

**Zárójelentés az OTKA T/F 046798 számú,
„Elektrokémiai úton modulált planáris optikai hullámvezető szenzorok
fejlesztése”
című pályázathoz**

A projekt eseményei

Költségterv:

A munka során az eredeti költségtervtől két alkalommal tértünk el:

- a pályázat meghosszabbítását kértük, így a 2006-os év maradványát átvittük 2007-re
- a maradvány jelentős részét képező személyi kifizetések illetve megbízási díjként szereplő összegeket anyagok és vegyszerek beszerzésére fordítottuk.

Résztvevők:

Változások: A pályázat során a pályázatban résztvevők közül Csóka Balázs külföldi ösztöndíjat nyert és 2006-ban távozott. Az évben Szili Mónika és Markovics Ákos, 2007-től Kiss László doktorandusz kapcsolódott be a munkákba. A modellezésre szolgáló 3D program és a 2D program kezelőfelületét volt hallgatónk, Tesanovic Damir készítette.

Kapcsolatok:

- A munka megkezdése után a Cseh Tudományos Akadémia prágai IREE (Institut for Radio Engineering and Electronics) intézetének száloptikás laboratóriuma kutatóival (Dr. Ivan Kasik) vettünk fel kapcsolatot, akik hasonló témájú kutatásba kezdtek (száloptikás elektrooptikai érzékelők fejlesztése).
- 2006 tavaszán az eszéki Josip Strossmayer Egyetem kémiai fakultásának vezetője (Milan Sak-Bosnar) tett látogatást nálunk, a bemutatott eredményeink alapján hasonló témában tervezünk kutatást és elnyertünk egy Horvát-Magyar TÉT pályázatot.
- Nagy Géza és Ari Ivaska professzor korábbi közös pályázatának eredményeként Szili Mónika 2007-ben 6 hónapot a turkui svéd egyetemen (Abo Akademi) töltött és a poliluminol elektrokémiai polimerizációját vizsgálta IR és Raman módszerekkel.

Munkánkban elektrokémiai módszereket alkalmaztunk optikai szenzorok készítésében. Elektrokémiai polimerizációval különböző monomereket felhasználva optikai szenzor rétegeket alakítottunk ki transzparens indium-ónoxid felületen vízben oldott klór mérésére. Ezen belül részletesen vizsgáltuk a poliluminol leválasztásának, és kemilumineszcenciájának optimális körülményeit. Elektrokémiai méréseket és modellszámításokat végeztünk a szenzor rétegekben érvényes diffúziós együtthatók meghatározására. Elektrokémiai és kémiai úton regenerálható optikai szenzort készítettünk réz illetve klór detektálására. Anódos oxidációval porózus mátrixot alakítottunk ki optikai ammónia szenzorhoz és megvizsgáltuk az oxidáció módjának a szenzorok analitikai tulajdonságaira gyakorolt hatását.

A pályázat keretében végzett vizsgálatok a következő pontokba foglalhatók:

1. Diffúziós együttható meghatározása polimerben
2. Anódos oxidációval alumínium felületen oxidréteg kialakítása, az oxidréteg optikai szenzor mátrixául történő alkalmazása.
3. Elektrokémiai oxidációs módszerekkel poliluminol film kialakítása és optikai szenzorként történő alkalmazása.
4. Elektrokémiai modulált érzékelők készítése és vizsgálata

1. Diffúziós együttható meghatározása polimerben

Az itt bemutatott vizsgálat-sorozat a pályázat megkezdésekor egy mellékes, technikai feladatnak tűnt. Az első mérések és számítások során feltárt, kísérletileg és modellezéssel is igazolt jelenségek az eredetileg tervezett rutinmérések helyett szoftver és kísérleti-eszköz fejlesztéshez vezettek.

A kémiai érzékelők egy vagy több egymás felett kialakított rétegből állnak. A szenzort alkotó molekulák e rétegekben vannak rögzítve, míg a minta komponenseinek e rétegekbe kell bejutniuk és/vagy átdiffundálniuk. A detektálás során átalakuló molekuláknak is e rétegeken át kell távozniuk, hogy a szenzor a következő mérésre alkalmas legyen. A számos diffúzió kontrollált folyamat és a komponensek eltérő vándorlási sebessége miatt a szenzorok optimális vastagságának előzetes tervezése nehéz. A tervezés egy szokásos módszere a rétegben lejátszódó diffúziós és kémia folyamatok modellezése. A modellszámításokhoz bemenő adatként diffúziós együtthatók szolgálnak, így olyan kísérleti módszert kerestünk, amellyel meghatározható elektroaktív anyagok diffúziós együtthatója polimer-rétegekben.

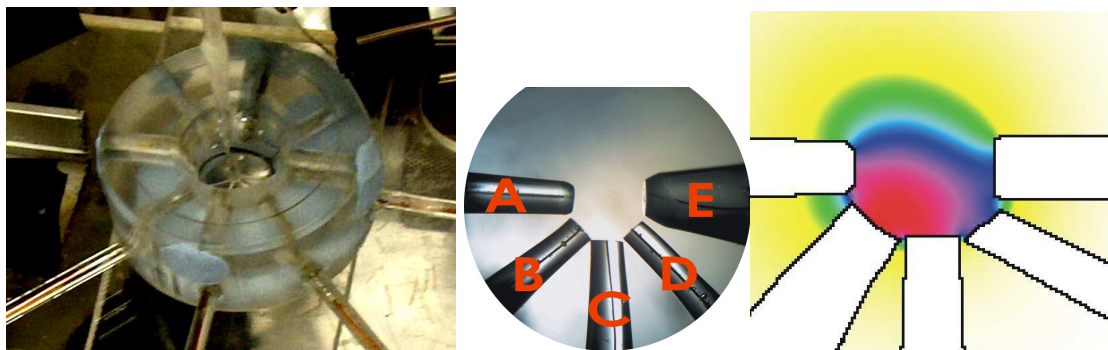
Korábban a diffúziós együtthatókat pásztázó elektrokémiai mikroszkóp (SECM) segítségével oldatokban határoztuk meg. Egy pontszerű forrással (2-3 mikron átmérőjű kapilláris) szemben mikroelektrodot helyeztünk el, a forrásból elektroaktív anyagot juttattunk az oldatba és mértük a mikroelektrod áramintenzitását az idő függvényében. Ez után az elektrodot ismert távolsággal távolítottuk a kapilláristól és megismételtük a mérést. A különböző távolságoknál regisztrált maximális áramhoz tartozó időkből függvényt képezve számítható volt a diffúziós együttható, másik illesztési paraméterként pedig a kezdeti forrás-mérőcsúcs távolság adódott.

A polimerekben illetve gélekben ez a módszer nehezen alkalmazható. Az egyik nehézség, hogy a polimer nem átlátszó annyira, hogy optikai mikroszkóppal meg lehessen mérni a forrás-detektor távolságot. A másik probléma az, hogy a mérőcsúcs mozgatásakor a gél rétegben egy csatorna keletkezik, amely feltelik folyadékkal, így meghamisítja a mérést. A fenti nehézségek miatt a következő vizsgálatokat végeztük el:

- Új típusú mérőcella kialakítása és vizsgálata
- Az új cellában mért anomáliák számítógépes modellezése
- A modellszámítások és eredményeinek kísérleti ellenőrzése
- A kísérletek és az újonnan tervezett modellezések eredményei alapján planáris elrendezés kialakítása és vizsgálata

1.a) Új típusú mérőcella kialakítása és vizsgálata

Elsőként egy új típusú mérőcellát terveztünk. A cella egy plexiből készített 1 cm magas, 4 cm külső és 2 cm belső átmérőjű gyűrű. A gyűrűbe sugárirányból mikroelektrodokat ragasztottunk be úgy, hogy a hegyeik egymástól, valamint a gyűrű geometriai középpontjától különböző távolságra essenek (1.1.ábra).



1.1. ábra. Az új típusú mérőcella (bal), az elektród csúcsok fényképe (középen) és a cellában kialakuló diffúzió modellezése (jobb).

Mikroszkóppal megmértük az elektródok egymástól való távolságát mikrométer pontossággal. A gyűrűt ezután üveglemezre rögzítettük, majd géllal megtöltöttük. Így olyan cellához jutottunk, ahol egyszerre több, a forrástól eltérő távolságra lévő elektróddal végezhetünk mérést a gél-struktúra megzavarása nélkül.

Az anyagforrásként szolgáló kapillárist felülről, a gyűrűre merőlegesen a gélbe helyeztük. A mérendő anyag kis térfogatának (kb 50 nl) beinjektálása után többcsatornás potenciosztáttal regisztráltuk az azonos potenciállal polarizált elektródok áramintenzitását, mely adatokból a diffúziós együtthatót számítottuk. A számításhoz egy több válaszfüggvényes, nemlineáris paraméter-becselő programot fejlesztettünk ki. A forrástól 'd' távolságra lévő pontban 't' időpillanatban mérhető koncentráció az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$c(t, d) = \frac{M_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{d^2}{4Dt}} \quad (1)$$

ahol M_0 a $t=0$ időpontban a forrásból érkező anyag mólszáma és D a diffúziós együttható értéke. A paraméterbecslés során feltételeztük, hogy a detektort elérő minden molekula jelet ad és a jel a koncentrációval egyenesen arányos, ezért M_0 , D , és az (1) egyenlet jobb oldalához hozzáadott (a képletben nem szereplő), az alapáramnak megfeleltethető 'A' paraméter értékeit kerestük. A forrástól különböző távolságra elhelyezett több elektród egyidejű alkalmazása az eredmény pontosságát javítja, mivel a több elektródon mért $c-t$ (pontosabban $i-t$) függvény esetén elvileg csak 'A', a valóságban az eltérő elektrokémiai felületnagyság miatt 'A' és M_0 illesztési paraméter lehet különböző.

