

# Dinamikus kémiai rendszerek működésének vizsgálatára és ellenőrzésére alkalmas korszerű analitikai eszközök

INCZÉDY János

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék, 8201 Veszprém, Póstaftók 158.

MTA székfoglaló előadás második része. Elhangzott 2002. január 22-én

A kémiai tudomány kialakulásában éppúgy, mint későbbi fejlődésében, a kémiai analitikának, az analitikai módszerek alkalmazásának mindig is kulcsfontosságú szerepe volt. Ugyanis az analitikai módszerek mindenkori teljesítménytényezői szabják meg a megismerhetőségnek, és a vizsgált rendszerbe való beavatkozás jóságának határait.

A kémiai tulajdonságok (anyag-összetétel, anyag-szerkezet, koncentráció-eloszlás, koncentráció-változás) rejtett, — vagyis érzékszerveinkkel közvetlenül nem érzékelhető — tulajdonságok, és ezért mérésük, közvetett módon, fizikai tulajdonságok mérése, és a mért értékek transzformálása útján történik.

Visszatekintve az analitikai módszerek több mint kétszáz éves fejlődésére, igazolható, hogy azok mindig szoros kapcsolatban voltak a tudományos megismerés határainak bővülésével. A minőségi analitikai eljárások alkalmazását a mennyiségi analitikai módszerek hosszú életű dominanciája, majd azt, a szerkezetet (és téreloszlást) vizsgáló módszerek, végül a folyamatok ellenőrzésére alkalmas, folyamatos módszerek megjelenése követte.

Az extenzív tulajdonságok (tömeg, térfogat) mérésén alapuló klasszikus, mennyiségi analitikai módszerek hosszantartó elsődlegessége tökéletes összhangban volt a klasszikus kémia, és a hagyományos vegyipar követelményeivel. Egyszerű, és nagyon megbízható eszközeikkel sok évtizeden át tudták biztosítani a mérések megfelelő pontosságát, és a megfelelő ismételtetés és reprodukálhatóság szempontjából nagyon fontos, minimális ellenőrzési igényt.

A XX. század elején indult meg az akkor "műszeres analitikai módszereknek" nevezett eljárások kibontakozó fejlődése, mely később — karöltve a korszerű mérés technika és számítástechnika fejlődésével — döntő fontosságú eredményekhez, a rutin szerkezetvizsgálatra alkalmas módszerekhez, majd azt követően, a felgyorsult világunkban egyre fontosabbá váló, folyamatok követésére alkalmas módszerek kifejlesztéséhez vezetett. Az első magyarul írt, műszeres analitikai tankönyv, Straub Gyula<sup>1</sup> veszprémi egyetemi tanár tollából, 1961-ben jelent meg. A megjelenés ideje jelzés értékű, mert tükrözi azt a változást, amely Amerikában és Európa nyugati országaiban már korábban megindult. A könyvben nemcsak az automatizálás elektromos eszközei, de az akkori hazai eredmények (pl. a Pungor-féle oszcillotitrátor), továbbá az atomemissziós spektrografia,

és az akkor éledő, abszorpciós infravörös spektrometria, és radiometriás eljárások is szerepeltek.

Az intenzív fizikai tulajdonságok mérésének fokozódó mértékű térhódításával az analitikának nemcsak eszköztára bővült rendkívüli mértékben, de hatóköre is. A kémiai információknak szinte valamennyi emberi tevékenységre kiterjedő, egyre növekedő szerepe miatt, szükségessé vált a kémiai analitikai eljárások, mérés technikák egységes szemléletű, minőség biztosítása is.

Az analitikai vizsgálati eredmények jósága, megbízhatósága, mindig is fontos szerepet játszott a hazai és nemzetközi kereskedelemben és gazdasági életben. Mai világunkban azonban, mikor is a minőségbiztosítás szinte minden emberi tevékenység körére kiterjed, az azokkal kapcsolatos valamennyi kémiai információt szolgáltató eljárásnak mérőrendszernek, hitelesnek, validáltnak kell lennie. Az IUPAC 1997-ben megjelent, legutóbbi kiadású, analitikai nomenklatúrával kapcsolatos könyvében (az u.n. Orange Book-ban)<sup>2</sup> ezért, önálló, tartalmas fejezetet foglalt el az analitikai, vagyis a kémiai mérési eljárások minőségbiztosítási követelményeinek ismertetése.

