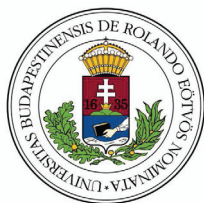


**Elektroanalitikai módszerfejlesztés fémionok stripping  
voltammetriás meghatározására módosított bizmutfilm  
elektródokkal**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette: Torma Ferenc

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR  
KÉMIA DOKTORI ISKOLA



Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

ANALITIKAI, KOLLOID- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI,  
ELEKTROKÉMIAI PROGRAM

Programvezető: Dr. Záray Gyula

Témavezető: Dr. Tóth Klára, az MTA rendes tagja

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI KÉMIA TANSZÉK

2011

## TARTALOMJEGYZÉK

<b>1. Bevezetés</b> .....	5
<b>2. Célkitűzés</b> .....	6
<b>3. Elméleti összefoglalás</b> .....	7
<b>3.1. Voltammetria</b> .....	7
3.1.1. Alapelvek .....	7
3.1.2. Voltammetriás munkaelektrodok .....	7
<b>3.2. Voltammetriás technikák</b> .....	12
3.2.1. Ciklikus voltammetria .....	12
3.2.2. Impulzus voltammetriás technikák .....	13
3.2.2.1 Normál impulzus voltammetria (NPV) .....	14
3.2.2.2 Differenciál impulzus voltammetria (DPV) .....	15
3.2.2.3 Négyszög hullámú voltammetria (SWV) .....	16
<b>3.3. Stripping analízises eljárások</b> .....	17
3.3.1. Anódos stripping voltammetria (ASV) .....	19
3.3.2. Katódos stripping voltammetria (CSV) .....	20
3.3.3. Potenciometriás stripping analízis (PSA) .....	21
3.3.4. Adszorptív stripping voltammetria (AdSV) .....	21
<b>4. Irodalmi áttekintés</b> .....	22
<b>4.1. Kémia ilag módosított elektrodok</b> .....	22
4.1.1. Nafion polimerrel módosított elektrodok .....	23
4.1.2. Bizmutfilm elektrodok .....	25
<b>5. Kísérleti rész</b> .....	35
<b>5.1. Alkalmazott műszerek és eszközök</b> .....	35
5.1.1. Mérőberendezések .....	35
5.1.2. A mérések során használt elektrodok .....	36
<b>5.2. Felhasznált vegyszerek és oldatok</b> .....	36
<b>5.3. A méréshez használt munkaelektrodok előkészítése és módosítása</b> .. 41	

5.3.1. Bizmutfilm módosított szénüveg elektródok.....	41
5.3.2. Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródok.....	41
5.3.3. Nafion-2,2'-dipiridil és Nafion-T3990 ionofor módosított szénüveg elektródok .....	42
<b>5.4. Alkalmazott mérési eljárások .....</b>	<b>44</b>
5.4.1. Módosított elektródok ciklikus voltammetriás előkezelése .....	44
5.4.2. Anódos stripping voltammetriás mérések .....	45
5.4.3. Adszorptív stripping voltammetriás mérések .....	45
<b>5.5. Mintaelőkészítési módszerek .....</b>	<b>46</b>
<b>Kísérleti eredmények és értékelésük .....</b>	<b>48</b>
<b>6. Anódos stripping voltammetriás módszerfejlesztés .....</b>	<b>48</b>
<b>6.1. Az elektródmodosítás optimalizálása .....</b>	<b>48</b>
<b>6.2. A háttér elektrolitoldat összetételének hatása .....</b>	<b>56</b>
<b>6.3. A módosított elektródok regenerálása .....</b>	<b>58</b>
6.3.1. Elektródregenerálás sósav oldattal .....	60
6.3.2. Elektródregenerálás EDTA oldattal.....	62
<b>6.4. Különbözőképpen módosított elektródok ASV válaszjeleinek összehasonlítása.....</b>	<b>63</b>
<b>6.5. Voltammetriás paraméterek optimalizálása .....</b>	<b>65</b>
6.5.1. Az Osteryoung-féle négyzöghullámú voltammetria paraméterei.....	67
6.5.2. A depozíciós potenciál.....	70
6.5.3. Az akkumulációs idő .....	71
6.5.4. A keverési sebesség.....	72
<b>6.6. Az optimalizált mérési paraméterekkel felvett kalibráció .....</b>	<b>73</b>
<b>6.7. Szelektivitási mérések .....</b>	<b>75</b>
<b>6.8. Valós minták fémion tartalmának meghatározása.....</b>	<b>76</b>
<b>7. Adszorptív stripping voltammetriás módszerfejlesztés (AdSV).....</b>	<b>78</b>
7.1. Ionoforral módosított elektródok voltammetriás jellemzése .....	81
7.2. Az elektródmodosítás optimalizálása .....	83

---

7.2.1. A polimerfilm rétegvastagságának és ionofor tartalmának hatása .....	83
<b>7.3. Különbözőképpen módosított bizmutfilm elektródok AdSV válaszjeleinek összehasonlítása .....</b>	<b>85</b>
<b>7.4. A bizmutfilm rétegvastagságának vizsgálata .....</b>	<b>87</b>
<b>7.5. A fémionok akkumulációját befolyásoló paraméterek vizsgálata .....</b>	<b>88</b>
7.5.1. Az akkumulációs oldat pH értéke.....	88
7.5.2. Az akkumulációs idő .....	90
<b>7.6. Optimalizált mérési paraméterekkel felvett kalibráció .....</b>	<b>91</b>
<b>7.7. Az adszorptív stripping voltammetriás mérések szelektivitása .....</b>	<b>92</b>
<b>7.8. Valós minták ólomion tartalmának mérése .....</b>	<b>98</b>
<b>8. Összefoglalás .....</b>	<b>99</b>
<b>9. Summary .....</b>	<b>100</b>
<b>10. Tézisek.....</b>	<b>101</b>
<b>11. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>103</b>
<b>12. Publikációs jegyzék.....</b>	<b>108</b>
<b>13. Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>110</b>

## 1. Bevezetés

Az analitikai kémia talán egyik legfontosabb feladata környezeti és biológiai minták különböző komponenseinek egyre kisebb koncentrációban történő meghatározása. Napjainkig e feladatra többféle analitikai eljárást fejlesztettek ki, ill. alkalmaznak. Az atomspektroszkópiai és elektroanalitikai eljárásokat elsősorban szerves komponensek meghatározására alkalmazzák, a gáz- és folyadékkromatográfiás technikákat pedig főként szerves összetevők mérésére [1]. Az olyan nagyműszeres analitikai eljárásokkal szemben, mint pl. az atomspektroszkópia vagy ICP-OES, a stripping analízises technikák különösen alkalmasak fémek nyomanalízisére olcsóságuk és egyszerűségük révén. A stripping voltammetriás módszer rendkívül jó kimutatási határa a mérendő komponensek állandó felületű elektródon, kontrollált körülmények mellett történő hatékony dúsításának, majd a dúsított termék korszerű elektroanalitikai módszerrel vagy kémiai reakció útján történő visszaoldásának a kombinációjával érhető el. Az érzékenység mellett a stripping technikák további előnye még, hogy lehetőséget nyújtanak a fémek ún. speciációjának, azaz a mintában található fémion szabad, ill. komplexben kötött tartalmának meghatározására is [2-7].

Az utóbbi 15 évben a stripping analízises technikák jelentős fejlődésének lehettünk tanúi. A mára már klasszikusnak számító anódos stripping voltammetria mellett, amely a higannyal amalgámot képező fémek (például réz, cink, kadmium, ólom, tallium és indium) analíziséét jelenti, kialakult az adszorptív stripping voltammetria, s ezzel párhuzamosan elterjedt a módosított elektródok alkalmazása is. Míg az anódos stripping voltammetria lehetőséget nyújt a higannyal amalgámot képező fémionok, illetve elektrokémiailag reverzibilisen viselkedő szerves komponensek meghatározására, addig az adszorptív stripping voltammetria az amalgámot nem képező fémek, ill. elektrokémiailag irreverzibilisen viselkedő szerves komponensek kis koncentrációban történő meghatározására is alkalmas. Ez utóbbi meghatározást a mérni kívánt alkotó valamilyen szelektív felismerésen (például kemiszorpció, komplexképződés vagy ioncsere) alapuló akkumulációja teszi lehetővé.

## **2. Célfűtés**

Kutatási témám az anódos-, ill. adszorptív stripping fémanalízishez kapcsolódik. Célom volt olyan bizmutfilm elektród alapú elektroanalitikai eljárások kifejlesztése, melyek különböző szerves ligandumok segítségével lehetőséget nyújtanak fémionok nyomnyi mennyiségű meghatározására a környezetünkre nézve rendkívül veszélyes higany, mint elektródanyag kiküszöbölésével. Az újszerű elektródmodosítás, ill. voltammetriás mérési módszerfejlesztés kidolgozásával további céljaim között szerepelt a főbb analitikai teljesítményjellemzők – a mérési alsó kimutatási határ és szelektivitás – javítása, valamint a kidolgozott mérési metodikák konkrét analitikai alkalmazása valós minták fémion tartalmának meghatározására. A bizmutfilmet, mint a higanyfilm egyik lehetséges alternatíváját 2000-ben írták le és alkalmazták először stripping analízises eljárásoknál [8]. A témával kapcsolatos publikációk száma évről évre nő, a bizmutfilm elektródok stripping analízises alkalmazása pedig napjainkra már az elektroanalitika egyik legintenzívebben kutatott területévé vált.

