

# Elemző kémia

HORVAI György\*

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék és MTA Műszaki Analitikai Tanszéki Kutatócsoport, 1111, Budapest Szt. Gellért tér 4.*

## 1. Bevezetés

Az „elemző kémia” az analitikai kémiának a régies magyar neve. Előadásom címéül azért választottam, mert értelme kettős. Jelenti egyrészt az analitikai kémiát, amely szakmai működésem fő területe. Másrészt viszont utal a kémia művelésének egy olyan lehetőségére, amikor a kutató nem csak új anyagokat, eljárásokat akar létrehozni, hanem abban is örömet leli, hogy elemezze, boncolgassa, összevesse a maga és mások tapasztalatait. Számomra a kémia művelésében az ilyenfajta elemzés is érdekes foglalatosságot jelentett. Ha rövid pillantást vetünk az analitikai kémia nemzetközi és hazai történetére, feltűnik, hogy az analitikusok közül jónéhányan e kettős értelem fényében dolgoztak. A modern analitika vezéralakja, I. M. Kolthoff volt, aki a korábban javarészt empirikus alapokon nyugvó mennyiségi elemzést tudományos alapokra helyezte. Híres mondása: „Az elmélet irányt mutat, a kísérlet dönt” („Theory guides, experiment decides”). Kolthoffnak jelentős szerepe volt abban, hogy a kiemelkedő holland fizikai kémia iskola eredményei bekerültek az analitikai kémiába. Hozzá hasonlóan a Műegyetem Analitikai Kémia Tanszékének több korábbi professzora is komoly fizikai ismeretekre alapozta munkáját. Kevesen tudják, hogy Erdey László professzor a középiskolai tanulmányi versenyen fizikából első helyezést ért el, Pungor Ernő professzor pedig a Pázmány Péter Tudományegyetemen a kémia mellett fizikát is hallgatott. E két tisztelt tanáron kívül a pályám kezdetén hasonlóan nagy benyomást tett rám sokoldalúságával három kiváló analitikus professzor, Burger Kálmán, Inczédy János és Kőrös Endre, akik mind nagyszerű példáit adták a jelenségek átfogó, mély értelmezése iránti igényességnek.

## 2. Kutatási területeim

A Műegyetemen és néhány külföldi kutatóhelyen eltöltött több mint harminc év alatt kutatómunkám nagy része az alábbi területekre esett:

- Exponenciális hígítási módszer a potenciometriában
- Potenciometriás mérések statisztikai elemzése
- Elektrokémiai detektor építése és alkalmazásai
- Semleges hordozós lágú PVC membránok működésének vizsgálata
- Határfelületek számítógépes szimulációja
- Molekuláris lenyomatú polimerek alkalmazása, működésük értelmezése.

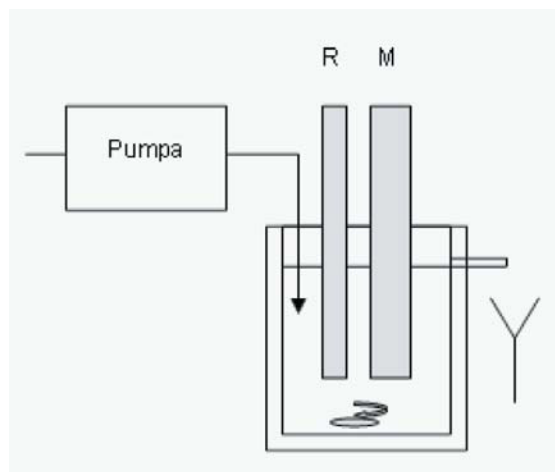
Az első négy témát jól láthatóan a Pungor Ernő és Tóth Klára nevével fémjelzett ionszelektív elektród kutatások inspirálták. Míg érdeklődésem kezdetben az új mérés technikai megoldásokra illetve a mérések reprodukálhatóságát befolyásoló tényezőkre irányult, később inkább az

elektródok működési módjának feltárásával, majd – innen kiindulva – egy még általánosabb témával, a membránok illetve a folyadékok felületének vizsgálatával foglalkoztam. A szelektív felületi adszorpció tanulmányozása irányította azután figyelmemet a molekuláris lenyomatú polimerekre.

Az alábbiakban néhány érdekes munkámat mutatom be. Ezek egy része számomra megtisztelő szakmai érdeklődést váltott ki, de vannak olyanok is, amelyeket én ma is nagyon érdekesnek tartok annak ellenére, hogy másoknak a figyelmét kevésbé ragadták meg.

## 3. Exponenciális hígítási módszer a potenciometriában

Az 1960-as és 70-es években a potenciometria virágkorát élte. Újabb és újabb ionszelektív elektródokat írtak le és ezek egy része kereskedelmi forgalomba is került. Magyarországon is kialakult egy jelentős ipari bázis a Radelkis cégben. Tanszékünkön egy nagy csoport dolgozott ezen a témán. A fejlesztés alatt álló elektródok ellenőrzése u.n. kalibrációval történt. Ez azt jelentette, hogy 4-5 decimális nagyságrendet átfogó koncentrációjú hígítási sorozattal végeztünk potenciálméréseket, majd az eredményeket koncentrációlogaritmus – potenciál rendszerben ábrázoltuk diagrampapíron. (Természetesen számítógép és nyomtató akkor még nem volt a laborban.) Ekkor ötlött eszembe, hogy a vegyipari műveletekben alkalmazott u.n. folyamatos kevert tartályreaktorokban a kimenő oldatkoncentráció exponenciális lecsengéssel több nagyságrenden keresztül



1. Ábra. Berendezés exponenciális hígítási méréshez. M: mérőelektród, R: vonatkozási elektród.

