

B3625

Ph.D. értekezés
tézisei



**Ionpárok alkalmazása környezetanalitikai mérésekre
alkalmas kémiai érzékelők és
eljárások fejlesztésében**

Kovács Barna

Készült a
Janus Pannonius Tudományegyetem
Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén
Pécs, 1998

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. 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 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.

Munkámban a környezet analitikai meghatározásokhoz alkalmazható kémiai érzékelők kutatásával kapcsolatos vizsgálatokat 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.

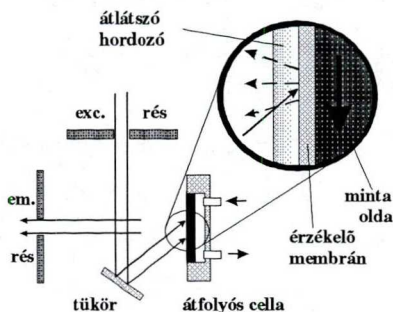
A vizsgálatok eszközei

A potenciometriás mérésekhez számítógéppel vezérelt, részben saját készítésű berendezést használtunk. Az elektródokat digitális pH-mérőhöz csatlakoztattuk, melyről a mért potenciálértékek egy saját fejlesztésű illesztőegységen keresztül érkeztek a számítógépbe. A mérőoldat adagolását egy számítógép-vezérelt bürettával végeztük.

Az oldatok fluoreszcenciájának mérésére Perkin-Elmer 3000 spektrofluorimétereket használtunk. A spektrofotometriás vizsgálatokat Zeiss Specord UV-VIS regisztráló fotométer segítségével végeztük. Az adatokat számítógéppel rögzítettük.

Az optikai szén-dioxid szenzorok vizsgálatát egy AerSense™ hordozható száloptikás fluoriméterrel végeztük. A szén-dioxid és nitrogén palackokból érkező gázokból precíziós gázkeverővel állítottuk elő a megfelelő elegyeket, melyeket egy desztillált vízzel töltött, termosztált edénybe vezettünk. Ebben helyezkedett el a 125/250 µm átmérőjű optikai szál, melynek végére rögzítettünk egy 4 mm átmérőjű szenzort. Az optikai szenzorok válaszidejének és reverzibilitásának vizsgálatára Aminco SPF 500 hagyományos, merőleges elrendezésű

spektrfluori-métert használtunk. A fluoriméterbe egy átfolyós cellát építettünk, melybe a szenzort helyeztük (1. ábra). E mérésnél a mintaoldatot perisztaltikus szivattyúval áramoltattuk át a mintegy 350 μ l térfogatú cellán.



1. ábra Fluoreszcenciás optikai érzékelők vizsgálatára szolgáló átfolyós cella

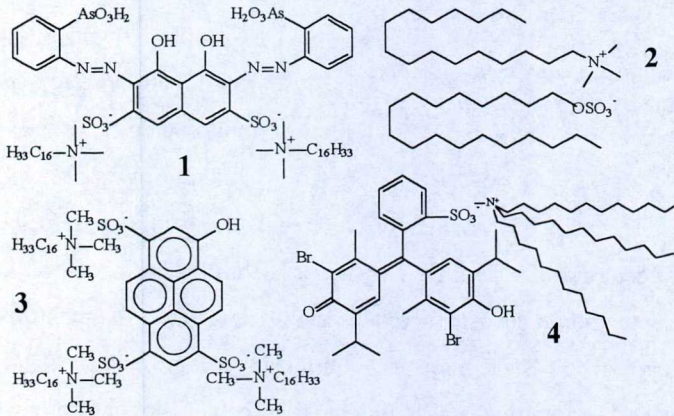
A fényabszorpció változásán alapuló membránok spektrumait, válaszidejét és reverzibilitását számítógép - vezérelt spektrofotométerrel vettük fel, szintén átfolyós cellával. A

referencia fényútba egy, a membrán vizsgálatokhoz használt cellával azonos felépítésű cella került. A optikai szenzorok elkészítéséhez saját fejlesztésű membrán készítő berendezést alkalmaztunk. A spektrumok korrekciójához a Basic-ben írt kiértékelő programokat Pentium számítógépeken futtattuk. A kalibrációs görbék illesztésére Gauss-Newton-Marquardt nemlineáris paraméter becslő eljárást használtunk.