### 3. Elméleti összefoglalás

#### 3.1. Voltammetria

##### 3.1.1. Alapelvek

A voltammetria egy mikroelektrolízisen alapuló elektroanalitikai mérés technika. Az elektrolízis cella tartalmazza a vizsgálandó mintaoldatot, valamint a jól polarizálható munkaelektrodát és az állandó potenciálú összehasonlító (referencia) elektrodát. A méréseknel a munkaelektrodát általában időben lineárisan növekvő feszültség program szerint polarizáljuk és a mérőcellán átfolyó áram erősségét mérjük. A diffúziós anyagtranszport feltételeinek biztosítása mellett (vezetősót tartalmazó nyugvó oldat) a mérendő alkotó redukciója vagy oxidációja által létrehozott Faraday áram erősséget a diffúzió sebessége szabja meg. Az analitikai célú voltammetriás méréseknel az analízis olyan inert só jelenlétében történik, melynek ionjai az elektromos tér hatására vándorolnak, de az elektródeakcióban nem vesznek részt. Amennyiben ez az inert só nagy (50–100-szoros) feleslegben van az elektródeakcióban résztvevő mérendő ionhoz képest, ez utóbbinak az elektromos tér hatására történő vándorlása elhanyagolhatóan kismértékű lesz, és a mechanikus keverés kiiktatásával a meghatározandó ion kizárólag diffúzió útján jut az elektród felületére. Állandó felületű munkaelektrodok alkalmazása esetén, nyugvó oldatban felvett áram-feszültség görbék csúcs alakúak, míg kevert oldatban történő méréskor, ill. csepegő higany elektródon szigmoid alakú áram-feszültség görbékét regisztrálunk. A csúcsáram, ill. az áram lépcső magassága (diffúziós határáram) közvetlen koncentráció meghatározásra alkalmas.

##### 3.1.2. Voltammetriás munkaelektrodok

Az elektroanalitikai módszerek elektrolízis eljárásainak kivitelezésénél munkaelektrodaként sokfajta elektródanyagot használnak. Az adott elektródanyag voltammetriás munkaelektrodaként való felhasználhatóságát befolyásoló jellemzők az elektród *polarizálhatósági tartománya*, a polarizálhatósági tartományon belül a

*maradékáram* nagysága, valamint az *elektrodfelület effektív nagyságának reprodukálhatósága*. Elektroaktív anyag távollétében az áram-feszültség görbe felvételénél is mérhető bizonyos mértékű áram, mely az elektródra adott feszültséggel közel lineárisan növekszik. Ezt az áramot nevezzük maradékáramnak, amely egyrészt a vizsgálandó oldatban nyomokban jelenlévő szennyezések (pl.  $O_2$ ) elektrolízisáramának összege (káros Faraday-áram), másrészt az elektród felületén a polarizáció során létrejött elektromos kettősréteg feltöltésére fordított áram összegéből adódik (kapacitív-, ill. töltőáram). Míg az előbbi elvileg megszüntethető, addig az utóbbi szükségszerűen jelen van, és az elektród felületével arányosan nő. A maradékáram a mérni kívánt komponens elektronátlépési reakciójából származó hasznos jel mellett, mint káros jel jelentkezik az elektrolízis eljárásoknál, ezért minél kisebb a maradékáram, annál nagyobb a jel/zaj viszony, vagyis növekszik a módszerrel elérhető alsó kimutatási határ. Az ideális munkaelektróddal szemben támasztott követelmény nemcsak az alacsony maradékáram, hanem annak minél jobb reprodukálhatósága is. Az elektród polarizációs tartományának nevezzük azt a potenciáltartományt, amelyben belül csak maradékáram folyik át az elektrolíziscellán, mivel elektroaktív komponens távollétében makroszkopikus elektródreakció nem játszódik le. Ebben az esetben az elektród polarizálhatósági tartományát az elektród, az oldószer és a vezetősó elektrokémiai tulajdonságai együttesen határozzák meg. A munkaelektrod analitikai szempontból akkor a legkedvezőbb, ha ez a polarizálhatósági tartomány minél nagyobb. Minél pozitívabb potenciálokra polarizálható egy elektród, annál nagyobb oxidációs energia közvetítésére alkalmas, ill. minél nagyobb negatív potenciálokra polarizálható, annál erősebb redukáló hatást érhetünk el az elektród-oldat határfelületen. Az elektrolízis módszereknél a koncentrációfüggő jel nagysága mindig az effektív elektrodfelület függvénye, ezért a mérések során biztosítani kell ennek reprodukálhatóságát [9].

A *higanyelektrod* alkáli földfémeket tartalmazó, indifferens alapelektrolitokban széles negatív potenciáltartományok között polarizálható a protonok túlfeszültséggel való leválásának köszönhetően (-1,8 és -1,2 V (vs. telített

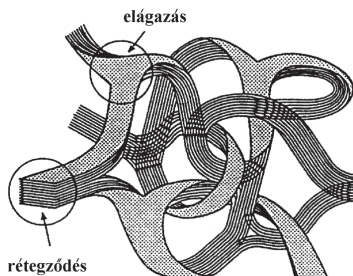


kalomel elektród, továbbiakban TKE), emiatt alkalmazásával nagyon erős redukáló hatást lehet elérni. Kis pozitív potenciál értékeken (+0,2 V vs. TKE) a higany oldódik, ami határt szab a további pozitív irányú polarizálhatóságának. A gyakorlatban higanyelektrodnak két típusa terjedt el: a csepegő higanyelektrod és a függő higanycsepp elektród. Mindkettőnél könnyű reprodukálni az elektród felületét, az effektív elektród felület és a geometriai felület nagysága pedig közel azonos. A méréseknél az oldott oxigén jelenléte magas maradékáramot eredményez, ami jelentős zavaró hatást okoz. Ennek elkerülésére a higanyelektrodon végzett elektrolízis módszerénél a mérés előtt oxigén mentesíteni kell a mintaoldatot. Az oldott oxigén mennyisége egyes szerves oldószerekben többszörös lehet a vizes oldatokhoz képest. Ezt a tényt figyelembe kell venni az oxigénmentesítésre szánt időnél. A stripping analízises eljárások során a kisebb kimutatási határ elérése végett használatos még a szilárd hordozóra (pl. arany, grafit, szénüveg) leválasztott higanyfilm elektród is.

A *platinaelektrod* a legrégebben és legtöbbet használt elektródanyagok közé tartozik, de elektrokémiai tulajdonságai miatt nem mondható ideálisnak. Az elektródot vizes oldatban használva polarizációs tartománya jelentősen függ az oldat pH-jától. Vizes közegben a polarizációs tartományának alsó határt a hidrogénfejlődés, míg felső határt az oxigénfejlődés (+1,5 V) (vs. TKE) szab. A maradékáram nagysága vizes közegben relatíve nagy és rosszul reprodukálható az elektród felületén kialakult oxidfilmnek köszönhetően. A maradékáram nagysága függ az elektród előéletétől (pl. oxidfilm vagy tiszta platina felület), és annak lefutása a polarizáció irányától, illetve a polarizáció kezdeti értékétől. Aprotikus oldószert használva a platinaelektrod tulajdonságai jelentősen javulnak, mivel a polarizációs tartomány felső határát nem az oxigénfejlődés szabja meg, hanem az oldószer anionjának oxidációja. Megfelelően megválasztott oldószerral kb. +2,5 V-ig (vs. TKE) lehet polarizálni a platinaelektrodot. Katódos irányban nem áll fenn a proton redukciója, így az alapelektrolit kationjának leválása szabja meg az alsó határt (kb. -2,7 V) (vs. TKE). A platinaelektrod felülete reprodukálhatóan megújítható, kémiai,

elektrokémiai és mechanikai úton. A gyakorlatban legtöbbször alkalmazott módszer az elektród felületének vizes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szuszpenzióval történő polírozása.

A *grafitelektrod* számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik a higanyelektróddal szemben. Egyszerű kezelhetősége és környezetbarát sajátossága miatt sok esetben kiszorította a higanyelektrod használatát. Elterjedését sokáig akadályozta, hogy a kereskedelemben kapható grafit minősége nem volt megfelelő, a grafit túlságosan porózus volt, így az adszorbeálódott oxigén magas maradékáramot okozott  $-0,4$  V (vs. TKE). A grafit elektródok széles potenciál tartományban polarizálhatók (kb.  $-1,0$  V és  $+1,5$  V között) (vs. TKE). Kiváló tulajdonsága miatt napjainkban talán a legszélesebb körben használatos a szénüveg elektród. Az elektród jellemző tulajdonságai: gázmentes, nem porózus, igen kemény és kicsi a fajlagos ellenállása.



1. ábra. A szénüveg elektród szerkezete.

Egyedül a szénüveg elektródot lehet szerves, aprotikus oldószerekben (például kloroform, diklór-metán, acetonitril, N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid) is felhasználni, mivel nem oldódik fel ezekben. Ekkor a polarizációs tartománya igen széles, a vezetősítől és oldószertől függően  $-2,7$  V-tól  $+2,5$  V-ig (vs. TKE) terjed. Vizes közegben, pozitív tartományban  $+1,5$  V-ig polarizálható, míg negatív irányban  $(-1,2) - (-1,4)$  V-ig (vs. TKE). A maradékáram értéke függ a polírozás minőségétől: minél kisebb szemcseméretű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szuszpenzióval polírozzuk, annál kisebb a maradékáram értéke. Legújabb kutatások szerint a szénüveg elektród igen nagy keménységét szénzásal amorf szerkezete okozza (1. ábra).

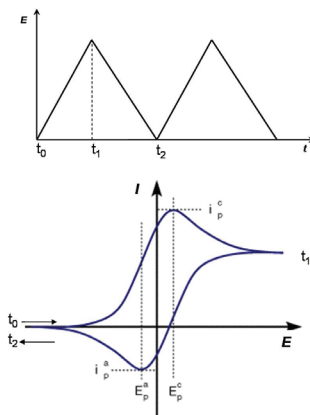
*Módosított elektródok* esetében a munkaelektrodok tulajdonságait a felületük kémiai vagy elektrokémiai előkezelése jelentősen befolyásolja. Az elektródmodosításra az a megfigyelés adott alapot, hogy amikor az elektród felülete a mérések során elszennyeződik (adszorpció, csapadékképződés, stb.), megváltoznak az elektród tulajdonságai. Ezt a nem kívánt hatást különféle módszerekkel igyekeznek elkerülni, többek között az elektród felületének szándékos megváltoztatásával, mellyel kapcsolatban az 1970-es évek közepétől folynak kísérletek. E kísérletek célja az elektród felületén lejátszódó reakciók specifikusabbá tétele, például egy kívánt reakció elektrokatalízise mono- vagy multimolekuláris rétegben, hatékonyabb dúsítás, zavaró ionok kiszűrése „membránsorompó” által, nem elektroaktív komponensek elektrokémiai úton történő detektálása. Az elektród kémiai módosításának lehetőségei pl. monomolekuláris réteg létrehozása a felületen, kemisorpció, kovalens kötés létesítése az elektród és az elektroaktív komponens között, multimolekuláris réteg kialakítása, polimer filmbevonat képzése, valamint heterogén multimolekuláris réteg kialakítása (pl. módosító anyag keverése szénpasztához vagy fémleválasztás az alapelektrod felületére).