változik, ha a bemenetre egy koncentráció egységugrást, vagyis ugrásszerű koncentrációcsökkentést adunk. Ez

\* email:george.horvai@mail.bme.hu; Horvai György az MTA levelező tagja székfoglaló előadása, dátum: 2007. nov. 13.

például azt jelenti, hogy egy kevert, túlfolyós tartályt (1. ábra) 1 M-os oldattal megtöltve, majd tiszta vizet konstans térfogatáramban hozzáfolyatva, a tartályban lévő oldat koncentrációja időben exponenciálisan csökken a nulla felé. Az oldatba bemerülő potenciometrás elektród potenciálját a már akkor is elérhető vonalíró berendezéssel regisztráltuk az idő függvényében. Mivel a koncentráció logaritmus az idővel lineárisan változott, így rögtön a kalibrációs görbét regisztráltuk, teljesen automatikusan.<sup>1</sup>

#### 4. Potenciometriás mérések statisztikai elemzése

Az előbbieken leírt exponenciális hígításhoz használt eszközökkel meg lehetett valósítani a potenciometriában különösen hasznos, u.n. standard addíciós mérés folytonos változatát is. A mérendő oldatot, például egy monitorozandó összetételű ipari vagy környezeti mintát, állandó térfogatáramban kellett átáramoltatni a túlfolyós edényben, és adott időpillanatban az edénybe kellett fecskendezni egy kis adagot egy ismert koncentrációjú standard oldatból. Ettől az edényben egy  $\Delta c$  ( $t=0$ ) koncentrációnövekmény jött létre, amely azután exponenciálisan lecsökkent nullára. Így tulajdonképp az u.n. többszörös standard addíciós módszer folytonos változatát hoztuk létre, hiszen minden időpillanathoz más, de jól ismert koncentrációnövekmény tartozott. Elvileg azt vártuk, hogy az ilyen, szinte végtelen sok addíciós pontból álló mérés nagyon kis szórású eredményt ad. Meglepető módon ez nem volt így. („Theory guides, experiment decides.”) Ez a felismerés több éves aktív kutatómunkát indított el, melynek során tisztáztam, hogy a potenciometriás mérések közvetlen, azaz feszültség- és térfogatmérési hibái hogyan befolyásolják a belőlük számított koncentrációértékek hibáját.<sup>2-5</sup>

A számítások részleteit és az eredmények többségét itt nem ismertetem. Csupán arra a nagyon érdekes és sok más területen is alkalmazható felismerésre utalok, amit itt a többszörös standard addícióval kapcsolatban tettünk.<sup>5</sup> Ennél a mérési módszernél három vagy több mérési pontra van szükség, mert három ismeretlen adatot akarunk meghatározni: a minta koncentrációját valamint az elektród két kalibrációs paraméterét, a tengelymetszetet és a meredekséget. Ugyanezeket az adatokat úgy is meg lehetne kapni, hogy először külön kalibráljuk az elektródot, majd a mintában is végzünk egy mérést. Azt lehetne várni, hogy a két módszer nagyjából hasonló szórással adja meg a minta koncentrációját, feltéve, hogy azonos számú potenciálmérést végzünk és a potenciálmérési hibák is egyformák a két esetben. Mégis, a többszörös standard addíciónál a kapott koncentráció szórása jóval nagyobb. Ez a több (esetünkben 3) paraméteres regressziós számításnak egy kellemetlen hibalehetősége, ami azon alapul, hogy a paraméterek lehetséges értékei által kifizített többdimenziós tér viszonylag távoli pontjaihoz olyan mérési (esetünkben potenciál) értékek tartoznak, amelyek nagyon közel esnek egymáshoz. Emiatt még viszonylag kis szórású potenciálmérésekből is csak nagy szórással lehet megkapni a paramétereket, köztük a minta koncentrációját.

#### 5. Egy pontos titrálás

A potenciometriás mérések statisztikai elemzése vezetett el annak alaposabb megértéséhez, hogy miért lehet

potenciometriás titrálással jóval kisebb szórással mérni mint a direkt potenciometriás módszerrel. Kiderült, hogy ez a „tankönyvi igazság” korántsem magától értetődő. Kis túlzással talán azt is lehetne mondani, hogy a klasszikus analitika legfontosabb módszerének, a titrálásnak nem létezett még alapos statisztikai hibaelemzése. Jellemző apróság, hogy a téma két nagy mestere, Kolthoff és Hahn, évtizedekig vitáztak erről a témáról a szaklapokban anélkül, hogy meg tudták volna győzni egymást. A titrálások véletlen hibáinak elemzése alapján megállapítottuk, hogy a potenciometriás titrálásoknál nincs sok haszna annak, ha sok titrálási pontban mérjük a potenciált. Gyakran elég – különösen az ipari, folyamatszabályozást célzó titrálások esetén – egyetlen, jól kiválasztott titrálási pontban mérni.<sup>6</sup> Ezen felismerés alapján egy ipari, „egypontos” titráló berendezést is építettünk fémkezelő fürdők szabályozására. A módszer érdekessége és előnye, hogy a vele mért jel gyakorlatilag lineárisan változik a szabályozandó összetételű oldatnak a névlegestől való koncentrációeltéréseivel, tehát egyszerű lineáris szabályozórendszer alkalmazható hozzá.