Figyelembevétel az analitika alkalmazási területeinek kiszélesedését és eszközeinek változatosságát, célszerű egyszerűen kémiai mérés technikáról beszélni, mikor is arra utalunk, hogy kémiai tulajdonság (szerkezet vagy összetétel) mérőszámát határozzuk meg, és az eljárás több lépéses folyamattal (angolul: Chemical Measurement Process, CMC) jellemezhető. A lépések: mintavétel, előkezelés, jelgenerálás, jel-feldolgozás, értékelés, stb.

Mai szemmel a kémiai mérés technika palettája olyan méretűvé vált, hogy a laikusok számára áttekinthetetlen. Ehhez járul még az is, hogy a folytonos és felgyorsult fejlesztés miatt, a hozzáértők számára is alig követhető. Az újabb és újabb mérőműszerek elévülési félideje, hasonlóan a számítógépekéhez, 1 év körül van.

A kémiai mérés technika fejlődési irányait napjainkban az alábbi tendenciák jellemzik:

(1) A teljesítményjellemezők tartományának és dimenzióinak kiterjesztése egyrészt kapcsolt technikák (hyphenated techniques) alkalmazásával, másrészt (térben és időben) a felbontóképesség fokozásával.

A mai pásztázó erő mikroszkóp<sup>3</sup> vagy a pásztázó alagút mikroszkóp<sup>4</sup> felbontása 50 - 100-szorosa a pásztázó, ma

már hagyományosnak nevezhető, elektronmikroszkópnak. A 80-as években a pikoszekundum spektroszkópia felfedezéséért *Rentzepis* év tudósa címet, 1999-ben, pedig *Ahmed Zewail*<sup>5</sup> a kémiai reakciók femto-szekundumos felbontású vizsgálataiért Nobel díjat kapott

(2) A másik jellegzetes fejlődési irány: a kisméretű (mikro-, újabban nano-méretű) *integrált érzékelők*, és miniatűr, *integrált teljes elemző- rendszerek előállítás*a.

A *kisméretű kémiai érzékelők* rendkívüli előnye, kis méretük, kis anyag- és energiaigényük mellett az, hogy közvetlenül mikroprocesszorhoz, vagy számítógéphez csatlakoztathatók, mely utóbbi az érzékelő jelének kondicionálását, feldolgozását, értékelését, tehát a szolgáltatni kívánt információ minőségi és mennyiségi követelményeit teljesíteni tudja. Dinamikus kémiai rendszerek működésének ellenőrzésére ezért, kifejezetten előnyösen használhatóak.

A kisméretű, kémiai érzékelők fejlesztésében jelentős szerepe van

- az *anyagtudomány* eredményeinek,
- a *lézer diódák* megjelenésének,
- az új típusú, *fényvezető szálak*, optikai rendszerek alkalmazásának, és
- a *kemometria*, vagyis a jel- és statisztikus adatfeldolgozás, legújabb eredményeinek.

*Érzékelő sorok*, és csatolt algoritmusok alkalmazásának óriási előnye, hogy az érzékelőknek nem kell egyes alkotókra szelektívnek, és nem kell, lineáris működésüknek lenniük. A csatolt, számítógépi program, főkomponens analízis, vagy betanított mesterséges neuron-hálózat segítségével, vagy egyéb módon, biztosítja a sokalkotós rendszer teljes analízisének megbízható elvégzését.

Napjainkban rendkívül fontos szempont, hogy a hagyományos analitikából ismert elektrokémiai, termikus és optikai mérési elvek mellett, olyan újabb mérési elvek kerülnek felhasználásra, melyek nemcsak összetétel-, hanem *molekulaszerkezet-megváltozásával* járó folyamatokra érzékenyek.

A *felületi plazmon rezonancia* elvén működő érzékelő, a sík fényvezetős mérőcellának olyan változata, melynek mintával érintkező felületén nagyon vékony arany vagy ezüst filmréteg van. Plazmon rezonancia esetén, a mintába átszökő fényhullám mennyisége rendkívüli mértékben megnövekszik, ezért a rezonancia a fázishatáron visszavert fény minimumához tartozó beesési szög mérésével nagyon élesen detektálható. A mért, beesési szög megváltozás, a vizsgált minta anyagszerkezeti változásának mértékét adja meg<sup>6</sup>.