*Bizmutfilm elektródok:* A bizmut a higannyal ellentétben egy környezetbarát, igen kis toxicitású elem. A „zöld” elektródanyag különösen fontos az egyszerű használatos (eldobható) fémion szenzorok fejlesztése és rutinszerű használata szempontjából. A bizmutfilm mindazon alapelektrodokon (szubsztrátokon) kialakítható állandó potenciálon végzett elektrolízissel, mint a higany. Kedvező stripping voltametriás viselkedése ötvözetképző tulajdonságában rejlik, hasonlóan a higanyelektrodhoz, ahol az amalgámképzés játszik döntő szerepet. A bizmutfilm elektród polarizációs tartománya  $-1.20$  V és  $-0.20$  V között van (vs. Ag/AgCl/KCl, 0.1 M acetát puffer; pH 4.5). Ez a közel 1 V kiterjedésű polarizálhatósági tartomány 5-6 fémion szimultán stripping voltametriás meghatározását teszi lehetővé. A katódos polarizálhatósági határt a hidrogén túlfeszültsége, míg az anódost a bizmut oldódása határozza meg.

## 3.2. Voltammetriás technikák

### 3.2.1. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetriában állandó felületű elektródot és háromszög alakú polarizációs potenciál-idő függvényt (munkafüggvényt) alkalmaznak (2. ábra). A háromszögjel egy ciklusnak (periódusnak) felel meg, ahol a polarizáció egy fél ciklust követően irányt vált. Ennek megfelelően, ha az első félciklusban negatív irányba polarizáljuk, a munkaelektrod katódként, míg a polarizáció megfordításakor anódként viselkedik. A polarizáció irányának megfordítása lehetővé teszi, hogy az első félciklusban lejátszódó elektródfolyamat terméke az ellentétes irányú polarizáció hatására visszaalakuljon a kiindulási anyaggá, ezért a ciklikus voltammogram egyik legfontosabb információtartalma az elektródreakció reverzibilitására vonatkozik [6-7].



2. ábra. A ciklikus voltammetria munka - és válaszfüggvénye reverzibilis elektroncsere reakciónál.

Az anyagi minőséget az oxidációs és redukciós csúcsáramokhoz tartozó potenciál értékek (csúcspotenciálok) hordozzák, ami független a polarizációs sebességtől. A görbék szimmetriája és ezzel az elektródreakciók reverzibilitása két szélsőséges eset között széles tartományban változik. Amikor a vizsgált

potenciáltartományban nem jelenik meg az oxidációs vagy redukciós csúcspárja, akkor a termék nem alakul vissza, vagyis az átalakulás irreverzibilis. Reverzibilis reakcióknál az anódos és katódos reakciókhoz tartozó csúcspotenciál értékek, ill. csúcsáramok arányára a következő összefüggés ad információt:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 59/n \text{ (mV)}$$
$$i_{p,a}/i_{p,c} = 1$$

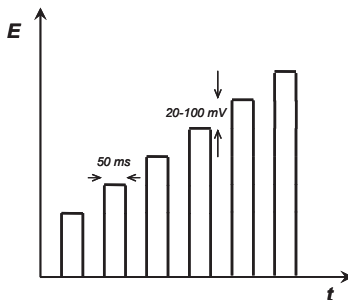
ahol :  $E_{p,a}$  - az anódos csúcspotenciál,  $E_{p,c}$  – a katódos csúcspotenciál,  $i_{p,a}$  – az anódos csúcsáram és  $i_{p,c}$  - a katódos csúcsáram.

### 3.2.2. Impulzus voltammetriás technikák

A voltammetriás mérések kimutatási határát a kapacitív áram szabja meg. Nagyon alacsony koncentrációban jelenlévő komponensek voltammetriás vizsgálata nem oldható meg, ha a kapacitív áram értéke a diffúziós árammal azonos nagyságrendű, vagy annál nagyobb. Általánosságban elmondható, hogy a modern, alacsony detektálási alsó határt biztosító eljárások legtöbbször a kapacitív áram hatásának kiküszöbölésén alapulnak. Azt a jelenséget használják fel, hogy a Faraday áram és a kapacitív áram időbeli alakulása az elektródra adott feszültség impulzus időtartama alatt eltérő. Az impulzus voltammetriás módszerek mindegyike áramminta-vételezési potenciál lépésen (kronoamperometria) alapszik. Kb. 50 ms-os időtartamú potenciál impulzusokat adnak a munkaelektrodra, majd egy potenciál lépést követően a töltőáram komponens gyorsabban csökken, mint a Faraday-féle áramkomponens, és az impulzus időtartamának végére elhanyagolhatóvá válik. Az elektródra adott feszültség program alapján több fajta voltammetriás technikát dolgoztak ki, melyek segítségével jelentős mértékben csökkent a mérések alsó kimutatási határa [1, 6, 7, 9-11].

### 3.2.2.1 Normál impulzus voltammetria (NPV)

A normál impulzus voltammetriás mérés technika esetében a munkaelektrod polarizációja lineárisan, de nem folytonosan történik. Ez más szóval azt jelenti, hogy a polarizáló feszültséget az elektródra csak bizonyos időközönként adjuk rá és az impulzus időtartamának végén mért áramerősséget a polarizáló potenciál függvényében regisztráljuk. A normál impulzus voltammetria munkafüggvénye kb. 50 ms-os időtartamú, növekvő váltóáramú impulzusokból áll (3. ábra). Két egymást követő impulzus nagyságának a különbsége kb. 20-100 mV közötti. A normál impulzus polarográfia esetében az impulzusokat a higanycsepp élettartamának végén adják a munkaelektrodra. (Ekkor 0,5-5 s közötti a higanycsepp élettartama).



3. ábra. A normál impulzus (NPV) voltammetria munkafüggvénye.

A kapott voltammogram szigmoid (lépcső) alakú. A határáram a módosított Cottrell-egyenlettel írható le:

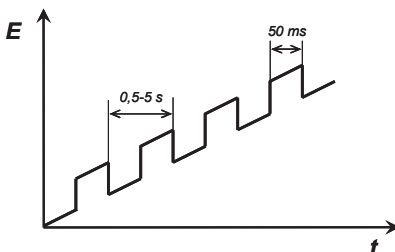
$$i_l = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}}$$

A  $t_m$  az impulzus alkalmazása és az áramminta-vételezés kezdete között eltelt idő, az  $n$  az elektronszám változás, az  $F$  a Faraday-féle állandó,  $A$  az elektród felülete,  $D$  a mérni kívánt komponens diffúziós állandója és  $C$  pedig a koncentrációja. A módszer detektálási alsó határa kb. 5-10-szer kisebb

koncentrációk meghatározását teszi lehetővé az egyenáramú polarográfiához képest.

### 3.2.2.2 Differenciál impulzus voltammetria (DPV)

A differenciál impulzus voltammetria esetében a munkaelektrodra egyenletesen növekvő feszültséget adunk, és erre adott frekvenciájú és adott amplitúdójú feszültség-impulzusokat szuperponálunk (4. ábra). A váltóáramú impulzusok nagysága 20-100 mV közötti, időtartamuk kb. 50 ms-os. Az aktuális áramerőtekeket különbségképzéssel kapjuk, azaz az impulzus időtartamának végén mért áramerősségből az impulzus alkalmazása előtt mért áramerősség kivonása történik.



4. ábra. Differenciál impulzus (DPV) voltammetria munkafüggvénye.

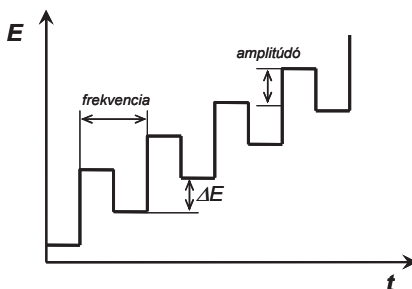
Ezzel kiküszöbölhető az egyenáramú Faraday- és töltőáram komponenseket (kimutatási határ akár  $10^{-8} \text{ M}$ ). A kapott voltammetriás görbe csúcs alakú, az áramcsúcs magassága, ill. területe arányos a depolarizátor koncentrációjával. A csúcsáram értéke ( $i_p$ ) reverzibilis elektroddreakció esetében a következő:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right)$$

Ahol  $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ ,  $\Delta E$  a váltóáramú impulzus amplitúdója.

### 3.2.2.3 Négyszöghullámú voltammetria (SWV)

A napjainkban szélesebb körben alkalmazott Osteryoung-féle négyszöghullámú voltammetria munkafüggvényénél lineárisan növekvő egyenáramú feszültségre váltóáramú szimmetrikus négyszöghullámú impulzusokat szuperponálnak (5. ábra), így erre a munkafüggvényre a következő paraméterek lesznek jellemzők: a négyszöghullám amplitúdója, a két szomszédos négyszöghullám potenciál emelkedésének nagysága (ún. lépcsőmagasság,  $\Delta E$ ), valamint a négyszöghullám frekvenciája. A kapott voltammetriás válaszfüggvény csúcs alakú, ez a csúcsmagasság arányos a mérni kívánt komponens koncentrációjával. Az áramminta-vételezés egy négyszöghullámú periódusban kétszer, az ellentétes impulzusok élettartamának végén történik, ezért az eredő négyszöghullámú áram-potenciál görbe származtatható két, azonos irányú impulzusok differenciál impulzus válaszgörbéinek különbségeként.



5. ábra. Osteryoung-féle négyszöghullám (OSWV) impulzus voltammetria munkafüggvénye.