#### 6. Kalibráló oldatok optimális összetétele a direkt potenciometriában

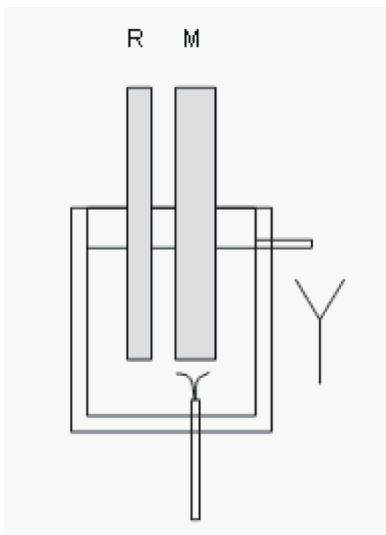
Az 1970-es években a klinikai nátrium, kálium és kalcium elemzésben a potenciometria kiszorította az addig egyeduralgoló atomspektroszkópiái módszereket. Ez a folyamat nem volt zökkenőmentes. A legtöbb vitát a potenciometrás eszközök vérben illetve vérplazmában, mint közegben történő kalibrációja váltotta ki. Az itt használt direkt potenciometria elvi okokból csak közelítő koncentrációmérésre alkalmas, márpedig a klinikai kémiában ezeket a paramétereket körülbelül egy százalékos pontossággal kell mérni. A problémák oka régóta ismert volt és korábban már a legjelesebb fizikai kémikusok fáradoztak azon, hogy a probléma mögött álló kérdéseket, nevezetesen az egyedi ionaktivitás és a diffúziós potenciál értelmezését, számítását illetve mérését megnyugtatóan tisztázzák. Nekem Roger Bates professzornak, a nemzetközi pH skála megalkotójának laboratóriumában volt alkalmam a kérdésben elmerülni. Végül is sikerült bebizonyítanom, hogy nincs szükség az abban az időben másutt nagy erővel kutató, az aktivitási koefficiens és a diffúziós potenciál okozta hibák hatását korrigáló számításokra, hanem a mérésekhez megfelelő kalibráló oldatokat kell alkalmazni.<sup>7</sup> Bebizonyítottam, hogy létezik optimális kalibráló oldat, amelynek használata minden korrekciót fölöslegessé tesz. Ez egy olyan oldat, amelynek összetétele a mérendő minták mátrixösszetételét a lehető legjobban megközelíti. Ily módon bizonyítást nyert, hogy a klinikai kémikusok által – a nem potenciometriás klinikai analitikai módszerekből minden elektrokémiai megfontolás nélkül átvett – vérplazmás kalibráló módszer számításos korrekciókkal tovább már nem javítható.

Ennek a munkának a során akadtam egy talán méltatlanul elfeledett publikációra, amelyet 1930-ban írt Vilma Plettig. A szerző kísérletileg igazolta, hogy a diffúziós potenciálra vonatkozó két elméleti modell közül Hendersoné és nem Plancké a helyes. Ez nem csak azért érdekes, mert a potenciometria klinikai kémiai alkalmazásához korrekciókat számoló kollegák a Planck féle modellt használták, hanem azért is, mert a cikkben található megjegyzésekből

megtudhatjuk, hogy a szerző éppen Planck laboratóriumában dolgozott, és hogy az ellenőrző méréshez alkalmazott módszert Einstein javasolta a szerzőnek (és nyilván Plancknak is).

## 7. Elektrokémia detektor nagy térfogatú wall-jet cellával

A nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) elterjedése (amelyben számos magyar kutatónak, elsősorban Horváth Csabának elvülhetetlen érdemei voltak), alaposan átrajzolta az analitikai kémia térképét az 1970-es évektől kezdve. Nem volt igazán megoldott azonban a nagyon kis koncentrációjú (kb  $10^{-7}$  M alatti) minták mérése megfelelő univerzális detektor híján. Azóta ezt a szerepet a tömegspektrometriás detektálás elég jól ellátja, de akkor még az aktuális, nehéz problémák megoldására speciális eszközöket kellett készíteni. Az agyműködés vizsgálatához például az u.n. katekolaminok mérésére volt szükség különböző testnedvekben, nagyjából a 0,1-10 ng/ml tartományban. P.T. Kissinger fedezte fel, hogy erre a célra jól használható az amperometriás detektálás. A HPLC-ben nagyon fontos, hogy a detektor ne rontsa el a már elért elválasztást, ezért a detektorban kerülni kell a visszakeveredést. Ezt oly módon oldották meg, hogy nagyon kis belső térfogatú (tipikusan néhány mikroliteres) detektorcellákat építettek. Nekünk sikerült egy olyan detektorcellát építeni (2. ábra),<sup>7-12</sup> amelynek a belső térfogata több mint 10 ml, még sincs benne számottevő visszakeveredés. A visszakeveredés mértékére jellemző effektív holttérfogat ebben a cellában is csak néhány mikroliter, amint azt méréseink igazolták. A megoldás lényege, hogy egy szűk csőből, például a HPLC kapillárisból egy nagy oldattérfogatba kiáramló oldat elég hosszú szakaszon csak minimálisan keveredik a környező



2. Ábra. Nagy térfogatú wall-jet cella. M: mérőelektrod. R: vonatkozási elektrod, amely egyben segédelektrod is lehet.

oldattal. A csőből kiáramló oldat útjába – arra merőlegesen – helyezve el a mérőelektrod felületét (ezt hívják angolul wall-jet elrendezésnek), az elektrod csak a csőből kiáramló oldat összetételét érzékeli. Bár maga a wall-jet elrendezés korábban is ismert volt, arra nem jötték rá korábban, hogy a visszakeveredés minimális marad még nagy cellatérfogat

esetén is. A nagy cellatérfogatnak pedig több előnye is van, például a jobb termikus és elektrosztatikus stabilitás valamint az elektródfelületi buborék lerakódás jobb észlelhetősége és kezelhetősége.

