

Ionpárok alkalmazása környezetanalitikai mérésekre  
alkalmas kémiai érzékelők és  
eljárások fejlesztésében

**Ph.D. értekezés**



*Írta:*

***dr. Kovács Barna***

Készült a  
**Janus Pannonius Tudományegyetem**  
**Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén**

Pécs  
1998

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik kísérleti munkám és a dolgozat írása során segítségemre voltak.

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, **Dr. Marek Nándor** egyetemi docens úrnak munkám irányításáért, köszönöm a kutatás közben felmerült kérdésekhez adott értékes tanácsait, valamint az értekezés összeállításához nyújtott segítségét.

Külön köszönetet mondok **Nagy Géza** professzor úrnak, tanszékvezetőmnek munkám támogatásáért, a dolgozat írásakor adott tanácsaiért és a dolgozat olvasása során tanúsított türelméért, javaslataiért.

Köszönöm **Otto Samie Wolfbeis** professzornak, hogy megismertetett az optikai érzékelők csodálatos világával, munkámat mindvégig támogatta és tapasztalataival segítette.

Köszönöm pécsi, eszéki és grazi munkatársaimnak és barátaimnak **Dr. Huarui Henek, Dr. Ingo Klimantnak, Dr. Kunsági-Máté Sándornak, Dr. Gerhard J. Mohrnak, Dr. Ines Oehmenek, Dr. Claudia Preiningernak, Dr. Milan Sak-Bosnarnak, Petz Andreának, Dr. Szabó Klárának, Dr. Tobias Wernernek és Ljerka Zelenkanak** segítségüket, a közös munkát és konzultációt, a laboratóriumban együtt eltöltött vidám perceket.

Külön köszönöm **Stanley M. Klainer** professzornak és **Dr. Kisholoy Goswaminak**, a FiberChem Inc. munkatársainak, hogy rendelkezésemre bocsátották az AerSense száloptikás fluorimétert.

Köszönet illeti a Österreichische Austauschdienst-et és az OTKA-t (F17324 sz. pályázat) a munkához nyújtott anyagi támogatásért.

**Hálásan köszönöm feleségemnek, gyermekeimnek és szüleimnek türelmüket és nélkülözhetetlen támogatásukat.**

<b>1. BEVEZETÉS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>4</b>
2.1 A kémiai érzékelők anyagai .....	4
2.2 Ionos tenzidekre szelektív, potenciometriás elektródok .....	6
2.3 Az optikai érzékelők működése .....	9
2.4 Kationos potenciál érzékeny festékek .....	11
2.5 Optikai szén-dioxid érzékelők .....	12
2.6 A belső szűrő hatás .....	13
2.7 Uranil ionok kimutatására alkalmazott módszerek .....	14
<b>3. KÍSÉRLETI RÉSZ .....</b>	<b>15</b>
3.1 Felhasznált vegyszerek .....	15
3.2 A potenciometriás érzékelőkben alkalmazott ionpárok előállítása .....	15
3.3 Az optikai érzékelőkben alkalmazott ionpárok előállítása .....	16
3.4 Kémiai érzékelők készítése .....	18
3.5 A mérésekhez használt műszerek, berendezések .....	22
<b>4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK .....</b>	<b>25</b>
4.1 Szenzoranyagok ionpár formában történő immobilizálása .....	25
4.1.1 Az ionpárok alkalmazásának előnyei .....	26
4.2 Az ionpár képződés kationos fluoreszkáló festékekre gyakorolt hatása .....	28
4.2.1 A spektrofotometriás vizsgálatok körülményei .....	28
4.2.2 A rodamin-B spektrofotometriás mérései mennyiségi kiértékelésének alapjait képező egyenletek és összefüggések .....	31
4.2.3. Spektrofotometriás és fluorimetriás vizsgálatok .....	33
4.3. Ionpárok alkalmazása ionok meghatározására .....	39
4.3.1. Kationos potenciál-érzékeny festékek alkalmazása kationok meghatározására .....	39
4.3.2. Nitrácion meghatározása ionpárként immobilizált festékkel .....	44
4.3.3. Tenzidekre érzékeny potenciometriás elektródok .....	46

4.4 Ionpárok alkalmazása optikai gázérzékelőkben .....	53
4.4.1 Száloptikás szén-dioxid érzékelő fejlesztése környezetvédelmi mérésekhez .....	53
4.4.1.1 A szén-dioxid érzékelő kémiája .....	54
4.4.1.2. Polimer alapú szén-dioxid érzékelők.....	55
4.4.1.3. Szilikon polimer alapú, aminoetil-cellulóz adalékot tartalmazó membránok .....	60
4.4.1.4. A szén-dioxid érzékelőkkel kapcsolatos eredmények össz foglalása .....	65
4.4.2. Kombinált fluoreszcenciás szén-dioxid és oxigén érzékelő .....	67
4.4.2.1 Egy rétegben megvalósított kombinált érzékelő .....	68
4.4.3. Ammónia gázra érzékeny ionpár .....	70
4.5. A belső szűrő hatás és alkalmazása .....	72
4.5.1. A belső szűrő hatáson alapuló optikai érzékelő .....	73
4.5.2. A passzív belső szűrő hatás modellezése .....	75
4.5.3. A belső szűrő hatás alkalmazása uranil ionok meghatározására .....	80
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>	<b>84</b>
<b>6. SUMMARY .....</b>	<b>87</b>
<b>7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK .....</b>	<b>92</b>

## 1. BEVEZETÉS

A kémiai érzékelők analitikai felhasználása - alkalmazásuk gyakoriságát tekintve - harmadik helyen áll az elválasztási technikák és a spektroszkópiai módszerek után. A kémiai érzékelők jelentőségét és térhódítását az elmúlt években megjelent több ezer közlemény is mutatja. Alkalmazási területük egyre bővül: a klinikai és az ipari analízisekben történő felhasználásuk mellett az utóbbi években a környezet-analitikai vizsgálatokban is egyre nagyobb szerepet játszanak. A környezet-analitika feladata a környezetet szennyező kémiai anyagok kimutatása és mennyiségének meghatározása. A környezet-analitikában alkalmazott egyes mérési technikáknak alkalmasnak kell lenni a nyomnyi mennyiségben is káros anyagok kimutatására. Így gyakran nagy érzékenységű módszerek kifejlesztésére van szükség. Másrészt azonban a környezetben eredendően is meglévő, de az emberi tevékenység következtében felhalmozódó vagy elfogyó anyagok mennyiségében bekövetkező változások nyomonkövetése is fontos feladat. Ilyen estében egy adott határérték környezetében történő pontos mérésekre van szükség. A környezetből származó minta a meghatározandó anyag mellett számos további, hasonló kémiai tulajdonságokkal rendelkező komponenst is tartalmaz, melyek a kiválasztott anyag közvetlen meghatározását nehezíti. Ezért rendszerint elválasztás/dúsítás előzi meg a laboratóriumi analízist. Az intenzív kutatások eredményeként kifejlődött kémiai szenzorok sok esetben nagy szelektivitásuk révén lehetőséget nyújtanak helyszíni mérésekre, egyre javuló érzékenységük és egyszerű kezelhetőségük miatt mind nagyobb a jelentőségük.

A környezet-analitika, mint új felhasználási terület, a szenzorok kutatásának lendületet adott, mivel a korábban - elsősorban klinikai rutinmérésekre - kifejlesztett kémiai érzékelők rendszerint nem használhatók módosítás nélkül más analitikai vizsgálatokra. Ennek könnyen belátható okai vannak: egyrészt a környezet-analitikai minták különböző halmazállapotúak és a meghatározandó anyag koncentrációja több nagyságrendet is változhat. Sok esetben helyszíni mérésekre van szükség, melyet gyakran nem képzett analitikus végez. Természetesen a felmerülő igények nem csak a kémiai érzékelők, hanem a mérést és kiértékelést végző műszerek fejlesztését is szükségessé tették.

A kémiai érzékelők két legnagyobb csoportját az elektrokémiai és az optikai érzékelők alkotják. A kémiai érzékelők vagy szenzorok olyan analitikai eszközök, melyek egyrészt felismerik a mintában a kiválasztott molekulát, másrészt ennek koncentrációjával arányos fizikai-kémiai jel képzésére alkalmasak. A kémiai felismerésben résztvevő vegyületek az optikai és az elektrokémiai szenzorokban rendszerint azonosak; a különbség elsősorban a jelátalakítási folyamatban van. Ez a különbség azonban sokszor alapvetően eltérő működési mechanizmushoz vezet. A jelátalakítás különbözőségéből adódó további számos eltérés ellenére az optikai és elektrokémiai érzékelőket alkotó szerkezeti egységek, elemek - így pl. a polimerek, sokszor a szelektivitást biztosító védőrétegek, a felismerésben résztvevő molekulák, segédanyagok stb. - azonosak. Ezért a kémiai érzékelők fejlesztése, alkalmazása és tárolása során felmerülő megoldandó feladatok is gyakran hasonlóak, melyek közül kettőt emelek ki: (i) a jelképzésben/ jelátalakításban résztvevő anyagok megkötése a szenzorban vagy annak felületén és (ii) az érzékelők kimutatási határának csökkentése.

Az értekezés a pécsi Janus Pannonius Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén és a grazi Karl Franzens Universität Szerves Kémiai Intézetének Analitikai Részlegén a kémiai érzékelők fejlesztése és alkalmazása terén végzett kutató munkámat foglalja össze.

Munkám célja egyrészt a kémiai érzékelők aktív komponenseinek ionpár formában történő rögzítésének, és az ionpároknak a szenzorok működésére gyakorolt hatásának vizsgálata volt. Kísérletet tettem optikai érzékelőkben használatos, szulfonát ill. kvaterner ammónium csoportot tartalmazó abszorpciós és fluoreszcens indikátorok ionpár formában történő immobilizálására. Előállítottam továbbá számos, anionos és kationos tenzidekből képzett ionpárt is. Vizsgáltam az ionpárok potenciometriás szelektív elektródok szenzor anyagaként történő felhasználásának lehetőségét, valamint a festékekkel képzett ionpárok ionokra és gázokra érzékeny optikai szenzor membránokban való alkalmazását.

A vonatkozó irodalom alapján célszerűnek látszott megvizsgálni az ionpár képződésnek a fluoreszcens festékek protonálódási és aggregációs egyensúlyára gyakorolt hatását, mivel ez spektrális tulajdonságaik megváltozását vonhatja maga után.

Munkám további része az optikai érzékelők és spektrofotometriás analitikai eljárások kimutatási határának optikai elven történő csökkentésére irányult. Megvizsgáltam az

úgynevezett belső szűrő hatás elméleti és kísérleti vonatkozásait. Célul tűztem ki az abszorpciós és fluoreszcenciás indikátorokat egyidejűleg tartalmazó rendszerek spektrális tulajdonságának modellezését, spektrofotometriás és fluoreszcenciás vizsgálatokkal történő ellenőrzését. A dolgozatban bemutatom az elméleti megfontolások alkalmazásával kidolgozott, uranil ionok meghatározására szolgáló fluoreszcenciás analitikai módszert, továbbá egy, a belső szűrő hatást alkalmazó, nagy érzékenységű optikai szenzor membrán kialakítását.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Napjainkban a kémiai érzékelőkkel foglalkozó munkák száma évente mintegy 15-20%-kal nő. A következő -korántsem teljes- összefoglalás azokon a közleményeken alapul, melyek eredményeit ismereteim elmélyítésére, vagy közvetlenül munkám során használtam fel.

### 2.1. A kémiai érzékelők anyagai

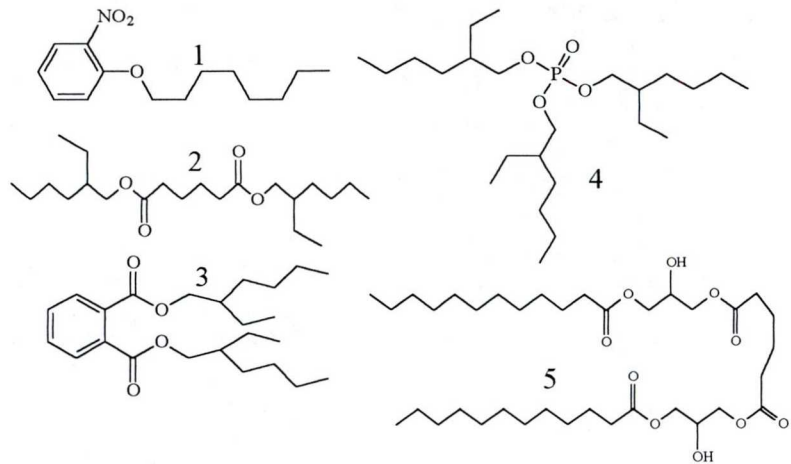
Felépítésüket tekintve a kémiai érzékelők rendkívül egyszerűek: jelképzésre és jelátalakításra szolgáló elemeket tartalmaznak, melyeket együttesen aktív komponenseknek szokás nevezni. A kémiai érzékelők aktív komponensei közvetlenül általában nem használhatók reverzibilis szenzorként. Ezért a mintával nem elegyedő folyadékban, polimerben, szol-gélben elosztatva vagy valamely anyag felületére adszorbeálva alkalmazzák ezeket [1-4]. Mivel a meghatározást általában vizes oldatban végzik, vízzel nem elegyedő szerves oldószerként gyakran nitrobenzolt [5], dekanolt [6] vagy klórozott szénhidrogén származékokat [7] használnak. Könnyebb kezelhetőséget biztosít, ha a felismerést és jelátalakítást végző anyagokat nem oldat formában alkalmazzák, ezért az aktív komponenseket rendszerint egy megfelelő kémiai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező polimerbe ágyazzák. A polimerek változatos tulajdonságai lehetővé teszik a legmegfelelőbb anyag kiválasztását. Gyakran használnak poliakrilamidot [8], poliuretán hidrogélt [9], polisztirént [10], és legelterjedtebben lágyított PVC-t [11-16]. A 2.1 táblázatban néhány gyakrabban alkalmazott polimert és oldószerét tüntettük fel, a 2.1. ábrán a PVC-ből készített szenzorokhoz használt lágyítók közül mutatunk be néhányat.

*2.1. táblázat A kémiai érzékelőkben gyakrabban használt polimerek és oldószerük*

<i>Polimer</i>	<i>Oldószer</i>
poliuretánok	alkoholok
etilcellulózok	etanol/toluol elegy
polivinilalkoholok	víz, alkoholok
polivinilklorid	tetrahidrofurán
polisztirén	tetrahidrofurán, toluol
szilikonok	toluol, klórozott szénhidrogének



A meghatározni kívánt anyagokat a mintából szelektíven felismerni képes vegyületeket ionofóroknak nevezik. Az optikai érzékelőkben ún. kromoionofórokat alkalmaznak, melyek az adott ion megkötésekor optikai tulajdonságaikat megváltoztatják. Az ionofórok az alábbiak szerint csoportosíthatók:



2.1. ábra Szenzorokban alkalmazott lágyítók szerkezeti képlete  
1 - o-NPOE, 2 - DOA, 3 - DOP, 4 - TOP, 5 -WM-3

- semleges (töltéssel nem rendelkező) ionofórok:

természetes: pl. valinomicin, nonactin [25]

szintetikus: pl. koronaéterek, királis ionofórok, kalixarének

- hagyományos komplexképzők: pl. immobilizált EDTA, EGTA

- lipofil ionok: pl. tridodecil-metil-ammónium-klorid, didecilamin-hidroklorid

- kromoionofórok: pl. pH-érzékeny festékek, fémindikátorok

Stabil és hosszú élettartamú érzékelőt úgy lehet készíteni, ha meggátoljuk, hogy aktív anyaguk eltávozzon a szenzor rétegből. Az aktív komponenseknek a szenzorban való megkötésére különféle eljárások alkalmazhatók, történhet pl. kovalens kötéssel [17,18]. A kovalens kötés előnye, hogy a molekulák nem, vagy csak kis mértékben távoznak el az érzékelőről. Ezáltal a kovalens kötéssel történő immobilizálás hosszú élettartamot és stabil, reprodukálható működést biztosít az érzékelőnek.

Egy másik eljárás szerint a komponenseket nagy aktív felületű anyagon pl. ioncserélő gyantán [19] vagy szilikagélen [20] adszorbeáltatják. Történhet az immobilizálás alkalmas kopolimer felhasználásával is [21]. A szenzoranyag megkötésének egyik gyakran alkalmazott módszere amikor hosszú ( $C_{12}$ - $C_{16}$ ) egy vagy több alkiláncot kapcsolnak a kérdéses molekulához [22-24]. Így a molekulák apoláros oldószerben és a polimerekben oldhatóvá válnak.

Ha a szenzor aktív komponense permanens töltéssel rendelkezik, egy megfelelő lipofil ellenionnal szerves oldószerben és polimerekben oldhatóvá tehető. Az elektrosztatikus kölcsönhatás révén kialakuló, úgynevezett ionpárokat egyszerű előállítani és tisztítani. Az első, az érzékelő anyag ionpár formában történő immobilizálását tenzidekre érzékeny potenciometriás érzékelőknél valósították meg [5, 13]. Megfigyelték, hogy az anionos és kationos tenzidmolekulák egymással só-szerű vegyületet képezhetnek. Ezen anyagok általában vízben csak kevésbé oldhatók. A molekulák ellentétes polaritású végeikkel egymás felé fordulnak, töltéseik kompenzálódnak. Nagyméretű hidrofób csoportjaik kölcsönhatása miatt pelyheket vagy porszerű csapadékot képezve kiflokkulálnak a vizes oldatból.

A kémiai érzékelőkben a polimer, a lágyító és az ionofór mellett további segédanyagok alkalmazására is szükség lehet, melyek a szenzor szelektivitását ill. működési mechanizmusát [26, 27] befolyásolják. E segédanyagok rendszerint lipofil kationok vagy anionok. Szerepük, hogy elektromos töltésük révén megátolják vagy csökkentik a velük azonos töltésű, a mintában lévő ionok szenzorba történő extrakcióját:

- lipofil anionok: tetrafenilborát származékok, alkilszulfátok, -szulfonátok
- lipofil kationok: kvaterner ammónium, foszfónium, arzónium ionok

Az előzőekben bemutatott fontosabb szenzor komponenseken kívül a fluoreszcencia mérésén alapuló (szál)optikai érzékelők ún. optikai izoláló réteggel is rendelkeznek [4]. Ez megátolja a természetes fény szenzoron keresztül történő behatolását a mérőrendszerbe. Az optikai izolálás történhet fekete rétegek felhasználásával, pl. polimerben szuszpendált grafitpor, fekete teflon vagy polikarbonát. Elsősorban abszorpciós indikátorokat tartalmazó szenzoroknál alkalmaznak nagy reflexiójú fehér rétegeket, mint pl. fémpigmentek, fehér teflon [4]. A reflektáló anyagot gyakran a por formájában a szenzor anyagához keverik, ilyen pl. a  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , cellulózpor [4].

## 2.2 Ionos tenzidekre szelektív, potenciometriás elektródok

A potenciometriás érzékelők aktív eleme az szenzor membrán, mely a minta oldatot és a mérendő anyag ismert koncentrációjú oldatát -ún belső oldatot- választja el egymástól. A belső oldatba egy, az elektromos jel elvezetését biztosító elsőfajú vagy -gyakrabban- másodfajú elektród merül. A membrán anyagát tekintve nagyon változatos lehet, mely a potenciometriás

érzékelők egyfajta csoportosítását is lehetővé teszi. A membrán anyaga szerint csoportosítva beszélhetünk üveg, csapadék és folyadék membránokról, ez utóbbiakhoz szokás sorolni a lágyított polimer membránú potenciometriás érzékelőket is.

A potenciometriás elektródok működése számos közleményben és összefoglaló munkában olvasható [28-36, 111]. Az érzékelő membrán és a minta határfelületén a mérendő ionok szelektíven adszorbeálódnak/extrahálódnak. Ennek következtében a felületen az oldat belső részeihez képest megváltozik a töltéeloszlás. Termodinamikai egyensúly esetén az elektromosan töltött részecskék számában ill. eloszlásában a határfelületen bekövetkező változás az oldat belsejéhez képest mérhető potenciál változással jár együtt.

Az első, p-toluén-szulfonátra szelektív elektródot Coetzee és Freiser írta le 1968-ban [6]. Metilkaprilil-ammónium ion számos, szerves és szervetlen anionnal alkotott sóját 1-dekanolban, mint folyadékmembránban oldották. Az elektród p-toluénszulfonátra 0.1-0.001 M tartományban közel nernsti válaszu volt.

Birch és Clarke [5] cetil-trimetil ammónium ( $\text{CTA}^+$ ) ion laurilszulfáttal ( $\text{LS}^-$ ) képzett sójának nitrobenzolos oldatával millipor szűrőt itatott át. Az elektród a  $\text{LS}^-$  ionra 58 mV/dekádos meredekséget mutatott. Az elektród segítségével meghatározták a  $\text{LS}^-$  kritikus micellaképződési koncentrációját, mely  $6.1 \times 10^{-3} \text{M}$ -nak adódott.

Szilikongumiban elosztatott CTA-LS csapadékot alkalmazott Fogg [37]. A szenzoranyagot a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Br}^-$  ionoktól dialízissel tisztították. A klasszikus felépítésű elektródot CTA-Br titrálásához használták indikátorelektrodként, titrálószerként NaLS-ot és Na-tetrafenilborátot (TPB) alkalmaztak. Megfigyelésük szerint az elektród meredeksége a kezdeti 56 mV/dekád értékről néhány hét alatt 44 mV/dekádra csökkent.

Pt-tű hordozóra felvitt PVC-membrán elektródot írtak le Fujinaga és munkatársai [13]. Szenzoranyagként metilkaprilil-ammónium ion számos,  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$  -szulfát ill. -szulfonát anionnal képzett ionpár vegyületét alkalmazták. Elektródjukkal meghatározták az anionos tenzidek  $c_M$  értékeit, melyet felületi feszültség mérésekkel ellenőriztek.

Porózus grafitot itatott át  $[\text{Fe}(\text{o-fenantrolin})_3](\text{LS})_2$  komplex o-diklórbenzolos oldatával Anghel és Ciocan [7]. Az elektród meredeksége 40 mV/dekád volt a LS anionra nézve.

1979-ben Hoke és mtsai [38] Nylon membrán alapú, Hyamin-pentadecil-benzolszulfonát szenzorú elektródról számol be, mellyel számos, kereskedelemben kapható tenzidkészítményt vizsgáltak. Eredményeik jó egyezést mutattak a tenzidek standardizálására használatos két fázisú titrálással kapott értékekkel.

Aluminium-tű hordozóra készített anionos és kationos felületaktív anyagokra érzékeny elektródot Vytras és munkatársai [14, 15]. A membránba csak PVC és lágyító került. Az elektródot úgy érzékenyítették, hogy kationos tenzidet titráltak az elektród jelenlétében TFB ionokkal. Tapasztalatuk szerint 3-4 titrálás után az elektród potenciálugrása az ekvivalencia pontban már nem nőtt tovább, és ettől kezdve a titrálási görbék jól reprodukálhatók voltak.

Selig [39] spektroszkópai tisztaságú grafitrudat és egyszerű ceruzabelet vont be PVC/dioktilftalát membránnal, és számos anion és kation titrálásakor alkalmazta indikátorelektrodként. Az elektródok kondicionálását -Vytras-hoz [15] hasonlóan- egymást követő titrálásokkal végezte, cetilpiridinium-TFB rendszerben.

Cunningham és Freiser [40] elektroaktív anyagként dinonil-naftilszulfonsavnak alkilammónium ionokkal képzett ionpár vegyületeit alkalmazták PVC-membránban, melyet réz hordozóra vittek fel.

18-dibenzo-6-koronaéter semleges ionofor felhasználásával Hyamin-ra érzékeny membránt készített Khalil és Luca [41], mellyel meghatározták a kationos tenzid  $c_M$  értékét is.

Dowle és munkatársai [42, 43], Hyamin-LS -tal érzékenyített PVC membrán elektróddal végzett tenzid-meghatározásokat etanolos közegben. Megállapították, hogy az elektród 20 t<sup>o</sup>% etanol koncentrációig használható, e határ fölött meredeksége csökkenni kezd, és 60 t<sup>o</sup>% etanol koncentrációtól kezdve gyakorlatilag nincs elektródválasz.

Amint e rövid áttekintésből látható, anionos tenzid esetén elektroaktív anyagként kationos tenziddel alkotott vegyületét alkalmazzák, míg kationra érzékeny elektródokban változatos (TFB, komplexek, anionos tenzidek stb.) anionokat használnak a szenzoranyag elkészítésekor. Az elektródok megvalósításakor gyakran alkalmaznak membránnal bevont elsőrendű vezetőt (coated wire), melynek anyaga többnyire grafit vagy platina.

A potenciometriás titrálások kiértékelhetőségénél fő szempontként az ekvivalenciapontban bekövetkező potenciálugrás nagyságát jelölik meg. Megfigyelték [15], hogy ezen ugrás az apoláris szénlánc hosszával arányosan nő, ebből feltételezhető, hogy a titrálás során keletkező ionpár vegyület stabilitási állandója a szénatomok számával változik (azonos poláris csoport és titrálószer esetén). A tenzidszelektív elektródokkal foglalkozó publikációkban nem találtunk az ionpárokra vonatkozó stabilitási állandókat.

### 2.3 Az optikai érzékelők működése

Az optikai érzékelők működésével kapcsolatos irodalom teljes áttekintése - a potenciometriás érzékelőkhöz hasonlóan - az évente megjelenő közlemények nagy száma miatt [44] ezen munka keretén túlnő.

Az optikai kémiai érzékelőket több féle képpen szokás csoportosítani. A legegyszerűbb, ha a mérendő anyagok szerint osztályozzuk a szenzorokat. E szerint beszélhetünk ion szenzorokról, gáz-szenzorokól, molekula-szenzorokól. Az optikai kémiai érzékelőket gyakran a mérési módszer szerint különböztetik meg. A mért fizikai paraméter lehet abszorpció, reflexió, fluoreszcencia intenzitás és lecsengési idő, törésmutató, stb. Aszerint, hogy a szelektív érzékelést lehetővé tevő komponensek egy érzékelő membrán felületén vagy a membrán tömbfázisában helyezkednek el, felületi ill. tömbfázisú optikai érzékelőkre oszthatók.

A tömbfázisú optikai érzékelőkben az aktív komponensek homogéne oszlanak el a membrán egészében. Ezek működését számos új szenzor kialakításán keresztül mutatja be egy, a közelmúltban született magyar nyelvű munka [45]. A tömbfázisú optikai érzékelőknél a mintából meghatározni kívánt ionoknak be kell lépniük az érzékelő membránba. A mért optikai jel akkor válik időben állandóvá, amikor a membrán egésze egyensúlyba kerül a mintaoldattal. E miatt a tömbfázisú érzékelők a válaszképzés szempontjából lassabbak a felületi optikai érzékelőknél. Ez a gyakorlatban nem mindig jelent hátrányt: a szenzor membránok egyszerű módszerekkel szinte tetszőleges vastagságúra/vékonyágúra készíthetők, és megfelelően vékony membránoknál a válaszügy jelentősen lerövidül.

Tömbfázisú optikai érzékelőt először Charlton és munkatársai készítettek a nyolcvanas évek elején [49]. E szenzor fajta működésének első, teljességre törekvő leírását Simon és Morf adta meg először a nyolcvanas évek végén [46]. Azóta számos anyag mérésére alkalmas membrán kifejlesztésére alkalmazták [pl. 12, 23, 24, 50]. A tömbfázisú optikai érzékelők legfontosabb tulajdonsága az, hogy -bizonyos határok között - az érzékelés és jelképzés mechanizmusa előre megtervezhető és befolyásolható [12]. A mintában lévő meghatározandó ionnak a válasz biztosításához be kell lépnie a membrán fázisba. A membrán elektroneutralitásának biztosítására két lehetőség kínálkozik: (i) vagy kilép a membránból a belépő ionnal azonos előjelű és töltésszámú részecske, (ii) vagy a belépő ionnal egyidejűleg azonos töltésszámú de ellentétes előjelű részecske is belép a

membránba. Az első esetet ioncsere-mechanizmusnak, a második esetet koextrakciós mechanizmusnak szokás nevezni. Azt, hogy e két könnyen átlátható mechanizmus közül adott szenzor membrán esetén melyik teljesül, a membránban lévő szenzoranyag és a hozzáadott segédanyagok töltése és kémiai tulajdonsága dönti el.

A felületi optikai érzékelők aktív komponenseit, mint már említettük, adszorpcióval vagy kovalens kötéssel immobilizálják egy megfelelő hordozó felületére. Ezekhez az érzékelőkhöz sorolják továbbá a Langmuir-Blodgett technikával készülő néhány nanométer vastag filmet alkalmazó optikai szenzorokat is. Az aktív komponensek a felületi optikai érzékelőknél közvetlenül érintkeznek a mintával. Ez előnyökkel és hátrányokkal jár [9]. Előny, hogy a szenzor válaszideje rövid. Hátrányos lehet, hogy a minta ionerősségének, pH-jának kis mértékű megváltozása az optikai jelet befolyásolhatja. Itt kell megemlíteni, hogy a hordozó nem betöltött aktív helyeit is elfoglalhatják a mintából érkező ionok, megváltoztatva ezzel a felületi töltéssűrűséget, mely szintén az optikai jel kedvezőtlen megváltozását vonhatja magával.

A felületi optrodok kialakításánál gyakran ún potenciál-érzékeny festékeket alkalmaznak. Ezekkel kationok és anionok mérése is megvalósítható [47-56]. A potenciál-érzékeny festékek csoportjába tartozik a rodamin-B és megfelelően lipofilizált származékai is. Az első potenciál-érzékeny festéket tartalmazó érzékelőt 1987-ben Wolfbeis és Schaffar készítette. E szenzor elkészítése a potenciometriás érzékelőkben alkalmazott semleges ionoforok első fluoreszcens optikai szenzorban történt alkalmazását is jelentette [47]. A kálium-ion szelektív érzékelőt Langmuir-Blodgett filmben alakították ki valinomicin mint ionofor, továbbá rodamin-B-oktadecilészter perklorát és tetrafenilborát származék alkalmazásával. Más potenciál-érzékeny festékek alkalmazásával pl. merocianinnal [48], akridin-narancs származékokkal más, anionra és kationra érzékeny szenzort is kialakítottak [17, 51-53]. E festékeknel a jelképzés a felületi töltéssűrűség változásának fluoreszcencia intenzitásra gyakorolt hatásán alapul. A már idézett [47] közleményben a kálium-ionoknak a Langmuir-Blodgett filmben történő szelektív extrakciójának hatására a festék fluoreszcencia intenzitása csökkent. A kálium-ionoktól különböző bármely kation esetében is jelváltozás volt mérhető, továbbá még a kálium különböző anionú sóinál azonos koncentrációnál mért jelváltozás is különböző volt. Ezért a szerzők egy referencia szenzort alkalmaztak, melynek összetétele a valinomicint kivéve azonos volt a kálium-szelektív membránéval [54, 55]. A

két szenzor fluoreszcenciájának különbsége a kálium-ionok koncentrációjával volt arányos. A két fluoreszcenciás érzékelővel történő mérés azonban meglehetősen körülményes.

A potenciál-érzékeny fluoreszcenciás festékekkel felépített optikai érzékelők működési mechanizmusa sem, de maga a jelképzési folyamat sem tisztázott. E festékek tulajdonsága, hogy az abszorpciós spektrum nem változik meg a mérendő anyag jelenlétekor, azonban fluoreszcencia intenzitásuk változása a meghatározandó anyag koncentrációjával arányos. Wolfbeis és munkatársai szerint [47, 55, 56] a felületi potenciál megváltozása váltja ki a fluoreszcencia intenzitás változását. Kawabata és munkatársai szerint a jelváltozást az okozza, hogy a minta/membrán határfelületben a festékrészecskék fizikailag elmozdulnak [52, 53].

## 2.4 Kationos potenciál-érzékeny festékek

A potenciál-érzékeny festékek egyik képviselőjét, a rodamin-B-t és származékait nemcsak optikai szenzorokban használják fel. Spektroszkópiai vizsgálatokban gyakran alkalmazzák referencia anyagként, energiaátadási folyamatok vizsgálatában [57-61], modellvegyületként kerül felhasználásra lumineszcens napkollektorokban [62, 63], használják lézerfestékként [64]. Biokémiai folyamatok nyomonkövetésére, valamint fémionok spektrofotometriás ill. fluoreszcenciás meghatározására is használják [65]. Sokrétű felhasználása miatt e festék spektroszkópiai tulajdonságait jellemző paraméterek rendelkezésre állnak a vizes közegben és számos organikus oldószerben is [66-74]. A rodamin B vizes oldataiban számos egyensúlyi forma alakul ki. Kis koncentrációjú oldatában is egyszerre van jelen az ikerionos, a protonált, valamint az oldatban jelenlévő anionnal képződő ionpár forma [64]. A rodamin koncentrációját növelve dimerek kialakulásával kell számolnunk: az ikerionból és az ionpárból is létrejöhetnek az aggregátumok. A dimerizáció jelenségét kivéve az alkalmazáskor rendszerint figyelmen kívül hagyják a festék oldataiban jelenlévő egyéb anionokat, melyek ionpárképzés révén megváltoztathatják az egyensúlyi formák arányát és ezen keresztül az oldat spektrális és/vagy fluoreszcenciás tulajdonságait [75].



## 2.5 Optikai széndioxid érzékelők

Optikai gázérezékelőket az oxigén, a széndioxid és az ammónia méréséhez alkalmaznak leggyakrabban. Segítségükkel leggyakrabban klinikai analízist végeznek [4, 76-77]. Újabban azonban számos környezet analitikai felhasználásról is olvashatunk [78-80]. A széndioxid érzékelők ipari és környezetvédelmi alkalmazására számos kézenfekvő lehetőség adódik, pl. az üdítőital- és sörgyártás ellenőrzése, fermentációs reaktorok üzemállapotának ellenőrzése, édes és tengervizek széndioxid tartalmának mérése, biológiai lebontást alkalmazó szennyvíztisztítók állapotának ellenőrzése. E felhasználásokhoz azonban a klinikai gyakorlathoz kifejlesztett szenzorok nem megfelelőek, mivel ezeket kis koncentrációban jelenlévő (0-8%) szén-dioxid meghatározására tervezték.

Az elektrokémiai és optikai széndioxid érzékelők működése hasonló: a mintát és az érzékelő egységet egy a gáz számára átjárható vékony membrán választja el. Ez alatt egy pufferréteg helyezkedik el, melynek - a széndioxid hatására bekövetkező - pH változását erre érzékeny elektróddal vagy egy megfelelő pH érzékeny indikátor színének / fluoreszcenciájának nyomonkövetésével mérik [81-82].

Az optikai szén-dioxid szenzor érzékenységét, stabilitását és reverzibilitását befolyásoló puffer rendszer alapvetően két féle lehet: az első (un. Severinghaus) típusú szenzorokban a nagy víztartalmú (10-30%) polimer közönséges hidrogénkarbonát vagy foszfát puffert tartalmaz [76, 81, 82]. E rendszerek hátránya, hogy a magas víztartalom miatt e szenzorokból a víz könnyen elpárolog, vagy ha környezetük ionerőssége kisebb, vizet vehetnek fel. Ezzel megváltozik az érzékelő rétegben lévő pufferrendszer koncentrációja és a szenzor kalibrációs görbéje is. E szenzorokat tehát különös gondtal megtervezett, megfelelő mennyiségű széndioxidot és vizet tartalmazó atmoszférában kell tartani [76]. Ilyen körülmények között mintegy két éven át tárolhatók az érzékelők. Ha tárolás közben vízvesztés következik be, a polimer réteg lassú duzzadása miatt pár hétig tart a membrán eredeti állapotának -és így kalibrációs paramétereinek- helyreállása.

A másik fajta puffer rendszert "nemvizes" puffereknek is nevezik. Ez esetben a festéket a szenzor készítése során kvaterner ammónium hidroxidok alkalmazásával alakítják anionos formába [83, 84, 86, 87, 112]. E szenzorok nagyon gyors válaszúak, ugyanakkor a kis pufferkapacitás miatt nagyon érzékenyek a savas gőzökre. Ez élettartamukat lerövidíti, tárolásukat megnehezíti. Habár feleslegben alkalmazott kvaterner ammóniumhidroxid



segítségével a pufferkapacitás növelhető [86], még optimális körülmények között is e szenzorok élettartama csak néhány óra.

Az optikai széndioxid érzékelők fejlesztésének egyik kulcskérdése a megfelelő polimer rendszer megválasztása. Amennyiben olyan polimert választunk, mely hidrogénionok számára többé-kevésbé átjárható (pl. etilcellulóz, PVC, poliuretánok stb.), egy gázáteresztő, azonban a hidrogénionokat kizáró védőréteggel (pl. polisztirol, teflon, szilikon) kell bevonni a membránt [76, 78, 81, 82]. Ennek azonban két hátrányára van: a két polimer különbözősége miatt az érzékelő és védőréteg között apró gázbuborékok képződhetnek, melyek drasztikusan megnövelik a válaszidőt, másrészt nem megfelelő tapadás esetén a védőréteg leázik az érzékelőről.