A paraméterbecslés azt mutatták, hogy a forráshoz közeli detektorok $i-t$ jelére illesztett függvényből nyert D értékekkel nem lehetett a távoli elektródokon mért görbéit leírni és fordítva. A számított D értékekben – az elektród helyétől függően – több, mint 80% eltérés is adódott.

Sajnos emiatt abszolút D értéket nem tudtunk meghatározni, csak a diffúziós együttható esetleges változását számíthattuk. Ilyen módon eddig Hg(II) ionok diffúziós együtthatóját határoztuk meg Ca-alginát gélben, és biotinnal módosított Ca-alginát gélben. A Ca-alginátban mintegy 2,5-ször kisebb diffúziós együtthatót találtunk, mint a porózusabb biotinnal módosított alginátban.

1. b) Az új cellában mért anomáliák számítógépes modellezése

A cellában megismételtük a vizsgálatokat úgy is, hogy gél helyett vizes oldatban hexacianoferrát(II) ionokat oxidáltunk pillanatszerűen egy elektródon és a többi elektródon az odadiffundáló ionokat detektáltuk, hogy a kapilláris forrás hibáját (nem végtelen kicsiny csepp) kiküszöböljük. Vizsgálataink során ismét megfigyeltük, hogy a mérőelektródok geometriai elrendezéstől függően más és más diffúziós együttható számítható, a jel maximuma késéssel detektálható. A késés mértéke a meghatározandó együttható értékében akár 80%-os hibát is eredményezett.

A diffúzió modellezésére először a véges változások módszere alapján 2D programot készítettünk, majd ezt továbbfejlesztettük 3D-sá. A program a komponensek vándorlásának és koncentráció eloszlásának nyomon követése mellett lehetőséget ad a modellezett térben egyszerűbb kémiai reakciók vizsgálatára is. Így például elsőrendű, másodrendű reakciókat és a Michaelis menten kinetikát követő enzimatis reakciókat építhetünk be a modellbe. A 2D programban kétféleképpen kezelhető a modellezett tér széle: az egyik esetben zárt a tér, azaz a komponensek nem tudnak eldiffundálni, míg a másik esetben nyitott a tér. Nyitott tér esetén a komponensek egy a modellezett teret körülvevő virtuális cellasorba diffundálnak. Erre azért van szükség, hogy a modellezett tér belsejében kialakuló koncentráció profilokat csak a legkisebb mértékben változtassuk meg. A virtuális cellákban egy adott komponens koncentrációja nem lehet mindig nulla, mivel ekkor jelentős lenne a modellezett térből kifelé mutató koncentráció gradiens. Ezért a virtuális cellákban az adott komponens pillanatnyi

koncentrációját a tér felőli utolsó 2 cellában lévő koncentrációjának lineáris extrapolációjával adunk meg.

Mindkét programban lehetőség van az adott anyagok számára át nem járható falak beépítésére. Így a számítógép memóriakapacitásától függő felbontásban a mérőcella rajza elkészíthető, az abban elhelyezett mikroelektródok benyúló üvegszáraival és az esetleges többi térbeli akadállyal együtt. Ezek a lehetőségek a korábbiakban alkalmazott 1D-s programoknál lényegesen életszerűbb, a valóságot jobban megközelítő modellezést tesznek lehetővé.

A modellezés megmutatta, hogy a különböző pozíciókban lévő detektor mikroelektródok jeleiből számított eltérő 'D' értékek egyik lehetséges oka, hogy a diffúzió nem gömbszimmetrikus (1.1.ábra, jobb). Így a kiértékeléshez alkalmazott, és gömbszimmetrikus diffúziót feltételező elméleti függvény a kiértékelésekre nem alkalmazható. A gömbtől eltérő diffúziós profilt a mikroelektródok üvegszárai okozzák: ezek miatt a forrásból kiinduló anyag rendelkezésére álló tér lecsökken, a szférikus eloszlás módosul.

1. c) A modellszámítások és eredményeinek kísérleti ellenőrzése

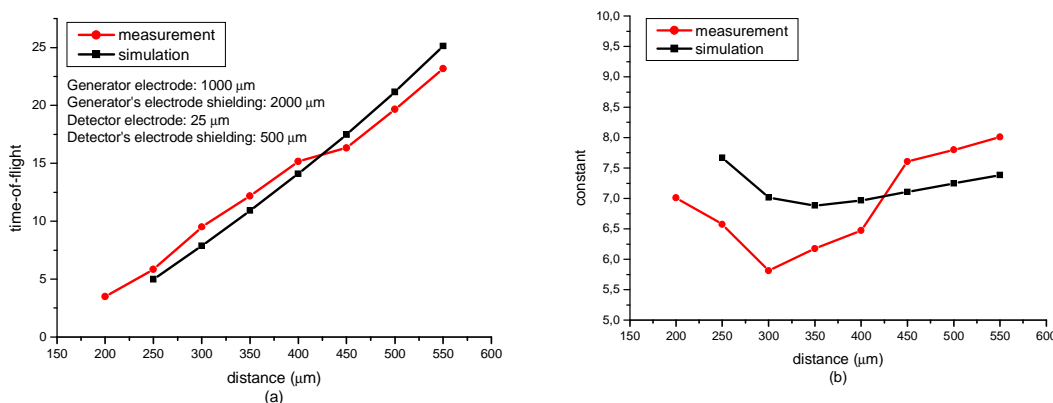
Az új típusú cellában kapott anomáliák okának részletesebb megismerése érdekében egyszerűbb elektródelrendezés melletti mérések és modellezés mellett döntöttünk. Ezúttal egymással szemben helyeztük el a forrásul szolgáló mikroelektródot és a detektort. A kezdeti távolságukat mikroszkóppal megmértük, és modellanyagként az ismert diffúziós együtthatójú és jól mérhető KI-oldatból generált jódot alkalmazva méréseket, illetve modellszámításokat végeztünk. A méréseket megismételtük úgy is, hogy a generátor illetve a detektor elektródok méretét is változtattuk.

A diffúziós együttható kiszámításokhoz a repülési időket használtuk. Az (1) egyenlet a forrástól adott 'd' távolságra egy maximumon áthaladó görbét ír le, így a maximumnál $\delta c/\delta t=0$ és így

$$D = \frac{d^2}{6\tau} = \frac{d^2}{C\tau} \quad (2)$$

adódik, ahol τ - a maximum megjelenéséig eltelt idő, a repülési idő, míg C a diffúzió geometriájától függő konstans. Ennek értéke szférikus diffúzió esetén 6, síkdifúzió esetén 2. A (2) egyenletből látható, hogy adott geometria esetén $D \cdot C$ állandó kell, hogy legyen, feltételezve, hogy a diffúziós együttható adott hőmérsékleten nem változik.

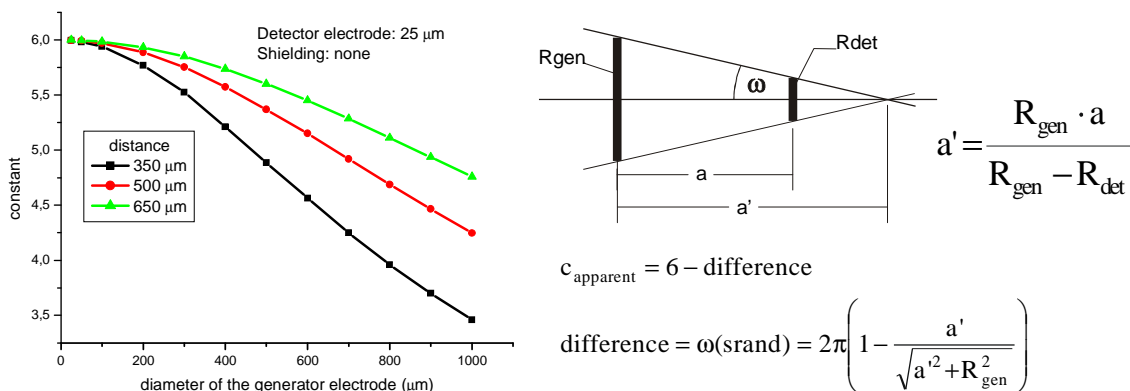
A mérések és a mérési geometriával végzett modellszámítások is azt mutatták, hogy adott forrás/elektrod pár esetén a 'C' érték a távolságtól függően széles tartományban (2-8) változik (1.2.ábra).



1.2. ábra. Time-of-flight mérés 25 μm /500 μm shielding Pt elektróddal KI/I₂ rendszerben, a generátor 1000 μm /2000 μm Pt korong volt. A bal oldali ábrán repülési idők (mért és számított), a jobb oldalon a 'C' értékek láthatók a távolság függvényében.