Evvel a detektorral sok érdekes gyakorlati vizsgálatot végeztünk. Így a hazai gyógyszeripar kutató-fejlesztő munkájába is bekapcsolódtunk. Több új hazai gyógyszerkészítmény farmakokinetikai vizsgálatához a vérplazma koncentrációsintek mérését evvel a detektorral végeztük el.<sup>13</sup> Ugyancsak evvel a detektorral valósult meg Magyarországon a csecsemők feokromocitoma szűrése, ami a detektor fejlesztéséből doktoráló fiatal kollegám, Szűcs László nevéhez fűződik

Az amperometriás wall-jet detektorral nagyon érdekes indirekt méréseket is kidolgoztunk. Ezek egyikének lényege, hogy a HPLC oszlopról eluálódó, redukálható szerves anyagokat egy átfolyó kadmium reduktor oszlopon redukáltuk, majd a redukációs termékek oxidálása révén mértük.<sup>14</sup> Az első pillantásra talán bonyolultnak tűnő megoldás lényege, hogy míg a redukálható vegyületek amperometriás méréséhez higany elektródot kellene használni – ami egyrészt nehézkes, másrészt a higany mérgező volta miatt kerüendő – addig a redukációs termékek a nagyon jól működő szén elektróddal mérhetők. Érdekes későbbi fejleménye volt ennek a kutatásnak, hogy a témán dolgozó doktorandusz kollega, Gödörházy Lajos, a későbbi munkahelyén nagy áteresztőképességű (HTP) módszerekkel előállított szerves vegyületek gyors sorozatban való redukálására Raney nikkellel töltött oszlopokat alkalmazott. Ez az eszköz H-Cube néven sikeres ipari termék lett és számos hazai és nemzetközi díjat kaptak érte a fejlesztők.

## 8. Elektromos mérések lágy PVC alapú ionszelektív membránokkal

A lágy PVC alapú ionszelektív elektródok a gyakorlatban, különösen a klinikai kémiában nagyon elterjedtek. Példaképpen: a Pungor Ernő és munkatársai által kidolgozott káliumion szelektív membránt használják egy világszerte elterjedt, japán gyártmányú klinikai elemző automatában. Nagyon jelentős volt ezen a területen a svájci W. Simon professzor csoportjának tevékenysége. Ők számos új ionofort, vagyis az elektród szelektivitását biztosító komplexképző anyagot szintetizáltak, és emellett megpróbálták fizikokémiai alapokon magyarázni az elektródok működését. Sikerült bebizonyítaniuk, hogy a szelektíven mért kationt a komplexképző anyag képes transzportálni a körülbelül 100 mikron vastag membránokon. Azt is tudták, hogy ez a transzport csak úgy lehetséges, ha a membránban valamilyen anionok is vannak, a kationokkal ekvivalens mennyiségben. Mivel azonban a membrán csupa nemionos anyagból készült és a méréseknél használt fémklorid oldatokból a kloridion - méréseik szerint - nem lépett be a membránba, így az elektród működését nem lehetett kielégítően megmagyarázni. Ugyancsak tisztázatlan volt, hogy az elektródok potenciometriás szelektivitását mi okozza: határfelületi egyensúly, ionátlépési kinetika vagy a transzport szelektivitása.

Ezeknek a tapasztalatoknak az ismeretében javasoltam R.P. Buck professzornak (University of North Carolina), akihez a



tanszékeink közötti MTA-NSF projekt keretében utazhattam ki három hónapra, hogy az általa más rendszerek vizsgálatára nagyon sikeresen alkalmazott impedanciaméréssel vizsgáljuk meg a semleges komplexképzővel készülő lágy PVC membránok viselkedését. A mérésektől elsősorban azt reméltem, hogy az ionátlépési kinetikát fogjuk tudni mérni különböző vizes oldatokban, és esetleg korrelációt találunk a potenciometriás szelektivitással. Az eredményekből azután csupa nem várt dolog jött ki.<sup>15-18</sup> A membránok készítéséhez használt tetrahidrofurános oldatok vezetését is mértük és ebből kiderült, hogy a membránba a PVC-ből ionos szennyezések kerülnek, amelyek anionjainak mennyisége elegendő lehet a membránban transzportkísérleteknél talált kationok elektromos semlegesítésére. Természetesen a PVC-ben a szennyezés anionjaival ekvivalens mennyiségben kationoknak is kellett lenni, így egy újabb kérdés vetődött fel, hogy lehetséges-e az, hogy a vizes sóoldatokkal való első érintkezéskor a szennyező ionos vegyület anionjai a membránban maradnak, míg a kationok kicserélődnek a vizes oldat kationjaira. Az anionok visszatartása elvileg többféleképp is megtörténhet. Lehet, hogy az anionok valamilyen nagyobb szerves molekula részei, pl. a PVC láncon ülnek vagy a PVC gyártás valamelyik segédanyagaként kerültek a rendszerbe. Ekkor kovalens kötöttségük vagy hidrofobitásuk miatt maradnak a membránban és ioncserélőként viselkednek. Az is elképzelhető azonban, hogy a PVC ionos szennyezése valamilyen kisebb molekulatömegű só vagy sav, amely a vízzel való első érintkezés során a membránban képződő vizes inhomogenitásokban (mikro- vagy nanocseppekben) koncentrálódik, de úgy, hogy a cseppekben anionfelesleg van, amit a lágy PVC-ben lévő, carrierrel komplexált kationok kompenzálnak. Mikroszkopikus méretekben ilyen töltésszétválás lehetséges, a vizes „zárványokat” pedig már korábban észlelték egyes PVC membránokban. Ebben az időben még nem tudtuk, hogy mi a helyes a fenti magyarázatok közül. Később aztán holland kutatók röntgenspektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatták kéntartalmú szerves vegyületek jelenlétét a lágy PVC membránokban, majd nekünk sikerült kimutatni, hogy konkrétan szerves szulfátokról van szó. Másrészt sikerült később nyomjelzéses kísérletekkel megmutatnunk, hogy kis molekulatömegű sókat oldva a membrán készítésére használt tetrahidrofuránban, ezek anionjai is növelik az ioncserekapacitást, tehát immobilizálódnak a membránban, ami a vizes zárványok képződését valószínűsíti. További kísérleteink arra utaltak, hogy a vizes zárványok a PVC előállításához használt és a PVC-hez inhomogén eloszlásban kovalensen hozzákötődő felületaktív anyagok hidrofíli rétegeivel magyarázhatók.