Eredmények

A kémiai érzékelőkben alkalmazható ionpárok egy, a jelképzésben vagy jelátalakításban résztvevő, elektromos töltéssel rendelkező molekulából és egy vagy több, ezzel ellentétes töltésű lipofil ionból állnak. Kationos ionpárképzőként kvaterner ammónium és

foszónium sók, valamint pozitív töltésű komplexek alkalmazhatók, míg a szulfát, szulfonát vagy karboxil csoportot tartalmazó molekulák, továbbá az alkil-aril-borát származékok az ionpárok anionjaként szolgálhatnak. Az ionpárok elkészítése egy lépésben végezhető: a megfelelően kiválasztott komponensek vizes oldatait sztöchiometrikus arányban elegyítve az ionpár csapadék alakjában vagy olajszerű formában kiválik a vizes oldatból. E módon számos, anionok, kationok és gázok mérésére alkalmazható ionpárt készítettem (2. ábra).



2. ábra Kémiai érzékelőkben alkalmazható ionpárok
 1 - Arzenazó-III(CTA)₂, 2 - CTA-ODS,
 3 - HPTS(CTA)₃, 4 - BTB-TDMA

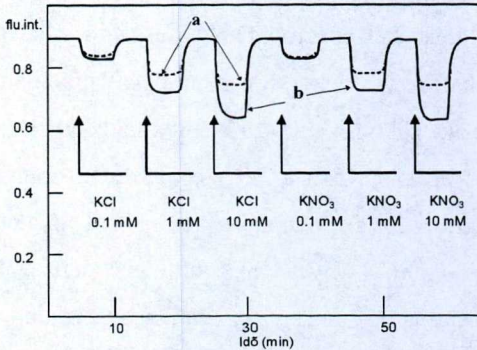
Az ionpárok alkalmazásának számos előnye van: az ionpárok elkészítése gyors, tisztításuk egyszerű, rendszerint átkristályosítással megoldható. Optikai érzékelőkben történő alkalmazáshoz nagyszámú, különböző ionok és vegyületek kimutatására szolgáló szerves reagens és indikátor kapható, melyek vízdoldhatósága ionpár képzés révén csökkenthető. Így polimerekben és szerves oldószerekben e molekulák oldhatóvá tehetők.

A továbbiakban vizsgáltam optikai és elektrokémiai érzékelők ionpárrá alakított aktív komponenseinek szenzorokban való alkalmazásának következményeit. Utalásokat találtunk arra, hogy az ionpár képződés befolyással lehet a fluoreszkáló festékek spektrális tulajdonságára. Modell vegyületként rodamin-B-t alkalmazva vizes közegben megállapítottam, hogy a kationos festék oldatának spektrális tulajdonságait a kialakuló sav-bázis, ionpár és dimerizációs egyensúlyokban keletkező formák aránya határozza meg. Meghatároztam a festék különböző anionokkal alkotott ionpárjainak stabilitási állandóit. Mivel az optikai érzékelők membránjában a festék koncentrációja rendszerint több nagyságrenddel meghaladja az analitikai módszerekben szokásos értéket, meghatároztam a festék különböző anion tartalmú oldatában a dimerizációs állandókat is. Azt találtuk, hogy ennek értéke a Hofmeister sorozatot követve aniononként változó.

Ionpárok alkalmazása ionok mérésére alkalmas szenzorok készítésében

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 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 ionpár képződés spektrális vonatkozásai

mellett potenciál-érzékeny rodamin származékkal készített, kálium ionokra érzékeny lágy PVC membránokban vizsgálom az anionok



3. ábra Kálium-ion érzékeny optikai szenzorok válaszideje és stabilitása

ként is működik. A legjobb káliumérzékenységet azok a membránok mutatták, amelyekben a lipofil anion mennyisége nagyobb vagy egyenlő volt a kationos festékével. A fenti eredmények alapján először előállítottuk a rodamin-B és a szintén kationos T1112-jelű festék tetrakis(klorofenil)-boráttal képzett ionpárját, majd lágyított PVC mátrixban a szenzorokat.