Amint az 1.2. ábrán is látható a forráshoz közel 'C' értéke 6-ot meghaladja, majd csökkenni kezd, végül nagyobb távolságoknál ismét nő. Más elektród kombináció esetén más alakú volt a függvény. Így 200/500 µm generátor esetén a 200-1000 µm távolság tartományban a 'C' értéke 4-7 között – a modellszámításokkal összhangban - monoton nőtt.

A vizsgálatok alapján két következtetést tudunk levonni: a szférikus diffúziós profilt egyrészt az elektródok shieldingjének (az elektródok csúcsát körülvevő szigetelő üveg) átmérője, másrészt az elektródok átmérője is befolyásolja. Ez utóbbi hatását egyszerűbben lehetett vizsgálni: olyan elektródokat készítettünk, amelyeknél a shielding elhanyagolható vastagságú. A shielding nélküli elektródokat úgy készítettük, hogy a különböző átmérőjű Pt szálakat üvegapillárisba forrasztottuk úgy, hogy a Pt szál kb 1-1.5 mm hosszan kilógott belőle. A szálát ezután polisztirol toluolos oldatába (5%) merítettük, majd hegyükkel fölfelé elpárologtattuk az oldószert. A visszamaradó polimerfilm becsléseink szerint mintegy 1-3 mikron vastag volt, amely az általunk használt legvékonyabb Pt szál 25 mikronos átmérőjéhez képest elhanyagolható. Ezekkel az elektródokkal végezve a méréseket egy olyan „idealizált” állapotot akartunk kialakítani, amikor csak generátor mérete határozza meg a diffúzió geometriáját, azaz pontszerű forrásnál a gömbi, korong alakú forrásnál a síkdifúzió lesz érvényes. Amint azt a 3 ábra bal oldalán látható mutatja, a generátor elektród méretének növekedésekor - rögzített generátor-detektor távolság mellett – átmenet tapasztalható a 'C' értékében 6 és 2 között. Az ábrán az is látszik, hogy a két csúcs távolításakor a változás lassabb, mivel a detektor szempontjából tekintve a generátor elektród „látószöge” csökken.



1.3. ábra. Shielding nélküli elektródokkal végzett modellszámítások. Bal: 'C' értékének a generátor méretétől való függése látható három generátor-detektor távolságnál, jobb: a detektor elektród méretéből adódó eltérés korrekciója látható.

Megállapítottuk, hogy –szükségszerűen- a detektor méretéből is adódik hiba. Ezt úgy tudtuk figyelembe venni, hogy a két elektród fizikai távolsága helyett egy virtuális távolságot vezettünk be. Ezt úgy kaptuk, hogy a generátor-detektor széleit összekötő kúppalástot meghosszabbítva kiszámítottuk a kúp magasságát (1.3. ábra bal oldal). A kúp nyílásszögének függvényében ábrázolva 6-'C'-t (ahol 'C' értékeit a modellszámításokból nyertük), 0.996-os meredekségű, 0-án átmenő egyenes volt illeszthető.

Megállapítható volt az is, hogy a generátor elektród és/vagy a detektor – shieldingje valamiképp a 'C' értékének 6 fölé növekedését vonja maga után. Így például 25 mikronos Pt generátor/detektor átmérőnél a generátor elektród shieldingjének 300-ról 1000 mikronra növelésekor a 'C' értéke 7-ről 6.2-re változik. Ennek közelítő leírását nem tudtuk még megadni.

1. d) A kísérletek és az újonnan tervezett modellezések eredményei alapján planáris elrendezés kialakítása és vizsgálata

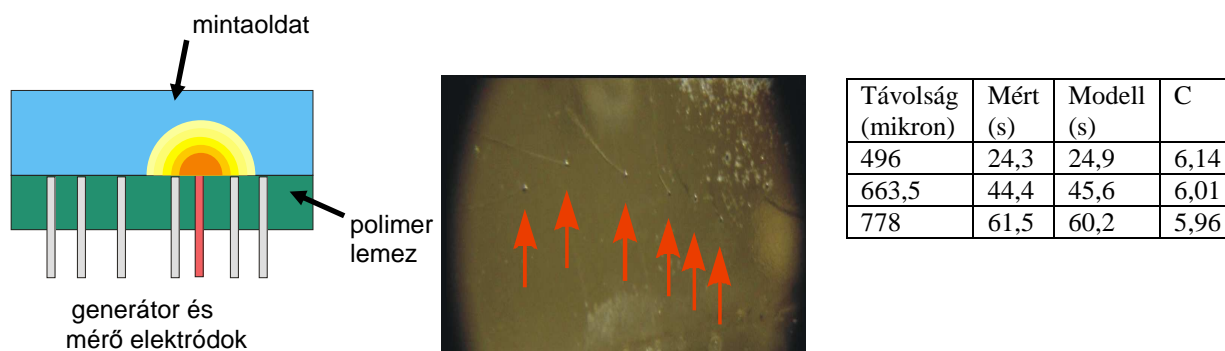
Az előzőekben bemutatott eredményeink úgy összegezhetőek, hogy amennyiben a diffundáló anyag útjába térbeli akadály kerül, a koncentráció frontok szférikus eloszlásának megváltozása csak bonyolult függvénnyel adható meg, amelynek egy részét nem tudtuk leírni. Ezek miatt két lehetséges továbblépési lehetőség adódott: a cella kalibrációja, vagy új elrendezés keresése.

A cella kalibrációját úgy lehet megoldani, ha pl. vizes közegben egy ismert diffúziós együtthatójú komponensnél megmérjük minden detektor elektródon a repülési időt, majd a geometriai távolság ismeretében egy korrekciós faktort vezetünk be minden egyes detektor elektródra. Ennek hátránya, hogy amennyiben kapillárisból juttatunk be meghatározandó anyagot, a kapillárist pontosan ugyanarra a helyre kell beszúrni a gélbe, ahol korábban a gél nélküli kalibrálást végeztük. Ez többszöri próbálkozás után sem sikerült a megfelelő pontossággal.

Így egy olyan mérési elrendezést kerestünk, amelynél 'C' értéke nem, vagy csak kis mértékben függ a detektor elektródok helyzetétől. Az optimális geometria megtalálására a 3D modellező programot alkalmaztuk, mert ennek használata a kísérleti munkánál gyorsabban adott eredményt, lerövidítette a keresést.

Végeredményben azt találtuk, hogyha az elektródokat a generátorral egy síkban helyezzük el, a koncentráció profilok nem torzulnak. Modellezést végeztünk arra az esetre, ha az elektródok közötti tér fallal van kitöltve. Ekkor is az elméletihez közeli, az elektródtávolságtól független $C \sim 6$ értéket nyertünk.

Ezután elkészítettünk egy olyan cellát, amelybe 7 db 25 mikronos Pt szálát egy síkban, egy epoxi rétegben rögzítettünk, majd a felületet felpolíroztuk (1.4. ábra). Ezután KI/I₂ rendszerrel vizes közegben méréseket végeztünk, úgy, hogy egy elektródon jódot generáltunk és néhány másik elektródon a repülési időket mértük. Ennek célja az volt, hogy megbizonyosodjunk a modellszámítások eredményének helyességéről.



1.4. ábra. Planáris mérőcella diffúziós együttható meghatározásához. Bal: metszeti rajz, középen: a cella fényképe a mikroelektródokkal, jobb: mért és modellezett repülési idők, valamint a kísérleti értékekből nyert 'C' értékek.

Amint az 1.4. ábra és a jobboldali táblázat mutatja, a planáris elrendezés alkalmas a diffúziós együtthatók meghatározására. A 'C' értéke nem változik számottevően a távolsággal, ami alátámasztotta a modellszámítások helyességét. Egyúttal azt is megmutatta, hogy a modellezés valóban alkalmas eszköz lehet a diffúziós vizsgálatok tervezéséhez.

A kialakított planáris elrendezés azzal a további előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, hogy gél vagy polimer rétegek egyszerűen, kontrollált vastagságban készíthetők az elektród felületén, a mérés elvégzése után leszedhetők. A mérőelektródok tisztítása egyszerű, polírozással megoldható, így a mérőcella többször is felhasználható.

2. Anódosan oxidált alumínium, mint reflexiós optikai szenzorok hordozója

A pályázat keretében megvizsgáltuk, alkalmas-e optikai szenzorok mátrixaként a elektrokémiai úton kialakított alumínium oxid réteg. Közismert, hogy az alumínium anódos oxidációja során a kialakuló oxidréteg nanopórusokat tartalmaz. A pórusok átmérőjét az alkalmazott elektrolit, a hőmérséklet és az áramsűrűség befolyásolja. A pórusok mélysége az elektrokémiai oxidáció idejével pontosan szabályozható. Az alumínium magas reflexiója további előnyöket kínál nagy távolságból leolvasható optikai szenzorok készítése terén. Így alumínium felületen anódos oxidációval kialakított csatornában eredményesen immobilizáltunk az ammónia érzékeléséhez szükséges vegyületek adszorpcióval történő immobilizálására.

Kétféle módszerrel alakítottuk ki az ammónia szenzorok hordozóit:

- a) Állandó áramsűrűséggel készült hordozók és szenzorok
- b) Állandó feszültséggel eloxált hordozók és szenzorok.