A *felületi hanghullám* (surface acoustic wave) érzékelő a piezoelektromos érzékelők továbbfejlesztett változata<sup>7</sup>. Gáz alkotók hagyományos meghatározása során a reagens réteggel borított piezoelektromos kristály lapot sajátfrekvenciával tartjuk rezgésben, és a vizsgált alkotó jelenlétét a tömegváltozásból eredő frekvenciaváltozás mérésével érzékeljük. A felületi hanghullám érzékelő,

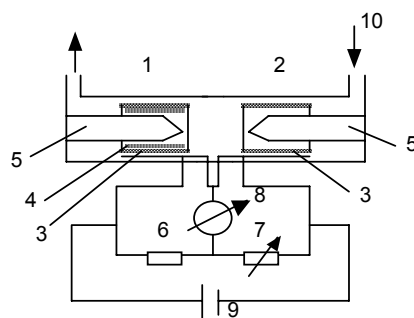
piezo kristály felületén olyan jelátalakító bemeneti és kimeneti elektród van, melyek között a betáplált rezgés-energia hanghullám alakjában terjed. A hanghullám sebessége a reagens réteg anyagszerkezetétől függ, mely viszont a gáztérben lévő alkotóval van, vagy lehet kölcsönhatásban. Az eredő frekvencia eltolódás ezért, nemcsak koncentráció-, de anyagszerkezeti információt is hordoz, és nagyságrenddel nagyobb, mint az egyszer piezo tömeg-érzékelő esetén.

A *kisméretű, teljes elemző rendszerek* közül említésre méltó, a New Yorki Rákkutató Központ kutatói által kifejlesztett, múlt évben publikált, mikroméretű rendszer<sup>8</sup>, mely 100-200 femtomol fehérje teljes szekvencia analízisét végzi el, vagy az ugyancsak múlt évben, angol szerzők által publikált, folyamatos nitrát-elemző-chip<sup>9</sup>.

Korszerű kémiai mérés-technikai eszközökről bővebben, a Veszprémi Egyetemi Kiadó gondozásában megjelent, *Kémiai folyamatok műszeres ellenőrzése* c. könyben<sup>10</sup> olvashatunk.

Következőkben a *Veszprémi Egyetemen* utóbbi időkben folyt kutatások néhány eredményét mutatjuk be.

Az *Analitikai Kémiai Tanszék* kutatói termikus elven működő kémiai érzékelőket fejlesztettek ki, melyek levegő H<sub>2</sub>O, CO és CO<sub>2</sub> tartalmának folytonos, szelektív meghatározására alkalmazhatók<sup>11,12,13</sup>. Az érzékelők vázlatos rajza az 1. ábrán látható. Működésük a vizsgált alkotórésznek és a szelektív reagensrétegnek reakciója során felszabaduló hő hatására bekövetkező hőmérsékletváltozás mérésén alapszik. A reagens-réteg anyaga, az alkotótól függően: litium-klorid, hopkalit vagy nátronmész. Jó érzékenységük és kicsi válaszidejük révén kiválóan alkalmazhatók termikus elemzés során a levegővel eltávozó alkotók mennyiségének folyamatos követésére és meghatározására.

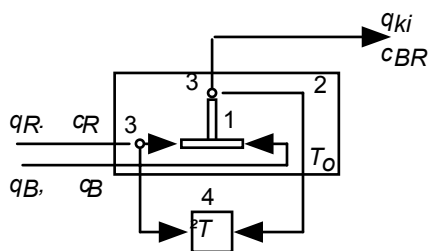


1. ábra. Folyamatos termikus gáz-érzékelő. 1. mérő- 2 összehasonlító cella; 3 mérő ellenállások; 4 reagens réteg; 5 terelő kúpok; 6 ellenállás; 7 állítható ellenállás; 8 kijelző; 9 feszültség forrás; 10 vizsgálandó levegő bevezetése.

Oldatok egyes alkotóinak meghatározására alkalmas, termikus elven működő, *folyamatos elemző vázlatos rajzát*, és a tervezés két fontos lépését alább mutatjuk be.

Első lépésben az adott feltételek mellett mérhető hőmérsékletkülönbséget, az átfolyós érzékelő reaktor cella bemenete és kimenete között— tehát a várható jel

nagyságát — számítottuk ki. A számítás — hagyományos módon — *egyensúlyi mérlegegyenlet felhasználásával* történt.



