.: Estimation of Activation Energy from the Survival Yields: Fragmentation Study of Leucine Enkephalin and Polyethers by Tandem Mass Spectrometry.
J. Am. Soc. Mass Spectrom. 24 (7), 1064-1071, 2013. ISSN: 1044-0305.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13361-013-0635-8>
IF: 3.193

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 20,853

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
8,405**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2021.10.08.