2.a) Állandó áramsűrűséggel készült szenzorok

A reflexiós szenzorok hordozója a következő képpen készült: elektropolírozott alumínium lemezt Katódként U alakra meghajlított, 99,99% tisztaságú alumínium lemezt alkalmazva a szenzorlemezeket egyenárammal anódosan oxidáltuk $1,6 \text{ A/dm}^2$ felületi áramsűrűség mellett. A különböző ideig történt elektrolízis befejeztével a lemezeket többször öblítettük, majd desztillált vízben ultrahangos fürdőben 10 percig áztattuk a pórusokban lévő savnyomok eltávolítása céljából. Egyes szenzorokat kromatográfiában használatos megosztó folyadékokkal, polimer-lágyítókkal vontuk be. Ezután a lemezeket indikátor oldatba merítettük különböző időtartamra, végül mosás után sósavgőzbe tartva protonáltuk.

Az irodalomban található ammónia szenzorokkal történő összehasonlíthatóság miatt három festéket, a krezolvöröst ($pK=8,46$), a brómkrezolbíbort ($pK=6,4$), és a brómfenolkéket ($pK=4,1$) választottunk ki. Saját készítésű átfolyó cellában száloptikás fotométerrel mértük különböző eloxálási és festési idővel készült szenzorok protonált és deprotonált állapotának reflexióit. A maximális jelváltozást 16 perc eloxálási és 32 perc festési idő esetén kaptuk. A válaszidőt és érzékenységet figyelembe mindkét értéket 10 percnél választottuk.

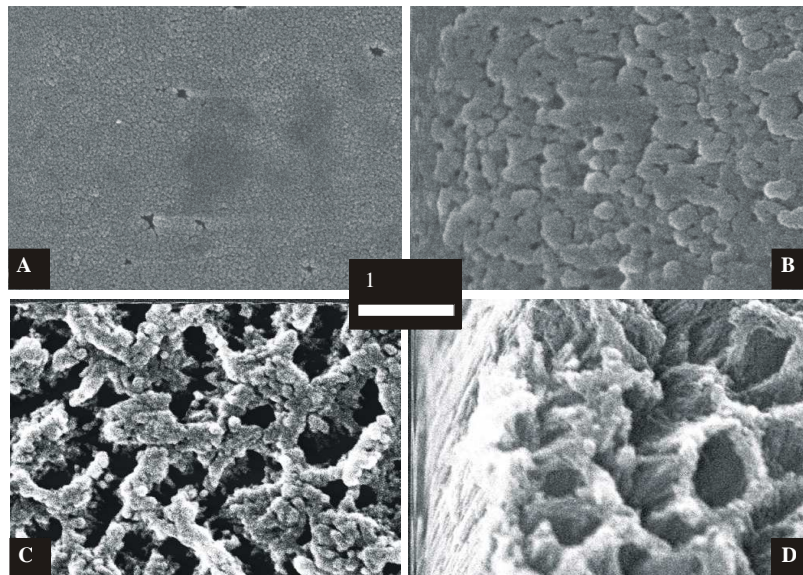
A szenzorok protonálására sósavgőzt használtunk. A módszer hátránya, hogy kedvezőtlenül befolyásolhatja a kalibrációt illetőleg a válaszidőket, előnye, hogy a protonálás egyszerűen kivitelezhető. $0,2 \text{ m/m\%}$ -os dodecil-benzolszulfonsav oldattal rövid ideig (1-2 s) protonálva a szenzorokat a festékréteg nem sérül. A későbbi mérések során kiderült, hogy az ily módon kezelt szenzorok gyorsabban visszaalakulnak.

Két hullámhosszon történő kiértékeléssel biztosítottuk, hogy a festék koncentrációjától független jelváltozással számolhassunk. Kalibrációs görbéket vettünk fel, mely alapján megbecsültük a szenzorok kimutatási határát és dinamikus tartományát, mely elsősorban az alkalmazott festéktől függött.

Már az első szenzorok elkészítésekor világossá vált, hogy a válaszidő jelentősen függ az eloxálási időtől, az oxidréteg vastagságától, mivel a pórusokon belül diffúziókontrollált az anyagtranszport. Megmértük az érzékelő pórusainak betömésére szolgáló hidrofób bevonattal készített szenzorok válaszidejét és jelváltozásra gyakorolt hatását. A válaszidők, a kezeletlen szenzornál is mérhető néhány másodperctől 1-2 percig is terjedtek. A visszaalakulás ideje az ammónia koncentrációjától függően 15 és 240 perc között változott.

2. b) Állandó feszültséggel eloxált hordozók és szenzorok

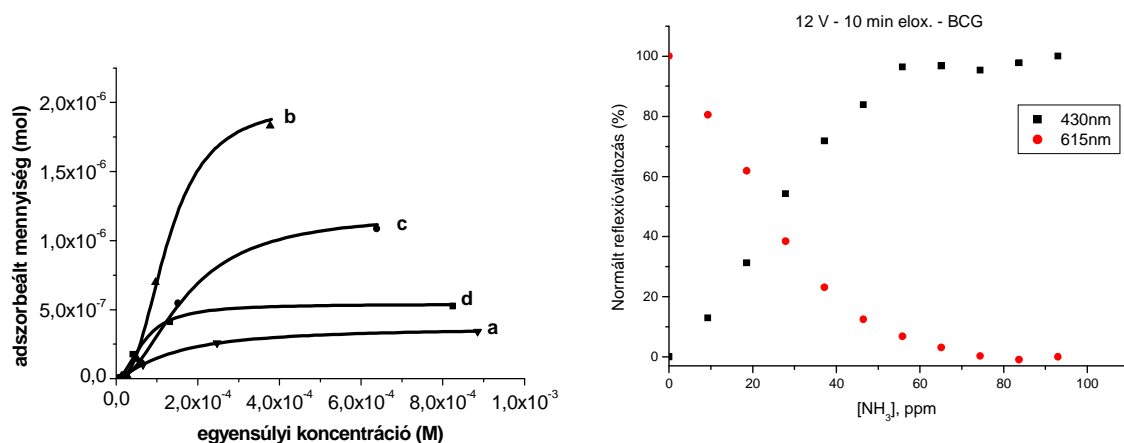
Állandó áramerősséggel végzett oxidáció helyett konstans feszültséget alkalmazva különböző méretű és porozitású oxidfilmekhez jutottunk. Magasabb feszültség (összetételétől függően 24-110 V közé) alkalmazásakor a tömör film helyett lyukacsosot kaptunk, bizonyos esetekben (pl. kénsav $24 \text{ V } 10^\circ\text{C}$) szabályos, hatszöges elrendezésű pórusrendszer kialakulása figyeltük meg (2.1. ábra, SEM vizsgálatok).



2.1. ábra. 5%-os kénsav oldatban különböző feszültség mellett eloxált alumínium lemezek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei. A 6V, B 12V, C: 18 V, D: 24 V

Egyszerű kísérleti módszerrel (adott felületű oxidrétegű filmet különböző higítású, ismert térfogatú indikátor oldatba helyeztük, majd az egyensúly beállása után az oldat koncentrációját fotometriásan mértük) meghatároztuk az eltérő módon készített filmekre maximálisan adszorbeálódó trifenil-metán indikátor mennyiségét az adszorpciós izotermákból. Megállapítottuk, hogy a póruszám növelésekor az adszorbeált mennyiség nő, a pórusméret növekedésével csökken (2.2 ábra bal).

Ammónia szenzort készítve a filmekből azt találtuk, hogy a pórusméret elsősorban a jelváltozás nagyságát és a szenzor visszatérési idejét befolyásolja, ez utóbbi nagy pórusok esetén negyedére is csökkenthető (a tömör oxidrétegű szenzorok 50-55 percéről 15-18 percre). A szenzorok kalibrációjának hőmérséklet függését megvizsgálva megállapítható volt, hogy magasabb (40 °C-tól) hőmérsékleten a kimutatási határ jelentősen nő és a szenzorok dinamikus tartománya csökken. A 25 °C-on tapasztalt 1.5-2 dekád (2.2. ábra jobb) tartomány helyett a színváltozás egy 0,3-0,5 dekád tartományban következik be. Magasabb hőmérsékleten a szenzorok visszatérési ideje jelentősen (50%) csökken.



2.2. ábra. Bal: Különböző feszültséggel eloxált alumínium lemezek adszorpciós izotermái, a:6V ; b:12V ; c:18V ; d:24V.

Jobb: 12V/ 10 min eloxálás mellett készített BCG szenzor kalibrációs görbéje 25°C

Legutóbbi vizsgálataink azt mutatták, hogy a pórusméret a szenzor érzékenységét is befolyásolja. Így pl. a 12 V készített szenzor érzékenysége (50%-os deprotonáltsághoz tartozó ammónia koncentráció) 18 ppm, míg a 18 V-on készített szenzoré 25 ppm.

A szenzorok tárolhatóságával kapcsolatban kedvezőek a tapasztalataink. Bár bevonat nélkül pár nap alatt kiszáradnak, 100%-os páratartalmú helyen tárolva több hónapig eltarthatóak a kalibrációs paraméterek megváltozása nélkül. A bevonattal ellátottak még ennél is tartósabbnak bizonyultak. A közel másfél évnyi laborlevegőn (!) történő tárolás után újra mért szenzor a készítésekor felvett kalibrációs sorozathoz képest 5% eltéréssel jelzi az ammónia koncentrációját.