- 2. ábra. Termikus folytonos érzékelő. 1. reaktor; 2. termosztát; 3. hőmérő érzékelők; 4. mérőműszer. ( $q$  áramlási sebesség,  $c$  koncentráció)

Ha a meghatározandó alkotó B és az R reagens között lejátszódó reakció:  $B + R = BR$  egyenlettel írható le, és a reakciót  $\Delta H$  moláris entalpiaváltozás kíséri, a  $V$  térfogatú reaktorban lejátszódó reakciót kísérő hőmérsékletváltozást az alábbi mérlegegyenlet segítségével számíthatjuk ki:

$$-\Delta H \cdot c_{BR} \cdot V = (T - T_o) \rho \cdot C_p + (T - T_o) \cdot a \cdot A \cdot \bar{t}$$

Ha ismert a betáplált vizsgálandó oldat  $c_B$  koncentrációja,  $q_B$  áramlási sebessége, a vizsgálandó és reagens oldat együttes  $q_{ki}$  sebessége, ismert továbbá a  $t$  átlagos tartózkodási idő a reaktorban, a reaktor  $A$  felülete,  $V$  térfogata, a folyadék sűrűsége,  $C_p$  fajhője, és az a hőátadási tényező értéke, úgy a mérhető  $T$  hőmérsékletkülönbség (jel nagyság) kiszámítható:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H}{(\rho C_p + a \cdot A \cdot \bar{t} / V)} \cdot \frac{q_B}{q_{ki}} \cdot c_B$$

Ha pl. a feladat 0.02 M koncentrációjú sósav oldat koncentrációjának meghatározása, és a reagens NaOH volt, a jel nagyságot 0.106 °C-nak találtuk.

A hőmérséklet-különbséget reprezentáló jel alakulását az időben viszont — *rendszerelméleti alapegyenlet felhasználásával* — a bemenő ugrás jelre adott válaszfüggvény segítségével vizsgáltuk. Két időállandós, másodrendű differenciál egyenletet és véges késési időt feltételezve, a válaszfüggvény a következő volt:

$$y(t) = y_o + y_u \left[ 1 + \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \cdot e^{-(t-t_k)/\tau_1} - \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \cdot e^{-(t-t_k)/\tau_2} \right]$$

A válaszfüggvényből görbeillesztéssel kapott adatok ismeretében lehetséges volt a reaktor optimális alakjának, méretének, és az átfolyási sebességnek megválasztása. Az optimális reaktor-méretet 88  $\mu$ l-nek, az optimális átfolyási sebességet pedig 210  $\mu$ l s<sup>-1</sup>-nek találtuk. A két optimális időállandó értéke  $\tau_1 = \tau_2 = 1.5$  s, a késési idő,  $t_k = 5.0$  s volt<sup>14</sup>.

A Föld- és Környezettudományi Tanszéken piezoelektromos elemző rendszert fejlesztettek ki, mely 4 különböző gázkromatográfiás állófázissal borított kvarckristály érzékelőből, és a hozzácsatolt számítógép révén, jelfeldolgozásra alkalmas mesterséges neuron

hálózatból állt. Ismert összetételű, acetont, benzolt, kloroformot és pentánt tartalmazó levegő minták felhasználásával a hálózatot úgy tanították be, hogy az a súlytényezők optimális értékeinek rögzítésével olyan algoritmust szolgáltatott, mely az alkotók egymás jelenlétében történő szelektív azonosítására biztonságosan alkalmazhatóvá vált<sup>15</sup>.

A 4 kristályos elemző rendszer szelektivitásának optimalítása céljából, a legmegfelelőbb borítófázisok kiválasztására főkomponens analízist alkalmaztak<sup>16</sup>. Végül egy olyan “életlen” csoport-elemző (fuzzy clustering) algoritmust dolgoztak ki, melynek segítségével 14 különböző szerves alkotó volt jó szelektivitással azonosítható<sup>17</sup>.