## 2.6 A belső szűrő hatás

Amint a bevezetőben említettem, a környezetre már kis koncentrációban is ártalmas anyagok (mint pl. halogénezett szénhidrogének, poliaromás vegyületek, nehézfém ionok) meghatározásához minél érzékenyebb módszerek és szenzorok kifejlesztésére van szükség. A kimutatási határ optikai módszerrel történő csökkentése megvalósítható az ún. belső szűrő hatás alkalmazásával. Az analitikai célra felhasználható belső szűrőhatás legalább két festéket tartalmazó rendszerben fellépő jelenség, ahol az első egy abszorpciós indikátor, a második egy fluoreszkáló festék. A festékeket úgy választjuk meg, hogy az első festék abszorpciós sávja átfedjen a fluorofor gerjesztési és/vagy fluoreszcencia sávjával. Így az oldatban az abszorpciós festék koncentrációjának vagy spektrális tulajdonságának megváltozása a fluorofor emissziójának megváltozását idézi elő. Ha az abszorpciós festék spektrális tulajdonságát egy ionnal vagy molekulával történő kémiai reakciója változtatja meg, az oldat fluoreszcenciájának mérésével az adott ion vagy molekula mennyiségével arányos jelet kapunk. A gerjesztési és megfigyelési hullámhossz alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a mért jelváltozás nagyobb legyen, mintha a két festéket külön-külön alkalmaznánk.

Walt és munkatársai [78, 79] alkalmazták először pH-érzékeny festékek oldataiban a belső szűrő hatást, ezt követően oldatokban és optikai érzékelőben [88] is felhasználták szén-dioxid meghatározására. Az effektust mások eredményesen alkalmazták ammónium

detektálásra [89]. A belső szűrő hatás elméleti leírása több fluoreszkáló festékeket tartalmazó rendszerekre [90-92] az irodalomban megtalálható. A festék koncentrációjától függő önabszorpció és önkioltás figyelembe vétele spektroszkópiai alap kutatások esetén fontos szempont. Egy közelmúltban megjelent munka összehasonlítja az ionok mérésére szolgáló, belső szűrő hatást alkalmazó optikai érzékelőket a hagyományos, tömbfázisú optikai érzékelőkkel [93]. A tömbfázisú optikai ionszenzorok kimutatási határa -néhány kivételtől eltekintve - a mikromólos tartományba esik Megállapították, hogy ugyanazon ionofór alkalmazásával a belső szűrő hatáson alapuló szenzor kimutatási határa mintegy másfél-két nagyságrenddel csökkent. Ennek jelentős szerepe lehet a kis koncentrációban jelenlevő szennyező anyagok (pl. nehézfém-ionok) meghatározásában.

## 2.7 Uranil ionok kimutatására alkalmazott módszerek

Az uranil ionok kvantitatív meghatározására érzékenységük és szelektivitásuk miatt fotometriás ill. fluorimetriás módszereket alkalmaznak leggyakrabban. Az uranil ionoknak a mátrixtól történő elválasztására elsősorban az extrakciós eljárásokat részesítik előnyben [94, 95, 97, 98]. Az uranil meghatározás módszereit két csoportba sorolhatjuk: direkt módszerek nevezzük, ha az uranil ionok saját lumineszcenciáját mérjük, míg az indirekt módszerek esetén komplexképzőt adva a mintához a reagens spektrális tulajdonságainak változását regisztráljuk. A spektrofotometriás módszerek kimutatási határa kb. 1 ppm. Az uranil kimutatásban használt direkt fluoreszcenciás technikák érzékenység ill. a kimutatási határ tekintetében különbözőek. A folyamatos fényforrással rendelkező fluoriméterrel - extrakció után - a reprodukálhatóság alsó határa 1 ppm ( $1 \text{ mg/l } \text{UO}_2^{2+}$ ) körül van [105] és ez változik az oldatban lévő anionok és kationok hatására [101, 106]. Pulzáló fényforrást alkalmazva a kimutatási határ  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  alá csökkenthető [97, 98, 104, 105, 108]. A gerjesztés után 10-50  $\mu\text{s}$ -os késleltetéssel indítva a mérést, a mintában jelenlevő és extrahálható szerves anyagok zavaró hatásként jelentkező fluoreszcenciája már lecseng, így a jel/zaj viszony javulása érhető el. Újabbban a pulzáló xenon lámpa helyett gyakran alkalmaznak lézer fényforrásokat az időbontásos technikával kombinálva [99-100], mely módszer a nagy gerjesztőfény-intenzitás miatt a kimutatási határ további csökkenését eredményezte ( $0.1 \text{ } \mu\text{g/l}$ ).

### 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

#### 3.1 Felhasznált vegyszerek

Az 1-hidroxypirén-3,6,8-triszulfonsav (HPTS) és a rodamin-B-oktadecil észter festékek Lambda (Graz, Ausztria) készítmények voltak. A hexadeciltrimetil-ammónium bromid (CTA-Br), a titándioxid Aldrich (Steinheim, Németország) vegyszer volt. Az ionpárokban alkalmazott festékek (brómtimolkék, brómfenolkék, arzenazó III) és a Ru-komplex szintéziséhez használt  $\text{RuCl}_3$  Fluka (Buchs, Svájc) vegyszerek voltak. A lágyítók, úgymint a tris(etil-hexil)foszfát (TOP), tributilfoszfát (TBP), trikrezilfoszfát (TCP), dioktilftalát (DOP), nitrofeniloktiléter (NPOE), bis(etil-hexil)szebacát (DOS), bis(etilhexil)adipát (DOAd) továbbá a tetraoktilammónium bromid (TOA-Br) és a nagy móltömegű polivinil-klorid (PVC) szintén Fluka vegyszerek voltak. A potenciometriás érzékelőkhöz felhasznált anionos és kationos tenzidek a.l.t. Merck (Darmstadt, Németország) vegyszerek voltak. Az E-4, A-07 és N-189 egykomponensű szilikonok a Wackertől (Burghausen, Németország) származtak, a PS 250 SE Petrarch (Bristol, USA) volt. A poliuretán hidrogél D4 Tyndall-Plains-Hunter (Ringo, New Jersey, USA), az etilcellulóz Aldrich készítmény volt. Az aminoetilcellulóz (AE) és a dietilaminoetilcellulózok (DEAE-32 és TEAE-23) Serva (Heidelberg, Németország), míg a kvaterneraminoetilcellulóz (QA-52) Whatman (Maidston, England) készítmények voltak. Az optikai érzékelők hordozójaként kémiaiailag inert polietilén-tereftalát Mylar fóliát (DuPont, Wilmington, USA) alkalmaztunk. A védőréteggént alkalmazott 8  $\mu\text{m}$  vastag fekete teflon General Electrics (New York, USA) gyártmányú volt. A puffereket a.l.t. Reanal, Merck és Aldrich vegyszerekből állítottuk össze. A szerves oldószerek spektroszkópiai tisztaságú Fluka gyártmányok voltak. A pH ellenőrzésére Aldrich puffer-standardokat (pH=4, 7, 10) használtunk.

#### 3.2 A potenciometriás érzékelőkben alkalmazott ionpárok előállítása

Tíz ml 0.1 M anionos tenzidoldathoz állandó keverés közben kb. tíz perc alatt cseppenként 10 ml 0.1 M kationos tenzidoldatot adagoltunk. A keletkező csapadékos oldatot további öt perces keverés után választótölcsérbe töltöttük és 20 ml metil-etil-ketonnal kiráztuk.

Elválasztás után a vizes fázist ismét kiráztuk 5 ml metil-etil-ketonnal. A szerves fázisokat egyesítettük, majd 5-5 ml bidesztillált vízzel háromszor mostuk. Az elválasztás után a szerves fázist kb. 70 °C-on bepároltuk, végül a szenzor anyagot meti-etil-ketonból átkristályosítottuk. A fentiek alapján a következő szenzor anyagokat készítettük el: Hy-LS, CTA-LS, CTA-DDS, CTA-ODS, CTA-PS.

### 3.3 Az optikai érzékelőkben alkalmazott ionpárok előállítása

*Tris ( hexadecil - trimetil - ammónium ) - 1 - hidroxipirén -3, 6, 8 - triszulfonát ionpár (HPTS(CTA)<sub>3</sub>) előállítása:* 546.5 mg CTA-Br-ot feloldottunk 50 ml 50 °C-os desztillált vízben és 1 ml 0.5 M sósavoldatot adtunk hozzá. Az oldathoz -50 °C-on, állandó keverés mellett- cseppenként 264 mg HPTS-trinátrium só 20 ml desztillált vízben készült oldatát adagoltuk. További tíz percen át kevertettük az oldatot, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A keletkezett sárga csapadékot centrifugálás után dekantáltuk majd feloldottuk 50 ml metil-etil-ketonban. Az oldatot nátriumszulfáton szárítottuk legalább három órán át, dekantálás után bepároltuk, majd metil-etil-ketonból átkristályosítottuk. A keletkezett sárga színű mikrokristályos ionpár vízben nehezen, a szenzorkészítéskor alkalmazott szerves oldószerekben - mint az alkoholok, tetrahydrofuran, acetone, toluene - azonban jól oldható.

A HPTS(CTA)<sub>3</sub> ionpár molekulatömege 1309. Az elemanalízis eredményei a következők: Számított értékek: C: 66.98, H:10.24, N: 3.21. Kísérleti értékek: C: 66.30, H:10.41, N: 3.09. <sup>1</sup>H-NMR (dimetilszulfoxid, 200 Mhz): δ 0.91 (t, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 78 H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (q, 6 H), 3.03 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>N), 3.2 (q, 6 H, CH<sub>2</sub>N), 8.21-8.38 (m, 2 H, CHCH), 8.9-9.11 (m, 4 H, CHCH), 10.65 (s, 1 H, OH). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2920 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 2845 (CH<sub>2</sub>), 1600 (CHCH), 1580 (CHCH), 1460 (CH<sub>3</sub>), 1450 (CH<sub>2</sub>).

*Rodamin-B-oktadecilészter - tetrakis(4-klorofenil)borát ionpár (RbC18-TCIPB):* 4 mg RbC18-perklorátot feloldottunk 5 ml 10%-os etanolban, majd állandó keverés mellett cseppenként adagoltuk ehhez a KTCIPB alkoholos oldatát (2.5 mg, 5 ml 10% etanolban). További öt perc keverés után az oldatot 10 ml desztillált vízzel hígítottuk és a kivált csapadékot 30 percig centrifugáltuk (3000 1/min). Dekantálás után a csapadékot szűrőpapíron 10 ml 5%-os alkohol oldattal mostuk, majd szárítás után ciklohexánban

feloldottuk. A ciklohexános oldatot háromszor mostuk desztillált vízzel, bepároltuk és az ionpárt ciklohexánból átkristályosítottuk. Molekulatömeg: 1153. Az elemanalízis eredményei a következők: Számított értékek: C: 72.9, H:7.3, N: 2.4. Kísérleti értékek: C: 72.5, H:7.6, N: 2.3.

*N*-(3-triethylammónium)-propil-4-(4-(*p*-dibutilaminofenil)-butadienil)-piridinium - bromid - tetrakis(4-klorofenil)borát ionpár (T1112-TCIPB-Br): 1.3 mg T-1112 dibromidot oldottunk 5 ml 10%-os etanolban, majd állandó keverés mellett cseppenként adagoltuk ehhez a KTCIPB alkoholos oldatát (3.8 mg, 5 ml 10% etanolban). További öt perc keverés után az oldatot 10 ml desztillált vízzel hígítottuk. A továbbiakban a RbC18-TCIPB-nél leírtak szerint jártunk el. Molekulatömeg: 1014. Az elemanalízis eredményei a következők: Számított értékek: C: 66.3, H:6.7, N: 4.1, Br: 7.9, Cl 14.0. Kísérleti értékek: C: 66.2, H:6.8, N: 4.0.

*Tridodecil-metil-ammónium - brómtimolkék ionpár (BTB-TDMA)*: a brómtimolkéket (0.2g) 50%-os etanolban (50 ml) feloldottuk, majd ehhez - szintén 50%-os etanolban oldott - TDMA-kloridot (0.15g) adtunk. Az elegyet 30 perc keverés után szárazra pároltuk. Az olajszerű termék ciklohexánban (100 ml) történt visszaoldását háromszori desztillált vizes mosás, majd nátrium-szulfát feletti szárítás követte, végül a ciklohexános oldatot bepároltuk. A narancs színű viszkózus ionpár moláris tömege 1160.4.  $\lambda_{\max}(\text{abs. savas}) = 421 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\max}(\text{abs. lúgos}) = 626 \text{ nm}$ ; Elemanalízis: Számított:  $\text{C}_{64}\text{H}_{105}\text{Br}_2\text{NO}_5\text{S}$ : C 66.35, H 9.16, N 1.17; talált: C 66.24, H 9.12, N 1.21.

*Bis(hexadecil-trimetil-ammónium) - arzenazó III ionpár (Arzenazó(CTA)<sub>2</sub>)*: A festék 100 mg-ját feloldottuk 20 ml 40-45 °C-os vízben, majd állandó keverés mellett CTA-Br oldatot adtunk az oldathoz az 1:2 molarány eléréséig. Az oldatot kb. 60 °C-ra melegítettük és további fél órán át kevertettük, időnként üvegbottal lekaparva az edény falára rakódott viszkózus anyagot. Az oldatot 4 °C-ra hűtöttük és egy napig állni hagytuk. A csapadékot dekantáltuk és hideg vízzel addig mostuk, míg a ragacsos csapadék porszerűvé nem vált, majd acetontól átkristályosítottuk. Molekulatömeg: 1343.2. Az ionpár elemanalízise folyamatban van.

*Tetrametil-rodamin-etilészter - brómfenolkék ionpár (TMRE-BPB):* A TMRE perklorátot (25 mg) kloroformban (100 ml) oldottunk, majd NaCl vizes oldatával (4x100 ml, 0.1 M) összeráztuk. A szerves fázis elkülönítése, nátrium-szulfát feletti szárítása és bepárlása után a TMRE kloridot 50 ml vízben feloldottuk. 40 mg brómfenolkék indikátort feloldottunk szintén 50 ml vízben és állandó keverés mellett a rodamin oldathoz adtuk. Ezután 50 ml telített NaCl oldatot adtunk az elegyhez és további 30 percig kevertettük a csapadékkal teli oldatot. A csapadékot lecentrifugáltuk, kevés 0.01 M sósavval mostuk majd CaCl<sub>2</sub> fölött szárítottuk egy napig. A keletkezett ionpár móltömege (C<sub>45</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> x H<sub>2</sub>O) 1102.5. Elemanalízis: számított: C 49.03, H 3.47, N 2.45. Talált: C 49.04, H 3.38, N: 2.21.

*Rodamin-B ikerion előállítása (Rb<sup>±</sup>):* 1 g rodamin-B kloridot 200 ml desztillált vízben feloldottunk, majd rázógép alkalmazásával 100 ml benzolba (400 1/min, 30 perc) extraháltuk. A fázisok szétválasztása után a vizes fázishoz újabb 70 ml tiszta benzolt adtunk és az extrakciót megismételtük. A színtelen (enyhén rózsaszín) szerves fázisokat egyesítettük, és az oldószer felesleget elpárologtatva nyertük a rodamin-B ikeriont. A rodamin-B spektrofotometriás vizsgálatokhoz az oldatok készítéséhez a festéknek ezt a formáját használtuk.

*Tetraoktil-ammónium-hidroxid oldat készítése:* A TOA-OH előállításához szükséges ezüstoxidot frissen, híg NaOH oldatnak 10% AgNO<sub>3</sub> oldathoz adásával készítettük. A kivált barna Ag<sub>2</sub>O csapadékot többször desztillált vízzel mostuk, míg a szűrlet pH közel semleges lett. TOA-Br-ot és Ag<sub>2</sub>O-ot 1:2 molarányban alaposan összekevertünk és vízmentes metanolban feloldottunk. Zárt edényben az oldatot kb. 6 órán át kevertettük, majd két napon át állni hagytuk. Ezután az csapadékkal teli oldatot leszűrtük és a továbbiakban a szűrletet használtuk.

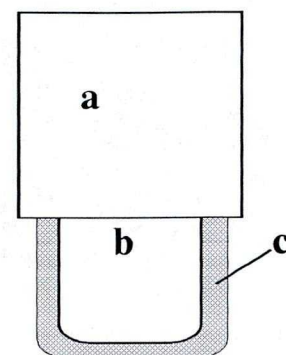
### 3. 4 Kémiai érzékelők készítése

*A potenciometriás érzékelők készítése:* A membrán 33% PVC-t, 66% lágyítót és 1% szenzoranyagot tartalmazott. A PVC-port és a szenzoranyagot tartalmazó csiszolt dugós edényt ultrahangos keverőbe helyeztük, cseppenként adagolva hozzá a lágyítót, miközben üveggóttal

megakadályoztuk, hogy a PVC csomókba összeálljon. A kapott áttetsző, viszkózus elegyhez megfelelő mennyiségű spektroszkópai tisztaságú tetrahidrofuránt (THF) adtunk, majd ultrahangos keverővel 4-6 órán át kevertettük, időnként az edényt kiemelve és üveggel átkeverve, hogy a PVC egyenletes duzzadását elősegítsük.

Az elektródok elkészítése előtt a hordozókat megtisztítottuk a ráakódott szennyezésektől, illetve az előző membrántól. A Pt-tű elektród esetében a membránt egyszerűen le lehetett húzni az üvegtestről és a Pt-szálról, melyet ezután etanolban rövid ideig áztattunk, mostunk. A teflonozott grafit elektródnál a grafitra tapadt membránt csak csiszolással sikerült eltávolítani.

A hordozók előkészítése után az elektródtestet a membránanyagba merítettük és szobahőmérsékleten 15 percig szárítottuk. A műveletet a kívánt membránvastagság eléréséig (általában 3 merítésig) megismételtük. Bevonás után az elektródot legkevesebb 3-4 órán át szobahőmérsékleten szárítottuk (3.1. ábra).



*3.1. ábra teflonozott grafiton kialakított tenzidszelektív elektród a - szigetelés, b - elektród test, c - szenzor*

Az új elektródokat használat előtt kétféle képpen kondicionáltuk. Az első eljárás szerint 30 percre  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ -os saját (a szenzor) anionos tenzidjének oldatába, majd szintén 30 percre a saját kationos oldatába merítettük. Elektródjaink kondicionálására alkalmaztuk Vytras [15] módszerét is. Ez esetben a második, harmadik titrálástól kezdve stabillá vált az elektród, azonban az elektródok minden esetben tartalmaztak szenzoranyagot.

*Optikai szén-dioxid érzékelők készítése I (A1-E2 membránok).*: 1 g etilcellulózt feloldottunk 10 g toluol:etanol (80:20) elegyben. A szenzorelegyet 500 mg etilcellulóz oldat, 50 mg TBP lágyító, 2 mg HPTS(CTA)<sub>3</sub> festék és 3 mg 0.5 M TOA-OH oldat és 50 mg TiO<sub>2</sub> összekeverésével nyertük. A szenzorelegyet 50 µm távtartó alkalmazásával a 3.2. ábrán látható szenzorkészítő berendezéssel Mylar fóliára vittük és hagytuk az oldószert elpárologni (kb. 30 perc). A membrán vastagsága kb. 10 µm lesz. Hasonló módon készültek PVC, PU membránok, a polimerek oldószere azonban rendre tetrahidrofurán ill. 90% etanol volt. A PS-250 szilikon membránokhoz oldószert nem használtunk, ez esetben 22 µm vastagságú membránt kaptunk. A szenzorokat - a mintában lévő ionok és a külső fény

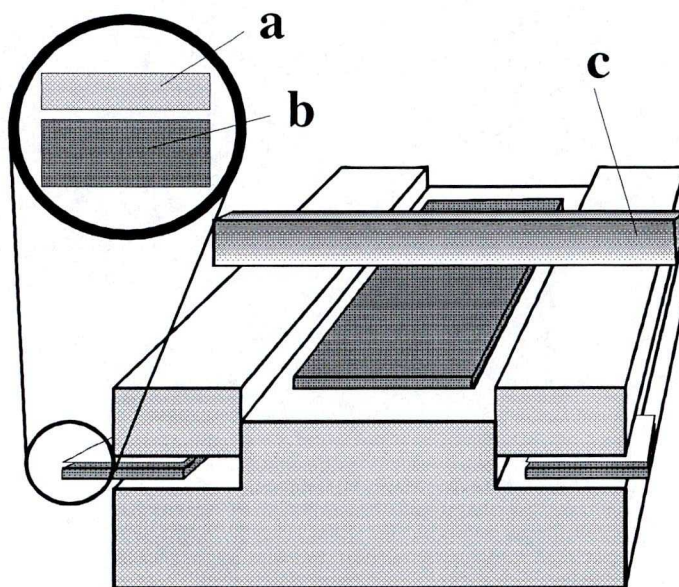
kizárása céljából - 8  $\mu\text{m}$  vastag fekete teflon fóliával borítottuk be, melyet megnedvesítve vittünk fel a frissen elkészített szenzorokra.

*Optikai szén-dioxid érzékelők készítése II. (M0-M3 amino-etilcellulózt tartalmazó szenzorok):* 20 mg festékoldatot (1 g HPTS(CTA)<sub>3</sub> + 1.53 ml 0.5 M tetraoktil-ammónium hidroxid metanolos oldata + 3.47

ml metanol), 50 mg trioktilfoszfátot, 1 g toluolt és segédanyagként 150 mg etilcellulóz származékot

ultrahangos keverőben oldottunk, majd 1 g A-07 szilikonnal (Wacker) összekevertünk (12000 1/min, 30 sec). Az elegyet 100  $\mu\text{m}$  vastag rétegben poliészter fóliára öntöttük. Az oldószer elpárolgása után a teljes polimerizáció 100% páratartalom mellett mintegy négy órát vett igénybe. A membránra

ezután optikai izoláló réteget vittünk (10  $\mu\text{m}$ , N-189 szilikon), mely további 24 óra alatt polimerizálódott. A membrán végső vastagsága kb. 60  $\mu\text{m}$  volt. A membránok készítéséhez segédanyagként három különböző etilcellulóz származékot használtunk: amino-etilcellulózt (AE), dietil-amino-etilcellulózt (DEAE és TEAE), valamint kvaterner amóniumsót tartalmazó etilcellulózt (QA). Mivel a cellulóz-szálak szórják a fényt, a kontroll membránba etilcellulóz helyett titán-dioxid port kevertünk.



**3.2. ábra** Optikai érzékelők készítésére szolgáló berendezés. a - távtartó, b - hordozó, c - lehúzó

*Potenciál-érzékeny festék ionpárt tartalmazó K<sup>+</sup> érzékeny membrán készítése (P1-P2):* 2.5 mg PVC, 5.0 mg TOP, 1.0 mg valinomycin és 0.7 mg Rb-C18-TCIPB ionpárt (vagy 0.8 mg T-1112-TCIPB ionpárt) feloldottunk 1.5 ml frissen desztillált tetrahidrofuranban (THF). GA-10-es, 170  $\mu\text{m}$  vastag Mylar fóliából 50x12 mm-es darabokat vágunk ki, majd a polimer oldatból 0.1 ml-t pipettával egyenletesen eloszlattunk a fólián. A membránokat intenzív légcserét biztosító fülke alatt készítettük, ezért a THF gyorsan elpárolgott. Az így



kapott membrán szemmel láthatóan nem volt egyenletes. Ezért a fóliát THF-t tartalmazó, előzőleg vízszintbe állított exikkátorba helyeztük kb. 3-4 órára. Ez idő alatt a membrán ismét telítődött THF-fel, sűrűn folyóvá vált és a szemmel látható inhomogenitások részben eltűntek. A fóliákat az edénnyel együtt körkörösén mozgatva a membrán anyaga egyenletesen szétterült a hordozón. Ezután az edény fedelét fülke alatt kinyitva a membránokat kb. 15-20 perc alatt megszáritottuk. A membránok rétegvastagsága (1.5  $\mu\text{m}$ ) a bemért polimer és lágyító mennyiségéből volt kiszámítható.

*Kombinált  $O_2/CO_2$  érzékelő készítése (OC-1):* 100 mg PVC-t és 100 mg TOP lágyítót feloldottunk 2 ml tetrahydrofuranban. 0.3 mg HPTS( $CTA_3$ )-t, 1.7 mg Ru(difenil-fenantrolin) $_3$ (LS) $_2$ -t és 1.8 mg 0.5 M TOA-OH oldatot adtunk hozzá, majd 10  $\mu\text{m}$  távtartóval Mylar fóliára elkészítettük a membránt és hagytuk az oldószert elpárologni. A szenzor vastagsága a számítás szerint 3  $\mu\text{m}$  volt. A Ru(difenil-fenantrolin) $_3$ (LS) $_2$ -ot a komplex klorid sójából az alábbiak szerint készítettük: 20 ml 20 mM Ru(difenil-fenantrolin) $_3$ (Cl) $_2$  vizes oldatát állandó keverés mellett 42 ml 20 mM NaLS oldathoz adtunk. Az ionpár kiválása után az oldatot két órán át állni hagytuk, majd leszűrtük. A csapadékot többször mostuk desztillált vízzel, időnként a szűrletet  $AgNO_3$ -oldattal megvizsgálva. A klorid nyomok eltűnése után az ionpárt víz:aceton (1:4) elegyből átkristályosítottuk.

*Ammónia érzékeny szenzor készítése I (AM-1):* 0.4 mg tetrametil-rodamin-etilészter - brómfenolkék ionpárt, 120 mg PVC-t és 240 mg TOP lágyítót 1.5 ml THF-ben oldottunk, majd 20  $\mu\text{m}$  távtartó alkalmazásával szenzort készítettünk. A zavaró ionok kizárására a szenzort 12  $\mu\text{m}$ -es fehér teflonnal borítottuk be. Az érzékeny réteg vastagsága kb. 6-8  $\mu\text{m}$  volt.

*Nitrát érzékeny membrán készítése (N-1):* 5.7 mg tridodecil-metil-ammónium kloridot és 7 mg tridodecil-metil-ammónium - brómtimolkék ionpárt feloldottunk 120 mg PVC-vel és 240 mg DOS-tal 1.5 ml tetrahydrofuranban. Az oldat 0.1 ml-ét Mylar fóliára vittük és 10  $\mu\text{m}$  távtartóval membránt készítettünk. A szenzor vastagsága az oldószert elpárologtása után 2-3  $\mu\text{m}$  volt. Használat előtt a szenzort 20 mM-os 7.0 pH-jú foszfát-pufferrel kondicionáltuk.

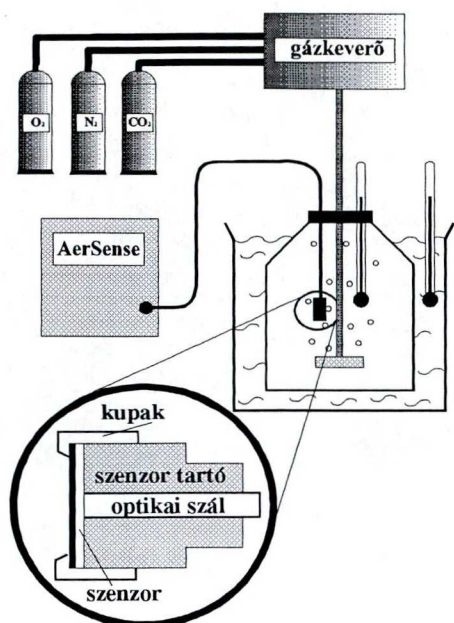
*Indikátor oldat készítése uranil meghatározásra:* 1.12 mg rodamin-B ikeriont és 3.4 mg arzenazó-III(CTA)<sub>2</sub> ionpárt feloldottunk 10 ml n-butanolban. Az oldatból 70 µl-t adtunk 1.7 ml n-butanolhoz. A vizes közegben lévő uranilt UO<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> komplex formában hexánba extraháltuk. E minta 1 ml-éhez adtuk a butanos indikátoroldatot.

### 3.5 A mérésekhez használt műszerek, berendezések

A potenciometriás mérésekhez számítógéppel vezérelt, részben saját készítésű berendezést használtunk. Az elektródokat Radiométer PHM-52 típusú pH-mérőhöz csatlakoztattuk, melyről a mért potenciálértékek egy saját fejlesztésű illesztőegységen keresztül érkeztek a számítógépbe. A mérőoldat adagolását egy Metrohm E274 típusú precíziós bürettához illesztett Gamma ML320/200-as léptetőmotorral valósítottuk meg. A mérőrendszert az elektródfejlesztés meggyorsítására egy egységgel bővítettük, melynek segítségével egyidejűleg négy elektród választ mérhetjük ugyanazzal a referencia elektróddal szemben, ezzel csökkentve az elektródok teszteléséhez szükséges időt. Az egység egy A/D átalakítón alapul, melyhez analóg multiplexeren keresztül egy-egy FET-bemenetű műveleti erősítőt illesztettünk. Az A/D átalakítón előzetesen beállított 2,048 V méréshatáron belül a potenciálmérés pontossága ±0,5 mV.

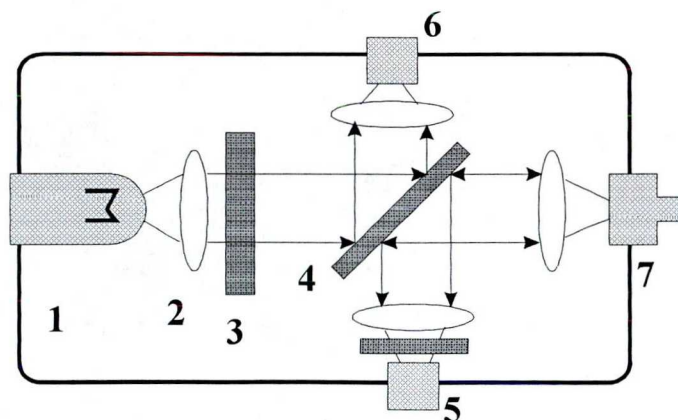
Az oldatok fluoreszcenciájának mérésére Perkin-Elmer MPF-2A és Perkin-Elmer 3000 spektrofluorimétereket használtunk. A berendezéshez számítógépet illesztettünk, így lehetővé vált a mért spektrumok gyors feldolgozása. A fluoriméter regisztrálókimenetén megjelenő, a fluoreszcenciás jellel arányos, jelet előerősítőn keresztül egy 12 bites A/D átalakítóra vezettük, majd a digitalizált adatok saját fejlesztésű periféria illesztőn jutottak a számítógépbe. A mérőprogramot a kívánt kezdeti hullámhossz jelző, a fluoriméterből érkező marker jel indította. A méréseket p-terfenil, antracén és fluoreszcein spektrumainak felhasználásával korrigáltuk.

A spektrofotometriás vizsgálatokat Zeiss Specord UV-VIS regisztráló fotométer segítségével végeztük. Az adatokat az előzőekben bemutatott illesztőegységhez hasonló panelen keresztül rögzítettük.



3.3. ábra Kísérleti elrendezés száloptikás szén-dioxid érzékelők fejlesztéséhez

végén elhelyezkedő szenzort a gerjesztő fény megvilágítja, melynek hatására fluoreszkálni



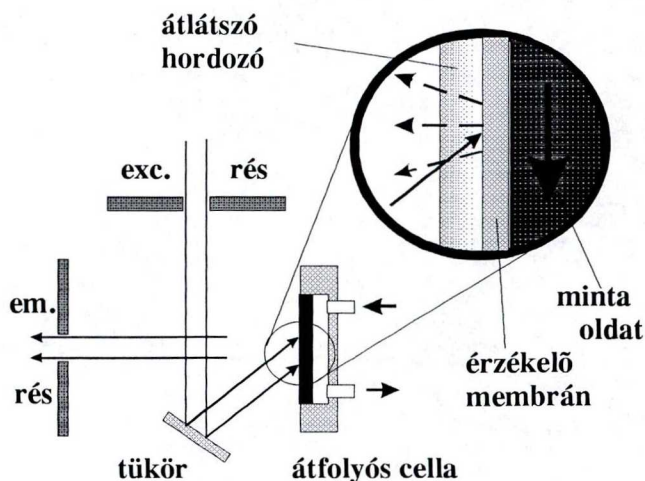
3.4. ábra Száloptikás fluoriméter optikai felépítése:  
1-izzó, 2-lencsék, 3-szűrő, 4-dikroikus tükör,  
5-elsődleges detektor, 6-referencia detektor,  
7-optikai csatoló

Az optikai szén-dioxid szenzorok vizsgálatát egy AerSense™ hordozható száloptikás fluoriméterrel végeztük (3.3. ábra). A szén-dioxid és nitrogén palackokból érkező gázokból precíziós gázkeverővel állítottuk elő a megfelelő elegyeket, melyeket egy desztillált vízzel töltött, termosztált edénybe vezetünk. Ebben helyezkedett el a 125/250  $\mu\text{m}$  átmérőjű optikai szál, melynek végére rögzítettünk egy 4 mm átmérőjű szenzort. A száloptikás fluoriméter elvét a 3.4. ábrán mutatjuk be.

A halogénizzóból érkező fény interferenciaszűrőn halad át majd egy dikroikus tükörrre érkezik. A tükör a gerjesztőfényt átengedi a lencsékre, melyek a fényvezetőbe fókuszálják azt. Az optikai szál másik

kezd. Az optikai szálon érkező fluoreszcencia fény (melynek a hullámhossza hosszabb, mint a gerjesztőfényé) az előző úton visszafelé haladva eljut a dikroikus tükörrig, mely az elsődleges detektorba reflektálja. Ezzel szemben helyezkedik el a referencia detektor, amely a lámpa fényingadozásait követi. Az optikai egység valódi méretei az ábránál valamivel kisebbek.

Az optikai szenzorok válaszüdejének és reverzibilitásának vizsgálatára 250 W-os halogénizzóval és HP 9815A plotteres kalkulátorral felszerelt Aminco SPF 500 hagyományos, merőleges elrendezésű spektrofluorimétert használtunk. A fluoriméterben egy átfolyós cellát építettünk, melybe a szenzor egy 30x12 mm darabját helyeztük (3.5. ábra). E méréseknél a mintaoldatot



3.5. ábra Optikai érzékelők vizsgálatára szolgáló fluoreszcenciás átfolyós cella

Gilson perisztaltikus szivattyúval áramoltattuk át a mintegy 350  $\mu$ l térfogatú cellán.

A fényabszorpció változásán alapuló membránok spektrumait, válaszüdejét és reverzibilitását számítógépezérelt Shimadzu UV-2101-PC kétutas spektrofotométerrel vettük fel, szintén átfolyós cellával. A referencia fényútba egy, a membrán vizsgálatokhoz használt cellával azonos felépítésű cella került, melyen keresztül átáramoltattuk a mintaoldatokat.

A spektrumok korrekciójához a Basic-ben írt kiértékelő programokat IBM 486 és Pentium számítógépeken futtattuk. A kalibrációs görbék illesztésére az Axum programcsomag beépített Gauss-Newton-Marquardt nemlineáris illesztő rutinját használtuk.