A rendelkezésünkre álló irodalmi adatok szerint elsőként készítettünk eloxált alumínium felületen jól működő, optikai szenzort ammónia gázra. Érzékenysége és mérési tartománya alapján a szenzor alkalmas lehet az istállóban felhalmozódó ammónia detektálására, az ott jellemző 0-100 ppm-es koncentráció monitorozására. A szenzorokat baromfitelepen vett gázmintákkal teszteltük, a mérési eredmények összhangban voltak a gázmintavevővel és standard módszerrel meghatározott koncentráció értékekkel.

3. Elektrokémiai oxidációs módszerekkel poliluminol film kialakítása és optikai szenzorként történő alkalmazása.

Korábbi vizsgálatainkban az elektromosan vezető ITO üveget közvetlenül vontuk be egy vékony polimer filmmel, melyben réz(II) ionokra szelektív indikátort immobilizáltunk ionpár formában. Felmerült, javul-e a membrán-ITO felületen a töltésátadás, ha az ITO üveget előzőleg vezető polimer réteggel borítjuk, a coated-wire potenciometriás ionszelektív elektródoknál már eredményesen alkalmazott módon. Vezető polimerként olyat terveztünk választani, melyben a működés során optikai úton mérhető változás is bekövetkezik. A több lehetséges (polipirrol, politiofén, polianilin, elektrolitikusan képzett berlinikék film) polimerrel kapott irodalmi eredmények áttekintése után a választás egy újnak mondható elektromosan vezető polimerre, a poliluminolra esett. Közismert, hogy a luminolt kemilumineszcenciás reagensként széles körben alkalmazzák: elsősorban a klinikai gyakorlatban nyert teret, de számos környezetanalitikai alkalmazását is leírták már. A poliluminol a elektrolumineszcenciát mutat, megfelelő körülmények között platina elektródon polarizáló feszültség hatására lumineszcencia mérhető.

A pályázat keretében az alábbi feladatokat végeztük el:

- a) A poliluminol elektrokémiai polimerizálásának vizsgálata Pt és ITO felületen
- b) A poliluminol rétegek kemilumineszcenciájának vizsgálata
- c) Planáris poliluminol szenzor készítése vizek aktív klór tartalmának mérésére
- d) Planáris bioszenzor készítése hidrogénperoxid mérésére

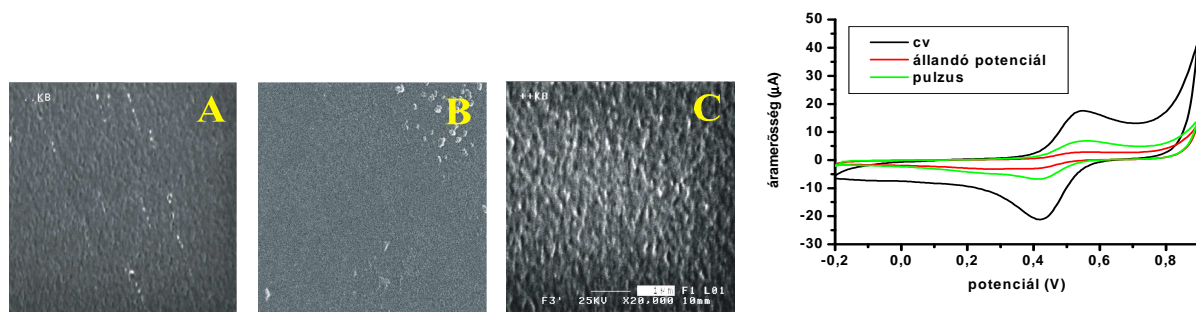
3. a) A poliluminol elektrokémiai polimerizálásának vizsgálata Pt és ITO felületen

Vizsgálataink megkezdésekor Pt elektródon savas közegben választottuk le a poliluminolt ciklikus voltammetriával (-200 - +900 mV tartományban), szokásos három elektródos cellában. Különböző pásztázási sebességeket alkalmazva meghatároztuk a levált poliluminol mennyiségét. Vizsgáltuk az alkalmazott háttéreltrotlit (perklórsav, salétromsav, kénsav, dodecil-benzolszulfonsav, DBS) hatását. Az elkészült és lemosott rétegeket monomermentes kénsav alapoldatban CV módszerrel minősítettük az oxidációs és redukciós csúcson mért áramintenzitás értékkel. Salétromsavban a luminol nehezebben volt oldható, DBS-ben pedig nem tapasztaltunk réteggépződést (ez már a réteggézés közben a CV diagramból is látható volt). Megállapítottuk, hogy ciklikus voltammetriás (CV) leválasztás esetén 0.1 M kénsav és 50 vagy 100 mV/s pásztázási sebesség alkalmazásával reprodukálható poliluminol réteg készíthető. Kísérletet tettünk potenciálugrások leválasztására is. Ilyenkor a munkaelektród

potenciálját egy ideig -200 mV-on tartottuk, majd adott időtartamra $+900$ mV-ra ugrattuk. Ezt ismételve szintén levált a poliluminol a Pt elektródon.

Vizsgálatainkat kiterjesztettük indium-ónoxiddal borított (ITO) felületű elektródokra is. Az ITO réteg fajlagos ellenállása 8 ohm/cm volt. A Pt elektródtól eltérően CV-s leválasztáskor polimerfilm keletkezése nehezen volt észlelhető. A mérési eredmények azt valószínűsítik, hogy az ITO-n eredetileg meglévő felületi (oxid)réteg akadályozza a poliluminol réteg azonnali leválását. A reprodukálható rétegekészítés a kemilumineszcenciás reakciók alapfeltétele, ezért az ITO felület előkezelésére további próbálkozásokat tettünk. Legmegfelelőbbnek a 0.1 M kénsav alapoldatban történő 100 mV/s sebesség mellett, -500 - $+1000$ mV közötti háromszori pásztázás bizonyult. ha az első néhány ciklust -500 - $+1000$ mV között futtattuk. Ezt követően már a Pt elektródnál alkalmazott potenciálhatárok között leválasztható a poliluminol.

A ciklikus voltammetriával leválasztott filmeknél vizsgáltuk az ITO felület borítottságát (pontosabban a polimerrel nem borított elektrokémiailag aktív felület hányadát). Ennek meghatározásához olyan anyagot kerestünk, melynek oxidációs potenciálja a PL redukciós potenciáljától minél messzebb van. A vizsgálatokat végül EDTA-Fe(II) komplex oldatával végeztük el. Ennél a reverzibilis átalakulás oxidációs potenciálja $+300$ mV-nak adódott, a PL redukciós áramának maximuma $+400$ mV-on található. A polimerizáció után és előtt a vaskomplex oldatában felvett CV-k által bezárt területek aránya megegyezik az elektro-polimerizálás utáni és előtti elektrokémiailag aktív elektród felületek arányával. Ezt a teljes felületből kivonva megkapjuk az ITO felület borítottságát. Vizsgáltuk ugyanannyi töltés ráfordítással, de eltérő módon, CV módszerrel, pulzusos technikával és kontrollált potenciálú elektrolízissel ($+800$ mV) készült filmek borítottságát. Az eltérő módon készült filmek eltérő borítottságúak (rendre 83% , 35% és 20%), morfológiájuk (SEM felvétel alapján) némileg különbözik (3.1. ábra).



3.1. ábra

CV-vel (A), állandó potenciálon (B), és pulzáló amperometriával (C) leválasztott rétegek pásztázó elektronmikroszkópos felvétele, valamint monomermentes alapoldatban felvett CV-i

Mivel a CV-s módszer adta a legnagyobb borítottságot, célszerűnek láttuk a továbbiakban az így készített polimer rétegekkel dolgozni. Készítettünk polimer rétegeket azonos pásztázási sebességgel különböző ciklusszámot futtatva, valamint azonos ciklusszám esetén különféle pásztázási sebességeket használva is. A borítottság a ciklusszám növelésével, vagy a pásztázási sebesség csökkentésével növelhető. Mindkét esetben jelentősen megnő az elektro-polimerizáció ideje. 10 mV/s-mal 50 ciklus alatt közel az ITO felületnek 99% -ára vált le poliluminol. Meghatároztuk adott sebesség esetén (100 mV/s) a borítottság függését a ciklusszámtól. Ehhez a csúcsáramokat valamint a csúcspotenciálokat ábrázoltuk a ciklusszám függvényében. Azt találtuk, hogy elektrokémiai szempontból legfeljebb 120 ciklust érdemes készíteni, ezután a csúcsáramok csökkenni kezdenek és a redukciós csúcs potenciálja (mely 20 - 100 ciklus között állandó, $+415$ mV) csökkenni kezdett.