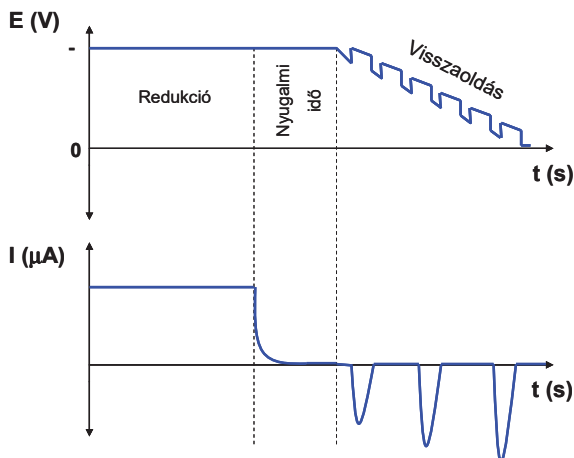
A négyszöghullámú impulzusok nagysága kb. 20-100 mV közötti, a lépcső magassága leggyakrabban 4-5 mV, a periódusidő 100 ms. A polarizációs sebességet ( $v$ ) a lépcsőmagasság és a négyszöghullámok frekvenciájának szorzatával ( $v = \Delta E \nu$ ) határozhatjuk meg. A válaszjel így közel lineárisan nő a lépcsőmagassággal és a négyszöghullám frekvenciájával. Nagyon alacsony ( $10^{-8}$  M) kimutatási határ érhető el, ill. a differenciál impulzus technikához képest, reverzibilis rendszer esetében 4-szeres, míg irreverzibilis esetben kb. 3,3-szoros



érzékenység érhető el. A technika legfőbb előnye azonban a gyorsaság, mivel drasztikusan csökkenthető az egyes analízisek időtartama.

### 3.3. Stripping analizises eljárások

A stripping voltammetria (vagy inverz voltammetria) érzékenysége szempontjából a legnagyobb teljesítmőképességű voltammetriás módszer, mivel az érzékenység növelése nem elsősorban a maradékáram csökkentésével történik. A meghatározni kívánt komponenst az állandó felületű munkaelektrodon elektrólízissal dúsítjuk, majd azt a dúsítással ellentétes irányú polarizációval a felületről leoldjuk és a visszaoldási folyamatot valamilyen voltammetriás módszerrel történő felvétellel kötik össze. A stripping voltammetriás analízis tehát két fő lépésből, dúsításból és visszaoldásból (stripping) áll (6. ábra).



6. ábra. Az anódos stripping voltammetria (ASV) munka- és válaszfüggvénye.

A stripping technika esetében az oldott, meghatározni kívánt komponensek, általában olyan kis koncentrációban vannak jelen a vizsgált oldatban, hogy azok koncentrációját, a legjobb teljesítmőképességű voltammetriás módszerekkel sem

lehet közvetlenül mérni, ezért szükséges a dúsítás, amelyet olyan ellenőrzött állandó potenciálon kell végezni, amit a dúsítani kívánt komponensekre a szelektivitás megkövetel. Így a szelektív mérés követelményét is bizonyos korlátok között biztosítani tudjuk. Egy-egy dúsítás során, ha nem túl hosszú ideig elektrolyzálunk, a mérendő anyagok koncentrációja az oldatban változatlan marad. Így a mérést két-három alkalommal is elvégezhetjük ugyanabból az oldatból az oldat főtömegében a mérendő specieszek észrevehető koncentráció csökkenése nélkül. A mérés reprodukálhatóságát tehát ugyanabban az oldatban ellenőrizhetjük. A dúsítás időtartamának csökkentése és a dúsítás során a reaktáns fluxusának stabilizálása érdekében a konvektív diffúziós anyagtranszport körülményeit teremtjük meg az elektrolízis időtartamában. Ez lehet az oldat egyenletes keverése, vagy a munkaelektrod adott szögsebességgel történő forgatása, esetleg az oldat adott térfogati áramlási sebességgel való áramoltatása a cellán keresztül. Mivel ebben a lépésben olyan feltételeket alkalmazunk, hogy az elektródon dúsított anyag mennyisége arányos legyen a mérendő komponens(ek) oldatbeli koncentrációjával, a konvektív diffúziós anyagtranszport sebességét szigorúan állandó értéken kell tartani. A mérendő specieszek oldatbeli koncentrációjával arányos dúsítás elérése érdekében a dúsítás időtartamát is pontosan reprodukálni kell, legfeljebb  $\pm 1$ s eltérésen belül. A dúsítás második, befejező szakaszaként pontosan 30 s-os időtartamig meg kell szakítani a vizsgált oldatban a konvektív diffúziós anyagtranszport feltételét biztosító fizikai effektust, változatlanul tartva a dúsítási potenciált a munkaelektrodon. A keverést le kell állítani, aminek az lesz az eredménye, hogy az áramerősség a fokozatosan megszűnő oldatmozgás következtében elkezd csökkenni, de ez alatt az idő alatt is az áramerősséggel párhuzamosan csökkenő mértékben ugyan, de folytatódik a dúsulás a munkaelektrodon. A várakozási periódus beiktatása alól kivételt képez a forgatott korong elektródos vagy áramló oldatos stripping, amelyek esetében a visszaoldás lépése azonnal követi a dúsítást. A dúsított termék visszaoldása különböző voltammetriás gerjesztő program (pl. normál impulzus-, differenciál impulzus- vagy négyszöghullámú voltammetria) felhasználásával történhet. Ez a

tulajdonképpen stripping lépés, amelynek során a munkaelektrodon dúsított terméket visszaalakítjuk annak eredetileg az oldatban jelen volt formájára. A folyamat alapja az a tény, hogy elektródreakció(k) terméke(i), amely(ek) a dúsítás során reverzibilis elektródreakcióban képződtek; a munkaelektrod potenciáljának megfelelő megváltoztatásával kioldódnak az elektródból vagy leoldódnak az elektród felületéről, miközben a stripping válaszfüggvényt mérhetjük, amely egyértelmű kapcsolatban van a meghatározandó komponens(ek) eredeti oldatbeli koncentrációjával [12]. Az analitikai gyakorlatban legelterjedtebben az anódos és katódos stripping voltammetriát, a potenciometriás stripping analízist és legújabban az adszorptív stripping voltammetriás, illetve adszorptív potenciometriás stripping analízises eljárásokat alkalmazzák. A legkisebb kimutatási határ az adszorptív dúsítás mellett a katalízist is magába foglaló katalitikus adszorptív stripping eljárásokkal érhető el. a stripping analízis biológiai célú felhasználhatóságát pedig a nukleinsavak meghatározására kidolgozott technikák igazolják [13, 14].

### **3.3.1. Anódos stripping voltammetria (ASV)**

A módszer elnevezése a munkaelektrodon katódos redukcióval dúsított fémek meghatározására használt voltammetriás technika nevére utal. A stripping lépésben az előzőleg dúsított fémeket pozitív irányban növekvő feszültségprogram segítségével, leggyakrabban differenciál impulzus- vagy négyszög hullám voltammetriás technikával visszaoxidálják (6. ábra). Ezt a mérési technikát legtöbbször olyan fémek meghatározására alkalmazzák, amelyek a higannyal amalgámot képeznek. Elektrodként általában függő higanycsepp vagy higanyfilm elektródot használnak. A nagyon elektropozitív fémionokat, mint a higany(II)-, arany(III)-, ezüst(I)-, platina(IV)ionokat le lehet választani szilárd elektródokon, például szénüveg elektródon. A vastag higanyfilm elektród vagy a higany tócsa elektród azonban nem felel meg ennél a módszernél, mivel az elektród felületén és belsejében történő diffúzió geometriája igen kritikus tényező a mérés szempontjából. Szelektív elválasztás érhető el, ha megfelelően megválasztott potenciálon redukálunk, mivel így a

negatívabb potenciálon leváló zavaró fémionok nem redukálódnak. A kimutatási alsóhatár csökkentésének egyik lehetséges módja a dúsítási idő növelése, de függő higanycsepp elektród esetén előfordulhat, hogy a képződött, amalgámot alkotó fém bediffundál a kapillárisba, ezzel meghamisítva a mérés eredményét. Ennek elkerülésére vékony higanyfilm elektródot használnak. A dúsítási lépés után legtöbbször 30-60 s-ig tartó nyugalmi időszak következik, amikor a dúsításnál alkalmazott potenciálon tartják az elektródot, az előző lépésben alkalmazott oldatkeverést megszüntetve. Ez alatt az idő alatt az amalgám stabilizálódik, és közben – ha szükséges – az elektrolitoldatot ki lehet cserélni olyan elektrolitra, amely a stripping folyamathoz alkalmasabb. A meghatározás utolsó lépésében, miközben a potenciált a pozitív irányba növelik, az oldatot már nem kevertetik [6, 13, 14].

### 3.3.2. Katódos stripping voltammetria (CSV)

Olyan anyagok meghatározására alkalmas, amelyek esetében az elektród anyagának oxidációkor oldhatatlan só, csapadék keletkezik az elektród felületén. Ezt kihasználva lehet akumulálni, dúsítani a mérni kívánt specieszt. Az eljárás az anódos stripping voltammetriához hasonló lépésekből áll. A stripping lépésben a meghatározás katódos redukcióval történik. Például a halogenidionok (klorid-, bromid- és jodidionok) és a kromátionok meghatározásakor függő higanycsepp, vagy higanyfilm elektródot használva higany(I)ionok keletkeznek, ha az elektródra pozitív potenciált kapcsolunk, így az anionok csapadékot képezve a higany(I)ionnal leválnak az elektród felületén. A stripping lépés a higany(I)ionok redukciójával történik. Szilárd elektród használatakor meghatározható az  $Pb^{2+}$ , az  $Sn^{2+}$ , a  $Fe^{2+}$  és a  $Mn^{2+}$  ionok mennyisége is, ha azok az elektród felületére  $PbO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  és  $MnO_2$  formájában választódtak le a dúsítási lépésben [15].

### 3.3.3. Potenciometriás stripping analízis (PSA)

E módszernél a mérni kívánt fémionok leválasztása elektrolízissel, az elektród felületére állandó potenciál alkalmazásával történik, majd ezt követi az analitikai lépés, azaz a fémionok visszaoxidációja, amit vagy az oldatban levő oxidálószer segítségével, vagy pedig állandó áramerősség alkalmazásával oldanak meg. Az alkalmazott oxidálószer lehet  $O_2$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Hg^{2+}$  és  $Fe^{3+}$ . A visszaoldás során állandó reagens áramot kell biztosítani, amit az oldat kevertetésével és a reagens feleslegben való alkalmazásával oldanak meg. Válaszfüggvényként a potenciál függvényében regisztrálják az időt (lépcső alakú görbe), vagy az idő potenciál szerinti deriváltját (csúcsalakú görbe). Az egyes lépcsők potenciálja a fémion minőségére jellemző, a leoldódás időtartama pedig a koncentrációval arányos, ill. az idő potenciál szerinti derivált görbe esetében a csúcsmagasságok, területek arányosak a koncentrációval [6, 7, 17, 18].