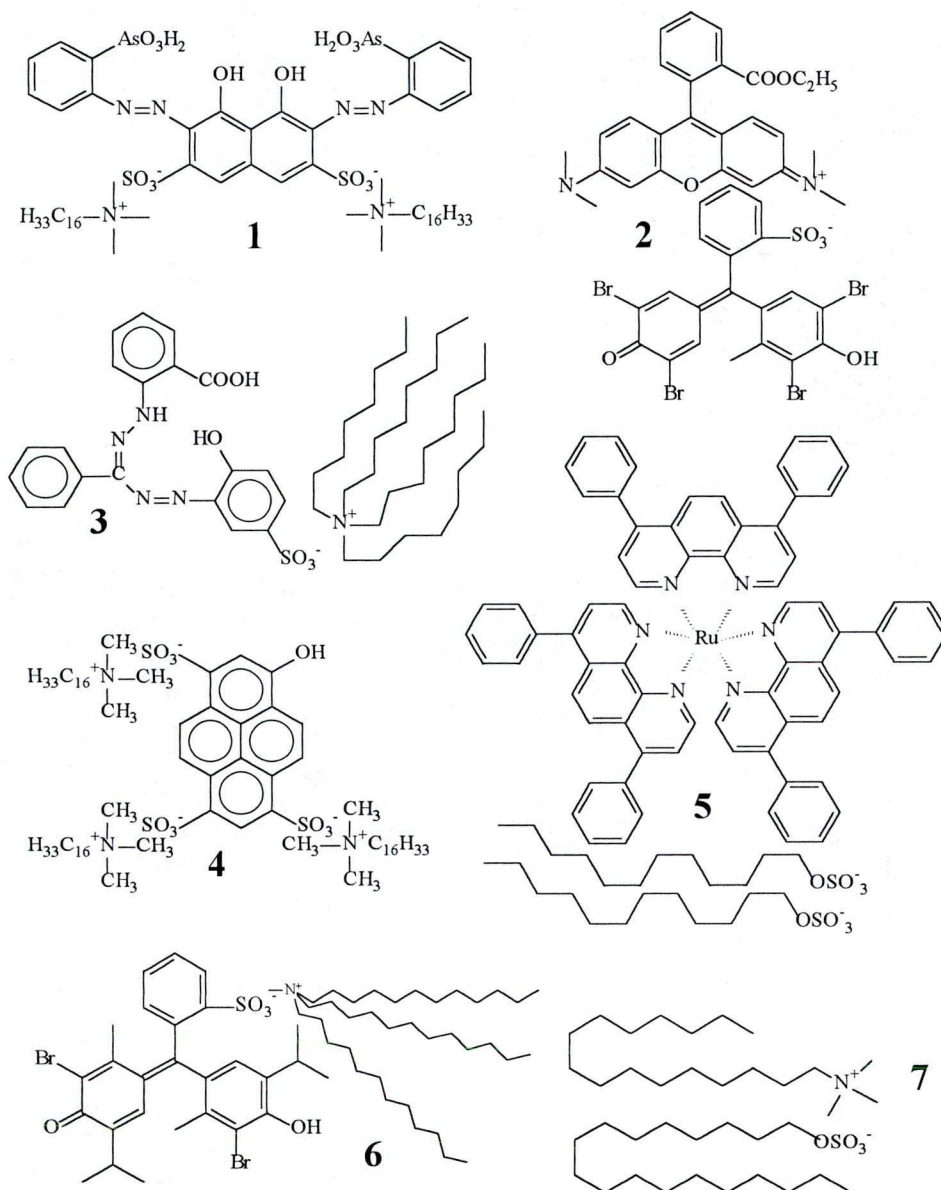
## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1 Szenzoranyagok ionpár formában történő immobilizálása

A kémiai érzékelők aktív komponenseinek membránban történő immobilizálása kulcsfontosságú. A komponensek rögzítésére a különféle szerves vagy szervetlen polimerekben számos módszer ismeretes. A legnagyobb stabilitást az biztosítja, ha kovalens kötással kapcsolják a komponenseket a polimerhez. Ehhez rendszerint mind a polimert, mind az immobilizálandó anyagot alkalmassá kell tenni a megfelelő kémiai kötés kialakítására. Alkalmaznak továbbá térhálósodó polimereket, géleket melyek magukba zárják a megfelelő anyagokat. Az egyik legelterjedtebb polimer a lágyított PVC, mely alkalmazásra kerül mind ion szelektív elektródok, mind optikai érzékelők mátrixául. A lágyított PVC-vel könnyű dolgozni, reprodukálhatóan készíthetők membránok belőle. E polimer esetében gyakran alkalmazott módszer, hogy a beépítendő membrán-komponenseket hozzájuk kapcsolt hosszú ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) alkiláncokkal teszik apolár fázisban oldhatóvá. A kialakított kötés típusa sokféle lehet, legtöbbször éter, észter vagy amid.

Az ionok meghatározására szolgáló jelképző és/vagy jelátalakító anyagok egy része eleve ionos formájú, vagy ionossá válik a mérendő molekulával vagy ionnal való kölcsönhatások révén. Számos olyan molekula és festék áll rendelkezésre, melyek anionok, kationok vagy a pH mérésére alkalmasak. Ezen anyagok legtöbbször vizes közegben való meghatározásokhoz fejlesztették ki. Szulfát-, szulfonát-, karboxil- vagy amincsoportokat tartalmaznak, hogy a vizes közegben minél jobban oldhatók legyenek. Az anionos anyagok rendszerint nátrium-sók, a kationos anyagok kloridok vagy nitrátok, így polimerekben való oldhatóságuk rossz. A szenzor anyagok kioldódása vagy kristályosodása esetén az érzékelő reverzibilitása, reprodukálhatósága és időbeni stabilitása nem megfelelő.

Az ilyen anyagokat úgy tehetjük polimerben oldhatóvá, ha kis méretű ellenionjukat hosszú alkil láncot tartalmazó, vízben kevésbé, szerves oldószerekben jobban oldódó ionokra cseréljük ki. A kicserélődéskor vízoldhatatlan, lipofil ionpárok keletkeznek, melyek jól oldhatók a legtöbb, szenzorok készítésére alkalmazott polimerben és ezek oldószerében is. A 4.1. ábrán néhány előállított ionpár szerkezeti képlete látható.



4.1. ábra Kémiai érzékelőkben alkalmazható ionpárok szerkezeti képletei  
 1 - Arzenazó-III(CTA)<sub>2</sub>, 2 - TMRE-BPB, 3 - Cinkon-TDMA,  
 4 - HPTS(CTA)<sub>3</sub>, 5 - Ru(difenilfenantrolin)<sub>3</sub>(LS)<sub>2</sub>,  
 6 - BTB-TDMA, 7 - CTA-ODS

#### 4.1.1. Az ionpárok alkalmazásának előnyei

Az ionpár formában történő immobilizálás számos előnnyel jár. Az ionpárok egyszerűen készíthetők: a komponenseket vizes vagy alkoholos közegben külön-külön feloldjuk, majd sztöchiometriai arányban elegyítjük. A keletkező ionpár rendszerint

csapadék formában kiválik az elegyből, vagy apoláris oldószerrel könnyen extrahálható. Amennyiben nem 1:1 arányú ionpárt készítünk, célszerű úgy eljárni, hogy a nagyobb molarányú komponens oldatához adagoljuk a kisebb molarányút. Ellenkező esetben ugyanis előfordulhat, hogy a tervezett ionpár kialakulása előtt csapadék válik le.

Az ionpárok tisztítása jóval egyszerűbb feladat, mint a hosszú szénlánccal történő alkilezés. Ez utóbbi esetben a terméknek a feleslegben alkalmazott C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> aminok ill. alkoholoktól való -kromatográfiás- elválasztása bonyolult és költséges. E festékek ugyanis általában 50-100-szor drágábbak az aragnál. Az ionpárokat ezzel szemben szűrés, mosás és szárítás után könnyen átkristályosíthatjuk valamely szerves oldószerből.

A kémiai érzékelőkben alkalmazott ionpárok szerepe többféle lehet:

- a) - a szenzor valamely komponensének immobilizálására szolgál
- b) - a szenzor aktív anyagaként befolyásolja annak működését

A szenzor működésére gyakorolt hatás két részre bontható aszerint, hogy a felismerési vagy a jel-átalakítási folyamatban vesz részt (esetleg azt módosítja) az ionpár. Az 1. táblázatban összefoglaltam a dolgozatban szereplő ionpárokat a fenti csoportosítás alapján.

#### 4.1. táblázat Az előállított ionpárok szerepe és alkalmazása környezetanalitikai érzékelőkben és vizsgálatokban

ionpár	I <sup>a)</sup>	F <sup>b)</sup>	Á <sup>c)</sup>	M <sup>d)</sup>	megjegyzés
HPTS(CTA) <sub>3</sub>	+	(+)	(+)	Fl	CO <sub>2</sub> érzékeny
Ru(difen-fen) <sub>3</sub> LS <sub>2</sub>	+	-	(+)	Fl	O <sub>2</sub> érzékeny (jó oldhatósága révén a kalibrációs egyenesre van hatással)
TMRE-BTB	+	-	+	Fl	NH <sub>3</sub> érzékeny (a rodamin alkalmazása javítja az abszorpció alapuló szenzor érzékenységét)
CTA-ODS	+	+	-	P	anionos és kationos tenzidekre érzékeny
BTB-TDMA	+	-	(+)	A	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> érzékeny (az ionpárhoz feleslegben adott TDMA érzékenyíti a szenzort)
RbC18-TCIPB	-	-	+	Fl	K <sup>+</sup> érzékeny
T1112-TCIPB	-	-	+	Fl	K <sup>+</sup> érzékeny
cinkon-TOA	+	-	-	A	Cu <sup>2+</sup> érzékeny
arzenazó-III-(CTA) <sub>2</sub>	+	-	-	A (Fl)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> érzékeny (fluoreszkáló festékkel együtt alkalmaztam)

a) I - immobilizálásra szolgál, b) F - a mérni kívánt anyag felismerésében vesz részt,

c) Á - a jelátalakítási folyamatban vesz részt, d) M - a mérés módja: A-abszorpció, Fl-fluoreszcencia, P-potenciometria



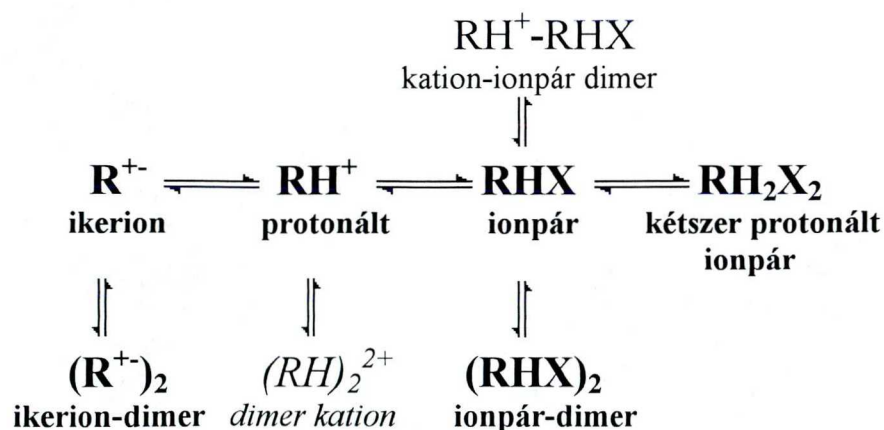
Az ionpárok alkalmazásának azonban hátrányai is vannak. A kovalens kötéssel rögzített vagy a lipofillá tett komponensekkel szemben az ionpárt alkalmazó szenzorok többlet töltéseket tartalmaznak a membránban. Ezek megváltoztatják a membrán ioncserélő tulajdonságát, hatással lehetnek a fluoreszcens festékek abszorpciós és emissziós tulajdonságaira és ezzel befolyásolhatják a szenzor működését.

## 4.2 Az ionpár képződés kationos fluoreszkáló festékekre gyakorolt hatása

Kationos fluoreszkáló festékek spektroszkópiai tulajdonságait gyakran vizsgálják, mivel sok mérési eljárásban referencia anyagként alkalmazzák ezeket. Kiterjedten alkalmazzák ezen anyagokat analitikai célokra így pl. optikai érzékelőkben. Széleskörű felhasználásukat kedvező spektrális tulajdonságaik indokolják, úgymint a látható tartományba eső nagy moláris elnyelés és a jó fotostabilitás. E fejezetben rodamin-B festékekkel folytatott vizsgálataink eredményeit foglalom össze.

### 4.2.1 A spektrofotometriás vizsgálatok körülményei

A rodamin-B esetében a spektrofotometriás méréseknél lehetőségünk van a vizes oldatban kialakuló összes lehetséges forma (4.2. ábra) nyomon követésére. E mellett meg kell határoznunk azt (vagy azokat) a komponenseket, melyek tiszta állapotban előállíthatók és spektroszkópiai módszerrel vizsgálhatók.



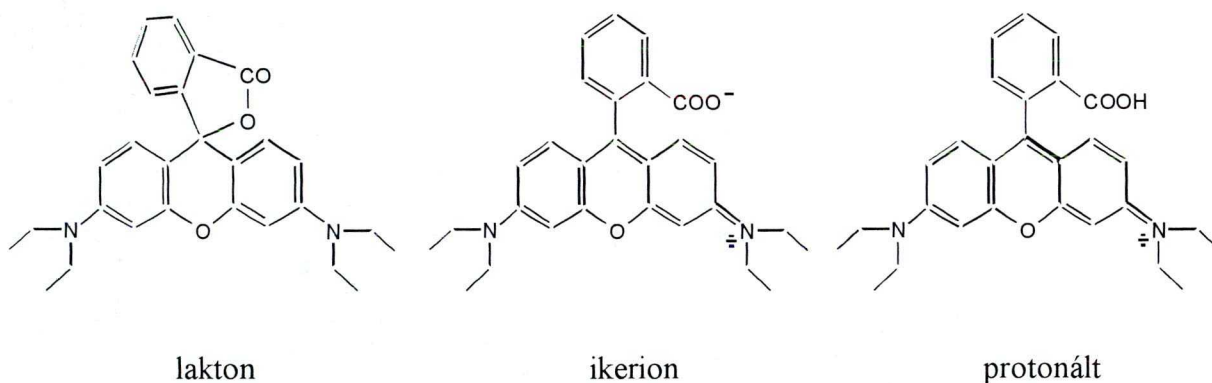
4.2. ábra A rodamin-B vizes közegben kialakuló, lehetséges egyensúlyi formái. Vastag betűvel az általunk figyelembe vett, vékonyal a valószínűsíthető, dőlt betűvel a valószínűtlennek tartott formákat jelöltük



Ez egyben a fotometriás mérések mennyiségi kiértékelésének egyik korlátja is: tekintettel arra, hogy minden egyensúlyi forma abszorbeál a látható tartományban, a korrekt kiértékeléshez ezen formák moláris abszorbanciáját ismernünk kell. Ennek meghatározása azonban a spektrális átfedések miatt nehézségekbe ütközik. A 4.2. táblázatban bemutatjuk a festék egyes egyensúlyi formáinak spektrális tulajdonságait két forrásmunka alapján.

**4.2. táblázat** *A Rb vizes oldatban jelenlévő egyensúlyi formáinak spektrális tulajdonságai*

forma	$A_{\max}$ (nm) <sup>[64]</sup>	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>[64]</sup>	$A_{\max}$ (nm) <sup>[65]</sup>	$F_{\max}$ (nm) <sup>[65]</sup>
R <sup>0</sup> (lakton)	316	1.8x10 <sup>4</sup>	320	400
R <sup>-</sup> (ikerion)	553	1.1x10 <sup>5</sup>	552.5	576.5
RH <sup>+</sup> , RHX (ptotonált és ionpár)	556	1.1x10 <sup>5</sup>	557	582.5
RH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (kétszer protonált)	494	1.5x10 <sup>4</sup>	-	-
(R <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (ikerion dimer)	520	-	-	-
(RHX) <sub>2</sub> (ionpár dimer)	520	-	-	-



**4.3 ábra** *A rodamin-B lakton, ikerion és egyszer protonált formáinak szerkezeti képlete*

A spektrofotometriás mérések megtervezésekor a fent említett okok miatt úgy célszerű eljárni, hogy a lehetséges egyensúlyi formák közül a kísérlet körülményeinek alkalmas megválasztásával egyet vagy többet kizárunk. Mivel a formák között egyensúly áll fenn, természetesen minden esetben jelen van az összes komponens egyidejűleg, azonban elérhető, hogy bizonyos formák a kísérleti módszer relatív hibájánál kisebb mennyiségben

képződjenek. Másrészt, minthogy a komponensek spektrális tulajdonságai részben eltérnek, a kiértékelés hullámhosszának (hullámhosszainak) alkalmas megválasztásával az egy időben, adott hullámhosszon mérhető komponensek száma tovább szűkíthető. A kiértékelés hullámhosszának megválasztásában a 4.2. táblázatban foglalt értékek lehetnek irányadók, bár a különböző publikációkban [64-72] az egyes komponensek abszorpciós maximumára a táblázatban bemutatott értékektől 0.5-1 nm-es eltérések találhatók.

A 4.2. táblázatban megfigyelhető, hogy a rodamin-B különböző egyensúlyi formái abszorpciós maximuma az egyszer protonált forma 556 nm-es maximumánál rövidebb hullámhosszaknál található. A lakton, ionpár és protonált forma szerkezeti képletét a 4.3 ábrán mutatjuk be. A legnagyobb moláris elnyelése az egyszer protonált és az ikerionos formának van, ennél közel egy nagyságrenddel kisebb a többi forma moláris elnyelése. Mivel "tisztá" állapotban az ikerionos forma állítható elő, a kísérletek során alkalmazott oldatokat e formából készítettük. A spektrális tulajdonságokat is figyelembe véve a spektrofotometriás mérések kiértékelésének hullámhosszául a protonált forma elnyelési maximumánál hosszabb hullámhosszt ( $\lambda > 560$  nm) célszerű választani. E hullámhosszakon tehát a lakton, a kétszer protonált, valamint a dimer formák elnyelése az ikerionos és protonált formák elnyeléséhez képest a relatív mérési pontosságnál kisebbnek adódik. Ezért első közelítésben figyelmen kívül hagyhatók még olyan körülmények között is, melyek a rövid hullámhosszakon elnyelő formák kialakulásának kedvez. A protonált forma elnyelési maximumánál rövidebb hullámhosszakon történő kiértékelést tehát nehezíti, hogy ismernünk kellene az összes lehetséges forma moláris abszorbanciáját, melyek közel egy nagyságrendbe esnek az 500-550 nm-es hullámhossz-tartományban.

A kiértékelhetőség szempontjából egyszerűsítést jelent, ha a festék koncentrációját olyan kicsinek választjuk, amely esetben a dimerek létrejötte nem számottevő. Ez tapasztalataink és a számos irodalmi hivatkozás [64-73] alapján a  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  M koncentrációtartományt jelenti. A későbbiekben rámutatunk, hogy bizonyos anionok jelenlétekor vizes oldatban számottevő dimerképződés figyelhető meg még ilyen kis festékkoncentrációknál is.

A 4.2. ábra alapján látható továbbá az is, hogy a pH adott tartományon belüli változtatásával/tartásával további formák (pl. a kétszer protonált forma) számottevő mennyiségben történő kialakulását megakadályozhatjuk/elősegíthetjük.

#### 4.2.2 A spektrofotometriás mérések kiértékelésének alapjait képező összefüggések

Az irodalomból ismert (l. 4.2. táblázat), hogy a rodamin-B dimerjei elnyelésének maximuma a monomer sáv elnyelési maximumánál rövidebb hullámhosszakon jelentkezik ( $\lambda_{\max}=520$  nm). Ha a mérés hullámhosszát megfelelően választjuk ki ( $\lambda > 565$  nm), a dimer elnyelése e hullámhosszon elhanyagolhatóvá válik, ugyanígy elhanyagolható az esetleg számottevő mértékben keletkező kétszer protonált forma elnyelése is ( $\lambda_{\max}=470$  nm). Ismert az is, hogy az egyszer protonált és az ionpár formák között spektrális különbség nincs [64-67]. Ezek alapján a rodamin-B oldat elnyelése 565 nm vagy ennél hosszabb hullámhosszokon a Beer-Lambert törvény értelmében az alábbi formában írható fel:

$$A_{565} = (\varepsilon_{565,R} [R^{+}] + \varepsilon_{565,RH} ([RH^{+}] + [RHX])) \cdot l \quad (1)$$

Tekintetbe véve, hogy az ikerionos forma elnyelése a protonált forma elnyelési maximumánál hosszabb hullámhosszakon mindig kisebb a protonált (és ikerionos) formáénál, bevezethetjük a

$$A_{\min,565} = \varepsilon_{565,R} [R_{\text{tot}}] \cdot l \quad \text{és} \quad A_{\max,565} = \varepsilon_{565,RH} [R_{\text{tot}}] \cdot l$$

összefüggéseket, s ezek alapján az (1) egyenlet a következő formába írható fel:

$$A_{565} = \frac{A_{\min,565} [R^{+-}] + A_{\max,565} ([RH^{+}] + [RHX])}{[R_{\text{tot}}]} \cdot l \quad (2)$$

ahol  $[R_{\text{tot}}]$  a festék összkoncentrációja.

A festék teljes mennyisége a különböző egyensúlyi formák között - az egyes egyensúlyokhoz tartozó állandókból számítható mértékben - oszlik meg:

$$R_{\text{tot}} = [RH^{+}] + [R^{+}] + [RHX] + [RH_2X_2] + 2 [(RHX)_2] + 2 [(R^{+})_2] \quad (3)$$

Ha minden egyensúlyt a protonált forma felhasználásával fejezünk ki, a (3) egyenletbe történő behelyettesítés után a következő összefüggést nyerjük:

$$R_{\text{tot}} = [\text{RH}^+] \left( 1 + \frac{K_d}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{X}^-]}{K_{\text{ip}}} + \frac{[\text{X}^-]^2 [\text{H}^+]}{K_{\text{ip}} K''} \right) + 2[\text{RH}^+]^2 \left( \frac{[\text{X}^-]^2}{K_{\text{ip}} K_{\text{dim}}} + \frac{K_d^2}{[\text{H}^+]^2 K_{\text{dim}}^{+-}} \right) \quad (4)$$

ahol	$[\text{RH}^+]$	- a protonált forma egyensúlyi koncentrációja
	$[\text{X}^-]$	- az anion egyensúlyi koncentrációja
	$K_d$	- az egyszer protonált forma disszociációs állandója
	$K_{\text{ip}}$	- az ionpár disszociációs állandója
	$K''$	- a kétszer protonált forma disszociációs állandója
	$K_{\text{dim}}$	- az ionpár dimerjének disszociációs állandója
	$K_{\text{dim}}^{+-}$	- az ikerion dimerjének disszociációs állandója

Bevezetve az alábbi jelöléseket a (4) egyenlet alapján a protonált forma egyensúlyi koncentrációjától első ill. második hatvány szerint függő tagokra

$$a = 2 \left( \frac{[\text{X}^-]^2}{K_{\text{ip}} K_{\text{dim}}} + \frac{K_d^2}{[\text{H}^+]^2 K_{\text{dim}}^{+-}} \right) \quad \text{és} \quad b = \left( 1 + \frac{K_d}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{X}^-]}{K_{\text{ip}}} + \frac{[\text{X}^-]^2 [\text{H}^+]}{K_{\text{ip}} K''} \right)$$

a protonált rodamin koncentrációja a másodfokú egyenlet megoldásával kiszámítható:

$$[\text{RH}^+] = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4aR_{\text{tot}}}}{2a} \quad (5)$$

Az oldat fényelnyelését leíró (2) egyenletet a (3) és (4) összefüggések alapján kifejtve

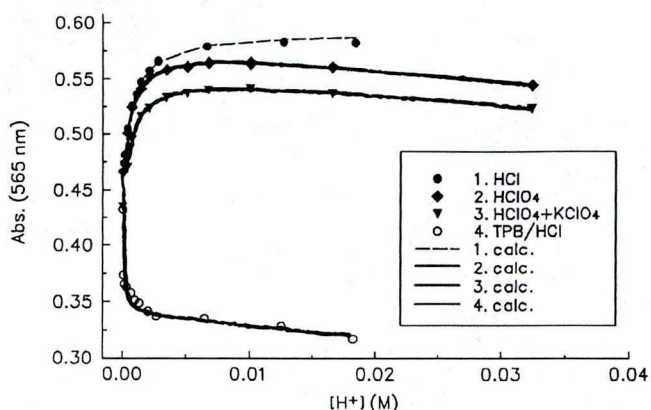
$$\frac{A}{l} = A_{\text{min}} \frac{K_d / [\text{H}^+]}{b + a[\text{RH}^+]} + A_{\text{max}} \frac{1 + [\text{X}^-] / K_{\text{ip}}}{b + a[\text{RH}^+]} = A_{\text{min}} \frac{K_d}{[\text{H}^+] (b + a[\text{RH}^+])} + A_{\text{max}} \frac{[\text{X}^-] + K_{\text{ip}}}{K_{\text{ip}} (b + a[\text{RH}^+])} \quad (6)$$

alak nyerhető, amelybe behelyettesítve az (5) kifejezéssel megadott protonált forma egyensúlyi koncentrációját, a spektrofotometriás mérési eredmények kiértékeléséhez felhasznált egyenletet kapjuk:

$$\frac{A}{l} = A_{\text{min}} \frac{2K_d}{[\text{H}^+] (b + \sqrt{b^2 + 4aR_{\text{tot}}})} + A_{\text{max}} \frac{2(K_{\text{ip}} + [\text{X}^-])}{K_{\text{ip}} (b + \sqrt{b^2 + 4aR_{\text{tot}}})} \quad (7)$$

### 4.2.3. Spektrofotometriás és fluorimetriás vizsgálatok

Spektrofotometriás méréseinknél az ionpár képződésének nyomon követését a következők szerint végeztük: az extrakcióval nyert ikerionos forma oldatához - mely egyidejűleg a vizsgált anion sóját is tartalmazta, az anionnak megfelelő - savat adagoltunk kis részletekben, és megmértük



4.4. ábra A Rb ikerionos formája 565 nm-en mért abszorpciójának változása különböző anion jelenlétében az anionnak megfelelő savkoncentrációjának függvényében

minden egyes adagolás után az oldat fényelnyelését, majd ábrázoltuk a hidrogénion koncentráció függvényében. A klorid, perklorát és tetrafenilborát anionokat tartalmazó rodamin oldatokban kapott görbéket a 4.4. ábra mutatja. Látható, hogy klorid és perklorát ionok esetében az elnyelés a sav adagolásának hatására kezdetben nő. Ennek oka, hogy az ikerionos formából fokozatosan protonált és ionpár formák alakulnak ki, melyek moláris elnyelése az adott hullámhosszon nagyobb az ikerionos formáénál. Perklorátot tartalmazó oldatokban jól megfigyelhető, hogy a kezdeti emelkedő szakasz után az abszorbancia maximumot ér el, majd fokozatosan csökkenni kezd. Ennek magyarázata, hogy az ionpárok kialakulása után -mely a számított paraméterek szerint (ld. 4.3. táblázat)- a perklorátnál könnyebben jönnek létre a kloridhoz képest- fokozatosan a kétszer protonált forma is kezd számottevő mértékben kialakulni, ezzel csökken az ionpár forma részaránya és ezen keresztül a mért abszorbancia is.

A (7) egyenlet alapján látható, hogy a protonált és az ionpár formán kívül minden más kialakuló egyensúlyi forma, így tehát a kétszer protonált forma és a monomer rodaminból képződő dimerek is csökkentik az elnyelés mértékét. Ezt láthatjuk a tetrafenilborát anion esetében, melynél az ionpárképződés a sav első részletének adagolása után gyakorlatilag teljesen lejár szódik, majd -feltételezhetően a RbTPB ionpárnak a RbCl-hez viszonyított jóval nagyobb móltömege miatt- dimerizáció következik be az oldatban. Az utóbbi feltételezés igazolása azonban még további vizsgálatokat igényel.

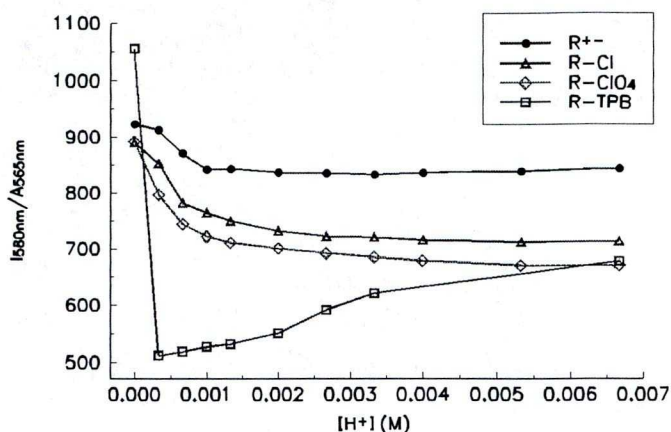
A 4.4. ábrán bemutatott minták fluoreszcenciáját megmérve a 4.5. ábrán látható görbékhez jutottunk.

Megfigyelhető, hogy ikerion-klorid-perklorát sorrendben nő a görbék kezdeti meredeksége, mely az ionpárok stabilitása közti különbségre utal. Az ikerion és Rb-perklorát adott pH-nál mért teljes, normált emissziós felületeinek különbségét mutató 4.6. ábrán jól látható, hogy a két oldatban található specíesek emissziójuk alapján különbözőek.

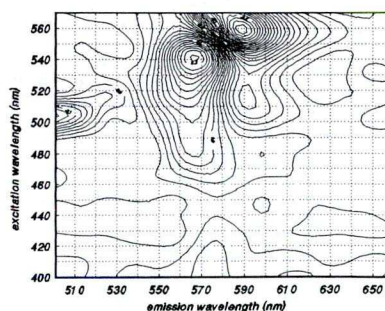
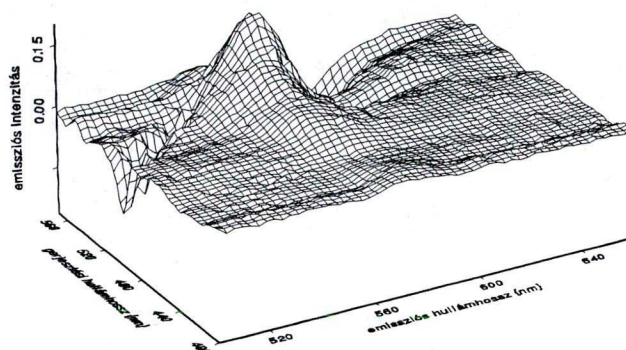
Spektrofotometriás méréseinket a bemutatott egyenletek alapján nemlineáris Gauss-Newton-Marquardt módszerrel kiértékelve meghatároztuk a rodamin-B egyensúlyi formáinak disszociációs állandóit, melyet a 4.3. táblázatban összegeztünk.

A kísérleti eredmények következményei az alábbiak

- *Az oldatösszetétel függ a rodamin-B koncentrációjától:* Az egyensúlyi formák egymáshoz viszonyított arányában bekövetkező változásokat az 4.4. táblázatban mutatjuk be.



4.5. ábra A Rb ikerionos formája emissziójának (580 nm) változása különböző anion jelenlétében, az anionnak megfelelő savkoncentrációjának függvényében. Az intenzitásokat a gerjesztés hullámhosszán (565 nm) mért abszorpcióval korrigáltuk



4.6. ábra A rodamin-B ikerion és az ionpár (RbCl) forma normált emissziós felületeinek különbsége

4.3 táblázat A rodamin-B vizes oldatban kialakuló egyensúlyi formáinak disszociációs állandói

egyensúly	jelen munka			irodalmi értékek	
	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	TPB <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
$(R^+)_2 \rightarrow 2 R^+$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	-	-	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-
$(RHX)_2 \rightarrow 2 RHX$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	-
$RH^+ \rightarrow R^+ + H^+$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2-7 \cdot 10^{-4}$	$2-7 \cdot 10^{-4}$
$RHX \rightarrow RH^+ + X^-$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3-4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
$RH_2X_2 \rightarrow RHX + H^+ + X^-$	$4.2 \cdot 10^{-1}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	-	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$

4.4. táblázat A rodamin-B egyensúlyi formáinak százalékos aránya KCl oldatokban

forma \ C <sub>KCl</sub> (M)	0	0.001	0.01	0.1	0.5
$c_R = 10^{-5}$ , pH = 4					
R <sup>+</sup>	84.5	81.2	59.87	16.3	3.86
(R <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	0.71	0.66	0.36	0.03	-
RH <sup>+</sup>	14.1	13.5	9.98	2.7	0.64
RHX	-	3.98	29.34	80.2	94.5
(RHX) <sub>2</sub>	-	-	0.04	0.34	0.47
$c_R = 10^{-5}$ , pH = 7					
R <sup>+</sup>	98.0	98.05	98.01	97.6	95.8
(R <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	0.96	0.96	0.96	0.95	0.92
RH <sup>+</sup>	0.01	0.01	0.02	0.016	0.01
RHX	-	0.00	0.005	0.48	2.35
(RHX) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
$c_R = 10^{-4}$ , pH = 4					
R <sup>+</sup>	75.8	73.4	56.1	15.4	3.58
(R <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	5.75	5.4	3.14	0.24	-
RH <sup>+</sup>	12.6	12.2	9.35	2.57	0.60
RHX	-	3.6	27.5	75.5	87.7
(RHX) <sub>2</sub>	-	0.00	0.4	3.0	4.04
$c_R = 10^{-4}$ , pH = 7					
R <sup>+</sup>	85.4	85.4	85.2	85.1	83.8
(R <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	7.3	7.3	7.27	7.24	7.03
RH <sup>+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.014	0.014
RHX	-	0.00	0.21	0.42	2.05
(RHX) <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.002

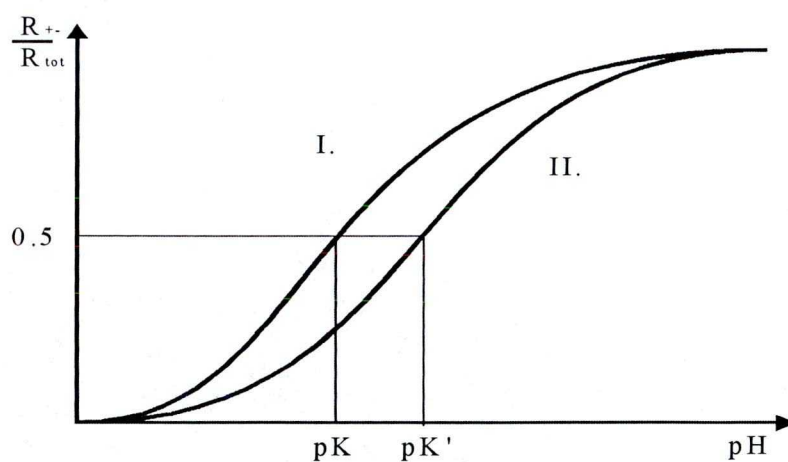
Különböző káliumklorid koncentrációknál (0 - 0.5 M) két pH-n (pH=4 és pH=7) kiszámítottuk  $10^{-5}$  és  $10^{-4}$  M rodamin-B koncentrációkra az oldatban jelenlévő egyensúlyi formák százalékos arányát az általunk meghatározott egyensúlyi állandók ismeretében. Látható, hogy pH=7 esetén az anion koncentráció növelése csak kis változást okoz, az ikerionos forma mennyisége alig változik (98→95%), eközben azonban az ionpár mennyisége a spektrofotometriás mérések átlagos hibájánál nagyobbá válik (0→2%). Enyhén savas közegben (pH=4) azonban már kis klorid-ion koncentrációnál is (0.001 M) az összes lehetséges egyensúlyi forma mennyisége számottevő, mely még kifejezettebb a töményebb festékoldatban, ahol egyidejűleg az ikerionos formából és az ionpár formából képződött dimer is jelen van.

#### - Látszólagos pK eltolódás

Az ionpár képződés egyik legszembetűnőbb következménye, hogy a kationos festék savi disszociációs állandóját spektroszkópai úton meghatározva az ionpár képződés erősségétől függően más és más értékhez jutunk. A pK meghatározásának jól ismert

módszere szerint az egyik forma (pl. bázikus) abszorpciós maximumánál mérjük a pH függvényében bekövetkező változást, majd ezt a pH függvényében ábrázolva matematikai vagy grafikus módszerrel meghatározzuk a pK-t. Csak

festéket (tehát ionpár képző anyagot nem) tartalmazó oldatra a jól ismert összefüggést a 4.7. ábra I. egyenlete írja le, mely alapján a deprotonálódás fokát a pH függvényében az I-es görbe mutatja.



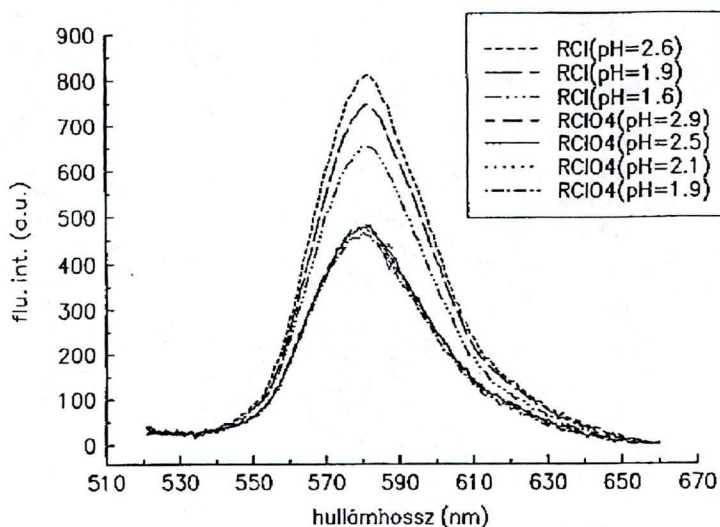
$$\text{I.} \quad \frac{[R^{+-}]}{R_{\text{tot}}} = \frac{K_d}{K_d + [H^+]}$$

$$\text{II.} \quad \frac{[R^{+-}]}{R_{\text{tot}}} = \frac{K_d}{K_d + [H^+] + \frac{[H^+][X^-]}{K_{ip}}}$$

4.7. ábra Az ionpár képződés hatása a Rb protonáltsági fokára.  $R^{\pm}/R_{\text{tot}}-pH$  függvény ionpárképződés nélkül I., ionpár képződése esetén II.