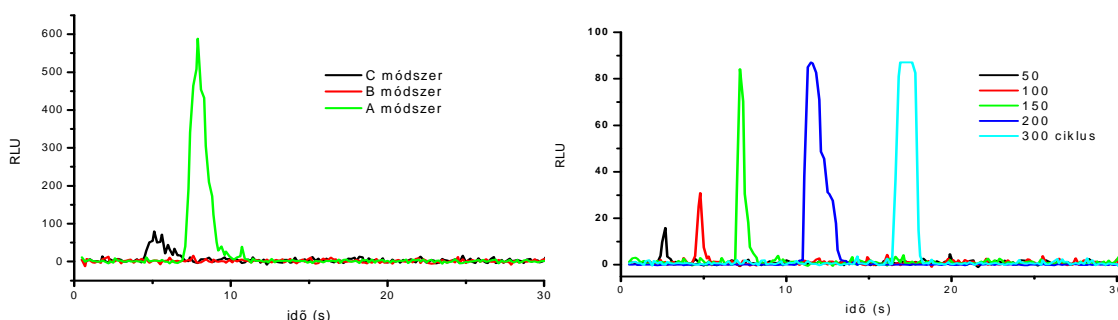
A poliluminol réteg leválását az elektródfelületen - más vezető polimertől eltérően (polianilin, politiofén) - szabad szemmel nehezen látható sárgás elszíneződés mutatja. Az ITO felületen csak a felület csillogásának megváltozása jelzi a réteg képződést. A Turkuban végzett Raman mikroszkópiás és ATIR-IR vizsgálatok megbízható elvégzéséhez az ITO üvegre nem sikerült megfelelő vastag réteget előállítani.

3.b) A poliluminol rétegek kemilumineszcenciájának vizsgálata

Az elektrokémiai mérések mellett összeállítottunk egy lumineszcencia mérésre alkalmas készüléket. A mérésekhez a PL-lal borított ITO lemezt egy sötét dobozban felállított mikroszkóp állványra helyeztük. A kondenzor helyére egy 5x5 mm négyzet alapú hasáb alakú, egyik végén 45°-os lappal ellátott prizmat rögzítettünk, a törőlappal szemközt egy fotomultipliert (PM) állítottunk be. A PM jelét egy előerősítőn keresztül és egy A/D átalakítón át számítógépbe vezettük. A prizma fölé mozgatható asztalkára helyeztük a PL-lal borított lemezt, melyre előzőleg egy 21 lyukat tartalmazó 3 mm vastag pvc lemezt ragasztottunk. Ilyen módon 21 darab cellát kaptunk, amelyek alján azonos körülmények között kialakított PL réteg volt. Egy-egy cellát használtunk minden egyes lumineszcencia méréshez.

A poliluminol kemilumineszcenciás tulajdonságának tanulmányozására több lehetőség is kínálkozik. A luminol reakciója hidrogén peroxiddal jól ismert kemilumineszcenciával jár, mely több percig is tarthat. A hidrogén peroxid mellett a csak néhány másodpercig tartó, hipoklorittal történő reakciót is vizsgáltuk.

Összehasonlítottuk a különböző módszerrel készült PL rétegek kemilumineszcenciáját 0,005 M hipoklorit injektálásakor (3.2 ábra). A legnagyobb fényintenzitást a ciklikus voltammetriás módszerrel készült polimer esetében tapasztaltuk, az állandó potenciálon leválasztott PL esetében pedig egyáltalán nem volt kemilumineszcencia. Valószínűleg az elektropolimerizáció során a polimer túloxidálódott, elvesztette vezetőképességét, emiatt a polimer réteg csak néhány monomer vastagságig növekedett. Ezt az állandó potenciálon leválasztott PL esetében kapott kis borítottság érték is alátámasztja.



3.2. ábra

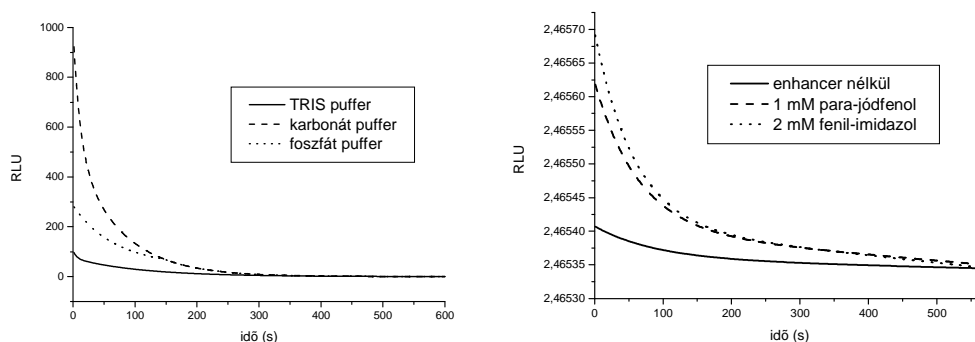
Bal: A különböző módszerrel készült rétegeknél tapasztalt lumineszcencia összehasonlítása

Jobb: A különböző ciklusszámmal készített poliluminol rétegek kemilumineszcenciája

Mivel a CV-s réteg esetében kaptuk a legnagyobb kemilumineszcencia intenzitást, ez a réteg tűnt alkalmasnak a további vizsgálatokhoz. A lumineszcencia intenzitás polimerizációhoz használt ciklusszám növelésekor mintegy 150 ciklusig növekedett, majd nem változott számottevően (4.b. ábra). Bár az elektrokémiai mérések azt mutatták, hogy kb100 ciklusig nő a réteg, a lumineszcenciás vizsgálatokhoz célszerűnek tűnik 150 cikluson át növesztetni a PL-t. Megfigyeltük, ha egy cellába egymás után többször injektálunk oxidálószer, akkor, bár exponenciálisan csökken, kb 10-12 ismétlés után szűnik meg a kemilumineszcenciás jel. Kiszámítva a mintatérbe juttatott reagens és a PL molarányát, azt kapjuk, hogy a PL kemilumineszcenciás jeléhez szükséges oxidálószer többszörösét adagoltuk a cellába. Ez magyarázható azzal, ha feltételezzük, hogy a hipoklorit a vezető polimer kettős kötéseit is

oxidálja. (A hipoklorittal korábban már érintkezett PL réteg elektrokémiai aktivitást nem mutatott).

A poliluminol kemilumineszcenciáját 1 mM-os hidrogén-peroxid oldattal is vizsgáltuk $K_3Fe(CN)_6$ katalizátor jelenlétében. A réteg peroxidra csak a katalizátor jelenlétében világított. A kálium-[hexaciano-ferrát(III)] koncentrációját az irodalom alapján állandó, 10 mM értéken tartottuk, és nem végeztünk kísérletet koncentrációjának optimalizálására. Megvizsgáltuk a pufferösszetétel és a pH hatását a kemilumineszcencia intenzitására. 6 alatti pH-n a réteg gyakorlatilag nem világított, míg 9-es pH felett az ITO réteg sérült, így az optimális pH érték 8-nak adódott (3.3. ábra).



3.3. ábra Bal: A puffer összetétel (pH=8.0) hatása a kemilumineszcencia intenzitásra
Jobb: Lumineszcencia növelők összehasonlítása $K_3Fe(CN)_6$ -oldatos reakcióra

A puffer összetételtől is függött az intenzitás. Foszfát pufferhez képest a TRIS puffer körülből harmad akkora jelet ad ugyanolyan körülmények között. Azonban a karbonát puffer mintegy háromszor jobbnak bizonyult a foszfát puffernél. A borátpufferben a foszfáthoz hasonló jelintenzitás volt kapható. A kemilumineszcencia intenzitás-idő görbékből meghatároztuk a reakciók élettartamát. Ezt úgy végeztük, hogy a hidrogén-peroxid hozzáadásának pillanatát 0-nak véve a kapott, időben csökkenő intenzitás-görbére két tagból álló exponenciális függvényt illesztettünk, majd a gyorsabban lecsengő tag illesztési paraméteréből a „felezési időt” kiszámoltuk. Amint a 3.3 ábrából is megbecsülhető, a peroxiddal vas katalizátor mellett történő kemilumineszcencia időtartama 80-140 s-nak adódott, ami többszöröse a hipokloritos oxidáció során tapasztalt 2-4 s-nak.

3.c) Planáris poliluminol szenzor vizek aktív klór tartalmának mérésére

A klórt gyakran alkalmazzák ma is uszodák fertőtlenítésére és a csapvíz fertőtlenítésére egyaránt. Mivel a PL réteg hipoklorittal jól mérhető jelet adott, e reakciót analitikai célra optimalizáltuk. E méréseknél a puffer pH-t 8.5-re állítottuk be. Kalibrációs görbét vettünk fel 0-5 mM hipoklorit tartományban. A görbe lineáris tartománya a 0-0.5 mM közé esett, ennél nagyobb koncentrációknál erős lumineszcencia csökkenést tapasztaltunk, 5 mM hipoklorit esetén a maximális értéknek csak 15%-át mértük.

A poliluminol réteggel a hipokloritos reakcióra 0.02 mM mérési alsó határt kaptunk. Ez sajnos mintegy százszorosa a csapvízben megengedett határértéknek. Így a mérési módszert egyetemünk uszodájából vett mintákon próbáltuk ki. 3 pontos standard addíciós módszerrel sikerült az uszoda víz aktívklór tartalmát meghatározni, a mérési eredmények 10-15% relatív eltérést mutattak a klasszikus jodometriás kontroll mérésekhez képest.