Azok az impedanciamérések, amelyeket magukkal a membránokkal végeztünk vizes oldatokban, általában két félkörrel mutatnak az u.n. impedanciadiagrammon. A nagyobb frekvenciákhoz tartozó félkör a membrán ellenállásához volt rendelhető. A kisebb frekvenciákhoz tartozó félkör első pillantásra úgy tűnt, mintha az átlépési kinetika lassú voltából adódna. Hamarosan rájöttünk azonban, hogy nem erről van szó, hanem a PVC-ből származó felületaktív anyagok adszorbeálódnak a membrán és a víz határán. Itt egy nagyon érdekes adszorpciós jelenségről volt szó. A második félkör ugyanis általában eltűnt az impedanciadiagrammról, ha a membrán mindkét oldaláról leöntöttük a vizes oldatot, de az újbóli oldatba helyezés után lassan megint visszajött

a félkör. Úgy gondoltuk, hogy ez azért van, mert az oldat leöntésekor a felületaktív anyag átadszorbeálódik az oldat-membrán határfelületről az oldat-levegő határfelületre, vagyis egyfajta adszorpciós extrakció megy végbe. Elképzeléseinket jól alá tudtuk támasztani, amikor kiderült, hogy van olyan PVC gyártmány is, amelyben nincs ilyen felületaktív anyag. Az ebből a PVC-ből készülő membránokba különböző, a PVC gyártásban használt, vagy ahhoz hasonló felületaktív anyagokat kevertünk. Egyes felületaktív anyagokkal ugyanazt a jelenséget tapasztaltuk, mint amit fentebb leírtunk. Más felületaktív anyagok vagy egyáltalán nem adtak kisfrekvenciás félkört, vagy éppen hogy sokkal stabilabb, az oldatleöntéssel el nem távolítható félkört adtak.

Impedancia méréseink elég jelentős érdeklődést váltottak ki, sokan idézik őket még két évtized után is. Az elektródok szelektivitására azonban továbbra sem kaptunk jó magyarázatot. Ezt a kérdést radioaktív nyomjelzéses vizsgálataink segítettek tisztázni.<sup>19-22</sup> Bebizonyítottuk, amit korábban mások is feltételeztek, de kísérletileg nem bizonyítottak, hogy az ionszelektív membránok szelektív ioncserélők, és ioncsere szelektivitásuk jól korrelál a potenciometriás szelektivitásukkal.

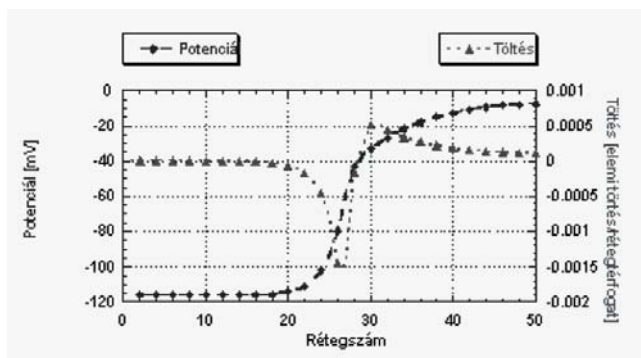
Miután az impedancia mérések elég jól tisztázták a membránokban lezajló iontranszport folyamatokat váltóáram áthaladása esetén, hozzáfogtunk, hogy újra elvégezzük és a korábbiaknál mélyrehatóbban értelmezzük Simon professzor csoportjának korábbi, egyenáramú transzport kísérleteit a lágy PVC membránokkal. Ez a munka, melynek részleteire itt nem térek ki, szintén sikeres volt, és egyben indítást adott ahhoz, hogy az ionszelektív elektródokkal voltametriás méréseket kísérjünk meg. Evvel addig mások nem próbálkoztak, hiszen az elektródok ellenállása megohmos nagyságrendbe esett. Mi felismertük, hogy híg oldatokban az oldatbeli diffúzió – a kis gradiens miatt – már elég lassú ahhoz, hogy ez szabja meg az elektródon áthaladó áramot és ne a membrán ellenállása. Sikertült ciklikus voltametriás méréseket végeznünk a membránokkal, majd pedig amperometriás méréseket is.<sup>23-25</sup> Utóbbiak alsó mérés határa jóval alacsonyabb volt, mint az elektródok potenciometriás mérés határa. Ezek az eredményeink akkoriban csak az elektrokémikus közösségben váltottak ki komolyabb érdeklődést, az analitikusok nem foglalkoztak vele. A kilencvenes évek vége felé megváltozott a helyzet. Ekkor Pretsch professzor és munkatársai (az időközben elhunyt Simon professzor laboratóriumából) rájöttek, hogy a lágy PVC ionszelektív elektródok alsó mérés határa lényegesen kiterjeszhető. Az ezt követő intenzív kutatómunka azután felkeltette az érdeklődést az alsó mérés határ kiterjesztésére alkalmas voltametriás módszerek iránt is, és ezért sokan elővették és hasznosították korábbi eredményeinket.