Ha ionpár képződés is lejátszódhat, pontosabban ennek mértéke számottevővé válik, a bázikus és teljes festék arányára a II. összefüggés lesz érvényes. Ennek, amint az egyenletből is látható, az a következménye, hogy állandó anion koncentráció mellett a pH-t változtatva a II. görbe mindig az első görbe alatt halad. Látszólag tehát a festék pK-ja eltolódik, melynek jelentősége elsősorban a kationos fluoreszkáló



4.8. ábra Klorid ill. perklorát tartalmú Rb oldatok emissziója a pH függvényében

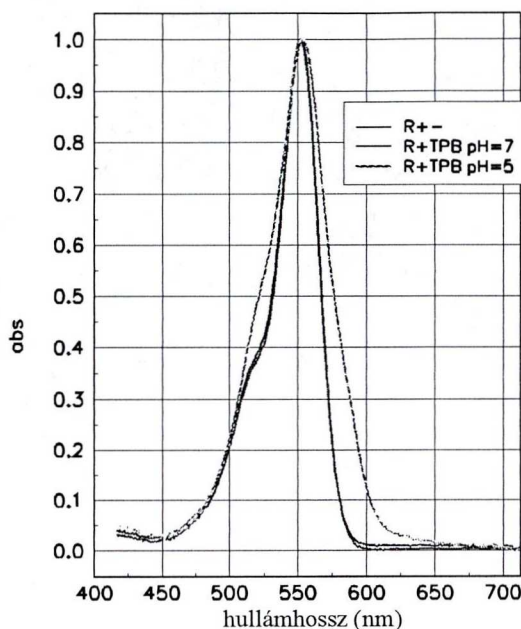
festékeknek a pH mérésre történő alkalmazásánál van. A pK-eltolódás nem csak az első disszociációs állandónál, hanem a másodiknál is megfigyelhető (4.8. ábra). Állandó anion koncentráció mellett (0.2 M) klorid illetve perklorát tartalmú oldatokban változtattuk a sav arányát és felvettük a rodamin-B emissziós spektrumait. Látható, míg kloridion tartalmú oldatban a pH csökkenésével a fluoreszcencia intenzitása is csökken, addig a perklorát jelenlétében nincs számottevő változás. Az előbbieket alapján e jelenség egyszerűen magyarázható: perklorát esetében az ionpárok kialakulása és a második proton felvétele gyakorlatilag végbemegy az adott anion koncentrációnál és így ebben a tartományban a pH megváltozásának nincs jelentősége. A kloriddal képződő ionpárok stabilitása a perklorátéhoz viszonyítva kisebb, ezért a második proton felvétele számottevő spektrális változásokat okoz. A klorid tartalmú oldatok fluoreszcencia intenzitásának csökkenése ez esetben a kloridion közismert fluoreszcencia kioltó hatásával nem magyarázható, mivel az oldatok ionerősségét KCl adagolásával -amint a mérések körülményeinél már említettük- állandó értéken tartottuk.

#### - Lipofil ellenion hatása

A kérdés természetesen az, hogy mekkora ez az eltolódás, mennyire függ az eltolódás mértéke az anionok minőségétől. Felhívtam a figyelmet az abszorpció vs.  $[H^+]$  görbék bemutatásakor a tetrafenil-borát-ion esetében tapasztalt jelentős eltérésre, melyre az ionpár

képződés egyedül (számításaink alapján) nem ad választ. A látszólagos pK-eltolódás az ikerionos formához képest klorid esetében mintegy 0,3, perklorát esetében 0,5-0,6 logaritmus egység.

Az ikerionnál mérhető értékektől való legnagyobb eltérést a TPB-vel alkotott ionpár mutatja. A TPB pH=7-nél az oldatban csak rendkívül kis mennyiségben található protonált rodaminnal már ionpárt alkot, eltolva ezzel az egyensúlyt a protonálódás, majd ionpár képződés felé. Számításaink szerint a boráttal képzett ionpár már  $10^{-6}$  M festékkoncentrációnál is részben dimerizálódik. Ezt igazolja a 4.9. ábrán látható, a Rb ikerion és a Rb-TPB pH=7 és pH=5 oldatban felvett normált abszorpciós spektruma. Látható, hogy a rövidhullámhosszú (a rodamin-B-nél szokásos) dimer sáv mellett az abszorpciós maximumnál hosszabb hullámhosszon új sáv jelenik meg.



4.9. ábra A Rb ikerion és RbTPB oldatok normált abszorpciós spektruma

Megállapítható tehát, hogy a kationos festékek dimerizációja függ a közegben jelenlévő anionok minőségétől. A rodamin-B vizes oldataiban a közeg összetételétől (azaz pH-jától, valamint a jelenlévő aniontól) függően számos forma egyidejű jelenlétével kell számolnunk. Az eltérő anionokat azonos koncentrációban tartalmazó oldatok esetén az egyensúlyi formák aránya és így az oldatok spektrális tulajdonsága is jelentősen különbözik. Különösen szembetűnő a változás a festéket  $10^{-5}$  M vagy ezt meghaladó koncentrációban tartalmazó oldatok esetében, ahol szinte minden lehetséges egyensúlyi forma jelen van. A fluoreszcenciás optikai érzékelőkben a festék koncentrációja körülbelül  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/kg, vagy ennél nagyobb. Rámutattunk, hogy ionpár és dimerképződés során az oldatok fluoreszcencia tulajdonságai számottevően változnak. Az, hogy a tetrafenil-boráttal ill. a kis anionokkal képzett ionpárok spektrális tulajdonságai nagymértékben eltérőek, az anionok analitikai meghatározásának új lehetőségét valószínűsíti.

### 4.3. Ionpárok alkalmazása ionok meghatározására

#### 4.3.1. Kationos potenciál-érzékeny festékek alkalmazása kationok meghatározására

A rodamin-B és más származékai felhasználhatók a membrán felületi potenciáljának fluoreszcenciás követésére. Az ilyen festékekkel kialakított, semleges ionofort tartalmazó érzékelőknek előnye, hogy a minta pH-változására kevésbé érzékenyek. A Langmuir-Blodgett filmben készített ionérzékelők [47, 55, 56] hátránya, hogy mechanikailag instabilak. Ennek következtében rövid a működési idejük, és nehezen reprodukálható eredményt szolgáltatnak. Célunk az volt, hogy Langmuir-Blodgett film helyett lágyított PVC-t alkalmazva készítsünk kation-szelektív érzékelőt, továbbá megvizsgáljuk a kationos fluoreszkáló festékeknek a szenzor működésére gyakorolt hatását.

Az ionoforként alkalmazott valinomicint és rodamin-B-oktadecilészter-perklorát festéket különböző arányban tartalmazó trioktil-foszfáttal lágyított PVC membránokat készítettünk a 3.3. fejezetben leírt *PI-P2* membránok mintájára. A rodamin-B észter állandó pozitív töltésű ezért anion-cserélőként is működhet. Az anioncserélő hatás csökkentésére a potenciometriás szenzorokban és az optikai érzékelőkben is a polimerben oldódó, lipofil ellenionokat szokás alkalmazni. Ezért olyan membránokat is készítettünk, melyek a festékhez képest különböző molarányban tartalmaztak kálium-tetrakis(klorofenil)-borátot (4.5. táblázat). A membránok kb. 1.5-2  $\mu\text{m}$  vastagok voltak.

**4.5. táblázat** Rodamin-B-t, valinomicint és lipofil aniont tartalmazó membránok összetétele és érzékenysége

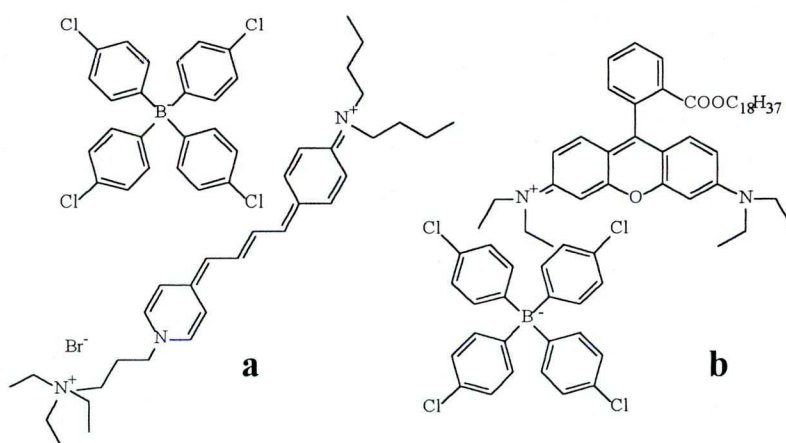
membrán	komponensek molaránya			kvalitatív eredmény
	valinomicin	RbC18	KTCIPB	
R0	-	1	-	anion érzékeny
R1	2	1	-	anion érzékeny
R2	-	1	1	anion érzékeny
R3	2	1	1	$\text{K}^+$ érzékeny
R4	2	1	2	$\text{K}^+$ érzékeny
R5	1	1	0.5	$\text{K}^+$ és anion érzékeny
R6	1	1	1	$\text{K}^+$ érzékeny
R7	2	1	0.5	$\text{K}^+$ és anion érzékeny

Először megvizsgáltuk, hogy a lágy PVC membrán esetében szükség van-e a Langmuir-Blodgett filmeknél alkalmazott referencia membránra. A membránokat átfolyós cellában

teszteltük: pH=7.4 tris pufferben oldott azonos koncentrációjú (50 mM), különböző anionú nátrium és kálium sókat áramoltattunk a cellán át és mértük a fluoreszcencia intenzitás változását (gerj: 540 nm, em: 590 nm). Megfigyeltük, hogy a borátot vagy valinomicint nem tartalmazó (R0-R2) membránok fluoreszcencia intenzitása nőtt, mégpedig adott membrán esetén azonos anionnál (de különböző kationnál) azonos mértékben. A különböző anionoknál a fluoreszcencia növekedés membránonként is különböző volt. A fluoreszcencia intenzitás növekedése minden esetben követte az alábbi sorrendet: szulfát < klorid < bromid < nitrát < perklorát. A borátot is és valinomicint is tartalmazó membránok (R3-R7) ezzel ellentétes eredményt adtak: ezeknél a fluoreszcencia intenzitás kálium tartalmú oldatokban csökkent, míg nátrium tartalmú oldatokban változatlan maradt. A kálium sók okozta fluoreszcencia csökkenése membránonként különbözött: a festéknél kevesebb lipofil aniont tartalmazó membránok esetében (R5 és R7) a kálium-nitrát és perklorát ellenionoknál kisebb mértékű volt, mint szulfát vagy klorid esetén. Az R3, R4 és R7 membránoknál a kálium ellenionjától független, azonos mértékű fluoreszcencia csökkenést tapasztaltunk. Az R0-R7 membránokat spektrofotometriásan is vizsgáltuk. Ionok jelenlétében a felvett abszorpciós spektrumok gyakorlatilag nem különböztek a pufferben mérhetőtől leszámítva egy kis mértékű, szemmel alig észlelhető opálosodást.

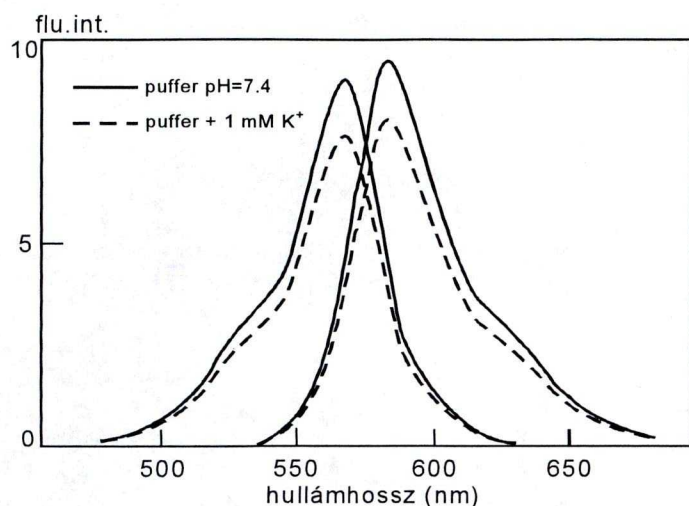
E vizsgálatok eredménye az alábbiak szerint értelmezhető: Amint a 4.2 fejezetben bemutattuk, a rodamin-B -és valószínűsíthetően más kationos fluoreszkáló festékek is eltérő stabilitású ionpárokat képez a különböző anionokkal. Ennek tudható be a különböző anionok esetén az R0-R2 membránoknál észlelt különböző mértékű fluoreszcencia intenzitás növekedés.

A növekedés mértéke a Hofmeister-sorozatot követte, így e membránok anionra voltak érzékenyek. Az R3-R7 membránok ezzel szemben kálium ionok mérésére voltak alkalmasak. A legjobban káliumérzékenységet azok a membránok mutatták,

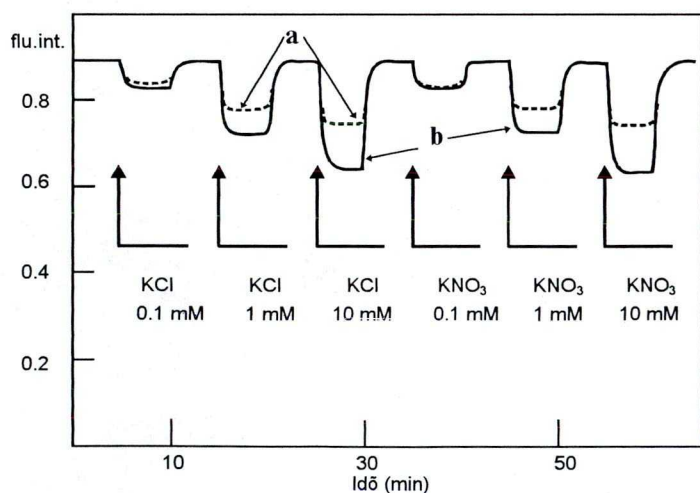


4.10. ábra A T1112-TCIPB és a RbC18-TCIPB ionpárok szerkezeti képlete

amelyekben a lipofil anion mennyisége nagyobb vagy egyenlő volt a kationos festékével. A opálosodás oka a membránban lévő ionok miatti és az iontranszport következtében megnövekvő vízfelvétel lehetett.



**4.11. ábra** A T1112-TCIPB festéket tartalmazó kálium ion érzékeny membrán gerjesztési és emissziós spektruma  
— puffer, - - - puffer + 1 mM K<sup>+</sup>



**4.12. ábra** Az a)-P1 és b)-P2 szenzorok válaszideje és stabilitása pH=7.4 TRIS pufferben

A fenti eredmények alapján először előállítottuk a rodamin-B és a szintén kationos T1112-jelű festék tetrakis(klorofenil)-boráttal képzett ionpárját, majd elkészítettük a P1-P2 szenzorokat. Az ionpárok szerkezeti képletét a 4.10. ábra mutatja.

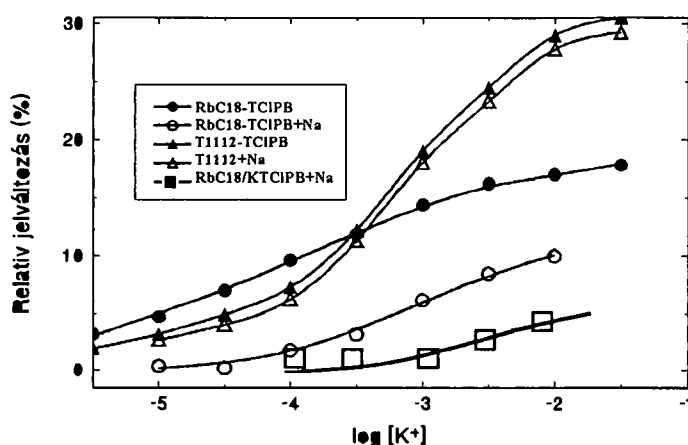
Az ionpárokat tartalmazó új szenzorokat az előbbieken leírtak szerint kipróbáltuk: mindkét szenzor kálium érzékeny és nem anion érzékenynek bizonyult. Felvettük a szenzorok abszorpciós és emissziós spektrumait különböző mennyiségű kálium iont tartalmazó oldatokban. Az abszorpciós spektrumok azonosnak adódtak. Az emissziós spektrumok egyre kisebbek lettek a kálium-ion koncentrációjának növekedésével, azonban izobesztikus pont - az irodalomnak megfelelően - nem volt észlelhető, amint az a 4.11. ábrán, a T1112-TCIPB ionpár

spektrumán is látható. A szenzorok válaszidejét és stabilitását úgy határoztuk meg, hogy váltakozva puffert és kálium-iont tartalmazó oldatokat áramoltattunk át az átfolyós cellán. A szenzorok fluoreszcencia intenzitása az oldatcserét követő egy-másfél percn belül stabilizálódott (4.12. ábra). A P1 szenzor válaszideje a kálium koncentrációtól függően 30-

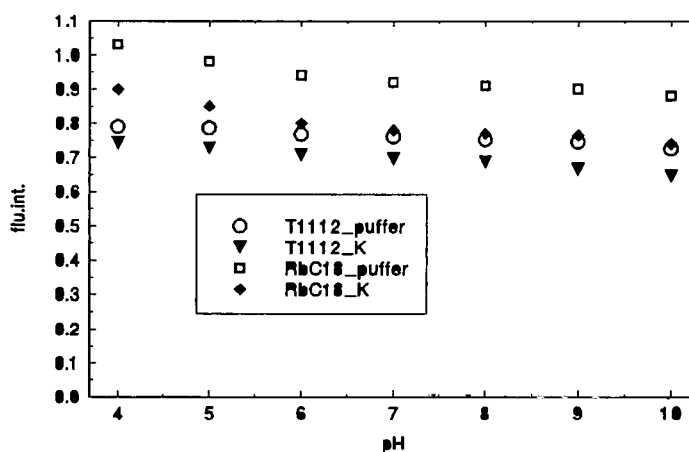
40, a P2-é 70-90 másodpercnek adódott. A pufferről adott kálium-ion koncentrációjú oldatra történő átváltáskor mért válaszüő és a fordított folyamat válaszüője között nem volt különbség.

A szenzorok maximális relatív jelváltozása kicsi: mintegy 15-18% a P1 és ennek közel a duplája (30%) a P2 szenzor esetében. Megfigyeltük, hogy a membrán vastagság növelésével a válaszüő nem változott. Adott kálium-ion koncentrációnál azonban a fluoreszcencia változás mértéke csökkent. A szenzorok kimutatási határa kb. 10  $\mu\text{M}$  volt, a dinamikus tartomány 0.05 mM és 10 mM közé adható meg (4.13. ábra). A szenzorok kalibrációs görbéit olyan oldatokban is felvettük, melyek a káliumon kívül 120 mM nátrium-iont is tartalmazott. Az így kapott görbe a P2 szenzor esetén 3-5%-kal az eredeti görbe alatt futott, a P1 szenzor esetén

azonban jelentős különbség volt mérhető. A továbbiakban meghatároztuk mindkét szenzor válaszüőjének pH-függését is kálium mentes és káliumot is tartalmazó oldatokban. A vizsgált pH=4-10 tartományban a fluoreszcencia intenzitás P1 esetén kb. 15%-kal csökkent, P2 esetén a csökkenés kb. 8%-nak adódott. A káliumot is tartalmazó oldatok esetén nyert görbék a vizsgált tartományban a kálium mentes pufferekben kapott görbéket követik, szignifikáns eltérést nem tapasztaltunk.



4.13. ábra Kálium érzékeny szenzorok kalibrációs görbéi. O-P1,  $\Delta$ -P2,  $\square$ -R6. Fedett szimbólumokkal a csak káliumot, üressel a 120 mM NaCl-t is tartalmazó oldatokban nyert görbéket jelöltük.



4.14. ábra A P1 és P2 fluoreszcencia intenzitásának szenzorok pH függése

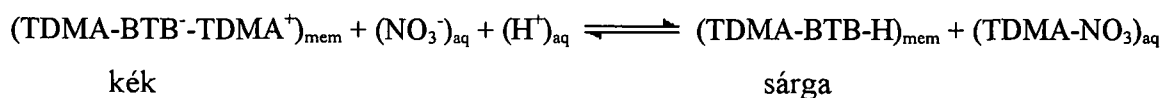
A felületi potenciál megváltozását érzékelő fluoreszkáló festékek működési mechanizmusa nem tisztázott [47, 52, 56], és kísérleti eredményeink alapján sem vonhattunk le egyértelmű következtetéseket a működési mechanizmusra vonatkozóan. A rodamin-B-oktadecil-észter szerkezeténél fogva a rodamin-B-nél bemutatott protonálódási egyensúlyokban nem vehet részt. Tételezzük fel, hogy az ionpár képződési állandók különbözősége az oka a szenzor fluoreszcenciájában a kálium-ionok hatására bekövetkező változásnak. A kálium-ionok belépésével ekkor anionoknak is be kell lépniük a membránba. Megoszlás jönne létre az anionok között: a festékhez kapcsolódó lipofil borát egy része a valinomicinhez kötött kálium-ionok felé, az újonnan belépő anion egy része a festék felé mozdulna el. Ez esetben a különböző belépő anion pl. klorid és nitrát esetén az R0-R7 membránoknál tapasztalt különböző mértékű jelváltozást kellene mérnünk. Megállapítottuk korábban, hogy a rodamin-B a lipofil boráttal jóval (legalább 2-3 nagyságrenddel) nagyobb stabilitású ionpárt képez, mint a kis méretű anionokkal. Mivel a Rb-TPB és Rb-Cl stabilitási állandók különbsége jóval nagyobb, mint pl. a Rb-Cl és Rb-ClO<sub>4</sub> közötti különbség, a szenzornál mért maximálisan 15-18%-os jelváltozáshoz képest a kis anionok különbözősége valószínűleg a mérési hibán belül van. A relatív mérési hibát spektrofluorimetriás méréseknél rendszerint a teljes fluoreszcencia 0.5-1%-ában adják meg.

Habár vizsgálataink alapján a felületi potenciál érzékeny festékeket alkalmazó membránok működési mechanizmusát megállapítani nem tudjuk, három következtetés levonható: (i) a P1 és P2 szenzorok a kromoionofórokat alkalmazó membránokhoz képest minimális pH-függést mutatnak. Ez pl. helyszíni méréseket tehet lehetővé és ez olyan előny, ami indokoltá teszi a további vizsgálatokat. (ii) A könnyen beszerezhető semleges ionoforok nagy száma más fémionokra érzékeny szenzorok kidolgozását teszi lehetővé. Végül meg kell említenünk, hogy (iii) a kationos potenciál-érzékeny festékeket célszerűbb anionok mérésére felhasználni, amint azt a közelmúltban már meg is valósították [113].

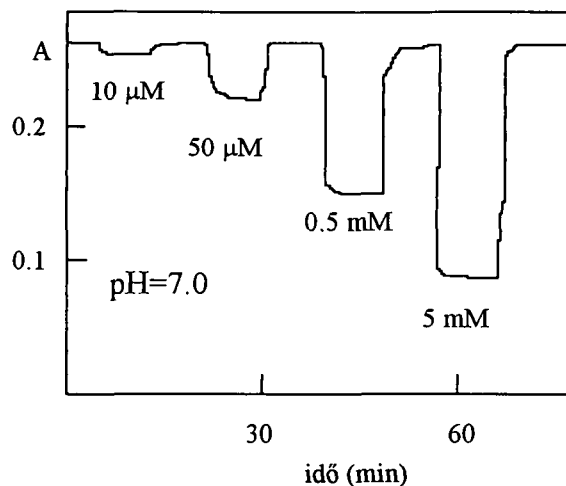
### 4.3.2. Nitrát-ion meghatározása ionpárként immobilizált festékekkel

A 4.1. ábrán bemutatott brómtimolkék-TDMA ionpárt a koextrakciós mechanizmust felhasználva nitrát-ionok mérésére alkalmaztuk. A lágy PVC-ben immobilizált ionpárhoz az anion-cserélő tulajdonságokkal rendelkező TDMA-Cl-ot adagoltunk. A szenzor működése a következő mechanizmus szerint értelmezhető: A nitrát-ionok membránba történő extrakciójával egy időben a vizes oldatból egy hidrogén-ion is belép a membránba. A membránban található brómtimolkék protonálódik, és ezzel együtt színe kékből sárgára változik.

A membrán működését az alábbi egyenlet mutatja (a festék immobilizálását biztosító TDMA<sup>+</sup> iont az egyenletben a festék előtt tüntettük fel):



A méréseket a festék deprotonált formájának hullámhosszán (640 nm) végeztük, így a szenzor abszorpciója nitrát-ion jelenlétében csökkent, amint az a 4.15. ábrán is látható. A méréseket pH=7-es foszfát-pufferben végeztük. A membrán kimutatási határa kb 5  $\mu\text{M}$ -nak adódott, dinamikus tartománya közel három nagyságrendet fog át (5  $\mu\text{M}$  - 6 mM). A szenzor membrán rövid idejű stabilitása (amint az a 4.15 ábrán is látható) megfelelő. Hosszabb időn át vizsgálva, az alapvonal csökkenése figyelhető meg, mely az átfolyós cellában néhány órás folyamatos működést tesz csak lehetővé. Ennek oka, hogy a festék lassan kidiffundál a membránból, ami különösen nagyobb (50-100 mM) nitrát-ion koncentrációknál válik számottevővé. Egy lehetséges magyarázat, hogy a membránba kerülő nitrát-ionok részben a festék immobilizálását szolgáló TDMA<sup>+</sup>-hoz kapcsolódnak, így a BTB lassan kimosódik a membránból.



4.15. ábra Nitrát érzékeny membrán válaszüzeje és reverzibilitása



A szenzor membránban a TDMA<sup>+</sup> ionoknak kettős funkciójuk van, egy részük a festék immobilizálására, más részük a membrán működésének befolyásolására szolgál. Amint a kísérleti részben leírtuk, 1:1 arányú brómtimolkék-TDMA ionpárt készítettünk, ahol a TDMA<sup>+</sup> kation a festék szulfonát csoportja negatív töltését kompenzálja. A brómtimolkék indikátor vizes közegben mért pK-ja 7.06, az általunk alkalmazott pH=7 pufferben tehát zöldnek kellene lennie egy olyan membránnak, mely csak az ionpár felhasználásával készül. (Itt kell megjegyezni, hogy a lágyított PVC apoláris fázisnak tekinthető, melyben az ionok képződése energetikailag kedvezőtlen. Mivel a BTB-TDMA ionpár protonált formája semleges, deprotonálódása a vizes oldathoz képest valamivel magasabb pH-n következik be). A TDMA-t feleslegben nem tartalmazó lágyított PVC membrán színe sárga marad abban az esetben is, ha vízzel érintkezésbe hozzuk. A nitrát érzékeny membrán készítésekor az ionpárhoz további TDMA-Cl-ot adtunk. Az így készített membránt a pufferrel érintkezésbe hozva színe kék lesz és alkalmassá válik nitrát ionok mérésére. A membránba juttatott TDMA hatására a festék deprotonálódik és - az elektroneutralitás teljesülése miatt - a lipofil kation a deprotonált fenolos hidroxid csoporthoz kötődik, mialatt a membránból H<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> ionok lépnek ki.

A protonálódásra képes kromoionofór miatt az irodalomnak megfelelően [12] a membrán érzékeny a mintaoldat pH-jának változására. A pH növelésekor a membrán érzékenysége csökken, míg savasabb puffert alkalmazva érzékenysége megnő.

Habár az ionpár elkészítése és az első vizsgálatok elvégzése után a továbbiakban nem foglalkoztam nitrát-ionok meghatározására alkalmas érzékelők fejlesztésével, e szenzort azért mutattam be, mert jól bizonyítja az ionpároknak és segédanyagoknak a kémiai érzékelők működését meghatározó szerepét.

### 4.3.3. Tenzidekre érzékeny potenciometriás elektródok

Amint azt az irodalmi összefoglalásban említettem, ionpárokat -tudomásunk szerint- első alkalommal ionos tenzidek mérésére készült potenciometriás érzékelőkben alkalmaztak a hatvanas évek végén [5].

Munkánk megkezdésekor célunk egy egyszerűen előállítható, kationos és anionos tenzidekre egyaránt érzékeny, lehetőség szerint nernsti válaszü elektród elkészítése volt, melyet lágyított PVC membránban teflonozott grafit és platina tüelektród hordozókon alakítottunk ki. A szenzor érzékelő anyagát kationos és anionos tenzidekből képzett ionpárból alakítottuk ki. Az áttekintett irodalom alapján kationos tenzidek közül kvaterner ammónium sókat, az anionos tenzidek közül szulfát- és szulfonát poláris csoportokat tartalmazó vegyületekből indultunk ki. Lágyítóként trikrezil-foszfátot (TCP) és o-nitrofenil-oktil-étert (o-NPOE) alkalmaztam. A 4.6. táblázatban az előállított ionpárok felhasználásával készült potenciometriás érzékelők meredekségét mutatjuk be. A meredekség meghatározását úgy végeztem, hogy 20 ml bidesztillált vízbe automata bürettából ismert koncentrációjú, a szenzor anyagában található anionos ill. kationos tenzidet adagoltam.

4.6. táblázat Különböző lágyítóval készült tenzid szelektív elektródok meredeksége (mV/dekád)

szenzor:	Hy-LS <sup>a)</sup>	CTA-LS <sup>b)</sup>	CTA-PS <sup>c)</sup>	CTA-ODS <sup>d)</sup>
lágyító				
TCP				
kationra:	60.2±0.6	63.1±0.5	63.3±0.9	70.5±0.3
anionra:	68.5±0.7	67.8±0.6	64.3±1.2	77.2±0.3
o-NPOE				
kationra	61.4±0.4	57.8±0.4	54.7±0.6	59.1±0.1
anionra	58.3±0.3	58.4±0.4	53.9±0.5	59.2±0.2

a) diizobutil-fenoxi-etoxi-etil-dimetil ammónium - lauril szulfát

b) cetil-trimetil ammónium - lauril szulfát

c) cetil-trimetil ammónium - pentán szulfonát

d) cetil-trimetil ammónium - oktadecil szulfát

Megállapítottuk, hogy az érzékelők meredekségét a hordozó nem, az alkalmazott lágyító azonban jelentős mértékben befolyásolja. Amint a 4.6. táblázatból is látható, a TCP-vel készült elektródok a nernstinél nagyobb meredekséget mutattak, és az egyes szenzor anyagok között mért különbség is nagyobb. További vizsgálatainkhoz ezért o-NPOE lágyítóval készített membránokat használtunk. A nernsti választ leginkább megközelítő elektród a CTA-ODS ionpárt tartalmazó, o-NPOE-vel készült szenzor volt. Ennek meredeksége CTA<sup>+</sup>-ra nézve 59.1, az anionos ODS<sup>-</sup>-re nézve 59.2 mV-dekádnak adódott 25 °C-on.

Megvizsgáltuk, hogy a legjobbnak talált szenzor mekkora meredekséget mutat a szenzoranyagától különböző tenzid-ionok esetén. Tapasztalatunk szerint az alsó kimutatási határ tenzidenként változott, az elektród meredeksége ugyanakkor közel állandó maradt (4.7. táblázat). A 4.16. ábrán CTA-nak és Hyamin-nak laurilszulfáttal történt titrálása során különböző szenzorokkal felvett görbéi láthatók.

4.7. táblázat Tenzid-ionok meredeksége és alsó kimutatási határa CTA-ODS/o-NPOE/PVC membránnal mérve

	vizsgált tenzid ion						
	ODS <sup>-</sup>	LS <sup>-</sup>	DS <sup>-</sup>	DDS <sup>-</sup>	DBS <sup>-</sup>	CTA <sup>+</sup>	Hy <sup>+</sup>
S (mV/dek.)	59,2	59,0	58,7	58,3	59,1	59,1	58,9
kim.hat. (10 <sup>-6</sup> M)	1,6	3,4	8,9	7,3	6,5	2,1	4,8

#### A tenzidekre érzékeny elektródok szelektivitása

A szelektivitási együtthatókat kevert oldatos módszerrel határoztam meg. A zavaró ion adott koncentrációjú 20 ml oldatához kis részletekben elsődleges iont adagolva a Nicholsky-egyenlet alapján nemlineáris paraméter becsléssel határoztam meg az együtthatókat. Az

$$E = E^0 + S \lg(c_A + k_{A,B}^{\text{pot}} c_B^{\frac{z_A}{z_B}})$$

egyenletben becsültem  $E^0$ ,  $S$  és  $k_{A,B}^{\text{pot}}$  értékét, ismerve  $c_A$  és  $c_B$  továbbá a koncentrációkhoz tartozó  $E$  értéket minden pontban. A 4.8. táblázatban a CTA-ODS szenzor anyagú elektród

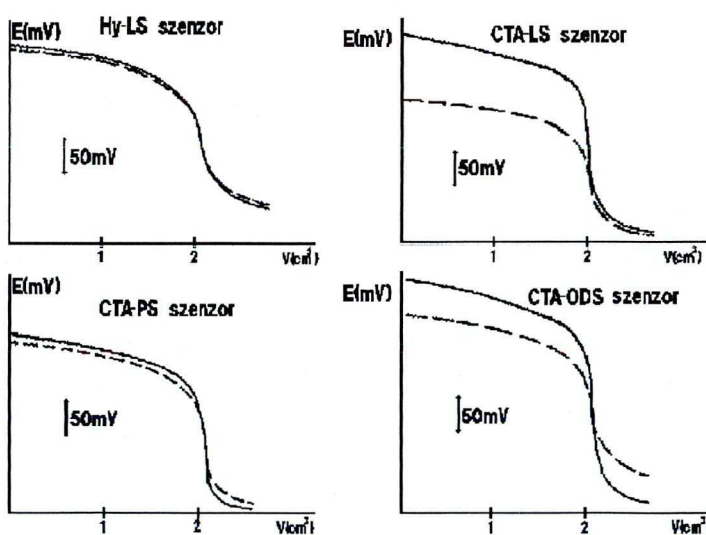
szelektivitási együtthatóit mutatom be a  $\text{CTA}^+$  ill.  $\text{ODS}^-$ , mint elsődleges ionokra vonatkoztatva.

**4.8 táblázat** CTA-ODS szenzoranyagot tartalmazó tenzid érzékeny elektród szelektivitási együtthatói Elsődleges ion (A):  $\text{ODS}^-$  Elsődleges ion (A):  $\text{CTA}^+$

zavaró ion (B)	$k_{A,B}^{\text{pot}}$	$c_B$ M	zavaró ion (B)	$k_{A,B}^{\text{pot}}$	$c_B$ M
$\text{K}^+$	$2,4 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$	$\text{Cl}^-$	$3,5 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$
$\text{Na}^+$	$1,9 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$	$\text{Br}^-$	$7,2 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$
$\text{Ca}^{2+}$	$9,2 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$\text{NO}_3^-$	$1,1 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$
$\text{Mg}^{2+}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$
$\text{TBA}^+$	$1,3 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$
$\text{TMA}^+$	$8,8 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$	$\text{LS}^-$	$8,2 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-4}$
$\text{Hy}^+$	$6,2 \times 10^{-1}$	$10^{-3}$	$\text{DS}^-$	$5,8 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$
			$\text{DDS}^-$	$6,3 \times 10^{-2}$	$10^{-3}$
			$\text{OS}^-$	$2,7 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$
			$\text{DBS}^-$	$8,1 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-4}$

A szelektivitási együtthatók értékeinél az volt meglepő, hogy a kétértékű anionokra és fémionokra meglehetősen nagy, a tenzidekével összemérhető szelektivitási értéket kaptunk.

A továbbiakban meghatároztuk a kationos tenzideknek az anionos tenzidekkel képzett ionpárjainak stabilitási állandóit. Ehhez feltételeztük, hogy minden vizsgált ionos tenzidre nézve az elektród azonos, nernsti meredekségű. A



**4.16. ábra** Hyaminnak és CTA-nak laurilszulfáttal történt titrálási görbéi különböző szenzor anyagok alkalmazásával készült potenciometriás elektródokkal mérve

különböző anionos tenzideket rendre  $\text{CTA}^+$ -val, a kationosokat  $\text{LS}^-$ -tal titráltuk. A titrálási görbékéből kiszámítható volt az ionpárok stabilitási állandója. (A stabilitási állandók

meghatározásának részletes ismertetése, továbbá a tenzid oldatok kritikus micellaképződési koncentrációjának meghatározására tett vizsgálatok az egyetemi doktori disszertációmban találhatóak [115].)

4.9. táblázat CTA-val képzett ionpárok stabilitási állandói

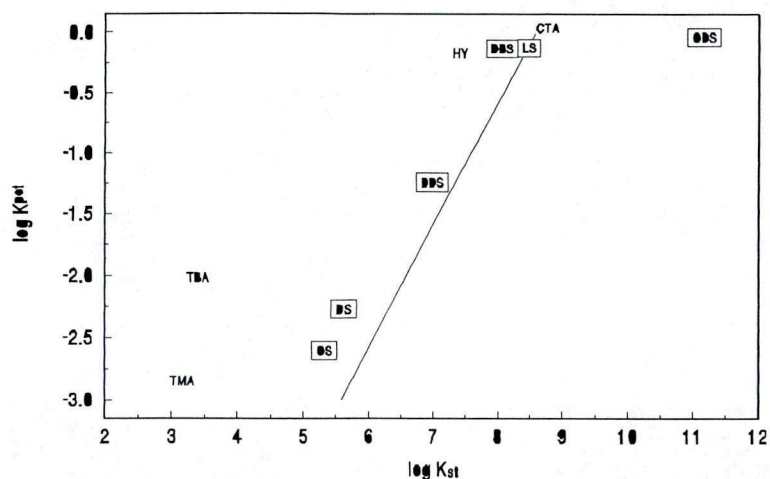
Anionos tenzid	lg $K_{st}$	pL	
		stab. áll.-ból	[116] szerint
ODS	11,35±0,2	14,42	14,21
LS	8,58±0,2	11,56	11,73
DBS	8,23±0,3	11,20	11,23
DDS	7,16±0,4	-	-
DS	5,74±0,3	-	-
OS	5,45±0,4	-	-

4.10. táblázat LS-tal képzett ionpárok stabilitási állandói

Kationos tenzid	lg $K_{st}$	pL	
		stab. áll.-ból	[116] szerint
CTA	8,58±0,2	11,56	11,73
Hy	7,29±0,2	10,34	10,51
LP	6,41±0,3	-	-
TBA	3,21±0,4	-	-
TMA	2,96±0,4	-	-

A potenciometriás mérésekből meghatározható volt [116] a csapadékok oldékonysági szorzata is. Az eredményeket a 4.9. és 4.10. táblázatokban mutatjuk be. Azoknál az ionpároknál, ahol az oldékonysági szorzat nincs megadva, a titrálás során nem vált le csapadék. A stabilitási állandók birtokában érdekes összevetésre nyílik lehetőség: megvizsgálható, hogy az ionpárokból kialakított potenciometriás érzékelők szelektivitása és az ionpárok stabilitása között van-e kapcsolat. Ábrázoltuk a CTA-ODS szenzorral mért CTA/kationos tenzidre kapott szelektivitások logaritmusait a LS-kationos tenzid ionpár stabilitási állandó logaritmusának függvényében (4.17 ábra). Ugyanígy elvégeztük az

ábrázolást az anionos tenzidekre kapott szelektivitásokkal is. Megfigyelhető, hogy az anionos tenzidekre kapott szelektivitási koeficiensek a berajzolt egységnyi meredekségű egyenessel párhuzamosan helyezkednek el a laurilszulfátig bezárólag.