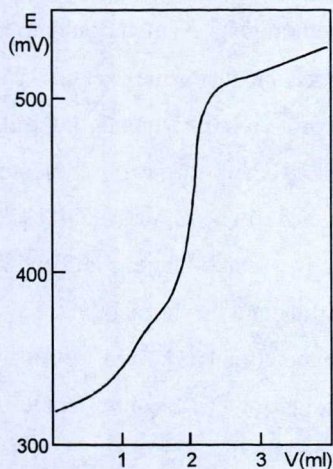
Az ionpárokat tartalmazó szenzorok kálium érzékenyek és nem anion érzékenyek bizonyultak (3. ábra). Vizsgálataink alapján három következtetés vonható le: (i) a szenzorok a kromoionofórokot alkalmazó membránokhoz képest minimális pH-függést mutatnak. Ez helyszíni méréseket tehet lehetővé és ez az előny indokoltta teszi a további vizsgálatokat. (ii) A beszerezhető semleges ionoforok nagy száma más fémionokra érzékeny szenzorok kidolgozását teszi lehetővé. (iii) A kationos potenciál-érzékeny festékeket célszerűbb anionok mérésére felhasználni.

zavaró hatását. A membrán aktív komponenseinek változtatásával megállapítható volt, hogy a kationos festék nemcsak a kálium ionok jelenlétében mutat fluoreszcencia változást, hanem anion-cserélő-

A 3. ábrán már bemutatott brómtimolkék-TDMA ionpár a koextrakciós mechanizmust felhasználva nitrát-ionok mérésére alkalmazható. 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 méréseket a festék deprotonált formájának hullámhosszán (640 nm) végeztük, így a szenzor abszorpciója nitrát-ion jelenlétében csökkent. A szenzort hosszabb időn át vizsgálva az alapvonal csökkenése volt megfigyelhető. Ennek oka, hogy a festék lassan kidiffundál a membránból, ami különösen nagyobb nitrát-ion koncentrációknál vált számottevővé. Ennek magyarázata, hogy a membránba kerülő nitrát-ionok részben a festék immobilizálását szolgáló TDMA⁺-hoz kapcsolódnak, így a festék kimosódik a membránból.

Tenzid-szelektív elektródok: Ionpárokat első alkalommal ionos tenzidek mérésére készült potenciometriás érzékelőkben alkalmaztak a hatvanas évek végén. Munkánk megkezdésekor célunk egy egyszerűen előállítható, kationos és anionos tenzidekre egyaránt érzékeny, lehetőség szerint nernsti válaszu elektród elkészítése volt, melyet lágyított PVC membránban teflonozott grafit és platina tüelektród hordozókon alakítottunk ki. A szenzor érzékelő anyagául kationos és anionos tenzidekből képzett ionpárt alkalmaztunk.

Az áttekintett irodalom alapján kationos tenzidek közül kvaterner ammónium, az anionos tenzidek közül szulfát- és szulfonát poláris csoportokat tartalmazó vegyületekből indultunk ki. Meghatároztuk az elektródok legfontosabb paramétereit: a meredekséget, a szelektivitást és válaszüjtőt. Potencio-metriás titrálásokból kiszámítottuk az ionpárok stabilitási állandóit. A mindennapok során használt, tenzidtartalmú készítmények rendszerint kettő vagy három tenzidet is tartalmaznak, melyek általában anionosak vagy nemionosak lehetnek. Ezért az elektród gyakorlati alkalmazhatóságát először kétkomponensű tenzid rendszereken vizsgáltuk (4. ábra). A valós minták tartalmazhatnak a tenzidek mellett változó összetételben zavaró komponenseket is. Ezért technikai minőségű ipari felhasználásra szánt anionos és kationos tenzidek hatóanyagtartalmának ellenőrzésével bizonyítottuk az elektród gyakorlatban történő alkalmazhatóságát.