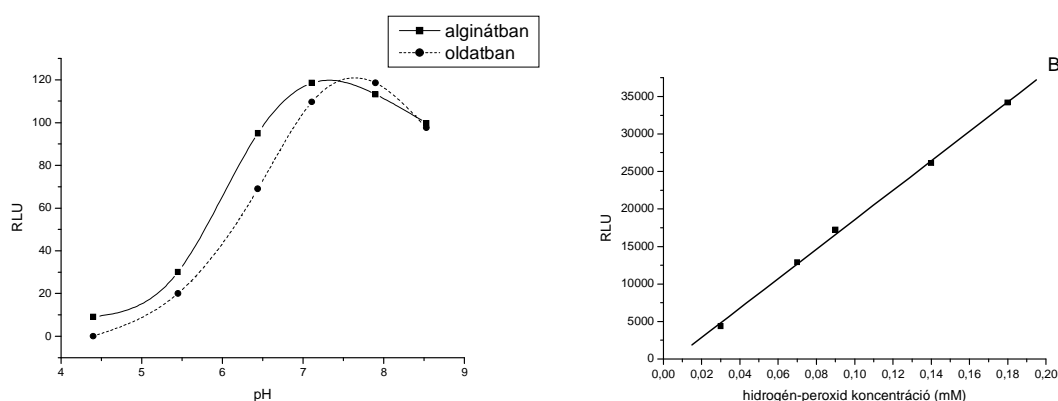
Megpróbáltuk javítani a módszer érzékenységét. Irodalmi adatok szerint peroxid jelenlétében a hipoklorit-luminol reakció érzékenyebbé tehető, így kézenfekvőnek látszott ezt a poliluminol esetén is kipróbálni. Meglepő módon peroxid jelenlétében a PL oxidációja

ugyanúgy néhány másodperc alatt játszódik le, mintha csak hipoklorit lenne a cellában, és nem a peroxidra jellemző 100 s körüli volt a reakció felezési idő. A hidrogén-peroxid optimális koncentrációja 1 mM-nak adódott, a pH-t pedig 8.5-nek választottuk. A reakció a várakozásnak megfelelően érzékenyebb lett: kimutatási határként 0.1 μM , mérési alsó határnak 0.25 μM adódott, ami közel százszor kisebb annál, amikor a hipokloritot önmagában mértük. Standard addíciós módszerrel uszoda és csapvíz klórtartalmát határoztuk meg, melyet ez esetben is titrimetriás módszerrel ellenőriztünk.

3.d) Planáris bioszenzor készítése hidrogénperoxid mérésére

A peroxiddal történt eredményes vizsgálatok után célszerűnek láttuk, ha megpróbálunk egy peroxid mérésére alkalmas bioszenzort készíteni. Ehhez a módszer érzékenységét próbáltuk megnövelni. A hidrogén-peroxid luminol reakciók érzékenyebbé tételére szolgáló két lumineszcencia növelőt („enhancer”) próbáltunk ki (p-jódfenol, pIP, és fenilimidazol, PI). Meghatároztuk ezek optimális koncentrációit (1 ill 2 mM) karbonát pufferben. Megfigyeltük, hogy a lumineszcencia növelő jelenlétében valóban jelentősen nőtt a mérhető intenzitás, ugyanakkor a felezési idő mintegy felére csökkent (karbonát pufferben 84 s, PI 42 s, pIP 46 s). Ezek után oldott állapotú tormaperoxidáz (HRP) enzimmel végeztünk vizsgálatokat annak megállapítására, hogy mekkora enzimaktivitás lesz szükséges a bioszenzor elkészítéséhez. Az enzim koncentrációt a további mérésekhez 108 U/ml-ben állapítottuk meg, ez kb 2 U/cella koncentrációnak feleltethető meg.

A vizsgálat folytatásaként Ca-alginát gélben rögzített enzim pH-függését vizsgáltuk. Az alginát oldat kalcium ionok hatására térhálós szerkezetű géllé alakul. A gél pórusaiba különböző anyagok – így például enzimek – immobilizálhatók. A poliluminollal bevont ITO lemezekre az alginát gél vékony filmszerű terítését mind a saját készítésű spin-coating készülékkel, mind speciálisan erre a célra készített kés segítségével megpróbáltuk. A kísérletek során a poliluminol felülete túl hidrofóbnak mutatkozott és eleinte nem sikerült alginát filmet teríteni a lemezre. Ezért egy olyan anyagot kerestünk, amit előzőleg a lemezre terítve hidrofil réteget képez, és biztosítja, hogy az alginát egyenletesen szétterülhessen a lemez felületén (primary layer). Többszöri próbálkozás után 0,5 m/v%-os hidrogél D4 alkoholos oldatát találtuk a legmegfelelőbbnek. Így a szenzorok elkészítéséhez a poliluminolos ITO lemezre spin-coating készülék segítségével először 4 μl oldott 0,5%-os hidrogélt, majd ezt követően 4 μl , pufferben oldott enzim tartalmú, 2%-os alginátot pörgettünk a lemezre, végül kalciummal térhálósítottuk. Az ITO réteget is beleszámítva négyrétegből álló bioszenzort készítettünk, mely az enzim mellett immobilizált puffert is tartalmazott.



3.4. ábra Bal: Szabad és immobilizált enzim aktivitásának pH függése, Jobb: kalibrációs görbe HRP bioszenzorral

A 3.4 ábrából látható, hogy az alginátban immobilizált hidrogén-peroxidáz pH-optimuma 7,2-re, azaz az oldatban mért szabad enzim pH-optimumához képest 0,4 pH-egységnyt savasabb

irányba tolódott. A kemilumineszcencia intenzitás hidrogén-peroxid koncentrációtól való függése 1 mM-ig lineáris az adott kísérleti feltételek mellett. A kalibrációs egyenesből a peroxid mérés kimutatási határa megbecsülhető, ennek értékére mintegy 2-5 μM adódik.

4. Elektrokémiai modulált érzékelők készítése és vizsgálata

A pályázat célkitűzése volt, hogy elektrokémiai úton modulálható vagy legalábbis regenerálható optikai kémiai érzékelőket fejlesszünk. A vizsgálatokat két irányba folytattuk. A korábban modellvegyületként használt ionpárként immobilizált cinkon felhasználásával reverzibilis réz(II)ion érzékeny optikai szenzort készítsünk. Másrészt az időközben elkezdett poliluminolos vizsgálatok eredményeire alapozva olyan elektropolimerizálható anyagokat kerestünk, melyek alkalmasak vízben oldott klór mérésére, ugyanakkor a poliluminollal ellentétben a mérés után elektrokémiai redukálhatók.

A pályázat keretében az alábbi feladatokat végeztük el:

- a) Planáris érzékelő kialakítása réz(ii)ionra
- b) Reverzibilis planáris és száloptikás klór-szenzor vizsgálata

4.a) Planáris érzékelő kialakítása réz(II)ionra

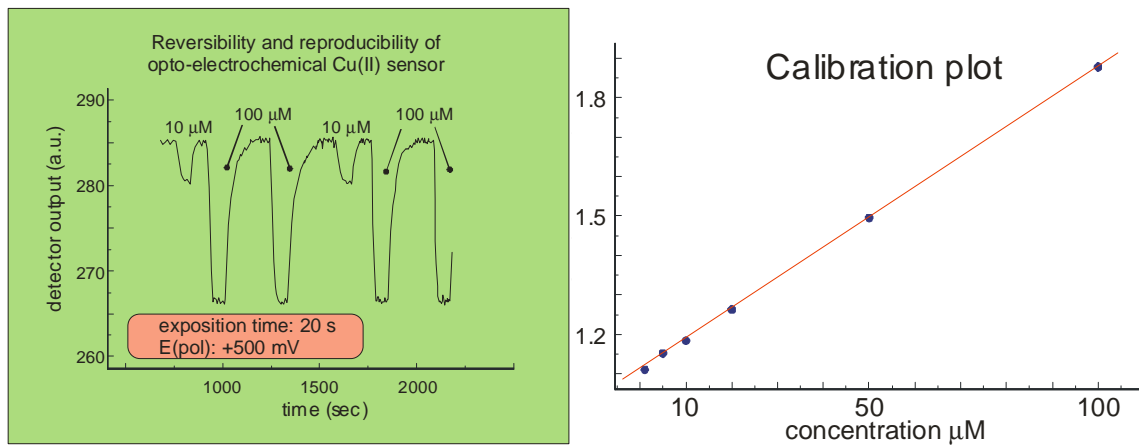
Korábbi vizsgálatainkban a rézion szelektív cinkon-tetraoktil ammónium ionpárt apoláros polimerben oldottuk. Az indikátor komplexet képez a fémiónnal és ennek stabilitása olyan nagy, hogy az így készült szenzor irreverzibilis. Amennyiben a polimer réteget ITO felületen alakítottuk ki, lehetséges volt elektrokémiai regenerálni a szenzort. Ez úgy történik, hogy a rézzel történt meghatározott idejű expozíció után puffer oldatba helyezük a szenzormembránt majd kis feszültséget (+500 mV) alkalmazva anódosan polarizáljuk. Tapasztalat szerint egy idő után a szenzor visszanyeri eredeti színét és alkalmas lesz újabb mérésre.