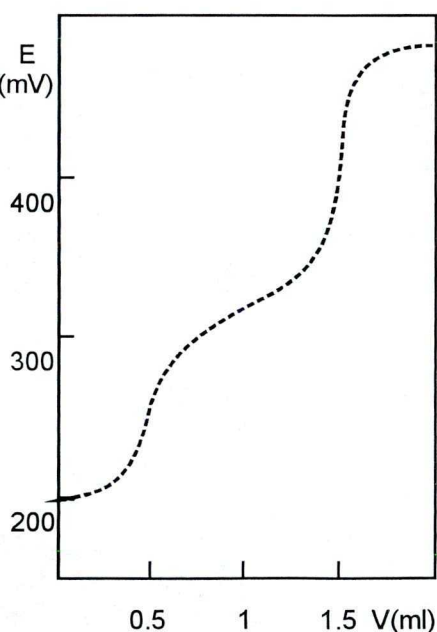
4.17 ábra Az ionpárok stabilitási állandóinak és szelektivitási koeficienseik összehasonlítása

szulfát és a C<sub>18</sub> szulfát között. A kationos tenzidek esetén ennél összetettebb a szelektivitás és stabilitási állandó közti összefüggés. Például a tetrabutil ammónium ion és tetrametil ammónium LS-tal képzett ionpár stabilitási állandója közti különbség kisebb, mint ahogy ez a szelektivitások eltérése alapján várható lenne, bár a kevés adat birtokában messzemenő következtetéseket nem célszerű levonni.

#### Meghatározások tenzid szelektív elektródokkal

Több komponensű rendszerek vizsgálata nem csak elméleti, de gyakorlati szempontból is fontos lehet. A mindennapok során használt, tenzidtartalmú készítmények ugyanis rendszerint kettő vagy három tenzidet is tartalmaznak, melyek általában anionosak vagy nemionosak lehetnek. Olyan kétkomponensű tenzid rendszereket állítottunk össze, melyeknél a stabilitási állandók alapján az első ekvivalenciapontban is a titrálási görbe deriváltjából történő kiértékeléshez szükséges potencálugrást biztosítva láttuk. A 4.18. ábrán az ODS-t és LS-t közel 1:2 molarányban tartalmazó rendszer titrálási

Ez azt jelenti, hogy növekvő stabilitási állandó esetén a szelektivitás egyszerű függvény szerint csökken. Elérve a laurilszulfátot, a görbe majdnem vízszintesen halad tovább: hiába nő az ionpárok stabilitása, a szelektivitás nem változik, azaz a szenzor gyakorlatilag nem tesz különbséget a C<sub>12</sub>

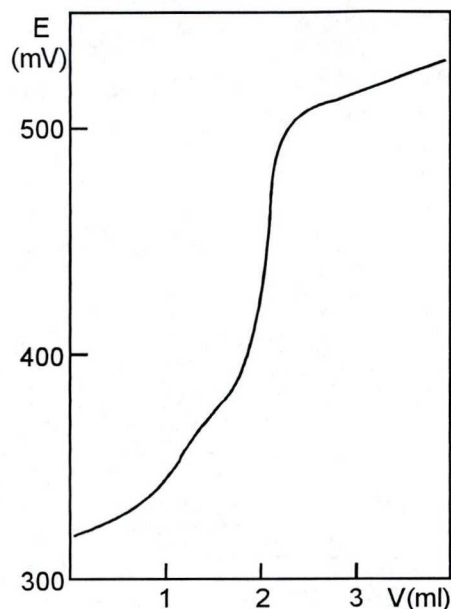


4.18. ábra ODS-LS elegy titrálása CTA-val

görbéje láthatók. A mérőoldat CTA-Br volt, a titrálószerrel képzett ionpárjaik logaritmus stabilitási állandóinak különbsége 2,8, a tenzidek összkoncentrációja  $3.62 \cdot 10^{-4}$  M.

A tenzidek összes mennyiségénél a titrálás hibája +2%, az ODS-re és LS-re rendre +2% és 0.1% volt. A 4.19. ábrán a LS-DDS kb. 1:1 arányú elegyének titrálási görbáját mutatom be. Az összkoncentráció (és hibája)  $4.875 \cdot 10^{-4}$  M (+1.5%), a számított eltérés LS-ra -0.5%, DDS-re +2% volt, a stabilitási állandók logaritmusának különbsége 1,4. A görbén megfigyelhető, hogy a két ekvivalencia pont közti potenciál jóval gyorsabban nő, mint az előző esetben. Az idáig bemutatott méréseket

a.l.t. vegyszerek felhasználásával, termosztálás mellett végeztük. A mindennapi gyakorlatban előforduló mérési körülmények nem minden esetben teszik lehetővé ezen kritériumok biztosítását. Ezen kívül a minták tartalmazhatnak a tenzidek mellett változó összetételben olyan zavaró komponenseket, melyek meghamisítják a méréseket, vagy nehezítik az ideális rendszerekre kidolgozott értékelések alkalmazását. Ezért technikai minőségű ipari felhasználásra szánt Henkel gyártmányú anionos és kationos tenzideket vizsgáltunk. A minták között volt por, folyadék és kenőcs állagú készítmény.



4.19 ábra LS-DDS elegy titrálása CTA-val

#### 4.11. táblázat Ipari tenzidek hatóanyagtartalmának vizsgálata

Minta	Hatóanyagtartalom %	
	Gran	Kétfázisú titr.
DBS	89,6	90,9
alkilszulfát(C <sub>12</sub> )	93,2	92,7
alkilszulfát(C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> )	28,4	28,9
CTA-Cl	97,4	95,9
LP-Cl	102,1	101,8
LTA-Cl	91,7	91,4
LDBA-Cl	91,6	91,8



A törzsoldatok bemérésekor úgy jártunk el, hogy a névleges hatóanyagtartalom  $20 \text{ cm}^3$  mintában 10 mmol legyen. Az anionos tenzideket CTA-Br-dal, a kationosokat NaLS-tal titráltuk. A kiértékeléshez Gran módszerét alkalmaztuk. Az eredményeket a névleges hatóanyagtartalom százalékában adjuk meg a 4.11. táblázatban. A potenciometriás titrálásokat a szabvány szerinti metilénkékkel alkalmazó kétfázisú titrálással ellenőriztük.

*Az eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:* Számos szenzoranyag és membránösszeállítás kipróbálása eredményeként elkészítettünk egy anionos és kationos tenzidekre egyaránt érzékeny, cetil-trimetilammónium-oktadecilszulfát szenzoranyagot tartalmazó, mindkét tenzid ionra nemzeti válaszü membránt, melynek felhasználásával teflonozott grafit és platina-tű hordozókon elektródot alakítottunk ki. Meghatároztuk az elektród szelektivitási együtthatóit számos anorganikus ionra és tenzidionra. Elektródunk segítségével meghatároztuk néhány, anionos és kationos tenzidből képzett ionpár stabilitási állandóját, melyek az általunk áttekintett irodalomban nem voltak megtalálhatók. Az elektród eredményesen alkalmazható mind egy, mind több tenzidet tartalmazó oldatok koncentrációjának indirekt meghatározására. Ipari tenzidek hatóanyagtartalmának ellenőrzésével bizonyítottuk az elektród gyakorlatban történő alkalmazhatóságát. Az elektród -alsó mérési határának további csökkentésével- környezetvédelmi vizsgálatokra is alkalmassá tehető.



#### 4.4 Ionpárok alkalmazása optikai gázérzékelőkben

Az előzőekben bemutattam, hogy az ionpár formában immobilizált szenzor anyagokkal ionok mérésére alkalmas érzékelők készíthetők. Az ionpárok jól oldhatók a különféle polimerekben. Megállapítható volt azonban, hogy a szenzorok hosszú idejű stabilitása rosszabb, mintha kovalens kötéssel, vagy megfelelő hosszú alkilánc segítségével rögzítettük volna a membránba a komponenseket. Az ionpárok gázérzékelőkben történő beépítése egy további lehetséges alkalmazási területet jelent. Az ion-érzékelőkkel szemben a gázszenzorokat rendszerint egy, csak a gáz számára átjárható réteg borítja, melyen keresztül nem történhet iontranszport. Ez a réteg tehát meggátolja a festékek kioldódását is a membránból.

##### 4.4.1 Száloptikás szén-dioxid érzékelő fejlesztése környezetvédelmi mérésekhez

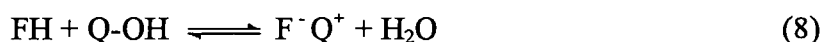
A felszíni vizek, ipari szennyvizek és pl. a tengervíz ionerőssége jelentősen eltérő. A vízben oldott szén-dioxid koncentrációja a hőmérséklet mellett számottevő mértékben függ a víz sótartalmától is. Az optikai szén-dioxid érzékelők környezetvédelmi alkalmazásához a szenzorok dinamikus tartományát a 0-70% (0-1000 ppm) koncentráció tartományra kell kiterjeszteni, továbbá az érzékelőket alkalmassá kell tenni legalább 48 órás folyamatos működésre. A fenti szempontok alapján kell kiválasztani a festéket, a szenzor mátrixául szolgáló polimert és megtervezni, hogy melyik mechanizmus szerint működjön az érzékelő.

Az irodalmi áttekintésben bemutattuk az optikai szén-dioxid szenzorok két alapvető típusát. A környezet-analitikai alkalmazáshoz az immobilizált puffert tartalmazó ún. Severinghaus típusú érzékelő nehezen adaptálható: bár a pufferkapacitás változtatásával az érzékenysége eltolható a kívánt koncentráció tartományra, a minta és a puffer ionerősségének eltérése miatt fellépő ozmózis kedvezőtlenül befolyásolja működését. Munkámban kísérletet tettem arra, hogy a nemvizes puffert alkalmazó módszert adaptáljam a környezetanalitikai alkalmazás által megszabott követelményekhez.

#### 4.4.1.1 A szén-dioxid érzékelő kémiája

A polimer membrán alapú optikai szén-dioxid érzékelő két aktív komponenst tartalmaz: egy megfelelően immobilizált, pH érzékeny -rendszerint hidroxid vagy amin csoportot tartalmazó- festéket és egy segédanyagot, mely a festéket bázikus -deprotonált-formában tartja. Munkám során festékként HPTS(CTA)<sub>3</sub> ionpárt alkalmaztam, melyet e formában minden általam kipróbált polimerben (etilcellulóz, poliuretán, PVC, különböző szilikonok) sikerült immobilizálni. Segédanyagként kvaterner alkilammónium hidroxidot használtam a festék bázikus formában tartásához.

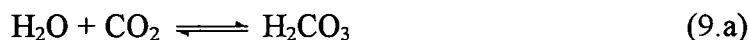
A festéket és a segédanyagot egy megfelelő polimerben oldva a következő reakció játszódik le:



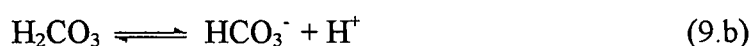
ahol FH a festék protonált formája, Q<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup> a kvaterner alkilammónium hidroxidot jelöli.

Ha az így elkészített membránhoz szén-dioxidot vezetünk, a alábbi egymást követő lépések játszódnak le:

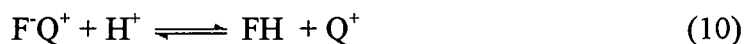
a szén-dioxid vízzel reagálva szénsavat képez



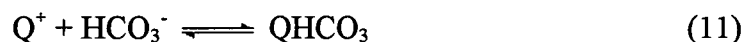
mely hidrogén-karbonát anionra és protonra disszociál:



A festék reagál a protonnal



és ezzel egyidejűleg a hidrogénkarbonát a szabadabbá váló kvaterner ammóniummal:



A (10) egyenlet szerinti lépésben az intenzív zöldes fluoreszcenciával rendelkező festék anion a színtelen (gyenge kék fluoreszcenciát mutató) protonált formává alakul, mely egyben az optikai detektálás alapját is képezi. Amennyiben a szén-dioxid koncentrációja lecsökken a környezetben, a fenti egyensúlyok a baloldal felé tolódnak el és végül a festék zöldessárgán fluoreszkáló kiindulási állapotához jutunk. A HPTS festéket szívesen alkalmazzák optikai érzékelőkben fotostabilitása és kedvező kvantumhasznosítási tényezője miatt [76, 85]. A festék protonált állapotban 405 nm-en gerjeszthető, míg deprotonált

formája a mérésekhez is alkalmazott 465 nm-en. E miatt adott szén-dioxid koncentrációnál az 530 nm-en mért fluoreszcencia intenzitása alacsonyabb a tiszta nitrogénben mérhetőnél.

#### 4.4.1.2. Polimer alapú szén-dioxid érzékelők

Az irodalomban található [83, 84, 87] polimer alapú szenzorokról szóló közlemények elsősorban klinikai alkalmazásra tervezett szén-dioxid érzékelőket írnak le, melyeknél a működési tartomány 0-10 tf% CO<sub>2</sub> koncentráció közé esik. Elővizsgálataimban tanulmányoztam, hogy a polimer film sajátságai milyen befolyást gyakorolnak a szenzor érzékenységre. A szén-dioxid érzékelőkhöz leggyakrabban film képző mátrix anyagként etilcellulózt használnak [pl. 84, 87]. Kísérleteimben az etilcellulóz mellett PVC-t, poliuretánt és többféle szilikont választottam ki. A szenzorok viselkedését száraz gázban, továbbá vízpárával telített gázban tanulmányoztam 25 °C-on. A szenzorok összetételéről és mérés technikai szempontból fontos tulajdonságairól a 4.13. táblázat ad áttekintést.

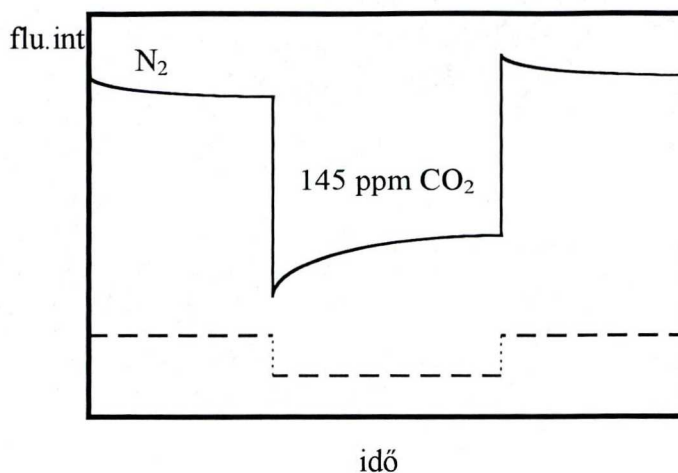
*PVC alapú membránok (A1).* A szenzor működése stabil, gyors és reverzibilis volt száraz gázban, a teljes jelváltozás azonban mindössze 7% volt. Nedves gázban és vízben a jelváltozás ennek a tízszeresének adódott (70%), a válaszidő jelentősen megnőtt: mintegy 5 perc kellett a stabilizálódásig (99%-os válasz idő), amikor nitrogénről tiszta szén-dioxidra kapcsolunk, és közel 30 percet vett igénybe a fordított irányú folyamat. A membrán rövid idejű stabilitása és reverzibilitása vízben jónak mondható, azonban a kalibrációs görbe 6 hét alatt jelentősen megváltozott: pl. az új membránon mért fluoreszcencia változás 1% CO<sub>2</sub>-re 2.5% volt, hat hét elteltével pedig 18.3%. A vízben történt méréseknél egy további jelenséget észleltünk: eltérően a száraz gázban tapasztaltaktól, nitrogénről adott CO<sub>2</sub> szintre történő átváltáskor a 465 nm-en gerjesztett membránból származó fény fluoreszcencia intenzitása először gyorsan lecsökkent, majd néhány százalékkal megnőtt. Abban az esetben, ha szén-dioxidról nitrogénre váltottunk át, a fluoreszcencia megnőtt és kezdetben 20-40 másodpercig 5-8 százalékkal meghaladta az alapvonal értékét, majd lassan visszaállt az eredeti alapvonal értékre. A membrán mechanikai stabilitása nem volt kielégítő, így néhány óra alatt levált a hidrogénionokat kizáró és egyidejűleg optikai izolálást is biztosító

fekete teflon membrán, ha a szenzort vízben tároltuk. Sok esetben a teflon réteg és a PVC között szemmel is látható buborék alakult ki.

*Poliuretán alapú membránok (B1-B3).* A szenzorok rendkívül érzékenyek voltak száraz gázokban. A B1 szenzor fluoreszcenciája a levegőben lévő kb. 0.03% szén-dioxid hatására

mintegy 40%-kal csökkent. A B2 és B3 szenzorok a több kezdeti TOA-OH miatt kevésbé voltak érzékenyek (6 ill. 3% nitrogénről levegőre kapcsolva). A szenzorok reverzibilitása a szén-dioxid mennyiségétől függött: ha 15-20%-nál magasabb szén-dioxid koncentrációjú gázeleggyel egynél többször teszteltük ezeket, a fluoreszcencia jel az alapvonalra sok esetben nem tért vissza. A membránok élettartama működés közben csak néhány óra volt. Vízben oldott gázok esetében a válaszidő kb. 15 percre adódott, és a korábban PVC szenzornál észlelt, a jel késleltetett stabilizálódását is tapasztaltuk (4.20. ábra). A szenzorok száraz gázban tapasztalt érzékenysége eltolódott és vízben felvett kalibrációs görbéik a PVC membránéhoz volt hasonló. Mechanikai stabilitásukat tekintve lényegesen rosszabbak voltak a PVC alapú szenzoroknál: a polimer vízben 2-3 óra alatt elvált a Mylar hordozóról.

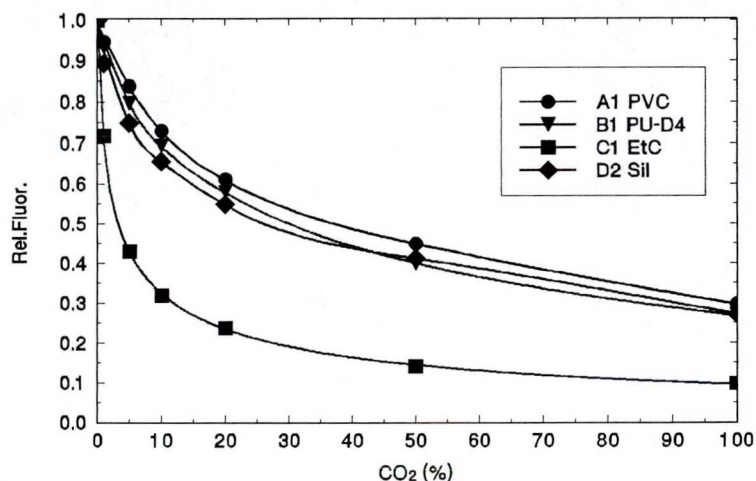
*Etil-cellulóz alapú membránok (C1-C3).* Amint már említtem, az etilcellulózt gyakran alkalmazzák klinikai célú optikai szén-dioxid érzékelők polimereként. Az irodalomnak megfelelően [36] a C1 szenzor válasza száraz gázban gyorsnak mutatkozott és nagy (kb. 90%) jelváltozás volt észlelhető. Ugyanakkor csak 20%-nál kisebb koncentrációtartományban volt teljesen reverzibilis, ennél nagyobb szén-dioxid koncentrációnál a visszatérési idő mintegy 8 percre adódott. Az érzékelők jelváltozását DOP lágyító alkalmazásával befolyásolni lehetett, érzékenységük kb. harmadára csökkent. Az így készült membránok fluoreszcencia intenzitása mintegy negyedére csökkent, továbbá az alapvonal eltolódása lényegesen nagyobb volt a TBP-vel készült membránokénál.



**4.20. ábra** PVC alapú membrán (A1) fluoreszcencia intenzitásának változása 100% (—) és 0% (- - -) relatív páratartalom mellett

E szenzoroknál is fellépett az elsődleges  $\text{CO}_2$ -re adott fluoreszcencia változást követő, a 4.20. ábrán már bemutatott effektus. Feltételezésünk szerint a másodlagos jelváltozás - amely csak a 100% páratartalom melletti ill. vizes oldatban végzett méréseknél lépett fel - oka a 9.b. egyenlet értelmében a membránban keletkező ionok voltak. A nitrogéngáz tartalmú oldatokban a membrán a környezetéből vizet vesz fel. Szén-dioxid jelenlétében a membránban keletkező hidrogénkarbonát anionok szolvatálódnak. A membránba emiatt mégtöbb víz diffundál, apró cseppeket alkot, melyek fényszórásuk révén megváltoztatják (megnövelik) a mérhető fluoreszcencia intenzitását. Amikor a szén-dioxid eltávozik a membránból a fordított folyamat játszódik le és a kezdeti állapothoz képest feleslegben lévő víz eltávozik a membránból. A víztranszport szerepének igazolására o-NPOE lágyítóval is készítettünk érzékelő membránt. Az o-NPOE-rel lágyított membránban  $\text{CO}_2$  szenzor

látszólag nem működik, mivel a festék anionos formájának fluoreszcenciáját a nagy mennyiségben jelenlévő lágyító nitro csoportja kioltja. Valójában a disszociációs jelenségek ugyanúgy lejtászódnak, mint más lágyító alkalmazásakor, csak a festék nem fluoreszkál. A szokásos (gerj.: 465 nm, em.: 530



4.21. ábra PVC, poliuretán, etilcellulóz és szilikon polimerű, azonos mennyiségű TBP lágyítót tartalmazó  $\text{CO}_2$  szenzorok normált kalibrációs görbéi

nm) spektrális beállítás mellett maximális erősítéssel mérve a gyenge fluoreszcenciás jelnek fényszórás által okozott növekedése volt mérhető, mely egyenesen arányos volt a  $\text{CO}_2$  koncentrációval.

Az etilcellulóz polimerű membránok eltarthatósága változott a tárolás körülményeitől. Száraz környezetben tárolva egy hét alatt működésképtelenné váltak. Legtovább polietilén tasakban 100% páratartalom mellett lehetett tárolni. A fluoreszcencia kb. 6 hét alatt 15%-ot csökkent és a szenzor az idő előrehaladtával egyre érzékenyebbé vált a korábbi polimerekkel készítekhez hasonlóan. A lágyítók alkalmazásával sem sikerült a kalibrációs

görbét a környezetanalitikai szempontból érdekes 50-1000 ppm (3.5 - 70% v/v% CO<sub>2</sub> - dal ekvibrált víz 25 °C - on) tartományba eltolni.

4.13. táblázat Szén-dioxid érzékeny szenzorok összetétele és tulajdonságai

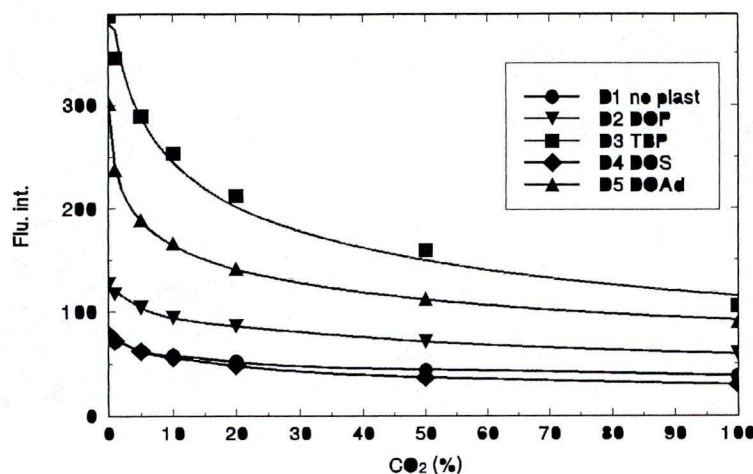
membrán jele	A szenzor összetétele			A szenzor mért paraméterei			
	polimer (mg)	lágyító (mg)	Q-OH (mg)	jelvált. <sup>a)</sup> %	válaszidő <sup>a),b)</sup> (min)	kim.határ <sup>a)</sup> %	din.tart. <sup>a)</sup> %
A 1	PVC (500)	TBP (50)	TOA (3)	-70 (-7)	5/30 (0.1/0.5)	0.05 (0.05)	0-50 (0-30)
B 1	PU (500)	TBP (50)	TOA (3)	-72 (-80)	15/45 (0.5/4)	1 (0.03)	1-50 (0-20)
B 2	PU (500)	TBP (50)	TOA (12)	-73 (-71)	15/45 (0.7/5)	1 (0.03)	1-50 (0.5-50)
B 3	PU (500)	TBP (50)	TOA (40)	-69 (-69)	(0.7/5)	(0.5)	(1-100)
C 1	EtC (500)	TBP (50)	TOA (3)	-91 (-90)	2/35 (0.2/8)	0.05 (0.03)	0-50 (0-50)
C 2	EtC (500)	DOP (50)	TOA (3)	-66	2/25	1	1-50
C 3	EtC (500)	NPOE (50)	TOA (3)	+47	-	-	-
D 1	Sil (500)	-	TOA (3)	-51	3/10	1	1-50
D 2	Sil (500)	TBP (10)	TOA (3)	-73	2/6	0.5	0.5-100
D 3	Sil (500)	DOP (10)	TOA (3)	-54	2/10	0.5	0.5-100
D 4	Sil (500)	DOS (10)	TOA (3)	-62	2/6	1	1-100
D 5	Sil (500)	DOA (10)	TOA (3)	-70	2/8	0.5	0.5-50
E 1	Sil (500)	TBP (10)	CTA (3)	-69	2/4	0.2	0.2-100
E 2	Sil (500)	TBP (10)	DDMA (3)	-67	2/5	0.03	0-100

A feltüntetett anyagok mellett minden szenzor 2 mg HPTS(CTA)<sub>3</sub> festéket és 50 mg TiO<sub>2</sub>-ot tartalmazott. Rövidítések: PU - poliuretán Hydrogel D4, EtC: etilcellulóz, Sil: szilikon PS 250  
A jelváltozás előtt álló negatív előjelek a fluoreszcencia csökkenésére utalnak.

<sup>a)</sup> 100%-os páratartalom mellett, míg a zárójelben száraz gázban mért értékek láthatók

<sup>b)</sup> az előre/vissza folyamat, azaz N<sub>2</sub> -> 100% CO<sub>2</sub> / 100% CO<sub>2</sub> -> N<sub>2</sub> válaszidők, azaz a jel 99%-os megváltozásáig eltelt idők láthatók

*Szilikon alapú membránok (D1-D5, E1-E2).* A korábbi eredmények azt mutatták, hogy a viszonylag magas víztartalmú (etilcellulóz-35%, PU-70%) ill. vizet felvenni képes (PVC-25%) polimerek válaszüideje túl hosszú. Igaz ez a csökkenő CO<sub>2</sub> koncentrációk esetében is, a CO<sub>2</sub> eltávozásának ideje túl hosszú. Megfigyeltük továbbá, hogy a TBP-nál lipofilebb



**4.22. ábra** Különböző lágyítót tartalmazó szilikon alapú CO<sub>2</sub> szenzorok kalibrációs görbéi

lágító alkalmazásával a kalibrációs görbe meredeksége csökken. Ezért olyan polimert kerestünk, melynek víztartalma kisebb a korábban alkalmazott etilcellulóz ill. poliuretán hidrogélnél és maga lipofilebb sajátosságú. A mechanikai stabilitást szem előtt tartva a választás a szilikonokra esett. A szenzorokat PS-250 (Petrarch) szilikonban, különböző lágyítók felhasználásával készítettük el (D1-D5). Az eddig alkalmazott TAO-OH mellett megvizsgáltuk más kvaterner ammóniumhidroxidok hatását is. Optikai izolálásra továbbra is fekete teflon fóliát alkalmaztunk. A membránok lágyító tartalma az előzőekhez képest jóval alacsonyabb volt. Tapasztalatunk szerint 6-8%-nál nagyobb mennyiségű lágyítónál a szilikon nem polimerizálódott megfelelően ezért 5% lágyítót alkalmaztunk. A lágyítót nem tartalmazó membrán (D1) relatív jelváltozása 50% volt. Bár a válaszüideje 3 perc, ami kissé elmarad a korábbi membránokétól, a fordított folyamat ideje csak 10 percnél adódott. Lágyító hozzáadására a membránok fluoreszcencia intenzitása (D4-et kivéve) nőtt (4.22. ábra), ugyanakkor érzékenységük - egy adott CO<sub>2</sub> koncentrációnál mérhető relatív jelváltozás mértéke - megfelelő módon csökkent. A válaszüideje szintén 2-3 perc, a visszatérési idő 6-10 perc közötti érték, ami messze jobb a korábban alkalmazott polimerekben mért időnél. Fontos előny, hogy a más membránoknál észlelt másodlagos jelváltozás megszűnt. A szenzorok munka stabilitása megfelelő volt: 4-6 órás folyamatos mérés alatt nem észleltünk 1%-nál nagyobb eltérést. Láthatóan e szenzorok a kitűzött környezetanalitikai alkalmazásnak az előzőeknél jobban megfeleltek. A gyakorlati felhasználásukat hátráltató

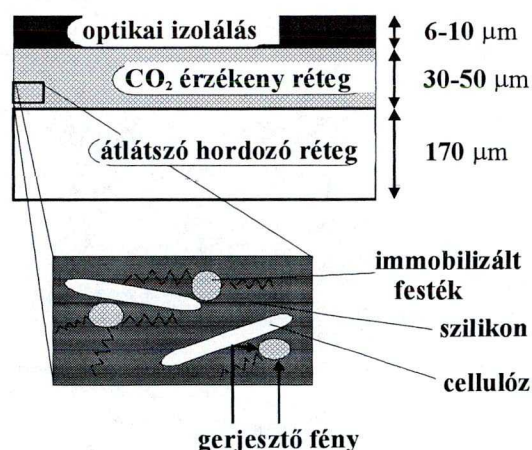
körülmény a páratartalomra való rendkívüli érzékenységük volt. Amennyiben a páratartalom 30% alá csökkent, a szenzor kiszáradt, és csak 3-5 nap 100% páratartalom melletti tárolás esetén nyerte vissza eredeti érzékenységét.

#### 4.4.1.3. Szilikon polimer alapú, aminoetil-cellulóz adalékot tartalmazó membránok

A nemvizes puffert tartalmazó, korábban vizsgált membránok nem feleltek meg a környezetanalitikai feltételeknek, ezért a kutatási eredményeket és tapasztalatokat felhasználva új típusú szén-dioxid érzékelő kifejlesztésébe kezdünk.

Amint az eddigiekből is látható, az optikai szén-dioxid érzékelők fejlesztésének egyik kulcskérdése a megfelelő polimer rendszer megválasztása. Amennyiben olyan polimert választunk, mely hidrogénionok számára többé-kevésbé átjárható (pl. cellulóz, PVC, poliuretánok stb.), gázáteresztő, azonban a hidrogénionokat kizáró védőréteggel (pl. polisztirol, teflon, szilikon) kell bevonni a membránt [76,79,80]. Ennek azonban, mint a korábbiakban is tapasztaltam két hátránya van: a két polimer különbözősége miatt az érzékelő és védőréteg között apró gázbuborékok képződhetnek, melyek drasztikusan megnövelik a válaszidőt. Inkompatibilitás esetén a védőréteg rövid idő alatt leázik az érzékelőről.

A membránok spektrális tulajdonságainak hosszú idő alatt bekövetkező változása két tényzőnek tulajdonítható. Egyrészt a pufferként alkalmazott kvaterner ammónium-hidroxid irreverzibilisen megköthet savas gázokat, továbbá, mint kimutatták [36], lassanként Hoffman-elimináció révén tercier aminná bomlik. Másrészt a víztartalom változás idézheti elő a kalibrációs sajátságok megváltozását.



4.23. ábra A CO<sub>2</sub> érzékeny membrán keresztmetszete

Mínthogy vizsgálataink szerint a szilikon mátrixú membránok analitikai tulajdonságai a legkedvezőbbek, a kutatást ez irányba folytattuk. Célszerűnek mutatkozott



olyan adalékot keresünk, mely a membrán víztartalmát közel állandó értéken tartja. Ez nyilvánvalóan poláros, nagy ionerősséget biztosító bázikus anyagok körében keresendő. Így a továbbiakban aminoetil-cellulóz származékokat adtam a szenzoranyaghoz, és a prepolimerizált, keményedés során aminszármazékot leadó szilikonnal dolgoztam (A07), optikai izolálásra a továbbiakban fekete szilikonot használtam (N189). (Itt jegyzem meg, hogy a PS-250 szilikon gyártását időközben környezetvédelmi okokból az USA-ban betiltották).

A szilikon alapú, aminoetil-cellulóz származékot tartalmazó optikai szenzorokat, melyek keresztmetszete a 4.23. ábrán látható, 0, 5, 10, 20, 50 és 100% összetételű szén-dioxid / nitrogén gázelegyekkel telített vízmintákkal teszteltük. Megvizsgáltuk az aminoetil-cellulózt nem tartalmazó membránt (M-0). A szenzor nem volt teljesen reverzibilis, ha 20%-nál több szén-dioxidot tartalmazó oldattal 5 percnél tovább érintkezett. Az érzékelő válaszüzeje ( $t_{99}$ ) mintegy 7 percnél adódott, a fordított folyamat (tehát adott  $\text{CO}_2$  szintről 0-ra való visszatérés) ideje az irodalomnak [36] megfelelően ennél hosszabb volt (12 perc). Ezzel szemben az aminoetil-cellulóz szálat tartalmazó membránok reverzibilisnek bizonyultak.

**4.14. táblázat.** A szén-dioxid szenzorok tulajdonságainak összehasonlítása

	M-0	M-1	M-2	M-3	M-4
segédanyag	TiO <sub>2</sub>	AE	DEAE	TEAE	QA
jelváltozás <sup>1)</sup>	-60	-56.5	-47	-49	-86
válaszüze <sup>2)</sup>	7	3	4	4.5	2
visszatérési idő <sup>2),3)</sup>	12	7	8	8	6.5
kimutatási határ <sup>4)</sup>	1	0.5	2	2	0.05
dinamikus tartomány <sup>4)</sup>	1-50	1-80	2-100	2-100	0.05-50

<sup>1)</sup> a fluoreszcencia intenzitás csökkenése %-ban a nitrogénnel telített ill. szén-dioxiddal telített vízben mérve, <sup>2)</sup> az egyensúly teljes beálltáig percben kifejezve, <sup>3)</sup> 100% szén-dioxid szintről nitrogénnel telített vízre, percben kifejezve,

<sup>4)</sup> az átbuborékolatott N<sub>2</sub> gáz %-os CO<sub>2</sub> tartalmában kifejezve

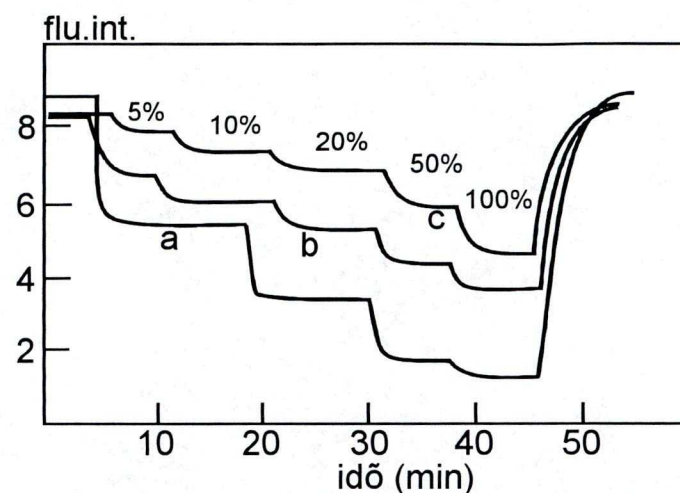
A teljes jelváltozás nagysága 47-87% között változott az etilcellulóztól függően, érzékenységük (adott szén-dioxid koncentrációhoz tartozó relatív jelváltozás) is az adaléktól függően változott. Az 4.24. ábrán az AE-, DEAE- és QA-val adalékolt szenzorok válaszgörbéje látható. Ezen érzékelők válaszüzeje jóval rövidebb, mintegy 2-4 percnél adódott, amint az a 4.14. táblázatban is látható.