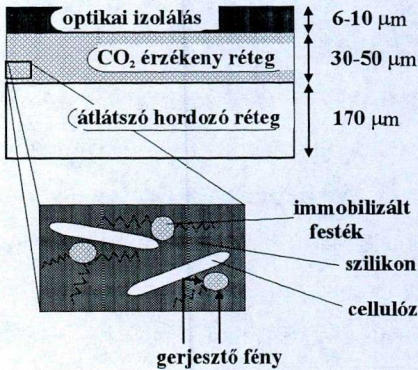
4. ábra LS-DDS elegy titrálása CTA-val

Ionpárok alkalmazása gázok mérésére alkalmas szenzorokban

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.

Az optikai szén-dioxid érzékelők környezetvédelmi alkalmazásához a szenzorok dinamikus tartományát a 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 és a szenzor mátrixául szolgáló polimert. A polimer membrán alapú optikai szén-dioxid érzékelő két aktív komponenset 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)₃ ionpárt, segédanyagként kvaterner alkilammónium hidroxidot használtam a festék bázikus formában tartásához. Elővizsgálataimban tanulmányoztam, hogy a polimer film sajátságai milyen befolyást gyakorolnak a szenzor érzékenységre. Kísérleteimben az etilcellulóz mellett PVC-t, poliuretánt és többféle szilikont választottam ki. A szenzorok viselkedését száraz gázban, továbbá vízpárával telített gázban tanulmányoztam. Az eredmények azt mutatták, hogy a viszonylag magas víztartalmú (etilcellulóz-35%, poliuretán-70%) ill. vizet felvenni képes (PVC-25%) polimerek válaszüzeje túl hosszú. Ezért olyan polimert kerestünk, melynek víztartalma kisebb a korábban alkalmazott etilcellulóz ill. poliuretán hidrogénnél és maga lipofilebb sajátságú. A mechanikai stabilitást szem előtt tartva a választás a szilikonokra esett. A szenzorokat szilikonban, különböző lágyítók felhasználásával készítettük el. A szenzorok gyors kiszáradása miatt célszerűnek mutatkozott olyan adalékot keresnünk, mely a membrán víztartalmát közel állandó értéken tartja.

Így a továbbiakban aminoetil-cellulóz származékokat adalékoltunk a szenzoranyaghoz (5. ábra). A cellulóz származékkal adalékolt membránok kalibrációs görbéje 100% nedvességtartalom mellett tárolva 5 hónapon át nem változott. Az aminoetil-cellulóz részecskék szerepe a membránban többoldalú: (a) ioncserélő-ként hatva megkötik a széndioxid hatására kelet-kező 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



5. ábra A CO_2 érzékeny membrán keresztmetszete

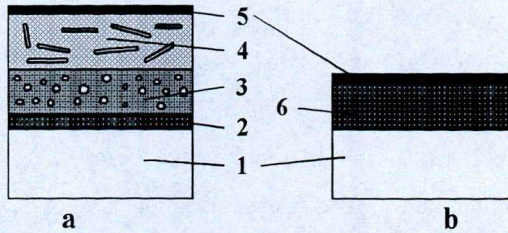
működéshez elengedhetetlen szén-sav keletkezését, (d) hatékonyan szórják a gerjesztő kék színű fényt és így megnövelik a gerjesztett festékmolekulák számát.

A szén-dioxid és oxigén gázok egyidejű mérése egyetlen szenzonnal megvalósítható. Az oxigén érzékelésre alkalmas lumineszkáló Ru-komplexek

ugyanazon a hullámhosszon gerjeszthetők, mint a szén-dioxid mérésre használt HPTS festék, emissziós maximumaik hullámhossza azonban mintegy 100 nm-rel különbözik. Így a kétféle fluoreszcencia jel spektrális elválasztása egyszerűen megoldható. E festékekkel korábban már készítettek kombinált érzékelőt, melyben az egyes gázok mérésére szolgáló rétegeket egymás fölött kellett

elhelyezni, mivel a két festéket más-más módon rögzítették két különböző polimerben. Célunk e membrán továbbfejlesztése volt.

Számos polimer és lágyító kombinációjának kipróbálása után trioktil-foszfáttal lágyított PVC-t alkalmaztunk mátrixként.