### 3.3.4. Adszorptív stripping voltammetria (AdSV)

Az adszorptív stripping voltammetria esetében a mérni kívánt komponens elektród felületen történő akkumulációja nem elektrolízisen alapszik, hanem valamilyen szelektív kémiai kölcsönhatáson (komplekképzésen, kemisorpción, ioncserén). Két alapvető típusa van. Az egyik módszernél az elektród felületét módosítják valamilyen szelektív kölcsönhatást biztosító anyaggal pl. ioncserélő polimer, szelektív komplekképző. A másik lehetőség, hogy adott elektródpotenciál alkalmazásával a mérendő anyag komplexét az elektród felületén adszorpcióval kötik meg. A klasszikus stripping eljárásokhoz hasonlóan az adszorptív stripping voltammetriánál is megkülönböztethetünk anódos vagy katódos adszorptív stripping voltammetriát, de kidolgoztak már adszorptív potenciometriás stripping analízis módszert és használnak katalitikus adszorptív stripping voltammetriás eljárást is. Ez utóbbi technika egyike a legérzékenyebb analitikai módszereknek, mert kedvező esetben az alsó mérési határ elérheti akár a  $10^{-12}$  mol/dm<sup>3</sup> értéket [3-7].

## 4. Irodalmi áttekintés

### 4.1. Kémiailag módosított elektródok

Az IUPAC ajánlása szerint a kémiailag módosított elektródok olyan elektrokémiai érzékelők (főleg voltammetriás, amperometriás, potenciometriás, mikrogravimetriás), melyeknek elektrokémiai tulajdonságai az elektród felületének vagy főtömegének kémiai reagenssel (monomer vagy polimer) és/vagy szelektív komplexképző ligandummal történő módosításával tervszerűen változtathatóak, hangolhatóak. Az elektroanalitikában az elektródmodosítás célja az elektródon lejátszódó reakciók kontrollálása, az elektród érzékenységének, szelektivitásának, stabilitásának növelése, az analitikai igényeknek megfelelő analitikai paraméterek elérése. A kémiailag módosított elektródok analitikai paramétereinek javítására az alábbi folyamatokat használják fel:

- **Dúsítás:** megfelelő receptormolekula alkalmazásával egy adott mérendő komponens híg oldatból az elektród felületén dúsítható: kemisorpcióval, kovalens kötés kialakításával, elektrosztatikus kölcsönhatással, komplexképzéssel, valamint az elektród felületére történő csapadékképzéssel. Ezáltal az elektród mérési alsó határa csökken.
- **Kémiai átalakítás:** elektro-inaktív komponensek megfelelő, a módosított elektródon immobilizált reagens segítségével elektrokémiailag meghatározhatóvá alakíthatóak. Ezáltal az elektród szelektivitása és érzékenysége is javul.
- **Elektrokatalízis:** Elektrokatalízis alatt az analizálandó anyag és az elektród közötti heterogén elektronátadás gyorsítását értjük. Segítségével az analitikailag hasznos jel növekedését lehet elérni kémiailag módosított elektródon, így a mérési alsó határ csökken és a szelektivitás nő.
- **Szabályozott átjárhatóság:** Az elektródon kialakított rétegen keresztül a mérendő komponens és a zavaró anyagok transzportja eltérő, pl. kation-cserélő membránnal (pl. Nafion) történő módosítás esetén.

- **Ion-egyensúly befolyásolása:** Ebbe a kategóriába az aszimmetrikus felépítésű ionszelektív elektródokat sorolhatjuk.

#### 4.1.1. Nafion polimerrel módosított elektródok

Az irodalomban fellelhető Nafion és más egyéb polimerekkel módosított elektródok elektroanalitikai alkalmazásáról szóló közlemények viszonylag nagy száma azt jelzi, hogy a polimer módosított elektródok felhasználása széles körű a stripping voltammetriában is. Előnyös tulajdonságaik közé sorolható, hogy permszelektivitásuknak köszönhetően számos felületaktív anyag zavaró hatását sikerült kiküszöbölni.

A Nafionfilm módosított szénüveg elektród talán egyik első elektroanalitikai alkalmazása volt az *orto*-nitro-fenol szelektív meghatározása *para*-nitro-fenol jelenlétében. E két vegyület egymáshoz nagyon közeli potenciál értéken redukálódik és lineáris pásztázó voltammetriás áramcsúcsaik nagysága is csaknem azonos. Az  $\alpha$ -ciklodextrin voltammetriás oldathoz való hozzáadása megnöveli a két vegyület szelektivitását, mivel a *para*-nitro-fenol komplexet képez a ciklodextrin molekulával, ezért lecsökken az effektív diffúziós állandója és a csúcspotenciál értéke is eltolódik. Ekkor már lehetségessé válik az *orto*-izomer meghatározása, de az elektród válaszele még mindig jelentős mértékben tartalmazza a *para*-származékot is. A Nafion módosított elektród alkalmazása önmagában szintén jobb szelektivitást biztosít köszönhetően a két vegyület különböző  $pK_a$  savi disszociációs állandójának (7,15 a *para*-nitro-fenol és 7,23 az *orto*-nitro-fenol állandója), ha a mérés a  $pK_a$  értékekhez közeli pH tartományban történik. De ez a szelektivitási arány sem megfelelő az *orto*-vegyület analitikai meghatározására. Azonban, amikor a mérést 20 mM  $\alpha$ -ciklodextrint tartalmazó oldatban Nafionfilm módosított elektróddal végezték, akkor azt tapasztalták, hogy az *orto*-nitro-fenol szelektivitása 33-szorosa lett a *para*-nitro-fenolhoz képest. Ez a két izomer 1:1 arányú jelenlétében már csak 3%-os hibát okoz a mérésnél, míg a *para*-nitro-fenolnak az *orto*-vegyület szennyeződésekként való előfordulásakor pedig a hiba gyakorlatilag elhanyagolható. E két vegyület voltammetriás

válaszjelének szembeötlő eltérése egyértelműen azzal indokolható, hogy az  $\alpha$ -ciklodextrin legalább 50-szer jobban kötődik a *para*-nitro-fenolhoz, mint az *orto* származékhoz. A *para*-nitro-fenol komplexképződése lecsökkenti az oldatbeli szabad forma koncentrációját, amely szintén tovább csökken a Nafionfilmben a vegyületnek a film és az oldat fázisok közötti megoszlási egyensúlya miatt [19].

Arrigan és társai egy ólom(II)-ionofort, a metilén-bisz(*N,N*-diizobutilditiokarbamát)-ot tartalmazó Nafionfilmmel módosítottak szénüveg elektródot. E módosított elektród alkalmazási lehetőségét vizsgálták ólomionok adszorptív stripping voltametriás meghatározására. Az optimalizálási kísérleteik alapján 20  $\mu\text{g}$  Nafiont és 10 nmol ionofort tartalmazó módosítás bizonyult a legkedvezőbbnek, amelyet  $5 \times 10^{-4}$  M ionofort és 0,1 tömeg %-os Nafiont tartalmazó oldat 20  $\mu\text{l}$ -ének 3 mm átmérőjű szénüveg elektródra való felcseppentésével valósítottak meg. Az ionofort nem tartalmazó Nafionfilmmel módosított elektród válaszjele (az áramcsúcs nagysága és területe) lényegesen nem különbözött az ionofor-Nafionfilm módosított elektróddal kapott választól. Az ionofor-Nafionfilm módosítás esetén a redukciós csúcsáram ( $E_p$ ) csúcspotenciál értéke jóval pozitívabb irányba tolódott el a csak Nafionfilm módosított elektródhoz viszonyítva. Ebből arra következtettek, hogy az ólomionok válaszjelét a Nafionfilm kationcseréje és azt követően az ólomion-ditiokarbamát komplex elektródfelületre való diffúziója alakítja ki. Nátrium-acetát puffer oldatot (0,1 M, pH 4,0) használtak akkumulációs és voltametriás oldatokként. Az ólomionok meghatározására a redukciós áramcsúcsokat használták. Két perc akkumulációs időnél  $5 \times 10^{-7}$  –  $6 \times 10^{-6}$  M, míg 10 percnél  $1 \times 10^{-7}$  –  $6 \times 10^{-6}$  M közötti koncentráció tartományban bizonyult az ólomionok AdSV-ás kalibrációja lineárisnak. A kimutatási határt  $1 \times 10^{-7}$  –  $5 \times 10^{-7}$  M közötti koncentráció értékeknek becsülték. A méréseket  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Mg}^{2+}$  ionok jelenléte zavarta leginkább a Nafionnal való kedvező ioncsere sajátosságuk miatt. A kadmiumionok voltametriás jele az ólomionokéval átfedett, emiatt ez jelentős, mintegy 10-20 relatív %-os ólomion áramcsúcs növekedést okozott [20].



Heineman és munkatársai 1998-ban megjelent közleményében spektroszkópiai tisztaságú grafit elektródot módosítottak semleges komplexképzőt, 1-(2-piridil-azo)-2-naftolt (PAN) tartalmazó Nafionfilmmel. Ezzel az elektróddal az ólomionok meghatározását vizsgálták Osteryoung-féle négyszöghullámú adszorptív stripping voltammetriával. A módosított elektróddal jelentős ólomion szelektivitás és érzékenység növekedést értek el a módosítatlan spektroszkópiai grafitelektródhoz képest. A PAN-Nafionfilm módosított elektród szelektívnek és érzékenynek bizonyult ólomionokra réz(II)ionokkal szemben, valamint a módosított elektród válaszjele pH függést mutatott. A maximális válaszjelet pH 3,5 – 4,0 közötti értékeknél kapták. Az elektródot sósav oldattal újították meg. Az ólomionok  $5 \times 10^{-8}$  –  $1 \times 10^{-5}$  M közötti koncentráció tartományban adtak lineáris válaszjel növekedést, és az alsó detektálási határt kb.  $1 \times 10^{-8}$  M értéknek becsülték. Nátrium-(dodecil-szulfát), és triton X-100 felületaktív anyagok voltammetriás mérésre gyakorolt hatását is vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy a nátrium-(dodecil-szulfát) jelenléte a módosított elektród voltammetriás válaszjelét alig befolyásolja szemben a módosítatlan elektródok válaszjeleivel képest. A triton X-100 jelentősen csökkentette a módosítatlan elektród áramcsúcsát, míg a módosított elektródét növelte a felületaktív anyagot nem tartalmazó  $5 \times 10^{-6}$  M koncentrációjú oldathoz képest [21].