**Stabilitás és működési idő:** Az M-0 membrán működési ideje mintegy 12-15 óra volt. Az alapvonal 1%-ot csökkent óránként és a maximális jelváltozás néhány órai folyamatos működés után 60%-ról 33%-ra csökkent. Az aminoetil-cellulózt tartalmazó membránok több, mint 48 óra folyamatos mérést tettek lehetővé.

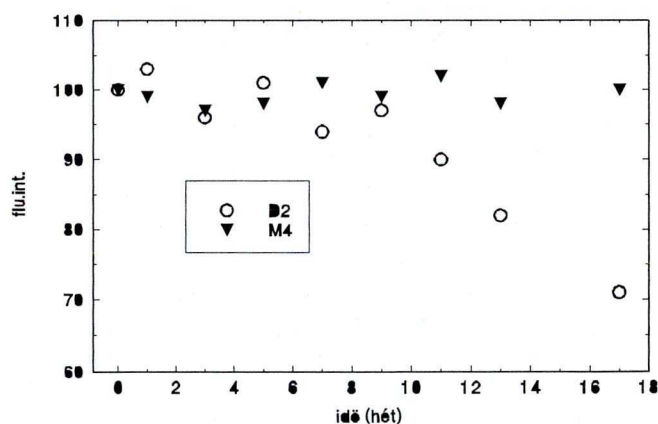
**Tárolási stabilitás:** A kész membránok egy-egy darabját az alábbi körülmények közt tároltuk: a) szárítószekrényben 90 °C-on 5 napon át, b) desztillált vízben szobahőmérsékleten, c) zárt edényben 100% pára- és 10% CO<sub>2</sub>

tartalom mellett. A tárolás után a membránokat a szokásos módon, azaz 30 percen át 20% CO<sub>2</sub>-vel telített vízben történő áztatással kondicionáltuk, majd kalibráltuk. Az M-0 membrán 6-8 órás szárítószekrényben való tárolás után már nem működött. Nedves környezetben a szenzor érzékenysége nem változott, száraz atmoszférában azonban a TOP lágyító a membrán/levegő és membrán/poliészter határfelületeken szigetecskéket alkotva

feldúsult. A cellulózzal adalékolt membránok fluoreszcencia intenzitása 4-5 napi 90 °C-on történt tárolás után csak 7-8%-kal csökkent, válaszidejük kb. 30%-kal megnőtt. Azonban 100% nedvességtartalom mellett tárolva kalibrációs görbéjük 5 hónapon át nem változott (4.25. ábra).



4.24. ábra Aminoetil-cellulóz adalékot tartalmazó CO<sub>2</sub> szenzorok stabilitása, válaszideje és kalibrációs görbéi  
a - QA, b - AE, c - DEAE adalékolt szenzor



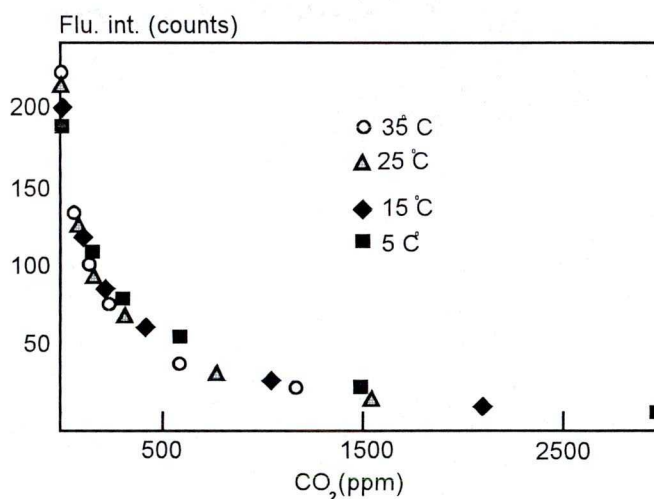
4.25. ábra Az M-4 és D-2 szilikon polimerű CO<sub>2</sub> szenzorok fluoreszcencia intenzitásának változása tárolás során

4.15. táblázat. Az M-4 membrán válasz hőmérséklet függésének és reprodukálhatóságának vizsgálata (n=7)

CO <sub>2</sub> v%	fluoreszcencia intenzitás és szórása			
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C
0	198.4 (1.13)	209.1 (1.35)	223.4 (1.13)	231.6 (1.27)
5	117.0 (1.41)	125.3 (1.60)	132.8 (1.77)	142.4 (1.13)
10	85.6 (0.97)	92.8 (1.07)	100.6 (1.81)	106.4 (0.97)
20	61.1 (0.90)	67.7 (1.11)	74.8 (1.07)	82.4 (1.27)
50	28.7 (0.75)	32.6 (0.97)	36.8 (1.95)	43.0 (1.15)
100	13.0 (0.81)	16.7 (0.75)	20.8 (0.9)	28.3 (1.11)

*Reprodukálhatóság és hőmérsékletfüggés:* A vizsgálatokhoz QA-val adalékolt membrán alkalmaztam. 5, 15, 25 és 35 °C-

on 6, fokozatosan növekvő szén-dioxid koncentrációnál végeztem méréseket, melyet hétszer megismételtem (4.15. táblázat, 7. ábra). Megfigyelhető, hogy a N<sub>2</sub>-ben mért fluoreszcencia intenzitás a hőmérséklet emelkedésével csökken. Ugyanakkor a ppm-ben megadott különböző CO<sub>2</sub> koncentrációknál mért intenzitások nagyjából egy görbére esnek abban



4.26. ábra Az M-4 szenzor kalibrációs görbéjének hőmérsékletfüggése

az esetben, ha a gáz oldhatóságának hőmérsékletfüggését is figyelembe vesszük. A szenzor készítésének reprodukálhatóságát hét M-4 membránon vizsgáltam a méréseket mindkét fluoriméteren elvégezve. Amint a 4.16. táblázatból látható, a két eszközön nyert eredmények szórása jelentősen eltérő. Ennek oka, hogy a két készülékben a megvilágított szenzorfelület különböző: az átfolyós cellában kb. 75 mm<sup>2</sup>, a száloptika esetén csak 0.08 mm<sup>2</sup>. Ez utóbbi értékből kiszámítható, hogy bármely, 30 µm-nél nagyobb inhomogenitás jelentős intenzitásváltozást okoz, a cellulóz szálak pedig 20-90 µm hosszúak és 2-5 µm átmérőjűek voltak.

4.16. táblázat. A szenzor készítés reprodukálhatóságának vizsgálata (n=7)

	AerSense (száloptika)	Aminco (átfolyós cella)
kezdeti fluoreszcencia és szórása	205.1 ± 18.9	9.21 ± 0.27
teljes jelváltozás és szórása	196.2 ± 4.3	7.83 ± 0.31

*A szenzorműködést zavaró, a környezetben előforduló (interferáló) anyagok hatásának vizsgálata:* A szenzor működését elsősorban a savas gázok zavarhatják. A környezetben kéndioxid és nitrogénoxidok, a kommunális vizekben klór fordulhat elő. Ezen felül természetes és ipari vizekben ammónia található nagyobb mennyiségben.

A fenti, vízben oldott gázok hatását az 1-10 mM koncentráció tartományban vizsgáltuk. A vizsgálatok során az alábbi részlépéseket végeztük el: a) A membrán fluoreszcenciáját először N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> sorrendben a gázokkal telített vízben megmértük, b) Ezután az interferáló gázt tartalmazó oldatot növekvő koncentrációban áramoltattuk át az átfolyós cellán, c) megismételtük az a) lépést.

SO<sub>2</sub>: A szenzor fluoreszcenciája 1 mM kéndioxid hatására 66%-ot csökkent. Ezután 3 mM-t tartalmazó oldatot áramoltattuk át a cellán, és meglepetésünkre a fluoreszcencia az 1mM-nál mérthez képest 30%-kal megnőtt. 10 mM SO<sub>2</sub> hatására további 10%-ot nöött a jel. Amikor ismét N<sub>2</sub>-nel telített vizet áramoltattunk át a cellán, a fluoreszcencia igen lassan nőtt és a membrán az eredeti CO<sub>2</sub>-re kapott teljes jelváltozásnak mindössze 32%-át mutatta.

NO<sub>2</sub>: 1 mM NO<sub>2</sub> hatására a jel 75%-kal csökkent, 3 mM-nál további 10%-kal. 10 mM NO<sub>2</sub> esetében további fluoreszcencia csökkenést nem tapasztaltunk. A membrán fluoreszcenciája akkor sem változott, mikor az a) lépést megismételtük.

Cl<sub>2</sub>: A fluoreszcencia 30%-ot csökkent 1 mM klórgáz hatására, további 9%-ot 3 mM esetén. Nem tapasztaltunk további jelváltozást 10 mM klórgáz tartalmú oldattal. Végül az eredeti jelváltozás 30%-át mutatta a szenzor.

NH<sub>3</sub>: A fluoreszcencia intenzitás 1, 3 és 6%-kal nőtt 1, 3 és 10 mM ammónia hatására. Gyors jelcsökkenés volt megfigyelhető, amint az a) lépést megismételtük, és a szenzor jelváltozása ugyanakkora volt CO<sub>2</sub>-re, mint az ammóniával történt kezelés előtt.

pH és ionerősség hatása: A szenzort Britton-Robinson féle pufferekben (2, 5, 7, 11 pH) és mesterséges tengervízben próbáltuk ki, a jelváltozás a mérési hibán (1%) belül maradt.

A vizsgálatokból megállapítható, hogy a savas gázok a CO<sub>2</sub> érzékelőt irreverzibilisen károsítják. Az ammónia reverzibilis változást okoz, a jel növekedése arra utal, hogy a festék

egy része nem bázikus formában van jelen a szenzorban. Ugyanakkor a pH és az ionerősség jelentős megváltozása nincs hatással a szenzor működésére.

#### 4.4.1.4. A szén-dioxid érzékelőkkel kapcsolatos eredmények összefoglalása

Az optikai CO<sub>2</sub> szenzor érzékenységet és kimutatási határát alapvetően a festék protonálódási állandója határozza meg [77,79]. Mivel a festék polimer membránban található, és a protonálódási állandót a környezet befolyásolja, az alkalmazott membránhoz adott lágyító is hatást gyakorol a membrán fluoreszcenciás jelére. A szén-dioxid érzékelőhöz megfelelő polimer/lágyító rendszer kiválasztásakor három tényezőt kell figyelembe venni: a rendszer lipofilitását, CO<sub>2</sub> permeabilitását és a membrán lehetséges víztartalmát (ill. vízmegkötő, megtartó képességét). A szenzorokban általában alkalmazott polimereknek a szokásos 10-100 µm rétegvastagságot tekintve megfelelő a permeabilitásuk ahhoz, hogy megfelelő sebességű választ biztosítsanak. Ez a sajátság némileg módosítható a lágyító mennyiségének változtatásával. A polimerek lipofilitása (és permittivitása) azonban jelentősen különbözik. Ez a szenzor érzékenységet jelentősen befolyásolhatja. A bemutatott működési mechanizmus víz jelenlétét teszi szükségessé. Éppen ezért a polimerek vízáteresztő és megtartó képessége a szenzor tulajdonságaira alapvető hatást gyakorol. Nagy mennyiségű víz jelenléte nemkívánatos változásokat eredményez: a membrán duzzadását (alpvonal csúszás) és az optikai védőréteg esetleges leválását okozhatja.

A membrán érzékenységet befolyásoló további tényező a festék és a kvaterner ammónium ionok közötti kölcsönhatás erőssége. A kvaterner ammónium és a deprotonált festék szintén ionpárt alkot (a könnyebb áttekinthetőség miatt azonban célszerű ezt megkülönböztetni az immobilizáláshoz használt és előzőleg előállított ionpártól). Az F-Q kötés elektrosztatikus jellegű, erősségét befolyásolhatja adott festék esetében a Q<sup>+</sup> ion szerkezete és mérete: könnyen belátható, hogy pl a hexadecil-trimetil-ammónium ion közelebb kerülhet az adott festékmolekula negatív csoportjához, mint egy tetraoktilammónium ion, így a kölcsönhatás erőssége változhat. A D2-E1-E2 membránok paramétereit összehasonlítva (l. 4.13. táblázat) azonban csak az adott széndioxid koncentrációról N<sub>2</sub> gázra való visszatérési idők tekintetében van némi eltérés, különben a szenzorok paramétereit megegyeznek. Ennél lényegesen jelentősebb hatású azonban a

festékhez adott Q-OH mennyisége. Amennyiben ezt feleslegben adagoljuk, egy, a polimerben oldható puffer rendszerhez jutunk, mivel a Q-OH a mintában lévő szén-dioxiddal közvetlenül  $\text{QHCO}_3$ -at képezve reagálhat. A reakció az elsődleges jelképző folyamatra nézve kompetitív, tehát a feleslegben adagolt Q-OH mennyiségével a szén-dioxid szenzor érzékenysége változtatható.

Az aminoetil cellulózzal adalékolt membránok a festéken kívül 5%-ban lágyítót és a festékre nézve 1:1 arányban tetraoktil-ammónium hidroxidot tartalmaztak. A szilikon polimer alkalmazásával elkerülhető volt külön, más anyagból készült, a hidrogénionokat kizáró védőmembrán alkalmazása. Ez a szenzor gyártását leegyszerűsíti, továbbá nem alakulhatnak ki a rétegek közötti gázbuborékok, melyek akár 30-60 percre is megnövelhetik a válaszidőt. A szilikon polimer mátrix alkalmazásakor az optikai izoláláshoz használt polimer is (fekete) szilikon volt, így a két réteget nem csak adhézió, hanem a vulkanizálódás közben kialakuló kémiai kötések is összetartották, mely szintén növelte az érzékelő stabilitását.

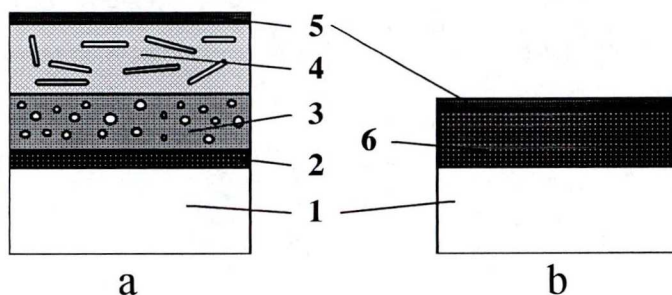
Az aminoetil-cellulóz részecskék szerepe a membránban többoldalú: (a) ioncserélőként hatva megkötik a szén-dioxid hatására keletkező bikarbonát ionokat és lehetővé teszik a szenzor működését a 0-900 ppm tartományban, (b) nagy és állandó ionerősséget biztosítanak, mely a kalibrációs görbe stabilitását növeli, (c) a szálak belsejében lévő, szárítással nem eltávolítható víz biztosítja a működéshez elengedhetetlen szénsav keletkezését, (d) hatékonyan szórják a gerjesztő kék színű fényt és így megnövelik a gerjesztett festékmolekulák számát.

A kifejlesztett, aminoetil-cellulóz adalékot tartalmazó szén-dioxid érzékelő a korábbi két típus, a vizes puffert tartalmazó és a nemvizes rendszer kombinációjának tekinthető. Elfogadható válaszidővel lehetővé teszi a szén-dioxid mérését 0-900 ppm-es tartományban, mely az ipari és környezetanalitikai mérésekhez szükséges. A szenzor stabilitása a szilikon polimer és az etilcellulóz származékok alkalmazása révén a korábbi típusokhoz képest jelentősen megnőtt, előállítása egyszerűbbé vált.

#### 4.4.2. Kombinált fluoreszcenciás szén-dioxid és oxigén érzékelő

Az elektrokémiai érzékelőkkel ellentétben az optikai szenzorok alkalmazásával lehetségessé válik a szén-dioxid és oxigén gáz egyetlen érzékelővel történő, egyidejű mérése. Egy korábbi munka során Wolfbeis és munkatársai [76] már megvalósítottak egy  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  kombinált érzékelőt. Az általuk készített szenzor két, egymáson elhelyezkedő, szén-dioxidra ill. oxigénre érzékeny rétegből állt (4.27.a. ábra). Az egyes rétegekben elhelyezkedő festékeket úgy választották meg, hogy abszorpciós sávjaik átfedjék egymást. Emissziós maximumaik hullámhossza ugyanakkor távol, több mint 100 nm-re esett egymástól. Az így kialakított szenzort 460 nm-en megvilágítva a fluoreszcencia spektrális - interferencia szűrővel történő- felbontásával a szén-dioxid ill. oxigén mennyisége meghatározhatóvá vált.

E szenzornak a következő hátrányai voltak: a szén-dioxid érzékelő meglehetősen lassú volt, mivel a gáznak át kellett diffundálnia először az oxigénre érzékeny szenzoron. Mivel a két érzékeny réteg különböző polimerből készült, a gázok diffúziója is eltérő volt a két



4.27. ábra Kombinált  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  optikai érzékelők felépítése  
*a - többrétegű érzékelő, b - egy rétegű érzékelő*  
 1-átlátszó hordozó, 2-ragasztó réteg, 3- $\text{CO}_2$  érzékeny réteg, 4- $\text{O}_2$  érzékeny réteg, 5-optikai izolálás, 6- $\text{CO}_2/\text{O}_2$  érzékeny réteg

rétegben. A szén-dioxid érzékelő karbonát puffert tartalmazott (Severinghaus típus), mely a magas víztartalom miatt csak lassan ekvilibrálódott környezetével.

A lassú működés mellett egy további hátránya volt, hogy az érzékelő az optikai izolálást nem számítva is három, különböző vastagságú és anyagú rétegből állt (a poliuretán rossz tapadása miatt az átlátszó hordozót először ragasztó réteggel vonták be), így a szenzor reprodukálható elkészítése technikai nehézséget jelent. Itt kell megemlíteni, hogy mindkét réteg különböző szilárd adalékanyagot tartalmazott, mely tovább nehezíti a szenzor előállítását.

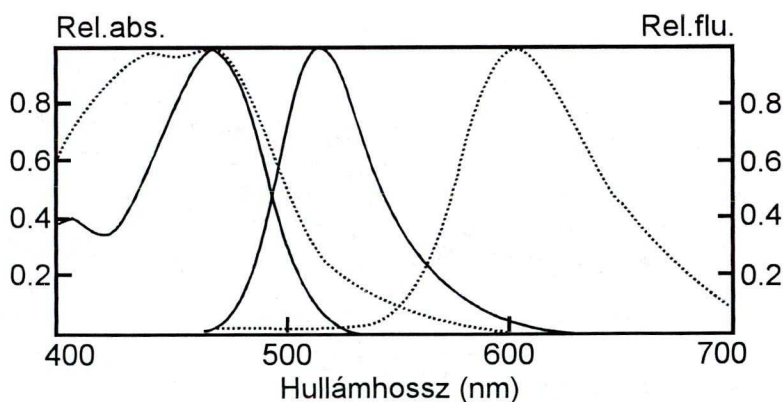
#### 4.4.2.1 Egy rétegben megvalósított kombinált érzékelő

A már említett munkában [76] az oxigén érzékelő réteg szilikagél részecskék felületére adszorbeált  $\text{Ru}(\text{bipiridil})_3\text{ClO}_4$  komplexet tartalmazott, melyeket szilikonba ágyaztak. Ez azzal a hátránnyal is járt, hogy a kalibrációs (Stern-Volmer) egyenes nem volt lineáris az adszorpció következtében [114]. Célunk e membrán továbbfejlesztése volt. Ezért számos polimer és lágyító kombinációjának kipróbálása után trioktil-foszfáttal (TOP) lágyított PVC-t alkalmaztunk mátrixként. Ez a választás azért is szerencsés volt, mert mint a korábbiakban bemutattuk, a PVC-ben  $\text{HPTS}(\text{CTA})_3$  festékkel kialakított szén-dioxid érzékelő jelének stabilizálódása száraz gázban rövid időt vett igénybe. Ötletünk az volt, hogy a két festéket ionpárként egyetlen polimer rétegben oldjuk. A megfelelő működés kialakításához az látszott célszerűnek, ha javítunk az oxigén érzékelőn is. Ezért ligandumként a bipiridil helyett difenil-fenantrolint alkalmaztunk, mely jobb spektrális átfedést, nagyobb fluoreszcencia intenzitást és kioltási állandót biztosított. A Ru-komplexet laurilszulfáttal ill. perkloráttal készült ionpár formájában használtuk. Így sikerült megakadályozni a komplex membránban történő kikristályosodását.

A ruténium és ozmium komplexek felhasználásán alapuló, lumineszcenciás oxigén érzékelés elve egyszerű: oxigén hiányában a gerjesztő fény hatására a komplex vörösén fluoreszkál. Oxigén jelenlétében dinamikus kioltás történik: a gerjesztett komplexek a triplett állapotú

$\text{O}_2$ -nek ütközés révén energiát adnak át. Így az emisszióra képes centrumok száma - az oxigén parciális nyomásának növekedésével-csökken. Az oxigén mennyisége és a kioltás mértéke közötti összefüggést a jól ismert Stern-Volmer egyenlet írja le:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} p_{\text{O}_2}$$

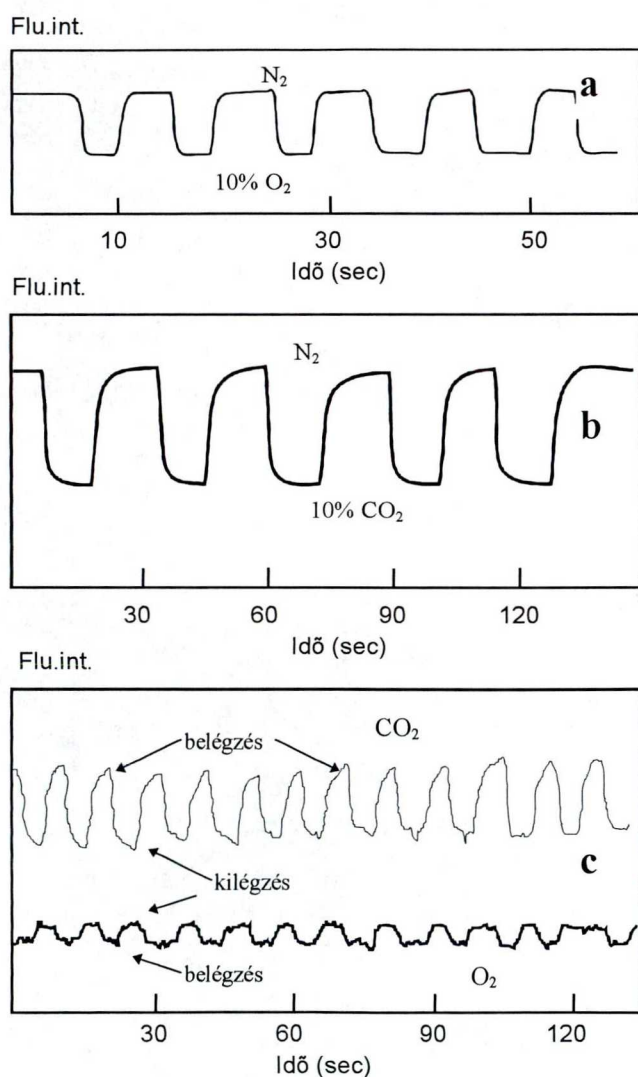


4.28. ábra A kombinált érzékelőben alkalmazott festékek normált abszorpciós és emissziós spektrumai  
 -----  $\text{Ru}(\text{difenfen})_3(\text{LS})_2$ , —  $\text{HPTS}(\text{CTA})_3$  bázikus forma



ahol  $K_{SV}$  a kioltási állandó,  $I_0$  az oxigén mentes állapotban mért fluoreszcencia intenzitás,  $I$  a  $p_{O_2}$  parciális nyomású oxigén jelenlétében mért fluoreszcencia intenzitás.

Az első kombinált szenzorban a szén-dioxid érzékelőnél alkalmazott HPTS festéket kovalens kötással cellulóz szálakon immobilizálták, melyet hidrogélben (poliuretán) oszlattak el a megfelelő pufferrel együtt. A HPTS-nek ionpárként történő immobilizálása és a nemvízes pufferrendszer alkalmazása a szenzor felépítésének egyszerűsítését jelentette.



**4.29. ábra** A kombinált  $CO_2/O_2$  érzékelő válasziდეje, reverzibilitása és stabilitása  
a- $O_2$  érzékelő, b- $CO_2$  érzékelő, c-be- és kilégzés monitorozása a kombinált szenzorral

A szén-dioxid érzékelő kémiáját az előző fejezetben leírtak szerint készítettük. Mindkét festék ionpárként történő alkalmazása lehetővé tette, hogy a szenzort tetszőleges vékonyságúra készítsük, mely -bár a mechanikai tulajdonságok romlását vonja maga után- a válaszidő csökkenését eredményezte. Az általunk alkalmazott festékek szerkezeti képleteit a 4.1 fejezetben bemutattuk, a felhasználásukkal készült kombinált szenzor spektrális tulajdonságai a 4.28. ábrán láthatók. A gerjesztés 460 nm-en történt a megfigyelési hullámhosszak 510 nm ( $CO_2$ ) és 620 nm ( $O_2$ ) voltak. A 4.29.a-b. ábrán mutatjuk be az  $O_2$  ill.  $CO_2$  szenzor megfigyelési hullámhosszán végzett válaszidő mérések eredményeit. Az  $O_2$  mérésekor - mivel a diffúzió mellett kémiai folyamat nem játszódik le - a mérőcella átöblítése határozta meg gyakorlatilag a

jelváltozás sebességét. A  $CO_2$  koncentrációtól függő jel kialakulása láthatóan lassabb, mint

az O<sub>2</sub> jele, 10%-os CO<sub>2</sub> koncentrációnál kb. 6-8 másodpercet vesz igénybe az eredeti jelszint kialakulása. A gyors válaszidő elsősorban az alig 3 µm-es membránvastagságnak köszönhető.

Egyszerű kísérletet végeztünk a membrán "gyakorlatban" történő kipróbálására: az átfolyós cella bevezető nyílására hosszabb gumicsövet szereltünk, majd a fluorimétert elindítva néhány percen keresztül a csövön át lélegeztünk. A szén-dioxid és oxigén érzékelő jelét felváltva regisztráltuk. A 4.29.c ábrán látható görbék jól mutatják a két érzékelő optikai válaszának sebességkülönbségét.

A szenzor gyakorlatban történő alkalmazhatóságának mechanikai sérülékenysége, valamint a PVC-alapú szén-dioxid érzékelő vizes közegben tapasztalható (4.4.1 fejezet) hosszú válaszideje szab korlátot. A CO<sub>2</sub> érzékelő kémiájának öregedése a nagyon vékony membrán miatt fokozottan jelentkezett. A szenzor az elkészítése után csak pár napig tárolható, és legfeljebb 1-2 órás működést tesz lehetővé. Sajnos a CO<sub>2</sub> szenzornál bevált szilikonok mátrix anyagként nem voltak alkalmazhatók, mert az Ru-komplex fluoreszcencia intenzitása, továbbá a kioltás mértéke e polimerben nem volt megfelelő.

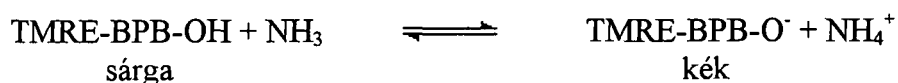
#### 4.4.3. Ammónia gázra érzékeny ionpár

Az előző fejezetekben bemutattuk, hogy pH-érzékeny festékek felhasználásával ionok és savas gázok meghatározására alkalmas optikai érzékelőket lehet készíteni. Az indikátor megfelelő segédanyag hozzáadásával ill. a közeg pH-jának adott értéken tartásával deprotonált állapotban volt a membránban és a mérni kívánt ion ill. gáz hatására protonálódott. Amennyiben a festék a szenzor membránban protonált állapotban helyezkedik el, alkalmas bázikus anyagok, így pl. ammónia gáz mérésére is.

Az eddig bemutatott, optikai érzékelők készítésére alkalmazott ionpárok egyik komponense festék, a másik komponens pedig a festéknek polimerben ill. szerves oldószerben történő immobilizálását szolgáló lipofil ellenion. A röviden bemutatásra kerülő, ammónia gáz mérésére alkalmas ionpár az előzőektől eltér: két festék alkotja (l. 2 ionpár a 4.1. ábrán). Az egyik festék a kationos tetrametil-rodamin-etil-észter, a másik a szulfonát csoportot tartalmazó brómfenolkék. Az ionpárt lágyított PVC-ben elosztatva pH-érzékeny

membránt kapunk. Ahhoz, hogy működését a minta pH-változása ne befolyásolja, a mintegy 5-8  $\mu\text{m}$  vastag membránt porózus, fehér teflon fóliával borítottuk be.

A membrán az alábbi mechanizmus alapján érzékeli az ammóniát: a brómfenolkék protonált állapotban (sárga) található a PVC membránban. A mintából a teflon rétegen át a membránba diffundáló ammónia a brómfenolkéket (BPB) deprotonálja, miközben ammónium ionná alakul:



A brómfenolkék színe deprotonált állapotban kék. Az ammónia koncentrációjának meghatározása a savas vagy bázikus forma mennyiségének spektrofotométerrel történő követésével megoldható lenne. Egy további eltérés az eddig bemutatott optikai érzékelőkhöz képest, hogy az ammónia gáz jelenlétében bekövetkező színváltozás azonban nem csak közvetlenül detektálható. Kihasználható, hogy a rodamin-származék emissziós spektruma és a brómfenolkék bázikus formájának abszorpciós spektruma átfed. Mivel a tetrametil-rodamint etil-észter formában alkalmaztuk, e festék spektrális tulajdonságait a membránban lejátszódó protonálódási / deprotonálódási folyamat nem befolyásolja. A fluoreszkáló festék fluoreszcencia intenzitását azonban modulálja a brómfenolkék savas/bázikus formájának aránya. A brómfenolkék bázikus formája elnyelési maximuma 600 nm-nél van, de jelentős az elnyelése még 590 nm-nél is, ahol a rodamin származék fluoreszcenciája jelentős. Ha a bázikus forma mennyisége megnő a membránban, elnyeli a rodamin által emittált fotonok egy részét. Gerjesztési hullámhosszként 550 nm-t, megfigyelési hullámhosszként 590 nm-t alkalmazva a membrán kimutatási határa vízben oldott ammónia gázra 1  $\mu\text{M}$ -nak adódik.

Az ionpár ammónia mérésére történő alkalmazását azért ismertettem, mert amint a következőkben bemutatásra kerül, az abszorpciós és fluoreszcenciás festékek megfelelő kombinációjával a szenzorok alsó kimutatási határa akár egy nagyságrenddel is csökkenthető.

#### 4.5 A belső szűrő hatás és alkalmazása

A belső szűrő hatásnak nevezett jelenséget fluoreszkáló festékek oldataiban figyelték meg [92-94]. Egy, az oldat belsejében kiválasztott térfogatelemben lévő fluoreszkáló molekulákat érő gerjesztő fény egy részét elnyelik azok a molekulák, melyek az edény fala és a térfogatelem közt helyezkednek el. Ezért a kiválasztott részben lévő molekulákat kisebb intenzitású gerjesztő fény éri. Következésképpen az általuk kisugárzott fluoreszcencia fény intenzitása kisebb lesz, mint az edény falánál (a gerjesztő fény oldalán) ugyanekkorra térfogatelemből származó fluoreszcencia fény intenzitása. E jelenséget *primer* belső szűrő hatásnak nevezik. A *szekunder* belső szűrő hatás a fluoreszcencia fény elnyelésére vonatkozik: mialatt a kiválasztott térfogatelemből a fluoreszcencia fény az edény faláig jut, az edény fala és a térfogatelem közt elhelyezkedő molekulák a fény egy részét elnyelhetik. Ez utóbbi jelenség azokon a hullámhosszakon válik különösen számottevővé, ahol a molekulák abszorpciós és emissziós sávja átfed. A primer és szekunder belső szűrő hatás egy festéket tartalmazó oldatban is megfigyelhető, mértéke a festék koncentrációjával arányos.

A gerjesztő és/vagy fluoreszcencia fény gyengítését nemcsak a saját molekulák, hanem olyan másik festék is okozhatja, melynek abszorpciója a gerjesztő fény vagy a fluoreszcencia fény hullámhosszára esik. A spektrofotometriás mérések érzékenységének növelésére alkalmazható belső szűrő hatás tehát olyan, legalább két festéket tartalmazó elegyekben lép fel, ahol az egyik komponens fluoreszkáló festék, míg a másik komponens abszorpciós festék. Amennyiben ez utóbbi festék abszorpciós sávja átfed a fluoreszkáló festék abszorpciós vagy emissziós sávjával, az elegy fluoreszcenciáját az A abszorber is befolyásolja. Egy, a mintában jelenlévő M meghatározandó anyag az abszorpciós festékekkel AM komplexet képezve (vagy az A festéket protonálva, deprotonálva stb.) spektrális változást okozhat, mely a fluoreszcenciás festék detektálható fluoreszcencia jelének változásán keresztül mérhetővé válik. Ugyanakkor nem zárható ki az sem, hogy maga a fluoreszkáló festék is reagál az M anyaggal, mely reakció szintén a fluoreszcencia intenzitás megváltozásához vezethet. Ennek alapján a jelenség gyakorlati alkalmazását - tehát amikor az M anyag egy adott koncentráció-tartományban történő meghatározására használjuk fel a jelenséget - alapvetően két csoportba soroltam:

- 1) passzív belső szűrő hatás (aktív abszorber és passzív fluorofor)
- 2) aktív belső szűrő hatás (aktív abszorber és aktív fluorofor)

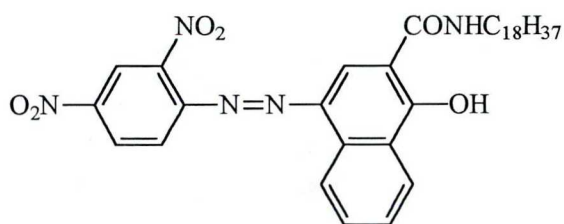
Az első esethez tartozik, amikor csak az abszorpciós festék lép kémiai reakcióba és AM komplex alakul ki, mialatt a fluoreszcens festéket kémiai reakció szempontjából inertnek tekintjük. A második csoportba azokat az eseteket soroltam, amikor FM és AM keletkezése is lehetséges.

E jelenség felhasználható az optikai érzékelőkben is. A dolgozatban eddig nem esett szó az optikai érzékelőknél alkalmazott különböző detektálási módok előnyeiről és hátrányairól. A fluoreszcenciás detektálásnak két előnyét szokás kiemelni az abszorpciós technikákkal szemben: (i) a szenzor gerjesztése és az analitikai jelet hordozó fluoreszcenciás fény megfigyelése ugyanarról az oldalról történhet (pl. száloptikás fluoriméter, 3.4. ábra). Ebből következik, hogy (ii) a minta zavarossága vagy abszorpciója nem befolyásolja a mérés pontosságát. A belső szűrő hatás alkalmazása tehát azzal az előnnyel jár, hogy az abszorpciós indikátort alkalmazó analitikai módszerek fluoreszcenciásan detektálhatóvá tehetők, amint ezt az alábbi példákban bemutatom.

#### 4.5.1 A belső szűrő hatáson alapuló optikai érzékelő

A következőkben az elsőként általunk megvalósított, passzív belső szűrő hatáson alapuló fluoreszcenciás membránt mutatom be. A membrán fluoreszkáló komponense kovalens kötással  $0.5 \mu\text{m}$  átmérőjű latex-gömböcskékre immobilizált fluoreszcenciás festék volt, melyet a Molecular Probes-től kaptunk ajándékba (Eugene, OR, USA). A festék gerjesztési maximuma  $580 \text{ nm}$ -nél, emissziós maximuma  $605 \text{ nm}$ -nél jelentkezik. Abszorpciós festékként a grazi egyetemen szintetizált KFU-111 jelű, pH-érzékeny, lipofil azofestéket használtuk, melynek szerkezeti képlete a 4.30. ábrán látható.

Három membránt készítettünk. Az elsőbe a fluoreszkáló gömböcskéket és az abszorpciós festéket o-NPOE-rel lágyított PVC membránba ágyaztuk valinomicinnel és KTCIPB-vel együtt.



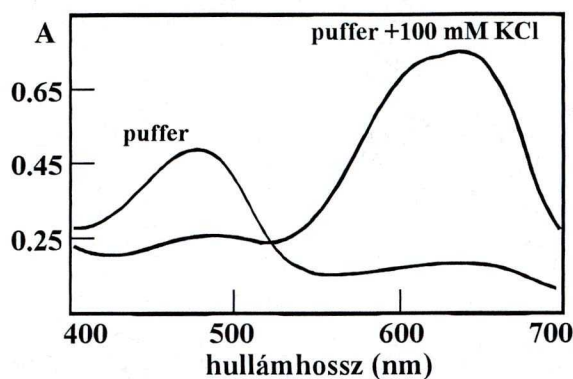
4.30. ábra A KFU-111 festék szerkezeti képlete

A másodikba a semleges ionoforon és a lipofil boráton kívül csak fluoreszkáló gömböcskéket tettünk. A latex gömböcskék miatt a membránok átlátszatlanok voltak, így az abszorpciós spektrumok felvételéhez készítettünk egy harmadik membránt is, melynek összetétele megegyezett az elsőével, de ebbe nem került fluoreszcenciás festék.