6. ábra Kombinált CO_2/O_2 optikai érzékelők felépítése: a - többretegű érzékelő, b - egyretegű érzékelő. 1-átlátszó hordozó, 2-ragasztó réteg, 3- CO_2 érzékeny réteg, 4- O_2 érzékeny réteg, 5-optikai izolálás, 6- CO_2/O_2 érzékeny réteg

Az oxigén érzékelést $\text{Ru}(\text{difenil-fenantrolin})_3$ komplex biztosította, melyet laurilszulfáttal készült ionpár formájában használtunk, a széndioxid mérésére a már bemutatott $\text{HPTS}(\text{CTA})_3$ ion-párt alkalmaztuk egyetlen polimer rétegben (6. ábra).

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 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 lassabb, mint az O_2 jele, 10%-os CO_2 koncentrációnál kb. 6-8 másodpercet vett igénybe az eredeti jelszint kialakulása. A gyors válaszidő elsősorban az alig $3 \mu\text{m}$ -es membránvastagságnak volt köszönhető.

A belső szűrő hatás analitikai alkalmazása

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.

A belső szűrő hatást elsőként alkalmaztuk reverzibilis optikai szenzorokban. Kálium ionokra érzékeny szenzort készítettünk egy abszorpciós indikátor és egy latex részecskékre immobilizált fluoreszcens festék felhasználásával. A valinomicin, mint semleges ionofor által szelektíven megkötött kálium ionok membránba lépésekor az abszorpciós festék deprotonálódott és színe sárgáról kékre változott. A festékek spektrális átfedése révén kálium-ionok hatására az abszorpciós indikátor színváltozása miatt a fluoreszcencia jelentősen csökken. A szenzor alsó kimutatási határa $1 \mu\text{M}$ volt. Az érzékelő fejlesztése során nehézséget okozott a két festék koncentrációjának, továbbá az optimális gerjesztési és emissziós hullámhosszak megválasztása.

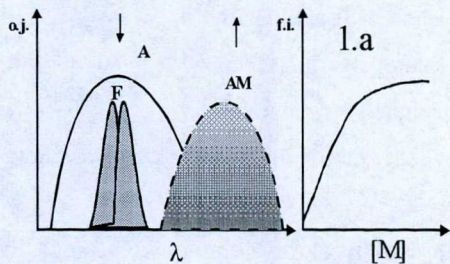
Ezért munkám további részében a belső szűrő hatás modellezését tűztem ki célul. A 7. ábrán a belső szűrő hatás egyik spektrális alapesete látható: ha az F-fel és A-val jelölt állapotból

indulunk ki, M mennyiségének növelésekor 1.a esetben a mérhető fluoreszcencia intenzitás nő. 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 hullámhosszakat, melynél a jelváltozás maximális. A belső szűrő hatást leíró egyenlet összetett volta miatt számítógépes

programot készítettem. A számolásokhoz szükség volt 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

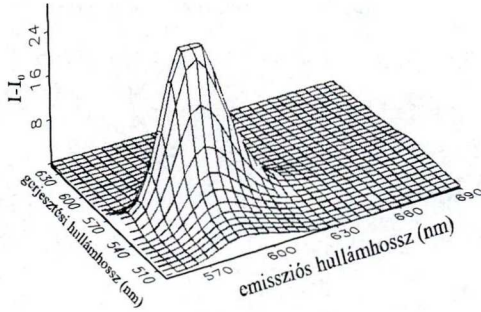


7. **ábra** Abszorpciós festéket (A), fluoreszcens festéket (F), és a mérendő (M) anyaggal képzett (AM) komplexet tartalmazó oldatok egy spektrális alapesete. Az ábrán nyilakkal az AM mennyiségének növelésekor bekövetkező változást jelöltük. Az ábra bal oldalán az egyes festékek abszorpciós ill. fluoreszcencia spektrumait, a jobb oldalon a rendszer fluoreszcencia intenzitásának M koncentrációjától való függését ábrázoltuk

koncentrációját. Ezután minden lehetséges abszorpciós és emissziós hullámhosszon a megha-tározandó ion jelenlétében és anélkül kiszámítja a relatív fluoreszcencia intenzitást és ezek különbségét, majd az abszorpciós indikátor koncentrációját.