#### 4.1.2. Bizmutfilm elektródok

Hosszú időn keresztül a klasszikus anódos stripping analízis a cél analát higanycsepp vagy higanyfilm elektródon való akkumulációján alapult [22-24], azonban J. Wang és munkatársai által 2000-ben elsőként közölt bizmutfilm elektróddal foglalkozó közleményeikben a bizmutfilm elektródot ajánlják a higanyfilm alternatívájaként nehézfémek stripping voltammetriás meghatározására. A témában megjelent publikációknak köszönhetően számos közlemény foglalkozik a bizmutfilm és bizmut elektród elektroanalitikai alkalmazásával [25, 26].

J. Wang és munkatársai első bizmutfilm elektróddal kapcsolatos közleményeikben nyomnyi mennyiségű nikkelt adszorptív stripping voltammetriás meghatározását mutatják be. A bizmutfilmet  $-1,0$  V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) potenciálon  $100 \text{ mg/dm}^3$  koncentrációjú bizmut(III)ionokat tartalmazó  $0,1$  M acetát puffer (pH=4,5) oldatból 8 percen keresztül választották le szénüveg elektródon. A mérési paraméterek optimalizálását követően kedvező és igen stabil stripping válaszjeleket nyertek. A kalibrációs egyenes  $0-80 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  koncentráció tartományban lineárisnak bizonyult, a mérések relatív standard deviációja  $1,8 \%$  (14 ismétlés) és a kimutatási határ ( $180$  sec depozíciós időnél)  $0,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  koncentráció érték volt [27].

Második közleményükben higanyfilm és bizmutfilm elektródok anódos stripping voltammetriás viselkedését hasonlították össze cink-, ólom- és kadmiumionok esetében. A bizmut-, ill. higanyfilmet a meghatározni kívánt fémionokkal *in situ* módon választották le  $400 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  bizmut(III)-, ill.  $10 \text{ mg/dm}^3$  higany(II)ionokat tartalmazó oldatokból szénüveg vagy szénszál (carbon fiber) elektródokra. Az ASV mérések során  $\mu\text{g/dm}^3$  (ppb) koncentrációjú fémionok esetében éles, jól definiált voltammetriás csúcsokat kaptak. Az ólom- és a kadmiumionok érzékenysége a bizmutfilm elektródok esetében kedvezőbb volt, mint higanyfilm elektródoknál. A cinkionok érzékenysége viszont csökkent a bizmutfilm elektródok használatakor. A kimutatási határ  $1,1$  és  $0,3$  ppb koncentráció érték volt ólomionoknál  $2$  ill.  $10$  perc depozíciónál. Az *in situ* bizmutfilm elektród polarizációs tartománya  $-1,2$  –  $-0,2$  V között volt, amely ASV módszerrel  $5-6$  fémion egymás melletti meghatározását teszi lehetővé. Egymást követő  $22$  megismételt mérés  $80 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  kadmium- és ólomionokat tartalmazó oldatok esetében  $2,4$  és  $4,4 \%$ -os relatív standard deviációt eredményezett, amely a mérések jó reprodukálhatóságát jelzi. Mivel a kadmiumionok jelentősen negatívabb potenciál értéknél ( $E_p = -0,79$  V) jelentkeznek bizmutfilm esetében, mint higanyfilm elektródnál ( $-0,70$  V), ezért bizmutfilm elektródon a Cd, a Tl és az Pb csúcsok teljesen szétválnak egymástól a higanyfilmmel ellentétben, ahol a Cd és a Tl csúcsok a közeli  $E_p$  értékek miatt egybeolvadnak [28].

Szitanomósú bizmutfilm elektródokat is sikerrel alkalmaztak ólomionok stripping voltammetriás meghatározására. A négyszöghullámú stripping voltammetriás válaszjelek 10-100 ppb koncentráció tartományban (2 perc depozíciónál) lineárisnak ( $R=0,998$ ), míg a kimutatósi határ 0,3 ppb koncentráció értéknek (10 perc depozíciónál) és a mérések reprodukálhatósága jónak ( $RSD=7,4\%$ , 20 ppb  $Pb^{2+}$ ) bizonyult [29].

Tallium- és indiumionok esetében is jól definiált voltammetriás csúcsokat tapasztaltak, melyek nagysága lineárisan változott 20-100  $\mu g/dm^3$  koncentráció tartományban 2 perc depozíciónál. Ekkor a mérések kimutatósi határa 4, ill. 2 ppb koncentráció értékeknek bizonyultak tallium és indium esetében. Annak ellenére, hogy a réz a bizmutnál pozitívabb stripping potenciállal rendelkezik, mégis sikerült e fémnek nyomnyi mennyiségű meghatározása. A réz kalibrációs görbéje 20-100 ppb koncentrációs tartományban lineárisnak adódott és a kimutatósi határt 5 ppb értéknek becsülték 2 perc leválasztási idő mellett. Egymást követő, 12 megismételt 40 ppb réz(II)ion tartalmú oldat esetén a relatív standard deviáció 2,0 %, míg az áramcsúcs értékek átlaga 2,6  $\mu A$  volt. Megállapították, hogy a réz kivételével a legtöbb fém (pl. Pb, Cd, Tl és In) bináris ötvözetet alkot a bizmuttal és ezért jól definiált, torzítatlan csúcsokként jelentkeznek a stripping voltammetriás meghatározásukkor. A keskeny csúcsok egymáshoz képest jó felbontást eredményeznek, ami ppb koncentráció nagyságrendben egyszerre 5-6 fémion meghatározását teszi lehetővé. Bizmutfilm elektródon Cu-Zn intermetallikus vegyület kialakulása is lehetséges, amely jelentős hibát okozhat a stripping mérések során. E hiba csakúgy, mint a higanyfilm elektród esetében, gallium feleslegben való adagolásával megszüntethető [30-32].

Az anódos stripping voltammetriában a bizmutfilm elektródok bizmut rétegének oxidációs áramcsúcsa belső standardként is alkalmazható. Az elektródanyagának, mint „beépített” belső standardként való használata leegyszerűsíti az analitikai mérési eljárást, mert ezáltal elkerülhető a külső standard vagy hosszú kalibrációs és standard addíciós eljárások szükségessége,

mialatt korrekcióba lehet venni az egymást követő mérések során fellépő pontatlanságokat (például az anyagtranszport, az elektród effektív felületének vagy más voltammetriás paraméterek megváltozását). Wang és társainak bizmut belső standard eljárása a film elektród *in situ* módon való kialakításán alapul előnyösen kiaknázva azt az előnyt, hogy az analít és az elektródanyag leválásának körülményei ekkor azonosak. Ezt az egy lépéses mennyiségi meghatározást ólomionok nyomnyi mennyiségének mérésével mutatták be, ahol az  $i_{Pb}/i_{Bi}$  áramjel arányok lineárisan változtak az ólomionok koncentrációjával (25–200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  közötti koncentráció tartomány,  $R=0,994$ ) [33].

Felületaktív makromolekulák hatását is vizsgálták bizmutfilm elektródok stripping voltammetriás válaszjeleire. A kísérletekben zselatint, albumint, huminsavat és triton X-100 felületaktív anyagokat, valamint ólom és kadmium tesztionokat alkalmaztak. A felületaktív anyagok bizmutfilm elektródon történő adszorpciójukkal nagymértékben csökkentették a stripping áramcsúcsok nagyságát. A higanyelektródhoz képest a bizmutelektródon gyorsabb és nagyobb volt az áramcsúcs csökkenés az albumin és a triton X-100 esetében, amely jól érzékelteti ezen felületaktív anyagok eltérő adszorpciók kinetikáját és egyensúlyát a kétfajta elektródnál. Bizmutelektródnál a felületaktív anyagok zavaró hatását permszelektív Nafionfilmmel sikerült kiküszöbölni. [34].

Wang és munkatársainak a szénpaszta elektródra is sikerült bizmutfilmet leválasztaniuk. Ezt a bizmuttal bevont szénpaszta elektródot a depozíciós lépésben váltóáram segítségével fűtötték, ami az ólom-, a kadmium- és a cinkionok stripping válaszjeleinek nagymértékű növekedéséhez vezetett, miközben a háttéráram viszonylag alacsony maradt. A jelnövekedés körülbelül 10-szerese volt a nem kevertetett és nem fűtött bizmuttal bevont szénpaszta elektródhoz képest. A fűtési áram, a depozíciós potenciál és az idő mérésekre gyakorolt hatásait vizsgálták és optimalizálták. A kiválasztott fémek áramcsúcsai keskenyek, jól definiáltak, torzítatlanok valamint jól reprodukálhatóak (5 %) voltak. Az ólomionok esetében 20–140  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  közötti koncentráció tartományban

mért kalibrációs pontok egyenesnek adódtak ( $R=0,9986$ ). A jel/zaj arány alapján becsült kimutatási határ  $3,16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentráció érték volt [35].

Vytřas és társai előzetes közleményükben különböző úton állítottak elő bizmutfilm szénpaszta elektródokat. Elsőnek szénpaszta elektródon előzőleg bizmutfilmet választottak le, majd a bizmutfilm szénpaszta elektróddal ASV  $\text{Pb}^{2+}$  és  $\text{Cd}^{2+}$  felvételeket készítettek. Másodszor *in situ* módon választották le a bizmutfilmet az analát fémionokkal együtt. Végül szilárd  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ot keverték a szénpasztába (5 tömeg %) és elektrokémiai redukcióval alakították ki a bizmutfilmet. Az így előállított elektródok ígéretesnek mutatkoztak ólom-, kadmium- és cinkionok ppb koncentráció tartományban való meghatározására. Azonban e szénpaszta elektródok voltametriás felvételei egyértelműen igazolták, hogy oxigén eltávolítása mellett is jelentős a maradékáram nagysága, ami viszont korlátot jelenthet a kimutatási határ értékében, főként a cink meghatározásánál [36].