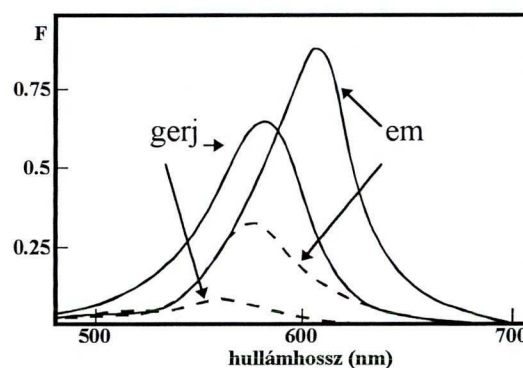
A kálium ion szelektív membránokat 12x50 mm-es üveg lemezre fóliára készítettük el, vastagságuk kb 3-5  $\mu\text{m}$  volt. Mérés előtt a membránokat 0.1 M KCl - oldatban kondicionáltuk. A membránok vizsgálatát átfolyós cellában végeztük, pH=7.4 pufferben.

A kálium ionok meghatározásának alapját a tömbfázisú optikai érzékelők ionszere mechanizmusa képezte. A valinomicin, mint semleges ionofor által szelektíven megkötött kálium ionok membránba lépésekor az abszorpciós festék deprotonálódott és színe sárgáról kékre változott. A KFU-111 savas formájának abszorpciós maximuma a 480 nm-nél, bázikus formájáé 640 nm-nél volt, amint ez a 4.31 ábrán is megfigyelhető. A 4.32. ábrán az elsőnek készített membrán fluoreszcencia spektrumai láthatók. Megfigyelhető, hogy a kálium-ionok hatására

az abszorpciós indikátor színváltozása miatt a fluoreszcencia jelentősen csökken. A membrán válaszideje és reverzibilitása látható a 4.33. ábrán. A jel stabilizálódásához mintegy 5 percre volt szükség. A szenzor alsó kimutatási határa 1  $\mu\text{M}$  volt. Különböző vastagságú membránokat készítve megállapítottuk, hogy a kimutatási határ nem függött a membrán vastagságától, a válaszidő azonban igen. Az ábrán szaggatott vonallal bejelöltük a csak fluoreszkáló részecskét tartalmazó membránnak 200 mM kálium ion esetén mért fluoreszcencia változását. A fluoreszcencia intenzitás kismértékű csökkenése annak tudható be, hogy a gömböcskék felületére kötött festék egy rodamin származék volt, ennél fogva



4.31. ábra A membránban lévő KFU-111 abszorpciós spektruma pufferben és kálium tartalmú oldatban

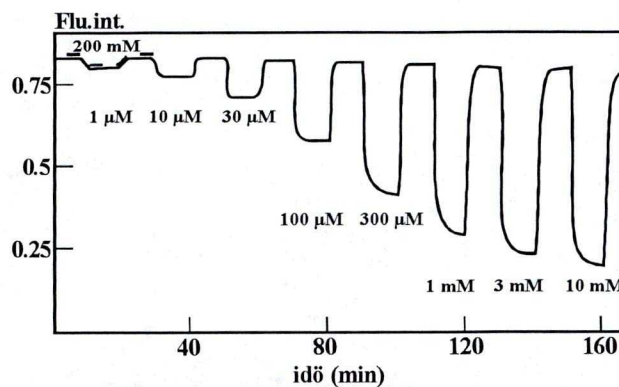


4.32. ábra A belső szűrő hatáson alapuló szenzor gerjesztési és emissziós spektrumai pufferben (—) és 200 mM káliumot tartalmazó oldatban (- - -)

potenciál érzékeny, és a 4.3 fejezetben már bemutatott módon reagált a kálium ionok jelenlétére.

A szenzor membrán 2-3 hónapig működőképes maradt, amennyiben hűtőszekrényben tároltuk. Az alsó kimutatási határ  $1 \mu\text{M}$  volt, ami egy nagyságrenddel kisebb, mint az optikai kálium szenzorok kimutatási határa. A kálium érzékeny ionofór kicserélhető más pl. ólom vagy kalcium ionoforra, és ezáltal érzékeny, környezetanalitikai mérésekre is alkalmas szenzor membránok állíthatók elő.

A kísérleti munka során a legtöbb időt az optimális festékarány megtalálására fordítottuk. A következő fejezetben eljárást mutatok be, melynek segítségével a belső szűrő hatáson alapuló membránok optimális összetétele számítható.



4.33. ábra A belső szűrő hatáson alapuló kálium szenzor válaszideje és reverzibilitása

#### 4.5.2. A passzív belső szűrőhatás modellezése

A passzív belső szűrő hatás spektrális szempontokat alapul véve további két határesetre osztható fel: *1.a.* Az A festék abszorpciós spektruma lefedi az F abszorpciós és fluoreszcencia spektrumát is, míg az AM abszorpciós spektruma ettől távol esik. *1.b.* Az AM komplex spektruma teljesen lefedi az F festék abszorpciós és emissziós spektrumát, míg az eredeti A festék abszorpciója e tartományon kívül esik.

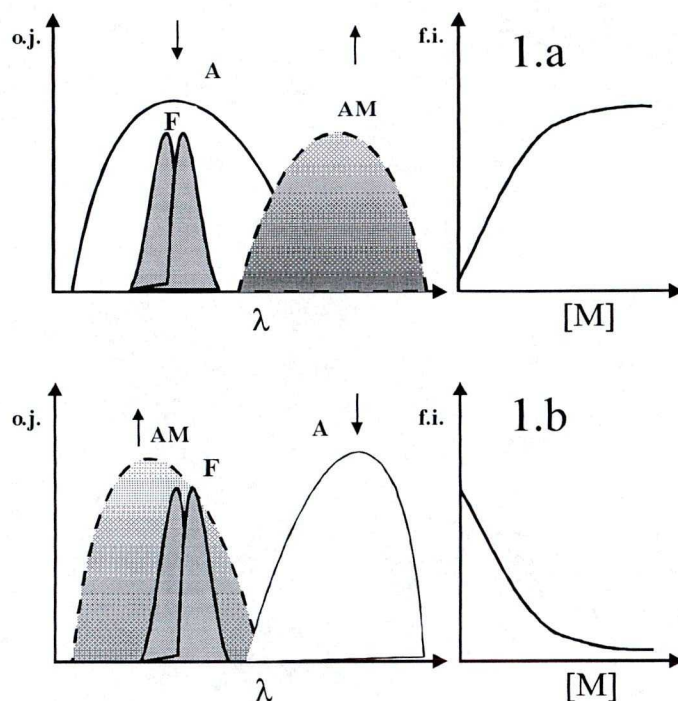
E két határeseten kívül természetesen készíthető olyan összeállítás is, melyben a feltételek csak részben teljesülnek, pl. az A festék csak F fluoreszcencia spektrumát fedi le, a gerjesztési spektrumot nem stb. Ezek az esetek azonban az alább ismertetendő gondolatmenet szempontjából nem jelentenek lényeges etérést. A mérhető fluoreszcencia jel szempontjából alapvető különbség van *1.a.* és *1.b.* között, nevezetesen ha az 4.34. ábrán F-fel és A-val jelölt állapotból indulunk ki, M mennyiségének növelésekor *1.a.* esetben a mérhető fluoreszcencia intenzitás nő, míg *1.b.* esetben csökken.

Amint az ábrából is látható, az I fluoreszcencia intenzitást adott gerjesztési és megfigyelési hullámhossz  $\lambda(\text{ex})$  és  $\lambda(\text{em})$  esetén a következő paraméterek befolyásolják: az A és AM anyagok elnyelése az adott hullámhosszakon, az F anyag fluoreszcencia intenzitása, valamint -mely az ábrából nem olvasható le közvetlenül- az AM komplex stabilitási állandója. A jelenség gyakorlati alkalmazásához az előbbi paramétereket kell optimalizálni.

*Célunk tehát:* Az előbb felsorolt paraméterek optimális értékeinek keresése úgy, hogy M mennyiségének 0-ról [M]-re történő változásakor az I fluoreszcencia intenzitás változása a lehető legnagyobb legyen, de legalábbis I

intenzitásának  $I_k$  kiindulási értékre vonatkoztatott megváltozásának abszolútértéke nagyobb legyen, mint az oldat abszorbanciájának változása. Ez esetben ugyanis az analitikai jel "erősítését" érhetjük el.

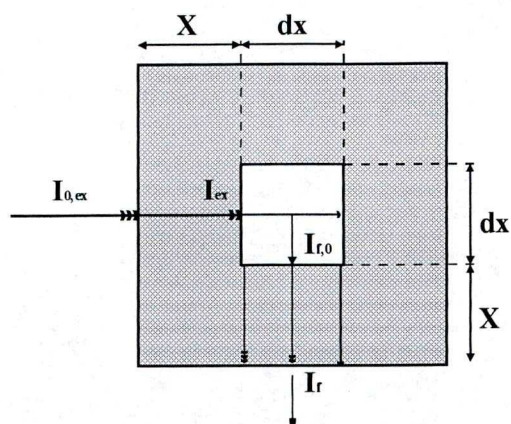
*Modell:* Az optimális festékarányok meghatározásához tekintsük az alábbi modellt: A négyzetes küvetében (4.35. ábra) lévő F, A, AM festékelegyet  $I_{0,\text{ex}}$  intenzitású,  $\lambda(\text{ex})$  hullámhosszú gerjesztő fény éri. Mind a gerjesztő monokromátor rése, mind az erre merőleges elrendezésű emissziós monokromátor rése (hagyományos fluorimétert tekintve) a küvetta közepére van leképezve. A fényt az F, A és AM festékek X úthosszon elnyelik, így a küvetta közepén kijelölt dx alapú négyzetes hasábra  $I_{0,\text{ex}}$ -nél kisebb intenzitású  $I_{\text{ex}}$  fény jut.



**4.34. ábra** Aktív abszorpciós festéket (A), passzív fluoreszcens festéket (F), és a meghatározandó (M) anyaggal képződött (AM) komplexet tartalmazó oldatok spektrális alapesetei. Az ábrákon nyilakkal az AM mennyiségének növelésekor bekövetkező változást jelöltük. Az ábrák bal oldalán az egyes komponensek abszorpciós ill. fluoreszcencia spektrumait, a jobb oldalán a rendszer fluoreszcencia intenzitásnak M koncentrációjától való függését ábrázoltuk.  
 1.a Az A abszorpciós festék spektruma lefedi F gerjesztési és emissziós spektrumát is.  
 1.b Az AM komplex spektruma lefedi F gerjesztési és emissziós spektrumát is.



A hasáb belsejében A és AM elnyelésétől eltekintünk, itt történik F azon hányadának gerjesztése, mely részecskék által  $\Phi$  hatásfokkal kibocsátott fluoreszcens fény k-ad része a detektorra kerülhet. A kisugárzott  $I_{f,0}$  intenzitású,  $\lambda(\text{em})$  hullámhosszúságú fluoreszcens fény a küvetta faláig érve tovább gyengül: A, AM és F is elnyelhet belőle, a küvetta  $I_f$  fény hagyja el. A küvetta felől a detektorig további fényvesztéssel nem számolunk, és nem vesszük figyelembe a dx alapú hasábon belüli fénygyengülést sem. A modell felállításánál figyelmen kívül hagytuk továbbá a küvetta belül annak hátsó falán keletkező reflektált fényt és az F festék szekunder fluoreszcenciáját is.



4.35. ábra Modell a belső szűrőhatás vizsgálatához

$I_{0,ex}$  - a fényforrásból érkező gerjesztőfény intenzitása,  $I_{ex}$  - a dx tartományt érő X vastagságon gyengített gerjesztőfény intenzitása,  $I_{f,0}$  - a dx térrészből a detektor felé kilépő gyengítetlen fluoreszcencia,  $I_f$  - a küvetta elhagyó, X vastagságon gyengített fluoreszcencia

*A fluoreszcencia intenzitását leíró egyenlet:*

A belső szűrőhatást csak fluoreszcenciás festékeket tartalmazó oldatok esetére többen modellezték és leírták [57, 61, 62, 92-94], ezért ismételt levezetésétől eltekintünk. Credi és Prodi [94] munkáját alapul véve a mérhető  $I_f$  fluoreszcencia intenzitás

$$I_f = I_{0,ex} k\Phi 10^{-(\varepsilon_{A,\lambda(ex)} + \varepsilon_{A,\lambda(em)})c_A^0 X} 10^{-(\varepsilon_{\lambda(ex)} + \varepsilon_{\lambda(em)})c_F X} (1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda(ex)}c_F dx}) \quad (12.a)$$

egyenlet alapján számolható ki, ahol  $\varepsilon$  - nal az egyes komponenseknek a gerjesztési és emissziós hullámhosszon mért moláris elnyelését jelöltük.  $\Phi$  - a fluoreszcenciás festék kvantumhatásfoka, k - konstansba a geometria által meghatározott, a detektor irányába induló fotonoknak az összes emittált fotonhoz mért arányát jelenti, a többi jelölés a 4.35 ábrával egyezik meg. Az egyenletben az első exponenciális tag az A abszorpció, a második az F fluoreszcenciás festék szűrőhatásának járulékát írja le a gerjesztés és emisszió hullámhosszán, a harmadik tag a dx tartományban fluoreszcencia keltésére fordítódó mennyiséget jelöli. Az összefüggést a festék és meghatározandó anyag kölcsönhatását leíró taggal bővítettük ki:

$$K_{st} = \frac{[AM]}{[A][M]}$$

Mivel A és AM spektrálisan különböznek, passzív szűrő effektus fellépte esetén a fluoreszkáló festék fluoreszcencia intenzitása a fenti modell alapján az alábbi egyenlettel írható le:

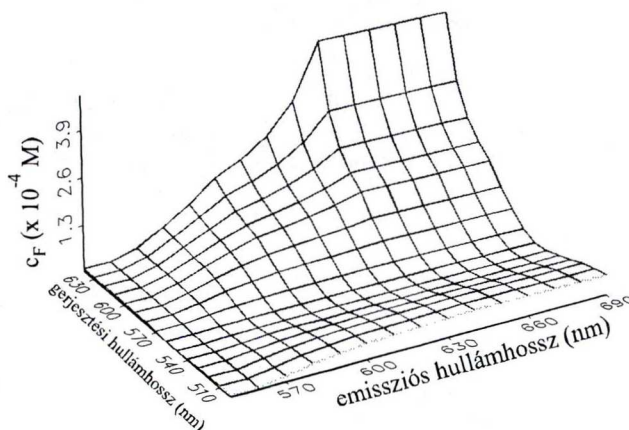
$$I_f = N I_0 \left( \frac{\epsilon_{A,\lambda(ex)} + \epsilon_{A,\lambda(em)}}{1 + K_{st}[M]} + \frac{(\epsilon_{AM,\lambda(ex)} + \epsilon_{AM,\lambda(em)})K_{st}[M]}{1 + K_{st}[M]} \right) \quad (12.b)$$

ahol

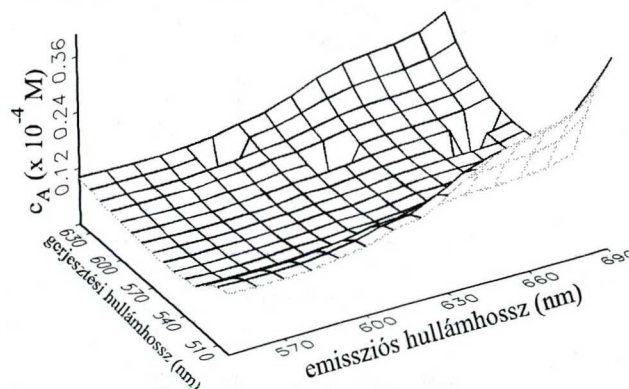
$$N = I_{0,ex} k \phi 10^{-(\epsilon_{\lambda(ex)} + \epsilon_{\lambda(em)})c_F X} (1 - 10^{-\epsilon_{\lambda(ex)}c_F dx})$$

továbbá  $K_{st}$  - az AM komplex stabilitási állandója és  $[M]$  - a meghatározandó anyag egyensúlyi koncentrációja.

Analitikai szempontból a feladat a következő képpen fogalmazható meg: meg kell keresnünk a két festéket tartalmazó rendszerben azt a festékarányt, melynél (i) az M anyag koncentrációjának kis változásakor a fluoreszcencia jel a lehető legnagyobb változást mutatja, és (ii) a legoptimálisabb gerjesztési és megfigyelési hullámhosszakot, melynél a jelváltozás maximális. A (12.b) egyenlet összetett volta miatt számítógépes programot készítettem. A számolásokhoz szükség van az A festék abszorpciós spektrumára az AM komplex abszorpciós spektrumára valamint a fluoreszkáló festék abszorpciós és emissziós spektrumaira. Az eljárás első lépésben kiszámítja minden gerjesztési és emissziós hullámhosszra a fluoreszkáló festék maximális koncentrációját a következő egyenlet



**4.36. ábra** A 4.34 ábrán látható fluoreszkáló festékre kiszámított maximális hasznos festék koncentrációk a gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében



**4.37. ábra** A 4.34 ábrán látható abszorpciós festékre kiszámított optimális festék koncentrációk a gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében

alapján [94]:

$$\frac{\partial I_f}{\partial c_F} = 0 \quad \text{ahol} \quad c_F = \frac{\log \left( 1 + \frac{\varepsilon_{F,\lambda(\text{ex})} dx}{(\varepsilon_{F,\lambda(\text{ex})} + \varepsilon_{F,\lambda(\text{em})}) X} \right)}{\varepsilon_{F,\lambda(\text{ex})} dx} \quad (13)$$

Az ilyen módon, minden gerjesztési és emissziós hullámhosszra megadható optimális fluorezskáló festék koncentrációt mutatja a 4.36 ábra.

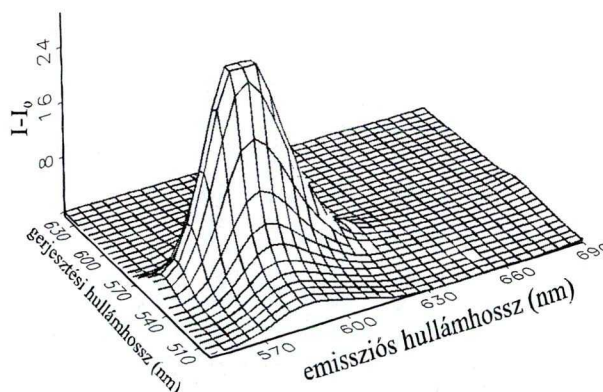
Ezután minden lehetséges abszorpciós és emissziós hullámhosszon kiszámítja  $K_{st}[M]=0$  ( $[M]=0$ ) és  $K_{st}[M]=1$  (ahol  $[A]/[AM] = 1$ ) a fluorezcencia intenzitás különbségét, majd a (14) egyenlet segítségével az abszorpciós indikátor  $c_A^0$  koncentrációját:

$$\frac{\partial(I_{\max} - I_{\min})}{\partial c_A^0} = 0 \quad \text{ahol} \quad c_A^0 = \frac{\log \left( \frac{1 + K_{st}[M]}{1 + \frac{E_{AM}}{E_A} K_{st}[M]} \right)}{\left( (E_A - E_{AM}) \left( \frac{K_{st}[M]}{1 + K_{st}[M]} \right) \right) X} \quad (14)$$

ahol  $E_{AM} = (\varepsilon_{AM,\lambda(\text{ex})} + \varepsilon_{AM,\lambda(\text{em})})$  és  $E_A = (\varepsilon_{A,\lambda(\text{ex})} + \varepsilon_{A,\lambda(\text{em})})$

A 4.37. ábrán az arzenazó-III-ra a 14. egyenlettel számított felület látható. Minhogy

rendelkezésünkre állnak minden gerjesztési és emissziós hullámhossznál az abszorpciós és fluorezskáló festék optimális koncentrációi, kiszámíthatók a gerjesztési és emissziós hullámhosszak is. A festékek koncentrációit a (12.b) egyenletbe visszahelyettesítjük  $K_{st}[M]=1$  és  $K_{st}[M]=0$  értékeket felhasználva, majd a két érték különbségét képezzük, mely a maximális jelváltozásnak  $(I-I_0)$  felel meg. Ábrázolva a



**4.38. ábra** A 4.34 ábrán bemutatott festékpárra kiszámított maximális jelváltozás a gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében

gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében a 4.38 ábrán látható felületet nyerjük, melyből a legkedvezőbb hullámhosszak leolvashatók, vagy egy maximum kereső algoritmus segítségével meghatározható.

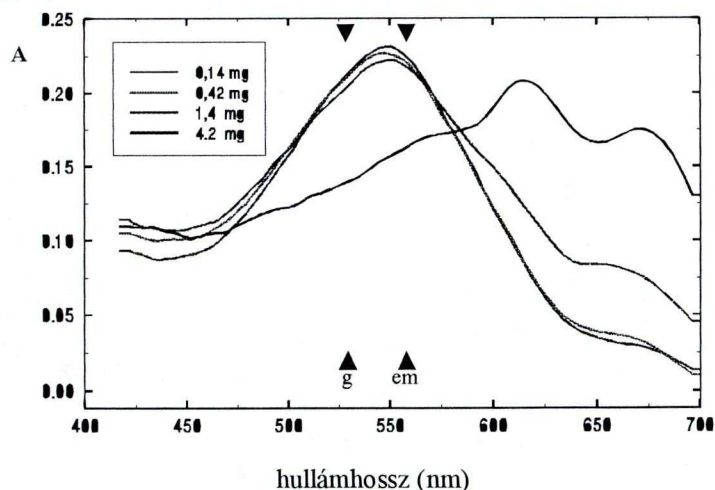
### 4.5.3 Belső szűrő hatás alkalmazása uranilionok meghatározására

Környezetvédelmi szempontból sajnos időszerű feladat természetes és ipari vizek, talajok nehézfémion tartalmának folyamatos ellenőrzése. Pécsett és környékén - az uránbánya közelsége miatt - különösen fontos a meddőhányóról lefolyó vizek urántartalmának mérése.

A kis koncentrációban jelenlévő uranil ionok meghatározásakor általában dúsítós kettős extrakciós módszert alkalmaznak. Ennek lényege, hogy a mintához tömény (90%) alumínium-nitrátot adnak, majd az uranil-nitrátot tributil-foszfát (TBP) tartalmú szerves oldószerbe extrahálják. A módszer szelektivitása abban rejlik, hogy az uranil-nitrát a TBP-vel  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$  összetételű komplexet képez, mely olyan apoláris oldószerekben is jól oldható, mint az etilacetát vagy a hexán [96]. A fázisok elválasztása után a szerves fázisból a komplexet foszforsav 5-10%-os vizes oldatába rázzák át. E foszforsavas közegben az uranil ionok fluorimetriásan közvetlenül meghatározhatók: az UV tartományban (pl. 245 nm-en) gerjesztve az uranilfoszfát a látható tartományban (490, 515 nm) lumineszkál [99, 100]. Más módszernél a foszforsav helyett sósav oldatba reextrahálják az uranil-tributil-foszfát komplexet a hexános fázisból és arzenazó-III-at adva hozzá 650 nm-en spektrofotometriásan mérik.

Az uranil ionok meghatározására kidolgozott új eljárásunkban a két festéket alkalmaztunk: az arzenazó III-at, mely az uranil ionok

leggyakrabban használt fotometriás reagense, valamint a passzív belső szűrőhatás kihasználásához a rodamin B ikerionos formáját. Az arzenazó III-ból cetiltrimetilammónium ionnal arzenazó(CTA)<sub>2</sub> összetételű ionpárt képeztünk, így szerves oldószerekben is oldhatóvá vált. Mindhogy a fotometriás reagenst ionpárként apoláris

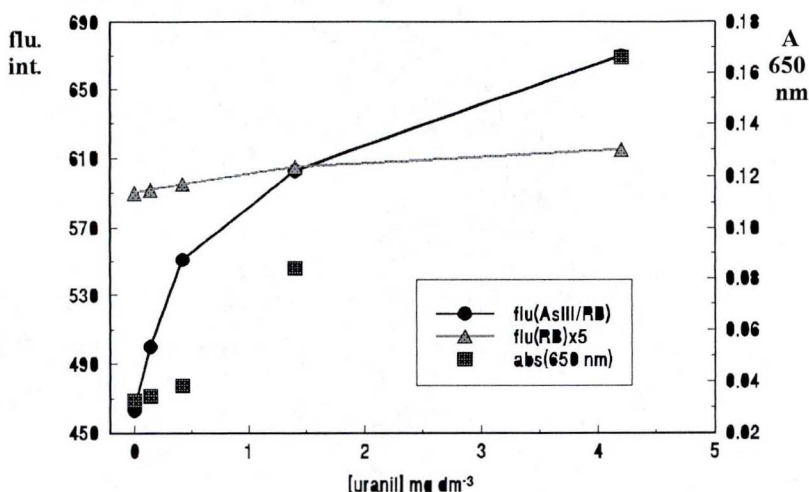


4.39. ábra Arzenazó III abszorpciós spektrumai különböző uranil ion koncentrációknál. A nyilak a Rb fluoreszcenciájának mérésekor alkalmazott gerjesztési és megfigyelési hullámhosszokat mutatják

fázisban is oldani tudtuk, egy extrakcióval kevesebbet kellett végezni, mely a meghatározás reprodukálhatóságát javította.

A meghatározás alapelveül a belső szűrő hatást választottuk. Amint a 4.39 ábrán látható, az arzenazó fényelnyelése a

rodamin-B ikerion gerjesztési és emissziós hullámhossz tartományán is csökken, ha uranilt adunk a rendszerhez. Ennek következtében a rodamin-B detektálható fluoreszcencia intenzitása megnő. Kis uranil koncentrációknál a relatív jelváltozás nagyobb, mintha az abszorbanciát mérnénk (4.40. ábra).



4.40. ábra Arzenazó-III/rodamin B rendszer fluoreszcencia változása az uranil koncentráció függvényében. -o- arzenazó/Rb fluoreszcenciája, -Δ- a Rb fluoreszcenciája arzenazó nélkül, -□- arzenazó abszorbanciája 650 nm-en (jobb oldali skála)

A meghatározás az alábbiak szerint történt: az uranil tartalmú minta 1.5 ml-éhez telített (90%) alumínium-nitrát oldatot (3 ml) adtunk, majd az uranil-nitrátot 2% TBP-ot tartalmazó hexánba (1.5 ml) extraháltuk. Az extrakció optimális körülményeit egy korábbi munkánkban meghatároztuk [110, 111]. A fázisok elválasztása után a 3.4. fejezetben leírt indikátor oldatot adtunk a szerves fázishoz, majd 530 nm-es gerjesztési hullámhosszt alkalmazva 565 nm-en mértük a rodamin-B fluoreszcenciáját.

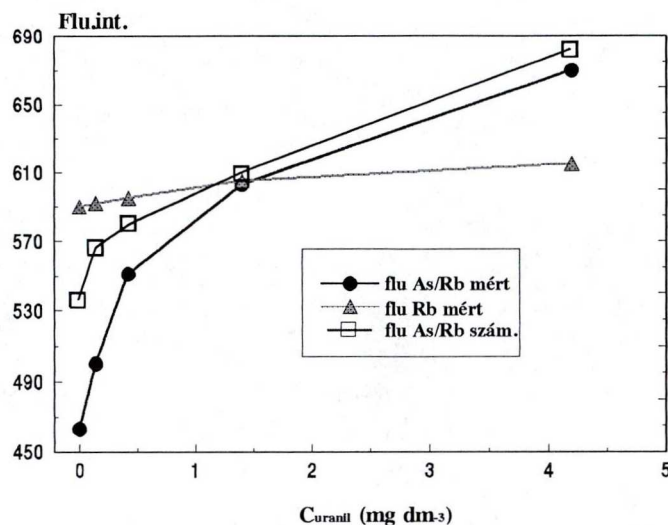
#### 4.17. táblázat Uranil meghatározási módszerek összehasonlítása

detektálás módja	elválasztás, reagens	kimut. hat. (μg/l)	hivatkozás
spektrofotom.	KE <sup>1)</sup> , arzenazó III	≈2-300	[97]
spektrofotom.	KE, dibenzoil-metán	1000	[96]
reflexió	arzenazó III	25	[98]
foszforeszcencia	KE, FS <sup>2)</sup>	10	[99]
foszforeszcencia	KE, FS <sup>2)</sup>	10	[100]
LITRLS <sup>3)</sup>	higitás, Fluran®	0.2	[101,102]
fluor. kioltás	KE, calcein	8-12	[110,111]
fluor., belső sz. h.	EE <sup>4)</sup> , arzenazó(CTA) <sub>2</sub>	25-40	jelen munka

<sup>1)</sup> KE - kettős extrakció, <sup>2)</sup> FS - foszforsavban, <sup>3)</sup> LITRLS - laser induced time-resolved luminescence, <sup>4)</sup> EE - egyszeres extrakció

Összehasonlítva a módszer érzékenységét az uranil fluoreszcenciáját kihasználó technikákkal (4.17 táblázat) látható, hogy az új módszer kimutatási határát tekintve ezektől elmarad. Az új eljárással az eredeti fotometriás módszer  $300\text{--}1000 \mu\text{g dm}^{-3}$  kimutatási határát [96, 97] azonban jelentősen,  $50 \mu\text{g dm}^{-3}$  alá sikerült csökkenteni. Ez azért is érdekes eredmény, mivel a spektrofotometriás módszereknél 5 cm rétegvastagságot alkalmaznak, mi méréseinket lényegesen kisebb úthosszon,  $1 \times 1 \text{ cm}$  -es küvettában végeztük.

Kiszámítottuk a 12.b egyenlet felhasználásával a fluoreszcencia változását. A mért értékekkel történő összehasonlításnál figyelembe kell venni, hogy az arzenazó-uranil komplex stabilitási állandója az adott közegben nem ismert. A számolás során kapott a relatív jelváltozást megszoroztuk a rodamin B adott közegben és koncentrációnál mért fluoreszcencia intenzitással, mivel  $k$



4.41. ábra ArzenazóIII/RB rendszer mért és számított fluoreszcencia változása. -o- arzenazó/Rb mért, -▲- Rb mért arzenazó nélkül, -□- arzenazó/RB 12.b egyenlettel számított

és  $\phi$  értéke sem volt ismert. A 4.41 ábrán látható, hogy a számolt és mért értékek közt a kezdeti görbeszakaszon számottevő különbség van. A stabilitási állandónak a görbe meredekségére van csak hatása, a jelváltozás nagyságát nem befolyásolja. Az eltérést két hatás okozhatja:

Amint a 4.41 ábrán látható, a csak rodamin B ikerionot tartalmazó reagens oldatokban a fluoreszcencia intenzitás (arzenazó nélkül is) növekvő uranil-TBP komplex koncentrációnál kissé nő. Feltételezésünk szerint az ikerionos forma a hexános közegben részben szintelen laktonná alakul. Ha az uranil-komplexszel kevés víz kerül a közegbe, ez elősegítheti a laktongyűrű kinyílását, mely a fluoreszcencia intenzitás növekedését eredményezi. Ennek mértéke azonban a kísérleti értékek alapján kicsi, önmagában nem magyarázza a számított és mért értékek közti jelentős eltérést.

A másik hatás az arzenazó és rodamin molekulák közt létrejövő energiatranszfer lehet. Az arzenazó abszorpciós spektruma átfed a rodamin gerjesztési és emissziós

spektrumával is. Ha egy gerjesztett állapotban lévő rodamin molekula ütközik egy arzenazó molekulával (vagy azt megfelelő távolságra megközelíti), az ütközés révén többletenergiáját átadhatja az arzenazó molekulának. Ez különösen kis uranil koncentrációk esetén - amikor a spektrális átfedés a legnagyobb, azaz nagy a szabad arzenazó molekulák száma - jelentősen csökkentheti az emittált fotonok számát. A kísérleti kalibrációs görbe ennek megfelelően a belső szűrő hatással számított görbe alatt kell elhelyezkedjen, ami egyezik megfigyelésünkkel.

Analitikai szempontból az észlelt eltérés szerencsére kedvező, de felhívja a figyelmet arra, hogy a belső szűrő hatás mellett reális rendszerben felléphetnek olyan jelenségek, melyeket az egyenletekben nem tudunk figyelembe venni. A passzív belső szűrő hatás környezet-analitikai alkalmazásának mégis gyakorlati jelentőséget tulajdonítok: a fémionok, különösen az átmeneti és nehézfémek spektrofotometriás meghatározására számos szerves reagens [102] és jól bevált meghatározási módszer áll rendelkezésre. Ezek az eljárások egyszerűen egy megfelelően kiválasztott fluoreszkáló festék hozzáadásával 5-10-szer érzékenyebbé tehetők. A fluoreszcens festék kiválasztásában az általunk kidolgozott számolási eljárás jól alkalmazható, mivel a jelváltozás nagyságát alulbecsli.

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az értekezésben a környezet analitikai meghatározásokhoz alkalmazható kémiai érzékelők kutatásával kapcsolatos munkámat mutattam be. Vizsgálataim az érzékelők fejlesztésének két területét érintették: egyrészt az érzékelők aktív komponenseinek polimer membránban történő egyszerű rögzítési módszerének fejlesztését, másrészt az optikai érzékelők kimutatási határának optikai elven történő csökkentését célzó vizsgálatokat végeztem.

Munkámban vizsgáltam optikai és elektrokémiai érzékelők aktív komponenseinek ionpár formában történő előállítását, szenzorokban való alkalmazásuk előnyeit és következményeit. A kémiai érzékelőkben alkalmazható ionpárok egy, a jelképzésben vagy jelátalakításban résztvevő, permanens töltéssel rendelkező molekulából és egy vagy több ezzel ellentétes töltésű lipofil ionból állnak. Az ionpárok alkalmazásának számos előnye van: az ionpárok elkészítése egyszerű és gyors. Tisztításuk egyszerű, rendszerint átkristályosítással megoldható. Optikai érzékelőkben történő alkalmazáshoz nagyszámú, olcsó, különböző ionok és vegyületek kimutatására szolgáló szerves reagens és indikátor kapható, melyek vízoldhatósága ionpár képzés révén csökkenthető, ezáltal polimerekben és szerves oldószerekben e molekulák oldhatóvá tehetők. Kutatómunkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Szulfát- és szulfonát csoportot tartalmazó fluoreszkáló és abszorpciós indikátorokból, továbbá tenzidekből - ellenionként kvaterner ammóniumsókat alkalmazva - ionpárokat készítettem, és elsőként alkalmaztam az ionpárokat optikai érzékelőkben festékek immobilizálására. Különböző polimerek és lágyítók felhasználásával nitrát-ion, ammónia gáz és kombinált szén-dioxid / oxigén érzékeny membránok kialakításával igazoltam az ionpárok gyakorlati alkalmazhatóságát.

2. Kisméretű szerves anionokkal és a szenzor készítésben elterjedt lipofil borát anionokkal megvizsgáltam az ionpár képződésnek a kationos potenciálérzékeny festékekre gyakorolt hatását. Megállapítottam, hogy a vizes oldatban kialakuló egyensúlyi formák arányának eltolása révén az ionpár képződés e festékek oldatainak fluorszcencia tulajdonságait befolyásolja. Meghatároztam a modell vegyületként alkalmazott rodamin-B-



nek klorid, nitrát, perklorát és tetrafenilborát anionokkal képzett ionpárjának disszociációs és dimerizációs állandóját. Megállapítottam, hogy a festék dimerizációja szintén a közegben jelenlévő aniontól függ, melynek a festéket nagy koncentrációban alkalmazó felhasználásnál - így az optikai érzékelőknél - van különös jelentősége.

3. Kationos potenciál érzékeny festékek és semleges ionofór felhasználásával kálium-ionokra érzékeny szenzort készítettem. A korábban alkalmazott mechanikailag sérülékeny Langmuir-Blodgett film helyett lágyított PVC felhasználásával alakítottam ki a membránokat. Megállapítottam, hogy lipofil anionok hiányában a membránok elsősorban anion cserélőként működnek. Az anionok zavarása csökkenthető volt, ha a kationos festék lipofil anionnal készített 1:1 arányú ionpárját alkalmaztam. Mérésem szerint az így készített membránok jelének változása az 5-9 terjedő pH tartományban a két ionofort alkalmazó szenzorokéhoz képest elhanyagolható volt.

4. Ionos tenzidekre érzékeny potenciometriás elektródot készítettem, melynek szenzor anyaga anionos és kationos tenzidből álló ionpár volt. A több szenzor anyag kipróbálásával mind kationos, mind anionos tenzidekre nernsti meredekségű, lágy PVC membránt fejlesztettem ki. Meghatároztam a membrán szelektivitását számos anorganikus kationra, anionra továbbá kationos és anionos tenzidekre is. Potenciometriás titrálási görbékből meghatároztam néhány anionos és kationos tenzidből képződött ionpár stabilitási állandóját. A potenciometriás elektródot eredményesen alkalmaztam egy és több komponensű ionos tenzideket tartalmazó oldatok koncentrációjának meghatározására, valamint ipari tenzid készítmények hatóanyag tartalmának vizsgálatára.