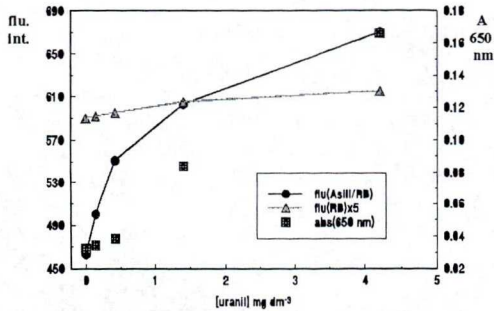
Minhogy így rendelkezésünkre állnak minden gerjesztési és emissziós hullámhossznál az abszorpciós és fluoreszkáló festék optimális koncentrációi, kiszámíthatók a gerjesztési és emissziós hullámhosszak is.

A maximális jelváltozást ábrázolva a gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében a 8. ábrán látható felületet nyerjük, melyről a mérés szempontjából legkedvezőbb hullámhosszak leolvashatók.



8. ábra A 7 ábrán bemutatott festékpárra kiszámított maximális jelváltozás a gerjesztési és emissziós hullámhosszak függvényében

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



9. ábra Arzenazó-III-/rodamin B rendszer fluoreszcencia változása az uranyl koncentráció függvényében.

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

leggyakrabban használt fotometriás reagense, valamint a belső szűrőhatás kihasználása érdekében a rodamin B ikerionos formáját. Az arzenazó III-ból cetiltrimetil-ammónium ionnal arzenazó (CTA)₂ összetételű ionpárt képeztünk, így szerves oldószerekben is oldhatóvá vált. Az arzenazó fényelnyelése a rodamin-B ikerion gerjesztési és emissziós hullámhossz tartományán is csökken, ha uranil adunk a rendszerhez. Kis uranil koncentrációknál a relatív jelváltozás nagyobb, mintha az abszorbanciát mérnénk. Ennek következtében a rodamin-B detektálható fluoreszcencia intenzitása megnő (9. ábra).

Tézisek:

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 fluoreszcencia tulajdonságait befolyásolják.

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 ionofor 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 lágyítóknek és kvaterner ammónium sóknak a membrán érzékenységre gyakorolt hatását. A szenzor stabilitásának növelésére adalékanyagként amino-etilcellulóz származékot vittem a membránba. Az amino-etilcellulózban 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 lágy 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 kálium-ionok jelenlétében bekövetkező abszorpció változása modulálta. A szenzor membrán az 1 μM -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 40 ppb-re sikerült csökkenteni. Az elméletileg számolt és a kísérleti kalibrációs görbék eltérése a belső szűrő hatás mellett fellépő további jelenségeket valószínűsít.

Referált folyóiratokban megjelent közlemények:

1. Lj. Zelenka, M. Sak-Bosnar, N. Marek, **B. Kovács**: Titration of Anionic Surfactants Using a New Potentiometric Sensor, *Analyt. Lett.*, (1989) **22**, 2791.
2. J. Gyimesi and **B. Kovács**: Deoxycholate-Sensitive PVC Membrane Electrode, *Electroanalysis*, (1991) **3**, 585.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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:

1. 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
2. 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 Munkabiz/, (1990) p.80-88.
3. **Kovács B.**, Kunsági M.S., Rós L.: Mérő és adatgyűjtő hálózat anizagszerkezet vizsgálatok értékeléséhez, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIII.* /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabiz/, (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 Munkabiz/, (1994) p.69-81.
5. **Kovács B.**, Petz A.: Fluoreszcencia kioltáson alapuló új eljárás uranil ionok meghatározására, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII.* /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabiz/, (1995) 21-29.
6. Petz A., **Kovács B.**, Szabó K.: Extrakciós eljárás optimalizálása uranil ionok fluoreszcenciás meghatározásához, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XVIII.* /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabiz/, (1995) 60-67.
7. **Kovács B.**, Kunsági-Máté S., Szabó K., Marek N.: Rodamin-B fluoreszcenciás tulajdonságait befolyásoló ionpároképződés vizsgálata spektroszkópiai és elektrokémiai módszerekkel, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XIX.* /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabiz/, (1996) 46-58.
8. Marek N., **Kovács B.**: Fluoreszcens minták oldatösszetételének elektrokémiai vizsgálata, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései XX.* /MTA, Atomhőfizikai Albiz., Lumineszcenciás Munkabiz/, (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