A bizmutfilm elektródok szerves vegyületek katódos voltametriás meghatározására is alkalmasak. Erre példaként a 2-nitro-fenol és egy gyomirtó szer hatóanyag (herbicide) a bróm-fenoxim meghatározását mutatták be Wang és munkatársai. Munkájuk első részében az elektroanalízis számára hasznos polarizációs tartományt állapították meg az *ex situ* módon (előleválasztással) készített bizmutelektrodnak. A szerzők által vizsgált 1 – 10 közötti pH tartományban a polarizációs tartomány pH=1 értéknél  $-0,2 - -0,8 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), míg pH=10 értéknél  $-0,2 - -1,5 \text{ V}$  közé esett. A modell vegyületként használt 2-nitro-fenol reprodukálhatósága 0,5 % volt ugyanazt a bizmutfilmet használva (relatív standard deviáció,  $n=10$ ), míg 1,0 %-ra nőtt a méréseket követően a bizmutfilm eltávolításakor és új bizmutfilm leválasztásakor. Ezt a reprodukciót úgy érték el, hogy az új bizmutfilm leválasztása előtt nem polírozták, ill. semmilyen más úton nem kezelték elő a szénüveg elektródot. A bizmutfilm elektród hasonló vagy kedvezőbb voltametriás sajátosságokat mutatott a higanyfilm és a módosítatlan szénüveg elektródokhoz képest. A bizmutfilm elektródot nagyfokú stabilitása miatt tesztelték az elektrokémiai úton nehezen

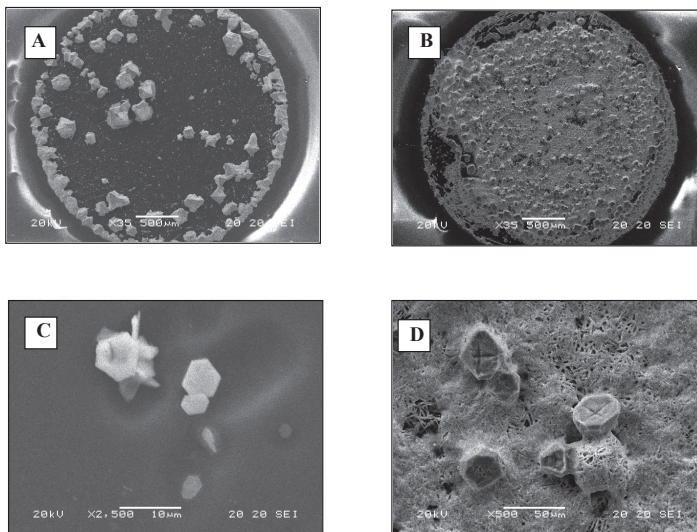
mérhető bróm-fenoxim vegyület áramló oldatos meghatározására is. Az amperometriás detektálás (-0,7 V vs Ag/AgCl) során a mért áramjel lineárisan változott ( $R=0,9997$ )  $1 \text{ mg/dm}^3$  bróm-fenoxim koncentráció növekedésével a vizsgált  $1\text{-}5 \text{ mg/dm}^3$  koncentráció tartományban [37].

A bizmutfilm elektródot nemcsak anódos stripping voltametriás módszernél találták megfelelőnek, hanem konstans áramú potenciometriás méréseknél is kiválóan bizonyult nehézfémek nyomanalízisében. A bizmutfilmet szénüveg elektródra választották le  $500 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  bizmut(III)ionokat tartalmazó  $0,1 \text{ M}$  acetát puffer ( $\text{pH}=4,5$ ) oldatból a cél fémionnal együtt *in situ* módon. A konstans áramú potenciometriás mérések során jól definiált, torzítatlan, reprodukálható és keskeny stripping jeleket kaptak. (A standard relatív deviáció  $1,5 \%$  a kadmium és  $2,5 \%$  volt az ólom esetében). A válaszjelek oxigén jelenlétében jóval kisebbek voltak, mint oxigéntől mentesített oldatokat használva ellentétben a voltametriás méréseknél, amikor az oxigén jelenléte nem befolyásolta lényegesen az ASV válaszjeleket. Potenciometriás stripping meghatározásoknál a válaszjel csökkenést a szerzők azzal indokolták, hogy a levált fém visszaoldásában a konstans áram mellett az oldatban jelenlevő oxigén is részt vesz. Az alkalmazott stripping áramot, a depozíciós időt és potenciált optimalizálták. Majd  $-1,2 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/ $3 \text{ M NaCl}$ ) depozíciós potenciál,  $120 \text{ sec}$  depozíciós idő és  $10 \text{ }\mu\text{A}$  konstans áram alkalmazásakor  $20 - 200 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  koncentráció tartományban felvett kalibrációs görbék lineárisak voltak a kadmium esetében  $R=0,995$ , míg az ólomnál  $R=0,989$  illeszkedéssel. A kimutatási határt  $0,2 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  és  $0,8 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  értékeknek becsülték a kadmium, ill. az ólom esetében  $300 \text{ sec}$  depozíciónál [38].

A bizmutfilm elektróddal és ASV meghatározással kapcsolatos legújabb közlemények egy részénél a kutatók fémionok valós mintákból történő méréseivel foglalkoznak, így például ólom, kadmium, cink és mangán tartalmat határoztak meg különböző mintákból (csapvíz, emberi haj, talaj extraktum, szennyvíz, tejtermék és tengeri üledék) bizmutfilm elektród segítségével [39-42].

Az előzőekben ismertetett közleményekből látható, hogy a bizmutfilm munkaelektrodra történő leválasztására általában kétféle módszert alkalmaznak. Az egyik lehetőség az ún. *ex situ* eljárás, amikor külön egy  $\text{Bi}^{3+}$  tartalmú oldatban választják le a filmet, majd ezután helyezik át a már módosított elektródot a mintaoldatba. Ezt az eljárást főleg adszorptív stripping analízisnél alkalmazzák. A másik lehetőség, hogy maga a mintaoldat 400-1000  $\mu\text{g/l}$  koncentrációban tartalmazza a  $\text{Bi}^{3+}$  ionokat a meghatározandó fémionokkal együtt. Ez az ún. *in situ* bizmutfilm leválasztás, ami egyszerűsíti és gyorsabbá teszi a kísérleteket, mert nincs külön bizmutfilm leválasztási lépés. Több tudományos cikkben lehet találkozni olyan kísérletekkel, melyek egyértelműen alátámasztják, hogy a bizmutfilm szerkezete függ attól, hogy milyen potenciálon és milyen  $\text{Bi}^{3+}$  koncentráció mellett történik a leválasztás [43, 44]. A közlemények nagy részénél alkalmazott 4-5  $\text{mg} / \text{dm}^3$  bizmut(III)ion koncentrációjú, 0,1 M-os ecetsav/nátrium-acetát ( $\text{pH}=4,5$ ) pufferoldatból -1,00 és -1,40 V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{KCl}$ ) közötti potenciálon leválasztott filmek nem bizonyultak stabilnak, mivel a mérések során könnyen le tudtak válni a szénüveg elektród felületéről. A módosított elektródokról készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételekről kiderült (7. ábra), hogy leválasztáskor apró, tömött és különböző kristályszerkezetű film képződik. Ellenben nagyobb bizmution koncentrációnál (0,02M  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 1,0M HCl, és 0,5 M LiBr – vagy KBr – oldat esetében), alacsonyabb potenciált (-0,28 vagy -0,25 V) alkalmazva kisebb a bizmut leválásának sebessége, így egyfajta szerkezetű és nagyobb méretű kristályok keletkeznek. Ez utóbbi módon leválasztott bizmutfilm stabilabbnak és analitikai célokra alkalmasabbnak bizonyult [43, 44].

Számos közleményben további SEM felvételekkel bizonyították, hogy egyrészt a bizmutfilm nem homogén az elektród felületén, másrészt szerkezetét döntően befolyásolja az alapelektrod anyagi minősége és az elektrolízis körülményei [45-48].



**7. ábra.** A különböző leválasztási potenciálértékeken nyert bizmutfilm elektródokról készült SEM felvételek: A) -250 mV, 35x-ös, B) -1000 mV, 35x-ös, C) -250 mV, 2500x-os, D, -1000 mV, 2500x-os nagyítás.

Economou és társai közleményében [49] - hasonlóan a Nafionnal bevont higanyfilmmel bevont korábban megjelent közleményhez [50] - Nafionnal bevont bizmutfilm elektródot (NCBFE) használtak fémionok nyomnyi mennyiségének anódos stripping voltammetriás meghatározására. Az elektród módosításakor először forgó korong szénüveg elektród felületére 5  $\mu$ l 1%-os Nafion oldatot csepegettek, majd az oldószer elpárolgása után vagy *in situ*, a meghatározandó fémionokkal együtt választották le -1,4 V potenciálon, vagy pedig *ex situ* módon a mérni kívánt fémionokat nem tartalmazó oldatból. Vizsgálták az elektródmodosítás és a voltammetriás mérés paramétereinek az ASV válaszjelekre gyakorolt hatását. Úgy találták, hogy az általuk készített NCBFE voltammetriás szenzor négyzöghullámú anódos stripping voltammetriát alkalmazva megfelel különböző fémionok (ólom-, kadmium és cinkion) nyomnyi mennyiségének meghatározására. Méréseik során 4  $\text{mg}/\text{dm}^3$  Triton X-100 felületaktív anyag jelenlétében az NCBFE elektród esetében 10-szer nagyobb



ólom és 14-szer nagyobb kadmium csúcsokat kaptak a Nafion bevonatot nem tartalmazó bizmutfilm elektródhoz képest. Az NCBFE elektródot használva még a mintaoldatok cinkion tartalmát is sikerült meghatározniuk a Triton X-100 felületaktív anyag esetében. A kimutatási határ 10 perces depozíciós időnél  $0,1 - 0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  volt kadmium- és ólomionok esetében, míg a cink ionnál  $0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Az általuk készített NCBFE elektródot megfelelő eredménnyel tudták használni különböző valós minták (pl. csapvíz, bor és vizelet minták) fémion tartalmának meghatározására.