Első lépésként lágyított polimer helyett ionfolyadékot (BMIM-PF₆) alkalmaztunk. Azt feltételeztük, hogy a mobil töltéshordozók a polarizáció során elősegítik az ionok távozását. A folyékony BMIM-PF₆ immobilizálását hosszabb kísérleti munka után megoldottuk. Poliuretán (D4) hidrogélben rögzítve 30% ionfolyadék tartalmú membránok készíthetők ITO üvegre.

A teszteléshez megfelelő átfolyó mérőcellát alakítottunk ki. Prizmás fénybecsatorló rendszert készítettünk, így a korábban alkalmazott egy hullámhosszon történő mérés helyett teljes spektrumok regisztrálását tudjuk elvégezni csillapított teljes belső visszaverődés (ATIR) üzemmódban száloptikás fotométerünkkel.

Megismételtük korábbi vizsgálatainkat. Első lépésben megvizsgáltuk, hogy a rézionokkal exponált szenzormembrán visszaalakítható-e a pufferoldat (Britton-Robinson, pH=6.5) átáramoltatásával. Mivel a szenzorból így nem távoztak el a rézionok, az ITO lemezt anódosan polarizáltuk. Ekkor a szenzor mintegy 120 s-on belül visszanyerte színét. Amennyiben rézionokat is tartalmazó oldatban végeztük a polarizációt, nem történt visszaalakulás. A fenti módon 5 μM mérési alsó határral (4.1. ábra) sikerült a rézionokat meghatározni.

Ugyanakkor a szenzorok tesztelése során azt a nem várt jelenség lépett fel, hogy az ionfolyadékot tartalmazó szenzorrétegből az indikátor-réz komplex kioldódik. Az indikátor molekula a szenzormembránban stabil volt, az átfolyós vizsgálatok alatt 2-3 órán át nem tapasztaltunk kioldódást. Ugyanakkor nagyobb koncentrációjú (1mM) rézion hatására a membrán megkékült, majd minden átmenet nélkül, nem polarizált lemez esetén is, kioldódott a komplex. Ezt korábban lágyított hidrogél és lágyított pvc mátrix esetén nem tapasztaltuk. A kioldódás esetlegessége miatt a szenzormembrán a gyakorlatban nem tűnik használhatónak.



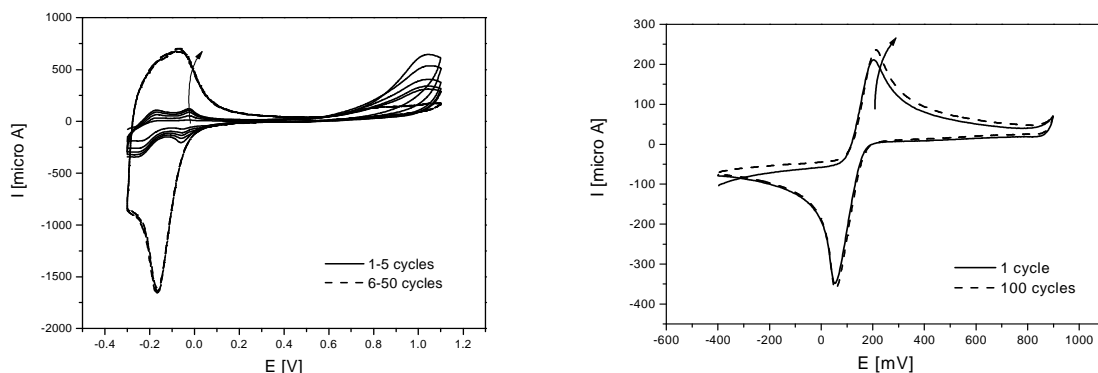
4.1. ábra. ITO/BMIM-PF₆/Hydrogel D4/Cinkon szenzor vizsgálata. Bal: 630 nm-en mért válaszfüggvény, Jobb: kalibrációs görbe.

A vizsgálatok alatt így arra törekedtünk, hogy minél rövidebb ideig érje réz(II) tartalmú oldat a szenzort.

4.b) Reverzibilis planáris és száloptikás klór-szenzor vizsgálata

Ez utóbbi vizsgálatokat prágai kollégáinkkal közösen végeztük. Laboratóriumunkban planáris ITO lemezre elektropolimerizációval különböző rétegeket választottunk le és ATIR módban mértük a planáris elrendezésű szenzorok választát. Külföldi kollégáink az ITO réteg kialakítását, a rétegvastagság és törésmutató mérését, valamint az optikai szál vizsgálatokat végezték.

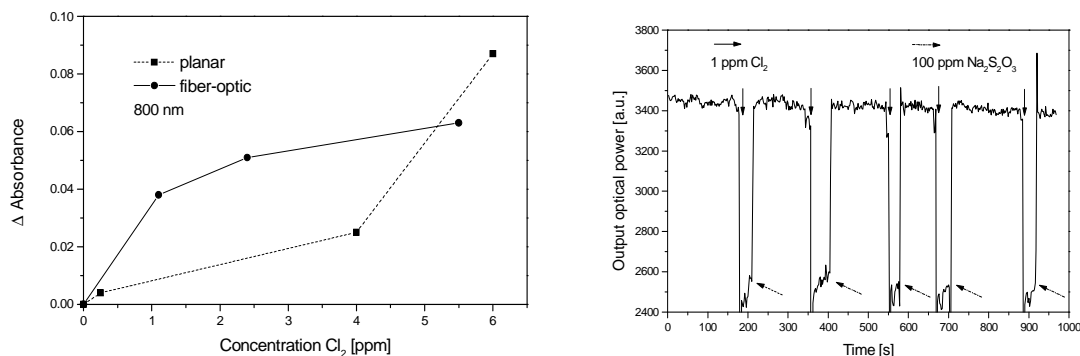
Munkánk során számos olyan, az oxidáció/redukció során szintváltozást szenvedő molekulával próbálkoztunk, amelyek elektrokémiai oxidációval filmet vagy polimer réteget képeznek ITO felületen. Így pl. metilénkék, o-feniléndiamint, tionint, benzopurpurint vizsgáltunk. Savas közegben (0.1 M kénsav) ciklikus voltammetriával választottuk le a filmeket (4.2. ábra), majd a szokásos módon monomer mentes alapoldatban felvett CV méréssel bizonyosodtunk meg a filmek létrejöttéről. A legmegfelelőbbnek az o-feniléndiaminból és a metilénkékből készített rétegek bizonyultak, vastagságuk mintegy 25-30 nm-nek adódott.



4.2. ábra. o-feniléndiamin (bal) és metilénkék (jobb) CV görbái polimerizáció közben ITO-n

Vízben oldott klór hatására metilénkék esetén 615 nm-en, o-feniléndiamin esetén 490 nm-en és 800 nm-en találtuk a legnagyobb spektrális változást. Klóros vízzel történő érintkezés esetén metilénkék elektrokémia úton (-350 mV) regenerálható volt. Ugyanakkor metilénkék esetén, bár a réteg létrejötte spektroszkópai és elektrokémiai módszerrel is igazolható volt, a

klór hatására bekövetkező színváltozást planáris elrendezésben nehezen tudtuk mérni. Ezért megpróbálkoztunk a monomer indikátor tetraetoxi-szilánból készült szol-gélbe való bezárásával, és ezzel a szol-géllel 360 μm vastag optikai szálat vontunk be. A hordozó vastagságának csökkenése és az aktív hossz megnövekedése (3 cm-ről 10 cm-re) a fényvezetőben történő több reflexiót, és így nagyobb jelváltozást és jobb jel-zaj viszonyt eredményezett. Ebben az elrendezésben azonban nem volt mód elektrokémiai regenerálásra, ezért 100 ppm-es tioszulfát oldattal regeneráltuk a szenzort egy-egy mérés után.



4.3. ábra. Planáris ITO-n és ITO-val bevont optikai szálon elektropolimerizált o-feniléndiaminnal kapott kalibrációs görbék (bal) és a szenzor regenerálása 100 ppm tioszulfát oldattal (jobb)

o-feniléndiaminból készült rétegek esetén az elektrokémiai regenerálás nem működött. Hosszabb időn át -500 mV-on polarizálva az ITO lemezt csak nagyon lassan tért vissza a kiindulási értékre az optikai jel. Ugyanakkor előfordult, hogy az elektród anyag is leoldódott. A szenzort úgy lehetett regenerálni, ha mérések között kiürítettük a mérőcellából a klórtartalmú oldatot, majd kis idő múlva puffert túltöltöttünk bele és negatívan polarizáltuk a felületet. A regenerálásra legjobban a tioszulfát oldattal történő átöblítés vált be, de ez is csak 20-30 ppm-nél kisebb klórkoncentráció esetén működött. Nagyobb koncentrációknál a szenzorréteg irreverzibilisen oxidálódott. Amint a 4.3. ábra bal oldalán látható a planáris és az optikai szál elrendezés esetén két különböző kalibrációs görbéhez jutottunk. A planáris elrendezés a rövidebb úthossz és kevesebb reflexió miatt a nagyobb koncentráció, míg az optikai szál elrendezés a kisebb koncentrációk meghatározására alkalmas. Az ábra jobb oldalán a kémiai regenerálás eredménye látható. Megfigyelhető, hogy a mérések során az alapvonal csökken, ami a szenzorok gyakorlatban történő alkalmazását megnehezíti.