5. Környezetanalitikai alkalmazásra új típusú száloptikás érzékelőt fejlesztettem ki, mely vízben oldott szén-dioxid mérésére alkalmas a 0-900 ppm koncentráció tartományban. Az érzékelő működése pH érzékeny fluoreszkáló festéken alapul, melynek fluoreszcenciája a szén-dioxidból képződő hidrogén-karbonát ionok hatására megváltozik. A festékből kvaterner ammóniumsó felhasználásával ionpárt készítettem, melyet kvaterner ammónium-hidroxid segítségével bázikus formába alakítottam. Az ionpár jól oldhatónak bizonyult a szenzor mátrixául kipróbált valamennyi polimerben, melyek közül az egykomponensű szilikon bizonyult a legalkalmasabbnak. A polimerek mellett megvizsgáltam különböző

lágítóknak és kvaterner ammónium sóknak a membrán érzékenységre, válaszidejére, reverzibilitására és hosszú idejű stabilitására gyakorolt hatását. A szenzor stabilitásának növelésére adalékanyagként amino-etilcellulóz származékot vittem a membránba. Az amino-etilcellulóz származékban kötött víz miatt az érzékelők tárolhatósága, reprodukálhatósága javult. A cellulóz szálak egyúttal reflexiójuk révén megnövelték a mért jelet és ezáltal javították a jel/zaj viszonyt is. Meghatároztam az optikai érzékelő jelének hőmérséklet-függését és vizsgáltam a környezeti mintákban gyakrabban előforduló gázoknak az érzékelőre gyakorolt hatását.

6. Lipofil, pH érzékeny abszorpciós festéket, semleges ionofort és fluoreszkáló részecskéket tartalmazó lágú PVC membrán kialakításával elsőként alkalmaztam reverzibilis optikai érzékelőben a belső szűrő hatást, mint a kimutatási határt csökkentő módszert. A membránban diszpergált fluoreszkáló részecskék emisszióját a lipofil festék kálum-ionok jelenlétében bekövetkező abszorpció változása modulálta. A szenzor membrán az 1  $\mu\text{M}$  -10 mM koncentráció tartományban volt alkalmas kálium-ionok mérésére. Kimutatási határa közel egy nagyságrenddel volt kisebb az optikai érzékelők kimutatási határánál.

7. A fluoreszkáló festékek oldatában fellépő belső szűrő hatást leíró összefüggést alkalmassá tettem az analitikai szempontból jelentős belső szűrő hatás modellezésére. Számítógépes programot dolgoztam ki, mely a kísérletileg mért abszorpciós és emissziós spektrumok felhasználásával két festékből álló rendszerekre kiszámítja ezek optimális koncentrációit a teljes gerjesztési és emissziós tartományra. A koncentrációk ismeretében kiszámíthatóvá vált a maximális jelváltozás mértéke, melynek maximális értéke az optimális gerjesztési és emissziós hullámhosszaknál található.

8. A passzív belső szűrő hatás felhasználásával uranil ionok meghatározására alkalmas eljárást fejlesztettem ki. Az uranil ionokat komplex formában apoláris fázisba extraháltam, majd ehhez az uranil ionok spektrofotometriás reagensét és rodamin-B-t tartalmazó oldatot adtam. A rodamin-B fluoreszcencia intenzitásának változása a minta uranil ionok koncentrációjával volt arányos, a kimutatási határt mintegy 40 ppb-re sikerült csökkenteni. Az elméleti úton számolt és a kísérleti kalibrációs görbék összehasonlítása a belső szűrő hatás mellett fellépő további jelenségeket valószínűsít.

## 6. SUMMARY

### Application of ion-pairs in the development of chemical sensors and analytical procedures for environmental analysis

Thousands of scientific publications have been published in the last few years indicating the interest for chemical sensors. They are widely used in clinical and industrial analysis as well as for environmental monitoring. The environmental analysis is a novel, rapidly growing field for the applications of chemical sensors. Sensors can be applied as highly selective sensing part of on-field instruments and also can be used as detector for separation techniques.

Chemical sensors are analytical devices: they are capable for the recognition of a chemical species in a sample and for the conversion of the chemical information into a measurable signal. The signal depends on the concentration of the detected molecules. Electrochemical and optical sensors are two major groups of the chemical sensors. Substantial difference exists between the working mechanism and sensing schemes therefore the transduction process and the observed signals can be quite different. However, the sensing molecules involved in the recognition process and several other frequently used components can be identical in optical and electrochemical sensors. Therefore often similarities exist in the practice of the research and application of these different sensors. The present work focuses on two problems of optical and of potentiometric sensors: (i) the immobilization of the recognizing/transducing components into sensor matrix, and (ii) the enhancement of the sensitivity of the sensors.

The immobilization of the active components into the sensing layer is a crucial problem of chemical sensors. Leaching of different components from the membrane results in drift of the baseline and hence the deterioration of the measuring function. Several different techniques are known for the immobilization: the components can adsorb on particles, bound covalently to a polymer or get attached to lipophilic hydrocarbon chains. This work discusses an alternative to the commonly used methods: the immobilization of active components as ion-pairs, which makes them polymer soluble. The use of ion-pairs in

chemical sensors is shown by examples such as potentiometric electrodes, fluorescent optical ion- and gas-sensors.

### *Apparatus*

Potentiometric measurements were done with digital pH meter. The reagent addition was carried out with a computer controlled burette. A home made four-channel pre-amplifier unit was used for the measurement of potentiometric ion-selective electrodes.

Optical density and fluorescence of solutions and sensing cocktails were measured by commercially available spectrophotometers and spectrofluorometers, respectively. A home made flow-through cell was used to test the sensitivity, response time, reversibility, operational life-time as well as short-term stability of optical sensors. Fiber optic on-field fluorometer was employed in the development of optical carbon dioxide sensors.

### *Results*

1. Fluorescent indicators as well as surface active agents containing sulphate or sulphonate groups were reacted with quaternary ammonium ions to form lipophylic ion-pairs. They were introduced in the first time into optical sensors to immobilize the sensing dye components.

The practical use of ion-pairs in different polymer-plasticizer systems was demonstrated by developing nitrate-, ammonium and combined carbon dioxide / oxygen sensitive membranes.

2. The ion-pair formation of cationic fluorescent potential sensitive dye with small inorganic anions as well as with lipophylic borate derivative was investigated in aqueous system. It was found that the ion-pair formation shifts the ratio of the forms in equilibrium of the dye and thus causes changes in the fluorescence of the solution. The ion-pair formation and dimer formation coefficients of rhodamine-B with chloride, nitrate, perchlorate and tetraphenylborate anions were determined. It has been found that the dimer formation of rhodamine-B was preceded by ion-pair formation, and both processes depend strongly on the nature of anion present in the solution as it was proved experimentally.

3. Solid state potassium sensitive membranes were developed using cationic potential sensitive dye - tetraphenyl borate ion-pairs as transducers. The active components were dissolved into plasticized PVC membrane rather than the previously used Langmuir-Blodgett film. It was found that the membranes worked as anion-exchangers in the absence of lipophylic anions. The interference of anions was reduced when using the cationic dye in 1:1 molar ratio with lipophylic anions. The cross-sensitivity of the membranes containing potential sensitive dyes towards hydrogen ions is much lower than that can be obtained by using chromoionophores.

4. Surfactant sensitive potentiometric sensors were developed based on 1:1 water insoluble ion-pair of cationic and anionic surfactants. The plasticized PVC membranes showed nernstian response over the  $3 \cdot 10^{-6}$ - $10^{-3}$  M concentration range both for anionic and cationic detergents while breakpoints were observed when reaching the critical micell formation concentration of the analyte. The electrode responses as well as the interferences of several inorganic and tenzide ions have been tested. The electrodes were applied as end point indicator in potentiometric titration of surfactant containing solutions. The stability coefficient of several ion pairs were calculated by using the potentiometric data of titrations. The electrodes have been succesfully used for the determination of the surfactant content of multi-component tenside solutions and of industrial detergent products.

5. Novel fiber-optic sensors were developed for environmental monitoring of dissolved carbon dioxide in water samples in the 0-900 ppm concentration range. The sensing scheme was based on a pH-sensitive fluorescent dye, which fluorescence changed in the presence of hidrogen-carbonate generated by the carbon dioxide present in the sample. The dye was reacted with quaternary ammonium salt to form ion pair which was then converted into its anionic form using quarternary ammonium hydroxide. The ion-pair was well soluble in several polymers used as sensor matrices. Best results was obtained with gas-permeable one-component silicon polymer. Different sensor membranes have been made by changing the plasticizer and the quarternary ammonium salt. The sensors were tested with respect to the sensitivity, response time, reversibility and long-term stability. Amino-ethylcellulose derivatives were introduced as additives to enhance the stability of the carbon-dioxide sensors. The water content of the cellulose particles prolonged the operational life-time,

improved the reproducibility and storage stability of the sensing membranes. They increased the fluorescence intensity of the membranes because the particles act also as scattering centers. The temperature dependence of the signal as well as the interferences of acidic and basic gases were also tested.

6. Novel solid state optical sensor has been designed that exploits the inner filter effect of fluorescence. In this case the transduction of the signal was based on the use of two different dyes, viz. an absorber and a fluorescer which were dispersed into a plasticized PVC membrane containing also a neutral carrier of potassium ions. The fluorescence of the membrane changed depending on the change of the absorption of the absorbing dye which in turn was modulated by the potassium concentration through the inner filter effect. The dynamic range of the resulting fully reversible optical sensing membrane was 1  $\mu\text{M}$  - 10 mM concentration range. The sensor was extremely sensitive to potassium ions, its detection limit was about one order of magnitude lower than usual.

7. A calculation procedure and a program were developed for the modeling of the inner filter effect used for sensitivity enhancement of spectral analytical methods. The program calculated the optimal concentrations of the dyes involved in the sensing chemistry on the whole excitation and emission matrix using the experimental spectra of the dyes. Knowing the optimal concentration of the dyes, the excitation and emission wavelengths corresponding to the highest signal change was also calculated.

8. Novel spectrofluorometric method was developed for the determination of uranyl ions based on the passive inner filter effect. The analytical procedure is based on the extraction of aqueous uranyl ions into tributylphosphate containing hexane. After addition of a two component dye mixture containing a selective spectrophotometric reagent for uranyl and a fluorescent dye, the fluorescence intensity of the resulting solution was measured. The highly water soluble absorbing dye was first converted into ion pair by quaternary ammonium ions making it soluble in apolaric media. By using the calculation procedure for the passive inner filter effect the concentration ratio of the dyes and the optimal excitation and emission wavelengths were calculated. Method with improved lower limit of detection (40 ppb) could be worked out. In the course of experimental work

substantial difference was observed between the predicted and the experimental calibration curves. This indicated that other effects, such as energy transfer, was also involved in the signal transducing process.

## 7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] T. E. Edmonds, *Chemical Sensors*, Blackie, 1987, Glasgow and London.
- [2] *Sensors: A Comprehensive Survey* eds.: W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, VCH Publ., Weinheim, 1991, vol. 3/II, chapter 17.
- [3] Pungor E., Tóth K., Fehér Zs., *A kémia újabb eredményei*, 13, Akadémiai kiadó, Budapest, 1973.
- [4] O. S. Wolfbeis ed., *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*, vols. 1 & 2, CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.
- [5] B.J. Birch, D.E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, 1972, 61, 159.
- [6] C.J. Coetzee, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 1969, 41, 1128.
- [7] D. Anghel, N. Ciocan, *Colloid&Polimer Sci.*, 1976, 254, 114.
- [8] C. Munkholm, D. R. Walt, F. P. Milanovich, S. M. Klainer, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 1427.
- [9] J. Janata, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1351.
- [10] T. E. Edmonds, N. J. Flatters, C. F. Jones, J. N. Miller, *Talanta*, 1988, 35, 103.
- [11] U. Spichiger, W. Simon, E. Bakker, M. Lerchi, P. Blühman, J. P. Haug, M. Kuartli, S. Ozawa, S. West, *Sens. Actuators B*, 1993, B11, 1.
- [12] K. Seiler, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 1992, 266, 73.
- [13] T. Fujinaga, S. Okazaki, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 1974, 46, 1842.
- [14] K. Vytras, M. Dajkova, V. Mach, *Anal. Chim. Acta*, 1981, 127, 165.
- [15] K. Vytras, *Ion Sel. Elect. Rev.*, 7, 1985, 77.
- [16] G. J. Moody, D.J.R. Thomas, in *Ion Selective Electrodes* (ed. E.Pungor), Akadémiai kiadó, Budapest, 1977., p.41.
- [17] G. J. Mohr, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 292, 41.
- [18] L. A. Saari, W. R. Seitz, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 810-813.
- [19] Z. Zhujun, W. R. Seitz, *Anal. Chem. Acta*, 1985, 171, 251.
- [20] O. S. Wolfbeis, L. J. Weis, M. P. Leiner, W. Ziegler, *Anal. Chem*, 1988, 60, 2028.
- [21] J. I. Peterson, S. R. Goldstein, R. Fitzgerald, D. K. Buckhold, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 864.
- [22] S. Ozawa, P. C. Hauser, K. Seiler, S. S. S. Tan, W. E. Morf, W. E. Simon, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 640 - 645.
- [23] S. S. S. Tan, P. C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krüttli, M. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 1991, 255, 35 - 41.
- [24] W. E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, Ch. Behringer, K. Hartman, W. Simon, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1613.
- [25] D. A. Evans, M. R. Wood, B. W. Trotter, T. I. Richardson, J. C. Barrow, J. L. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, No. 19, 2700 - 2703.
- [26] A. Lewenstam, E. Erkola, A. Lehmenkühler, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, 346, 577 - 579.
- [27] V. Horváth, G. Horvai, E. Pungor, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, 346, 569 - 571.
- [28] G. Horvai, E. Gráf, K. Tóth, E. Pungor, R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2735 - 2740.
- [29] K. Tóth, E. Gráf, G. Horvai, E. Lindner, R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2741 - 2744.
- [30] M. L. Iglehart, R. P. Buck, E. Pungor, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 290 - 295.
- [31] E. Lindner, E. Gráf, Zs. Niegreis, K. Tóth, E. Pungor, R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 295 - 301.



- [32] R. Eugster, P. M. Gehrig, W. E. Morf, U. E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 2258 - 2289.
- [33] U. Schaller, E. Bakker, U. E. Spichiger, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 391- 398.
- [34] R. P. Buck, E. Lindner, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 257 - 266.
- [35] W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Akadémiai Kiadó, Elsevier, Budapest, Amsterdam, New York, **1981**.
- [36] R.P. Buck, in *Ion Selective Electrodes* (ed. E.Pungor), Akadémiai kiadó, Budapest, **1978**. p.21.
- [37] A.G. Fogg, A.S. Pathan, D.T. Burns, *Anal. Chim. Acta*, **1974**, *69*, 238.
- [38] S.H. Hoke, A.G. Collins, C.A. Reynolds, *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 859.
- [39] W. Selig, *Analyt. Lett.*, **15**, **1982**, 309.
- [40] L. Cunningham, H. Freiser, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *132*, 43.
- [41] M.M. Khalil, D.F. Anghel, C. Luca, *Analyt. Lett.*, **1986**, *19*, 807.
- [42] C.J. Dowle, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway, W.C. Cambell, *Analyst*, **1987**, *112*, 1299.
- [43] C.J. Dowle, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway, W.C. Cambell, *Analyst*, **1988**, *113*, 117.
- [44] J. Janata, M. Josowitz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 207 - 228.
- [45] Bui Thi Thu Lan, *Doktori értekezés*, Budapest, **1998**.
- [46] W. E. Morf, K. Seiler, P. R. Sørensen, W. Simon, in *Ion Selective Electrodes 5*: ed: E. Pungor, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1989**, pp 141-152.
- [47] O. S. Wolfbeis, B. P. H. Schaffar, *Anal. Chim. Acta.*, **1987**, *198*, 1.
- [48] Z. Zhujun, W. R. Seitz, *Proc. Soc. Photoinstrum. Engs. (SPIE)*, **1988**, *906*, 74.
- [49] S. C. Charton, R. L. Fleming, A. Zill, *Clin. Chem.*, **1982**, *28*, 1857.
- [50] J. N. Roe, F. C. Szoka, A. S. Verkman, *Analyst*, **1990**, *115*, 353.
- [51] K. Suzuki, H. Ohzora, K. Tohda, K. Miyazaki, K. Watanabe, H. Inoue, T. Shirai, *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *237*, 155 - 162.
- [52] Y. Kawabata, R. Tahara, T. Kamichika, T. Imasaka, N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 1528 - 1531.
- [53] Y. Kawabata, T. Imasama, N. Ishibashi, *Anal. Chim. Acta*. **1991**, *255*, 97.
- [54] O. S. Wolfbeis, H. Offenbacher, *Monatsh. Chem. (Chem. Monthly)* **1984**, *115*, 647 - 654.
- [55] B. P. H. Schaffar, O. S. Wolfbeis, A. Leitner, *Analyst*, **1988**, *113*, 693.
- [56] B. P. H. Schaffar, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **1989**, *217*, 1.
- [57] Farkas Éva, Ketskemény I., Gáti L., Hilbert Margit, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései X. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1987) 24-42.*
- [58] Farkas Zsuzsa, Farkas Éva, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ OLSI (1990) 43-48.*
- [59] Kunsági-Máté S., Marek N., Hartvig N., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1995) 51-59.*
- [60] Marek N., Kunsági-Máté S., Sashalmi J., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1995) 1-9.*
- [61] Hilbert Margit, Farkas Zsuzsa, Farkas Éva, Sóti R., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XV. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1992) 218-223.*

- [62] Sóti R., Farkas Éva, Hilbert Margit, Farkas Zsuzsa, Ketskeméty I., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVI. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1993)* 1-20.
- [63] Hornyák I., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései X. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ (1987)* 97-133.
- [64] R.W. Ramette, E.B. Sandell, J. Amer, *Chem Soc.*, **1956**, *78*, 4872-4878.
- [65] M. El Baraka, M. Deumie, P. Viallet, T. J. Lampidis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, *62*, 195-216.
- [66] Y. Takahashi, T. Yamanaka, K. Uchida, *J. of Luminescence*, **1994**, *62*, 299-303.
- [67] K. G. Casey, Y. Onganer, E.L. Quitevis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, *64* 307-314.
- [68] M. Vogel, W. Rettig, R. Sens, K. H. Drexhage, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *147*, 452-460.
- [69] I.L. Arbeola, K.K Rohatgi-Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *129*, 607-614.
- [70] I.L. Arbeola, K.K Rohatgi-Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *128*, 474-479.
- [71] M. Faraggi, P. Peretz, I. Rosenthal, D. Weinraub, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *103*, 310-314.
- [72] I.L. Arbeola, P.R. Ojeda, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *79*, 347-350.
- [73] P.J. Sadkowski, G.R. Fleming, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *57*, 526-529.
- [74] Pályi Gy., Péter F., Szeberényi I., *Magyar Kémiai Folyóirat* **1961**, *67*, 420.
- [75] Klára Szabó, N. Marek, *J. of Luminescence*, **1994**, *59*, 277-278.
- [76] O. S. Wolfbeis, L. Weis, M. J. P. Leiner, W. E. Ziegler, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2028.
- [77] Ch. Munkholm, D. R. Walt, F. P. Milanovich, *Talanta* **1988**, *35*, 109.
- [78] Ch. Goyet, D. R. Walt, P. G. Brewer, *Deep Sea Research* **1992**, *39*, 1015.
- [79] D. R. Walt, G. Gabor, Ch. Goyet, *Anal. Chim. Acta* **1993**, *274*, 47.
- [80] M. D. DeGrandpre, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 331.
- [81] D. W. Lübbers, N. Opitz, *Z. Naturforschung. Part C* **1975**, *30C*, 532.
- [82] Z. Zhujun, W. R. Seitz, *Anal. Chim. Acta* **1984**, *160*, 305.
- [83] D. B. Raemer, D. R. Walt, Ch. Munkholm, *US Pat. 5.005.572*, **1991**.
- [84] A. Mills, A. Lepre, L. Wild, *Sensors Actuat., Part B* **1997**, *B39*, 419.
- [85] O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, H. Kroneis, H. Marsoner, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1983**, *314*, 319.
- [86] A. Mills, L. Wild, Q. Chang, *Mikrochim. Acta* **1995**, *121*, 225.
- [87] B. H. Weigl, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta* **1995**, *302*, 249-254.
- [88] G. Gabor, D. R. Walt, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 793.
- [89] C. Preininger, G. J. Mohr, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *342*, 207.
- [90] Kubista, M., Sjöback, R., Eriksson, S., Albinsson, B., *Analyst*, **1994**, *119*, 417.
- [91] Victor, M.A., Crouch, S., R., *Appl. Spectr.*, **1995**, *49*, 1041.
- [92] Credi, A., Prodi, L., *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, *54*, 159.
- [93] M. Shortreed, E. Bakker, R. Kopelman, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 2656 - 2662.
- [94] C. A. Francois, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 50-54.
- [95] E. Upor, M. Mohai, Gy. Novák, *Spektrofotometriás nyomelemzési módszerek*, Műszaki Könyvkiadó, **1978**, Budapest
- [96] L. C. Baylor, B. R. Buchanan, *Appl. Spectr.*, **1995**, *49*, 679-681.
- [97] R. Kaminski, F. J. Purcell, E. Russavage, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1093-1096.
- [98] A. T. R. Williams, J. N. Miller, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, *154*, 341-345.

- [99] P. Decambox, P. Mauchien, C. Moulin, *Appl. Spectr.*, **1991**, *45*, 116-118.
- [100] P.T. Varineau, R. Duesing, L. E. Wangen, *Appl. Spectr.*, **1991**, *45*, 1652-1655.
- [101] D. F. H. Wallach, T. L. Steck, *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 1035-1044.
- [102] F. J. Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chemical Company, **1991**, Milwaukee
- [103] J. C. Veselsky, Z. Ratsimandresy, *Anal. Chim. Acta*, **1979**, *104*, 345-353.
- [104] C. Moulin, et al., *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 348-353.
- [105] Perkin-Elmer: *in Fluorescence Applications, FLA 23*, Perkin-Elmer **1988**, Bucks, UK
- [106] K. Ohwada, A. Takahashi, G. Fujisawa, *Appl. Spectr.*, **1995**, *49*, 216-219.
- [107] L. Couston, et al., *Appl. Spectr.*, **1995**, *49*, 349-353.
- [108] Kovács B., Petz A., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. (MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ 1995*, 21 - 29.
- [109] Petz A., Kovács B., *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. (MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/ 1995*, 60 - 67.
- [110] B. Kovács, A. Petz, *3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems* (ed. Z. Galbács) **1998**, p. 23 - 35.
- [111] A. Lewenstam, A. Hulanicki, *Ion Sel. Elect. Rev.*, **1990**, *12*, 161.
- [112] B. H. Weigl, *Dissertation*, **1993**, Graz.
- [113] G.J. Mohr, O.S. Wolfbeis, *Analyst*, **1996**, *121*, 1489.
- [114] I. Klimant, *Dissertation*, Graz, **1993**.
- [115] Kovács B., *Doktori értekezés*, Pécs, **1991**.
- [116] N.A Kazaryan, E. Pungor, *Acta Chim.Acad.Sci.Hun.*, **1973**, *76*, 339.

## Referált folyóiratokban megjelent közlemények:

Lj. Zelenka, M. Sak-Bosnar, N. Marek, **B. Kovács**: Titration of Anionic Surfactants Using a New Potentiometric Sensor, *Analyt. Lett.*, (1989) **22**, 2791.

J. Gyimesi and **B. Kovács**: Deoxycholate-Sensitive PVC Membrane Electrode, *Electroanalysis*, (1991) **3**, 585.

H. He, H. Li, G.J. Mohr, **B. Kovács**, T. Werner, O.S. Wolfbeis: Novel Type of Ion-Selective Fluorosensor Based on the Inner Filter Effect: An Optrode for Potassium, *Anal. Chem.*, (1993) **65**, 123.

O.S. Wolfbeis, **B. Kovács**, H. He : Optical Potassium Sensor Using a Potential-Sensitive Dye Biochemical and Medical Sensors /ed. O.S. Wolfbeis/, *Proc. SPIE*, (1994) **2331**, 63-70.

G.J. Mohr, T. Werner, I. Oehme, C. Preininger, I. Klimant, **B. Kovács**, O.S. Wolfbeis: Novel Optical Sensor Materials Based on Solubilization of Polar Dyes in Apolar Polymers, *Adv. Mater.* (1997) **9**, 1108.

O.S. Wolfbeis, **B. Kovács**, K. Goswami, S.M. Klainer: Fiber-Optic Fluorescence Carbon Dioxide Sensor for Environmental Monitoring, *Mikrochim. Acta*, (1998) **129**, 181.

## Szabadalmak:

I. Klimant, O.S. Wolfbeis, M.J.P. Leiner, H. Karpf, **B. Kovács**:  
Sensormembran eines optischen Sensors zur Bestimmung eines physikalischen oder chemischen Parameters einer Probe und Verfahren zu dessen Herstellung  
Österreich, Nr.:A1409/92

Sensor Membrane of an Optical Sensor for Determining a Physical or  
Chemical Parameter of a Sample  
US Nr. 53.452, 1993

O.S. Wolfbeis, **B. Kovács**:  
Optical Carbon Dioxide Sensor  
US Nr. 576.358.354, 1993

Nem referált folyóiratokban, időszakos- és konferencia kiadványokban  
teljes terjedelemben megjelent közlemények:

1. M.Sak-Bosnar, Lj. Zelenka, N.Marek, **B.Kovács**: Development of some surfactant sensing material, in Ion-Selective Electrodes 5,/ed. E.Pungor/, (1988) p.537-546.
2. Szabó K, **Kovács B.**, Katona Á, Marek N. Festék-detergens rendszerek állapotának meghatározása fotometriás és elektrokémiai módszerekkel, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1990) p.80-88.
3. **Kovács B.**, Kunsági M.S., Rós L.: Mérő és adatgyűjtő hálózat anzagszerkezet vizsgálatok értékeléséhez, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1990) p.116-125.
4. **Kovács B.**, I. Klimant, O.S.Wolfbeis: Kombinált Fluoreszcenciás optikai érzékelő széndioxid és oxigén gázra, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1994) p.69-81.
5. **Kovács B.**, Petz A.: Fluoreszcencia kioltáson alapuló új eljárás uranyl ionok meghatározására, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1995) 21-29.
6. Petz A., **Kovács B.**, Szabó K.: Extrakciós eljárás optimalizálása uranyl ionok fluoreszcenciás meghatározásához, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1995) 60-67.
7. **Kovács B.**, Kunsági-Máté S., Szabó K., Marek N.: Rodamin-B fluoreszcenciás tulajdonságait befolyásoló ionpárképződés vizsgálata spektroszkópiai és elektrokémiai módszerekkel, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIX. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1996) 46-58.
8. Marek N., **Kovács B.**: Fluoreszcens minták oldatösszetételének elektrokémiai vizsgálata, A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XX. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1997) 132-164.
9. **B. Kovács**, R. Dombi, N. Marek: Investigation of Ion-Pair Formation of Rhodamine B and its Use in Environmental Analysis, 3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems/ed.Z.Galbács/ (1998) p.23-35
10. **B. Kovács**, A. Petz: Novel Method for Determination of Uranyl Ion Based on Fluorescence Quenching, 3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems /ed.Z.Galbács/ (1998) p.48-56

## A disszertáció témájával kapcsolatos előadások és poszterek

Nr.	SZERZŐK	KONFERENCIA	ÉV	CIM / előadás / poszter	ABSTRACT ADATAI
1	M.SAK-BOSNAR, LJ. ZELENKA N.MAREK, B.KOVÁCS	5th Symposium on Ion-Selective Electrodes	1988	Development of some surfactant sensing material /előadás/	in Ion-Selective Electrodes 5,/ed. E.Pungor/, p.537-546
2	B.KOVÁCS, N.MAREK, LJ.ZELENKA, M.SAK-BOSNAR	11th Int.Symposium on Microchemical Techniques	1989	Determination of Critical Micelle Concentration of Anionic Surfactants Using New Potentiometric Sensors /poszter/	in: Fresenius Z. Anal. Chem., 334 (1989) 669.
3	LJ.ZELENKA, M.SAK-BOSNAR, N.MAREK, B.KOVÁCS	11th Int.Symposium on Microchemical Techniques	1989	Potentiometric Determination of Cationic Surfactants Using New PVC Membrane Based Surfactant Electrodes /poszter/	in: Fresenius Z. Anal. Chem., 334 (1989) 706
4	SZABÓ K, KOVÁCS B, KATONA A, MAREK N.	XIII. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1990	Festék-detergens rendszerek állapotának meghatározása fotometriás és elektrokémiai módszerekkel /előadás/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1990) p.80-88.
5	B.KOVÁCS, N.MAREK	1st Symposium on Instrumental Analysis	1991	Elektroden und Auswertungsmethoden in der Analytik von anionische Detergenten/poszter/	in 1st Symposium on Instrumental Analysis /ed.: N. Marek, Pécs, 1991/ p. 31.
6	N.MAREK, B.KOVÁCS	1st Symposium on Instrumental Analysis	1991	Mess-Systeme und Methode in der Titration der Multikomponenten Elektrolytlösungen /poszter/	in 1st Symposium on Instrumental Analysis /ed.: N.Marek, Pécs, 1991/ p. 32.
7	H.LI, H.HE, B.KOVÁCS, W.TRETTNAK, B.WEIGL, O.S.WOLFBEIS	Europt(r)ode I	1992	Enzymatic Flow-Injection Analysis of Urea in Serum Using an Ammonium Optrode as Detector /poszter/	1st European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, p.139
8	O.S.WOLFBEIS, H.LI, B.KOVÁCS, T.WERNER, B.PROKES, I.KLIMANT	Anakon 93	1993	Optische Sensoren für die Umweltüberwachung /előadás/	-
9	B.KOVÁCS, H. HE, O.S.WOLFBEIS	Euroensors VII.	1993	Optical Potassium Sensors Based on the Use of Cationic Potential-Sensitive Dyes /előadás/	in Euroensors VII., p.241.
10	B.KOVÁCS, O.S.WOLFBEIS	3rd Conf. on Methods and Application of Fluorescence Spectroscopy	1993	Optical Potassium Sensing Based on Fluorescence Polarization Measurements /poszter/	3rd Conf. on Methods and Application of Fluorescence Spectroscopy /ed.J.Slavik/ p.112.
11	B.KOVÁCS, H. HE, O.S.WOLFBEIS	Biomedical Optics Europe 93	1993	Potassium Sensors Based on the Use of Cationic Potential-Sensitive Dyes/ea/	Biomedical Optics Europe 93 2085-13 p.88
12	I.KLIMANT, B.KOVÁCS, O.S.WOLFBEIS	Biomedical Optics Europe 93	1993	Sensor Material for Carbon Dioxide and Oxygen with Potential Use for Respiratory Gas Analysis /előadás/	Biomedical Optics Europe 93 2085-09 p.87
13	B.KOVÁCS, H. HE, O.S.WOLFBEIS	2 <sup>nd</sup> Symposium on Instrumental Analysis	1993	Optical Potassium Sensors Based on the Use of Cationic Potential-Sensitive Dyes /poszter/	in 2 <sup>nd</sup> Symposium on Instrumental Analysis /ed.: G. Gübitz, Graz, 1993/ p. 10.
14	G.J.MOHR, B.KOVÁCS, O.S.WOLFBEIS	Europt(r)ode II	1994	Solid State Nitrate Sensor Based On Potential Sensitive Dyes /előadás/	2nd European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, p.36
15	D.P.SAINI, R.LECLERC, S.KLAINER, B.KOVÁCS, O.S.WOLFBEIS	Europt(r)ode II	1994	PETROSENSE CMS 500 a fiber optic sensor system for the continuous monitoring of hydrocarbons /előadás/	2nd European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, p.39
16	T.WERNER, I.KLIMANT, G.J.MOHR, I.OHME, B.KOVÁCS, O.S.WOLFBEIS	Europt(r)ode II	1994	Method for Making Lipophylic Indicator Ion Pairs, and their Application to Optical Sensing /előadás/	2nd European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, p.168
17	KOVÁCS B, I.KLIMANT, O.S.WOLFBEIS	XVII. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1994	Kombinált Fluoreszcenciás optikai érzékelő széndioxid és oxigén gázra /előadás/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1994) p.69-81.
18	S.KUNSÁGI-MÁTÉ, GY. KOVÁCS, B. KOVÁCS, K. SZABÓ AND N. MAREK	3 <sup>rd</sup> Symposium on Instrumental Analysis	1995	Portable analyser system for on-field and laboratory measurements /poszter/	in 3 <sup>rd</sup> Symposium on Instrumental Analysis /Pécs, 1995/ p. 31.

Nr.	SZERZŐK	KONFERENCIA	ÉV	CIM / előadás / poszter	ABSTRACT ADATAI
19	<b>KOVÁCS B., PETZ A.</b>	XVIII. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1995	Fluoreszcencia kioltáson alapuló új eljárás uranil ionok meghatározására /előadás/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1995) 21-29.
20	<b>PETZ A., KOVÁCS B., SZABÓ K.</b>	XVIII. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1995	Extrakciós eljárás optimalizálása uranil ionok fluoreszcenciás meghatározásához /poszter/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1995) 60-67.
21	<b>KOVÁCS B., BLANÁR EDIT, KUNSÁGI-MÁTÉ S., SZABÓ KLÁRA, MAREK N.</b>	Vegyészkonferencia'96	1996	Rodamin-B protonálódási és ionpárképződési egyensúlyi viszonyainak voltmetriás vizsgálata /előadás/	Vegyészkonferencia'96, (1996) p.53.
22	<b>KOVÁCS B., KUNSÁGI-MÁTÉ S., SZABÓ K., MAREK N.:</b>	XIX. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1996	Rodamin-B fluoreszcenciás tulajdonságait befolyásoló ionpárképződés vizsgálata spektroszkópiai és elektrokémiai módszerekkel /előadás/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIX. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1996) 46-58.
23	<b>B. KOVÁCS, R.DOMBI, N.MAREK</b>	4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis	1997	Investigation of Ion Pair Formation and Dimerization of Rhodamine B /poszter/	in. 4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis /Karl-Franzens Universität, Graz/ (1997) p.26.
24	<b>B.KOVÁCS,K.SZABÓ, N.MAREK</b>	4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis	1997	Die Auswirkung der Dimerization auf die redox und spektroskopischen Eigenschaften des Methylenblau /poszter/	in. 4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis /Karl-Franzens Universität, Graz/ (1997) p.27.
25	<b>B. KOVÁCS, S KUNSÁGI-MÁTÉ, N. MAREK</b>	4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis	1997	Anion dependent dimerization of fluorescent cationic indicators /előadás/	in. 4 <sup>th</sup> Symposium on Instrumental Analysis /Karl-Franzens Universität, Graz/ (1997) p.2.
26	<b>MAREK N., KOVÁCS B</b>	XX. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1997	Fluoreszcens minták oldatösszetételének elektrokémiai vizsgálata /előadás/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XX. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1997) 132-164.
27	<b>B.KOVÁCS, R.DOMBI, N.MAREK</b>	XX. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1997	Investigation of ion pair formation and dimerization of rhodamine B /poszter/	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XX. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1997) p. 232.
28	<b>KUNSÁGI-MÁTÉ S., MAREK N., KOVÁCS B.</b>	Műszaki Kémiai Napok	1998	Fluoreszcenciás mérési eredmények korrekciója a belső szűrő hatás figyelembe vételével /előadás/	Műszaki Kémiai Napok /MTA Műszaki Kémiai Bizottság/ (1998) p.28.
29	<b>KOVÁCS B., MAREK N., KUNSÁGI-MÁTÉ S.</b>	Műszaki Kémiai Napok	1998	Fluoreszcenciás analitikai módszerek érzékenységének fokozása a belső szűrő hatás figyelembe vételével /előadás/	Műszaki Kémiai Napok /MTA Műszaki Kémiai Bizottság/ (1998) p.29.
30	<b>B. KOVÁCS, R.DOMBI, N.MAREK</b>	3rd Sym. on Analytical and Environmental Problems	1998	Investigation of Ion-Pair Formation of Rhodamine B and its Use in Environmental Analysis /előadás/	3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems/ed.Z.Galbács/ p.23-35
31	<b>B.KOVÁCS, A. PETZ</b>	3rd Sym. on Analytical and Environmental Problems	1998	Novel Method for Determination of Uranyl Ion Based on Fluorescence Quenching /előadás/	3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems /ed.Z.Galbács/ p.48-56
32	<b>B.KOVÁCS, R.DOMBI, S.M.KUNSÁGI, N.MAREK</b>	8th Vienna Opt(r)ode Workshop	1998	A Development Tool for Sensors Based on the Inner-Filter-Effect (poszter)	in. 8th Vienna Opt(r)ode Workshop p.58
33	<b>KOVÁCS B., DOMBI R., KUNSÁGI M.S., MAREK N.</b>	XXI. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia	1998	A belső szűrőhatás alkalmazása fluoreszcenciás analitikai módszerek érzékenységének növelésére	A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XXI. /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabizottság/, (1998)
34	<b>B. KOVÁCS</b>	4th Symposium on Analytical and Environmental Problems	1998	Fiber Optic Carbon Dioxide Sensor for Environmental Monitoring (előadás)	4th Symposium on Analytical and Environmental Problems /ed.Z.Galbács/

előadások száma: 21  
poszterek száma: 13

ebből előadóként: 14

ebből idegen nyelven (angol): 3