## 9. A membrán-oldat határfelület számítógépes modellezése

Az analitikai kémikus számára a lágy PVC alapú elektródokkal kapcsolatban a legfontosabbnak tűnő kérdés az volt, hogy a potenciometriásan mért elektromos potenciálesés hol, hogyan, miért alakul ki, miért követi ez - egyetlen potenciálmegszabó ion jelenlétében általában, de nem mindig - a Nernst egyenletet, és hogyan érthető

meg az elektródok szelektivitása. Az elektród membránok elektromos és ioncserélő tulajdonságainak feltárása után elérkezettnek látszott az idő a membránok számítógépes szimulációjára, ami feltárhatja a membrán-oldat határfelület közvetlen közelében (néhány nanométeren belül) a koncentrációk és az iontöltések eloszlását és utóbbi alapján az elektromos potenciál lefutását.

Egy szerencsés véletlen folytán ekkor ismerkedtem meg Frans Leermakers és Jan Scheutjens professzorokkal a hollandiai Wageningenből. Ők kolloid oldatok számítógépes szimulációjával foglalkoztak, így érdekelték őket a polimer-víz határfelületeken kialakuló spontán egyensúlyi viszonyok. A ma használatosaknál jóval egyszerűbb rácsmodellel dolgoztak, viszont ezáltal közvetlenül ki tudták számolni az egyensúlyi koncentrációeloszlásokat a határfelületre merőleges irányban. Velük és Vincze Árpáddal, aki akkor doktorandusz volt, kialakítottunk egy olyan modellt, amely alkalmasnak látszott a lágy PVC membrán és a vele érintkező vizes oldat leírására. Ekkor azonban kiderült, hogy a kolloidok leírására kitalált modell nem alkalmas a komplexképződési egyensúly leírására. Amikor ezt a problémát kiküszöböltük, sikerült az ionszelektív elektródok egyensúlyi potenciometriás viselkedésének fő jellemzőit a kísérleti tapasztalatokkal összhangban leírunk.<sup>26-30</sup> Meg tudtuk adni továbbá az összes részecskék (és így töltések) eloszlását a felület közelében, valamint a potenciálgörbe lefutását különböző oldatösszetételeknél és membránösszetételeknél (3. ábra).



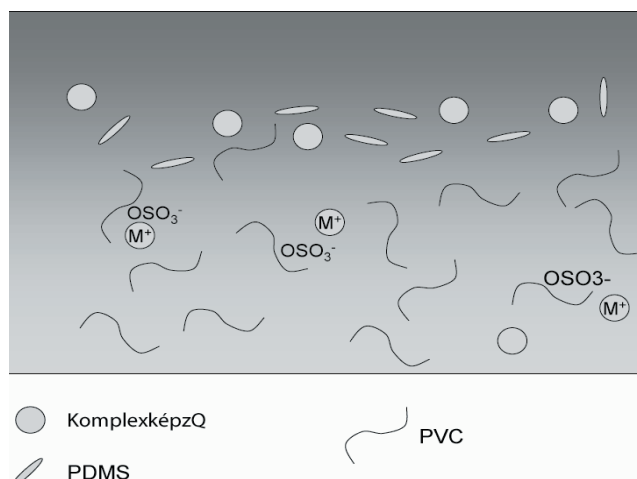
**3. Ábra.** Elektromos potenciál és töltéssűrűség eloszlás egy ionszelektív membrán és a vele érintkező vizes oldat határfelülete közelében. Szimulációs számítási eredmény. A bemutatott határfelületi részlet 50\*0,3 nm széles. A membrán a baloldalon, a vizes fázis a jobboldalon helyezkedik el.

## 10. Spektroszkópiai és mikroszkópiai vizsgálatok a lágy PVC alapú ionszelektív membránokkal

A membrán-oldat határfelületet szerettük volna kísérletileg is vizsgálni. A koncentrációeloszlások in-situ mérésére nem volt alkalmas módszerünk, ezért ex situ módszereket kellett alkalmazni. Ez annyit jelentett, hogy az oldattal való érintkezés után a membránokat meg kellett szárítani, majd vákuumban mérni. Röntgen fotoelektron spektroszkópiát (ESCA) és statikus SIMS módszert alkalmaztunk (Bertóti Imre és Tóth András illetve Marc Botreau és Tran Minh Duc együttműködésével). A statikus SIMS módszer alkalmas monomolekuláris felületi vizsgálatra, míg az ESCA körülbelül 5 illetve 10 nm mélységig adott átlagösszetételt a beállítástól (kirepülési szögtől) függően. A két módszerrel

így három különböző mélységből származó összetételi információt kaptunk, amit még összevethettünk a membrán belsejének ismert összetételével is.<sup>31</sup>

Az első érdekes megállapításunk az volt, hogy a felület első 5 nm-es rétegében szinte egyáltalán nincs PVC, és a következő 5 nm-es rétegben is sokkal kevesebb van belőle, mint a membrán belsejében, ahol 33 tömegszázalékot tesz ki. Ez azt jelenti, hogy a felület közvetlen közelében a membrán közege szinte csak lágyító és ennek megfelelően a tulajdonságai teljesen mások, mint amit a membrán átlagos (vagyis bémért) összetétele alapján várnánk. További érdekes eredményünk az volt, hogy a komplexképző is feldúsul a felület 10 nm-es zónájában. Találtunk még egy váratlan szennyezést is, poli(dimetilsziloxán)-t. Feltehetően ez az anyag is a PVC-vel került a rendszerbe és ugyancsak feldúsult a 10 nm-es felületi rétegben, de nem volt kimutatható a monomolekuláris felületi rétegben. Itt tehát egy olyan érdekes adszorpciós jelenséggel talákoztunk, ahol az adszorbátum koncentrációmaximuma nem a felületen, hanem az alatt van. (4. ábra)