## Hivatkozások

1. Straub, Gy. *Műszeres kémiai analízis eszközei*, Tankönyvkiadó: Budapest, 1961.
2. Inczedy, J.; Lengyel, T.; Ure (szerk.), A.M. *IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature*, Blackwell Science: Oxford, 1997.
3. Fritzsche, W.; Schaper, A.; Jovin, T.M. SFM in Structural Biology. *European Microscopy and Analysis* 1996, 5, 5-7.
4. a) New Techniques in Material Sciences, *Chemistry International* 1995, 6, 201-205. b) Reetz, M.T. *Science*, 1995, 267, 367.
5. Hargittai, I.; Ahmed H. Zewail *The Chemical Intelligencer*, Springer: New York, 1997, 21-31.
6. Frutos, A. G.; Corn, R.M. SPR of Ultrathin Films, *Anal. Chem. News and Features* 1995, 449A-455A.
7. Grate, J.W.; Patrasch, S.J.; Abrahaam, M.H. Method for estimating Polymer-Coated Acoustic Wave Vapor Sensor Responses, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 2162-2169.
8. Powell, M.; Tempst, P. Microflow-based automated chemistries: application to protein sequencing. *Anal. Chem.*, 2001, 73, 776-786.
9. Petsul, P.H.; Greenway, G.M.; Haswell, S.J. The development of an on-chip micro-flow injection analysis of nitrate with a cadmium reductor *Analytica Chimica Acta*, 2001, 428, 155-161.
10. Inczedy, J. : *Kémiai folyamatok műszeres ellenőrzése*, Veszprémi Egyetemi Kiadó: Veszprém, 2001., 180.
11. Kristóf, J.; Inczedy, J.; Paulik, J.; Paulik, F. Continuous and selective determination of water vapor evolved during thermal decomposition reactions *J. Therm. Anal.*, 1991, 37, 111-120.
12. Kristóf, J.; Inczedy, J.; Mohácsi, G. Continuous determination of carbon monoxide evolved during thermal decomposition reactions *J. Therm. Anal.*, 1990, 36, 1401-1409.
13. Kristóf, J.; Inczedy, J. Continuous determination of carbon dioxide evolved during thermal decomposition reactions *J. Therm. Anal.*, 1993, 40, 993-998.
14. Inczedy, J.; Molnár, M. Contribution to the design and construction of thermic flow detectors for liquids *Journal of Thermal Analysis*, 1998, 53, 383-388.
15. Barkó, Gy.; Hlavay, J. Application of an artificial neural network and piezoelectric chemical sensor array for identification of volatile organic compounds *Talanta*, 1997, 44, 2237-2245.

16. Barkó, Gy.; Hlavay, J. Application of principal component analysis for the characterisation of a piezoelectric sensors array. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *367*, 135-143.

17. Barkó, Gy.; Abonyi, J.; Hlavay, J. Application of fuzzy clustering and piezoelectric chemical sensor array for investigation on organic compounds *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *398*, 219-226.

---

**J. Inczédy: Chemical analytical instruments used in the identification and control of chemical dynamic systems.**

In the spectacular developments of the chemical sciences, and in the predominant role of chemistry on several fields of the natural-, environmental-, life- and biological sciences, the revolutionary changes of the instruments, used for measurements of chemical properties ( compositions, structures, their distribution, and changes in time) had a giant influence. The performance characteristics of the available methods and instruments are close related to the limits of the recognitions of chemical processes. Since chemical properties are not directly, only indirectly measurable, their measurements are carried out by *s.c. chemical measurement processes, CMC, of given performance characteristics.* In the measurement processes physical property is measured, and the obtained signal value is transformed to that of chemical property.

In the up to date chemical measurement processes instead of the extensive physical properties (mass, volume, etc.) intensive properties (light absorption, radiation power, etc.) are measured, and for the sake of acceptable results, the quality of the whole process must be controlled and validated.

The present tendencies in the development of chemical measurements are: (1) extension of the ranges, and the number of the measurable dimensions, and (2) manufacturing of miniaturized chemical sensors, and integrated measurement systems.

For the extension of the ranges, and for increasing resolution both in time and space hyphenated techniques are introduced.

In the development of the micro- and nano-size chemical sensors, the new results obtained in the fields of material-science and that of optical sources, fibre optics, and that of the chemometrics play the dominant role. Especially are very useful those sensors, which are useful in structure elucidations.

In the Institute of Analytical Chemistry of the University of Veszprém thermic cells were developed for continuous measurement of trace amounts of org. gases in air. The design and realization of a flow analyzer, for determination of components in solution phase was also demonstrated.

In the Inst. of Earth- and Environment-sciences piezoelectric sensor series systems were developed, using cluster analysis and artificial neural systems for the determination of polluted (multi-component) air systems.