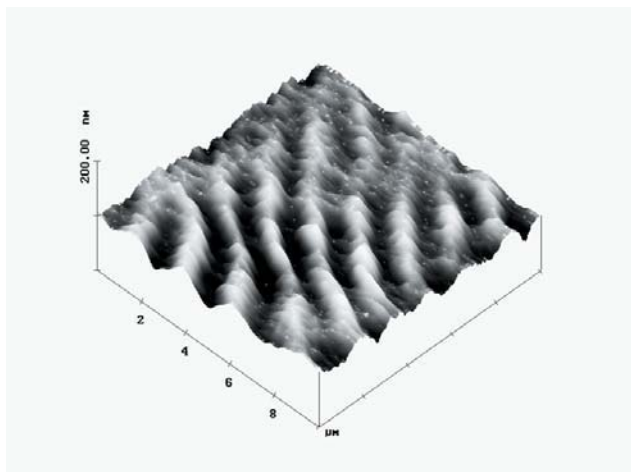


**4. Ábra.** Lágy PVC membrán felületközeli összetétele. Az ábrán a membrán felső, néhány száz nanométer vastag részlete látható, amely a felette levő vizes oldattal érintkezik. A háttérszín mélysége a lágyító koncentrációját jelzi. Az ábrán láthatók még a PVC láncok, esetenként szulfát csoporttal, a semleges komplexképző molekulák, a fémion komplexek, és a poli(dimetilsziloxán) szennyeződés.

A lágy PVC membránok felületének folyadék-jellegét megerősítő eredményeket kaptunk atomerő mikroszkópiás mérésekkel is.<sup>32</sup> Ráadásul evvel a módszerrel a membránokat in-situ, vagyis vizes oldat alatt is tudtuk vizsgálni. Az akkori időben ez ritka példája volt a lágy felületek folyadék alatti mérésének. Meglepő módon azt tapasztaltuk (jól reprodukálhatóan), hogy a lágy PVC membrán felületén körülbelül 700 nm széles és 20-50 nm mély, párhuzamos barázdák futnak (5. ábra). Ez egy érdekes spontán mintázódás, melynek eredetét még nem tisztáztuk.

A lágy PVC membránoknak nem csak a felületét, hanem a belső szerkezetét is vizsgáltuk. Erre a célra kisszögű neutronszórást (SANS) alkalmaztunk, együttműködésben Borbély Sándorral.<sup>33</sup> Eredeti célunk azoknak a nano-vízcseppeknek a mérése volt, amelyeknek a képződését a membránok vízben való áztatása során egy kanadai kutató NMR spektroszkópiai módszerrel észlelte. A jelenséget SANS méréssel mi is ki tudtuk mutatni, de a várt 16 nm

körül méretű nanocseppek helyett olyan alakzatokat találtunk, amelyek legalább egyik dimenziójukban jóval nagyobbak, esetleg nanofilamentumok vagy vékony rétegek. A vízre vonatkozó eredményél talán még érdekesebb volt, hogy a lágy PVC szerkezetéről is sok információt nyertünk.



5. Ábra. Lágy PVC membrán felszínének atomerő mikroszkópos képe

Megállapítottuk, hogy a lágy PVC-ben körülbelül 6 nm átmérőjű, gyakorlatilag csak PVC-ből álló inhomogenitások vannak. Ezek mérete nem függ a lágyító fajtájától és koncentrációjától. Az utóbbi megállapítás azt is jelenti, hogy a PVC koncentrációját növelve az egységnyi térfogatra jutó inhomogenitások száma nő. Méréseink időpontjában ezen eredmény gyakorlati haszna nem volt ismert, ma viszont már több olyan területen is érdekes ez, ahol a lágy PVC membránokban végbemenő diffúzió sebességét kívánják befolyásolni. Épp a közelmúltban kaptunk meghívást egy készülő ausztrál kutatási projektben való részvételre, ahol ezt a jelenséget ipari célra kívánják hasznosítani.

### Köszönetnyilvánítás

Az itt ismertetett munkában sok kiváló kollegával dolgozhattam együtt az évek folyamán. Munkámat Pungor Ernő és Szepesváryné Tóth Klára mellett kezdtem, később pedig nemzetközi együttműködésekben dolgoztam W. Simon, R.P. Buck és R. Bates professzorokkal. A Műegyetemen az elektroanalitikai csoportban nagyszerű légkörben dolgoztunk együtt Fehér Zsófiával, Nagy Gézával, Lindner Ernővel, Gratzl Miklóssal és másokkal. Sok segítséget kaptunk kiváló technikus kollegáinktól, én különösen Édes Kornéliától, Niegreisz Zsuzsannától és Bréda Ilonától. Később egyre több munkát tudtam megosztani diákjaimmal, akik közül az itt bemutatott munkákban nagy szerepe volt Szűcs Lászlónak, Horváth Violának, Vincze Árpádnak és Quingshan Ye-nek.

### Összefoglalás

A közleményben bemutatam kutatómunkám néhány fontosabb eredményét: új potenciometriás és voltammetriás mérőeszközök kifejlesztését, mérési módszerek statisztikai elemzését, ionszelektív elektródok működésének és szerkezetének kísérleti és modellezési vizsgálatát.

### Hivatkozások

- Horvai, G.; Toth, K.; Pungor, E. *Anal.Chim.Acta* **1976**, 82, 45.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Anal.Chim.Acta* **1980**, 113, 287.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Anal.Chim.Acta* **1980**, 113, 295.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Anal.Chim.Acta* **1980**, 116, 87.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Anal.Chem.* **1983**, 55, 1988.
- Horvai, G.; K. Toth, K.; Pungor, E. *Anal.Chim.Acta* **1979**, 107, 101.
- Horvai, G.; Bates, R.G. *Anal.Lett.* **1989**, 22, 1293.
- Niegreisz, Zs.; Szucs, L.; Fekete, J.; Horvai, G.; Toth, K.; Pungor, E. *J.Chromatogr.* **1984**, 316, 451.
- Horvai, G.; Fekete, J.; Niegreisz, Zs.; Toth, K.; Pungor, E. *J. Chromatogr.* **1987**, 385, 25.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Chromatography* **1987**, 2, 15.
- Szucs, L.; Horvai, G.; Fekete, J.; Pungor, E. *Mikrochim. Acta* **1988**, III, 259.
- Horvai, G.; Pungor, E. *CRC Crit.Rev.Anal.Chem.* **1989**, 21, 1.
- Horvai, G.; Hrabeczy-Pall, A.; Horvath, V.; Klebovich, I. *Mikrochim Acta* **1994**, 113, 171.
- Halasz, J.; Horvai, G. *Electroanalysis* **1992**, 4, 469.
- Horvai, G.; Graf, E.; Toth, K.; Pungor, E.; Buck, R.P. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2735.
- Toth, K.; Graf, E.; Horvai, G.; Pungor, E.; Buck, R.P. *Anal.Chem.* **1986**, 58, 2741.
- Buck, R.P.; Toth, K.; Graf, E.; Horvai, G.; Pungor, E. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 223, 51.
- Armstrong, R.D.; Horvai, G. *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 1.
- Horvai, G.; Horvath, V.; Farkas, A.; Pungor, E. *Anal.Letters* **1988**, 21, 2165.
- Horvai, G.; Horvath, V.; Farkas, A.; Pungor, E. *Talanta* **1989**, 36, 403.
- Horvath, V.; Horvai, G. *Anal. Chim. Acta* **1993**, 282, 259.
- Horvath, V.; Horvai, G.; Pungor, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 71.
- Horvath, V.; Horvai, G.; Pungor, E. *Microchimica Acta*, **1990**, I, 217.
- Horvai, G.; Pungor, E. *Anal. Chim. Acta* **1991**, 243, 55.
- Horvath, V.; Horvai, G. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 273, 145.
- Vincze, A.; Horvai, G.; Leermakers, F.A.M.; Scheutjens, J.M.H.M. *Sensors and Actuators B* **1994**, 18-19, 42.
- Vincze, A.; Horvai, G.; Leermakers, F.A.M. *Electroanalysis* **1995**, 7, 877.
- Vincze, A.; Horvai, G.; Leermakers, F.A.M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8946.
- Vincze, A.; Horvai, G.; Leermakers, F.A.M. *Anal. Sci.* **1998**, 14, 137.
- Vincze, A.; Horvai, G.; Leermakers, F.A.M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 852.
- Qingshan, Ye; Horvai, G.; Toth, A.; Bertoti, I.; Botreau, M.; Tran Minh Duc *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4241.
- Qingshan, Ye; Keresztes, Z.; Horvai, G. *Electroanalysis* **1999**, 11, 729.
- Qingshan Ye; Borbely, S.; Horvai, G. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4313.

### Chemical Analysis

The author presents a review of his scientific activities in the past thirty five years. These included: the development of measurement methods with ion-selective electrodes and amperometric electrodes in flow-through systems, physicochemical studies of membranes and their interfaces to solutions, statistical studies of potentiometric precision and finally computer simulation of the ion-selective membrane – solution interface.

Figure 1 shows the scheme of an exponential dilution chamber used for the on-line calibration of ion-selective electrodes. This technique has found various applications for the automatic

calibration of ion-selective electrodes, particularly microelectrodes and also for calibration in extremely dilute solutions.

Figure 2 shows the scheme of a large volume wall-jet cell which has been used mainly in amperometric detection in HPLC. Despite the large internal volume of the cell, its effective volume is only a few microliters. Amperometric detection with carbon electrodes has been used for the HPLC detection of biogenic amines and other compounds of pharmacological interest. Some general methods have also been developed, like indirect amperometric detection in ion chromatography.

In a series of papers the author had investigated the precision of potentiometric measurements. He could explain the surprising imprecision of multiple standard addition. He has also explained why potentiometric titrations are generally more precise than direct potentiometric measurements. On the basis of these works he had developed a potentiometric titration method where a single emf reading provides similar precision to full titration curves. This single point potentiometric titration method was successfully used in an industrial titration apparatus.

In a related work the author had shown that in precise potentiometric measurements in complex matrices, like in blood plasma, the use of proper calibration solutions makes any computational corrections for individual activity coefficients and liquid junctions unnecessary.

The bulk and surface properties of plasticized PVC membrane neutral carrier electrodes have been investigated by a variety of methods including impedance spectroscopy, ESCA, SANS and AFM. These studies provided an interesting qualitative picture of the distribution of different molecular species near the membrane-solution interface (Figure 4). The topmost layer of the membrane appeared to contain virtually no PVC and thus to be quite fluid. On the other hand the surface shows an interesting patterning (Figure 5). Radiotracer studies had shown that ion-selective electrodes owe their potentiometric selectivities to their equilibrium ion-exchange selectivities.

The impedance spectroscopic and other electrochemical investigations of ion-selective membranes lead to the recognition that typical voltammetric methods, like cyclic voltammetry and amperometry, are well suited for work with ion-selective electrodes and may contribute to lowering their detection limits.

An interesting feature of potentiometry is that the potential drops of the potentiometric cell are concentrated into very thin interfacial zones. Computer simulations could reveal the distributions of different ionic and molecular species near the interface of neutral carrier ion-selective electrodes. The same calculations had also shown the distribution of charges and the shape of the potential transition at the interface (Figure 3).