A bizmutfilm kialakításának egy különleges módja az alapelektrod tömbfázisának bizmut prekuzorral ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -dal) való módosításán alapszik, melyet Vytras és munkatársai írtak le. Az elektródfelületi bizmutfilm kialakítását a bizmut-oxidral kb.  $-1.0 \text{ V}$ -on (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ) történő redukációjával valósították meg. A bizmutfilm elektródok ilyen módon történő előállítás egyszerű, de csak szénpaszta alapelektrodok esetében alkalmazható [51].

Fleschig és munkatársai kombinálták a bizmutfilm és az elektromosan fűtött elektródok előnyeit. Megfigyelték, hogy az ólom-, kadmium- és cinkionok stripping válaszelei jelentősen (10-16-szorosra) növekedtek, ha a szénpaszta elektródra történő dúsítás közben a munkaelektrodot váltóárammal fűtötték miközben a maradékáram gyakorlatilag nem változott. E tény kedvezően befolyásolta az analitikai módszer kimutatási határát [52].

Az esetek többségében a bizmutfilm hordozójaként különböző minőségű és geometriájú szénelektrodokat választanak, melyek közül az üveges szénelektrod terjedt el széles körben. A makroméretű elektródok ( $d=4,5 \text{ mm}$ ) mellett sikerrel oldották meg a bizmutfilm leválasztását különböző anyagi minőségű (C és Au) mikroelektrodokon és szitanyomtatással előállított planáris elektródokon is. A mikroelektrodok alkalmazása esetén lehetőség nyílik kis térfogatú mintaoldatok analízisére és stripping voltammetriás alkalmazásuk esetén kedvező, hogy nem igénylik a mintaoldat keverését a dúsítási lépés során [8, 53-55].

Egyszer használatos fémion szenzorok alakíthatók ki bizmutfilm és olcsó alapelektrodok, mint pl. szitanyomtatással planáris (ún. screen printed)

szénelektrod vagy grafit ceruzabél kombinációjával. A bizmutfilmmel módosított screen printed szénelektrodok analitikai teljesítőképességét ólom szennyezők 10-100 ppb tartományban történő anódos stripping voltametriás meghatározása során demonstrálták [56].

A bizmutfilm elektródot katódos stripping mérésekhez elsőként a 2-nitrofenol és inszekticidek mérésén keresztül mutatták meg [44, 57], majd az arzén és antimon példáján az elektród katódos stripping voltametriás alkalmazhatóságát demonstrálták [58, 59].

Bizmutfilm elektródokat adszorptív stripping voltametriás méréseknél is alkalmaznak pl. miniatürizált szenzor chip szenzorban [60], valamint sikerrel tesztelték kobalt, vanádium, króm és szelén kvantitatív meghatározására [61-64].

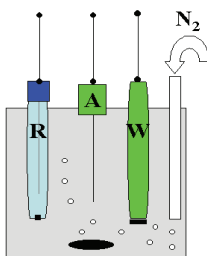
Potenciometriás analíziseknél a higanyelektrod mellett bizmutfilm elektródot is sikerrel alkalmaztak állandó áramerősséget [65], illetve az oldatban lévő bizmutionokat, mint oxidálószer alkalmazó potenciometriás stripping analízisekre [66, 67].

## 5. Kísérleti rész

### 5.1. Alkalmazott műszerek és eszközök

#### 5.1.1. Mérőberendezések

A voltammetriás méréseket Bioanalytical Systems (BAS, West Lafayette, USA) 100B típusú elektrokémiai analizátorral végeztem, melyekhez BAS C-2 típusú árnyékolt mérőcellát használtam. Az adatok gyűjtését személyi számítógéppel, Microsoft Windows 98 operációs rendszer alatt működő BAS 100W programmal végeztem, majd Origin 7.0™ (SR4, Microcal Software, Inc., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA) táblázatkezelő program segítségével dolgoztam fel. A pH méréseket Horiba pH-F-16 típusú (Japán) pH mérő készülékkel és Metrohm 6-0220-100 típusú (Svájc) kombinált üvegelektroddal végeztem. A voltammetriás elektródok felületének mechanikus tisztítását követően a visszamaradó alumínium-oxid szemcsék eltávolítására RS-26F típusú (Realsonic Cleaner, magyarországi forgalmazó AA Labor Kereskedelmi Kft.) ultrahangos fürdőt használtam.



**8. ábra.** Voltammetriás mérőcella felépítése. Az ábrán **R** az Ag/AgCl/ 3M KCl referencia elektród, **A** a Pt drót áramvezető segédelektrodot, **W** voltammetriás munkaelektrodot jelöli.

A voltammetriás mérőcella felépítését a 8. ábra mutatja. A mérőcella térfogata 50 cm<sup>3</sup> volt, mely tartalmazta a voltammetriás munkaelektrodot, az Ag/AgCl/3M KCl referencia elektród, és a Pt drót áramvezető segédelektrodot. Az elektródok az elektrokémiai mérőberendezéshez (BAS 100B) kapcsolódtak, melynek vezérlése és a mérési adatok gyűjtése személyi számítógépen keresztül folyt. A

voltammetriás mérőcella keverésére „Metrohm 728 Stirrer” típusú keverő szolgált. A módosított elektródok regenerálásánál STIRRER OP-951 típusú mágneses keverőt alkalmaztam és a méréseket szobahőmérsékleten végeztem.

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket, ill. elemanalízis- és elemeloszlás méréseket energiadiszperzív röntgen-analizátorral felszerelt JEOL JSM-5500LV típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével készítettük.

### 5.1.2. A mérések során használt elektródok

#### Munkaelektrod:

- szénüveg elektród (BAS Model 2012, d=3 mm)
- bizmutfilmmel módosított szénüveg elektród
- Nafionnal módosított bizmutfilm elektród
- 2,2'-dipiridil-Nafion, ill. T3990-Nafion módosított bizmutfilm elektród

#### Referencia elektród:

- Ag/AgCl/3 M KCl másodfajú elektród (CH Instrument Ltd., USA).

#### Áramvezető segédelektrod:

- Pt drót elektród.

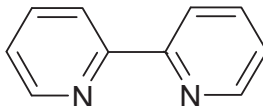
### 5.2. Felhasznált vegyszerek és oldatok

A vizsgálatokhoz használt analitikai tisztaságú vegyszerek a következők voltak:

- Bizmut-nitrát,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :  $M=449,04 \text{ g/mol}$
- Ólom-nitrát,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :  $M=331,2 \text{ g/mol}$
- Kadmium-nitrát,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  $M=308,47 \text{ g/mol}$
- Cink-nitrát,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $M=297,47 \text{ g/mol}$
- Nátrium-hidroxid, NaOH:  $M=39,999 \text{ g/mol}$
- Ammónium-klorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $M=53,49 \text{ g/mol}$
- Kálium-biftalát,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ :  $M=204,23 \text{ g/mol}$
- Bórsav,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $M=61,833 \text{ g/mol}$
- Konc. salétromsav oldat, cc.  $\text{HNO}_3$ :  $\rho=1,40 \text{ g/cm}^3$ ,  $M=63,013 \text{ g/mol}$

- 96%-os ecetsav oldat,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\rho=1,0589 \text{ g/cm}^3$ ,  $M=60,053 \text{ g/mol}$
- 37%-os sósav oldat,  $\text{HCl}$ :  $\rho=1,18 \text{ g/cm}^3$ ,  $M=36,461 \text{ g/mol}$
- 85%-os foszforsav oldat,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\rho=1,689 \text{ g/cm}^3$ ,  $M=97,996 \text{ g/mol}$
- Etanol,  $\text{EtOH}$ :  $M=46,069 \text{ g/mol}$
- Tetrahidrofurán,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ :  $M=72,108 \text{ g/mol}$
- Etilén-diamin-tetraacetát dinátrium só, EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$ :  $M=372,24 \text{ g/mol}$

Az anódos stripping voltametriás mérések során a 2,2'-dipiridil nevű komplexképző vegyületet (9. ábra) rögzítettem az elektród felületére vékony Nafion filmbe ágyazva.

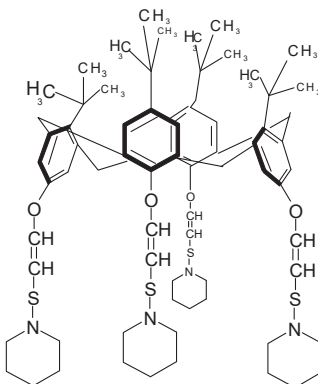


9. ábra. A 2,2'-dipiridil szerkezeti képlete.

A 2,2'-dipiridil ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $M=156,18 \text{ g/mol}$ ) az analitikai kémiában jól ismert reagens. Fehér színű kristályos anyag, olvadás pontja  $70-71 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vízben kevésbé, etanolban, kloroformban és benzolban jól oldódik. Az 1,10-fenantrolinhoz hasonlóan vas(II)ionokkal, vízben oldódó, intenzív vörös színű, nagy stabilitású komplexet képez, amely a vas spektrofotometriás kvantitatív meghatározására hasznosítható. A 2,2'-dipiridil vas(II)ionokkal alkotott komplex kis spinszámú elektronszerkezetű és diamágneses. A vas(II) központi atomot oktaédes szimmetria szerint veszi körül 3-3 ligandum. A komplexképződés a vas(II) oxidációs állapotát stabilizálja és a komplexek formál redoxipotenciálja ( $+1,06 \text{ V}$ ) nagyobb, mint a vas-akvokomplex rendszeré. Ha a ligandumban a nitrogén donoratomokkal szomszédos szénatomokhoz kissé nagyobb tégigényű szubsztituenseket kapcsolunk, a reagens alkalmatlanná válik a jellemző vas(II)komplexek képzésére. Ezek a szubsztituensek nem gátolják a tetraédes szimmetria szerint csak két ligandum molekulát megkötő réz(I)ion-komplex

kialakulását. Az ilyen szubsztituált dipiridilmolekulák szelektív rézreagensként használhatóak. Ugyanez igaz a 2,2'-dipiridillel analóg 1,10-fenantrolin esetében is. (A fenantrolin 2,9-dimetil származéka neokuproin néven ismert reagens) [68, 69].

Az adszorptív stripping voltammetriás mérésekhez egy nagy szelektivitású ionofort, a T3990 jelű, ún. (5,11,17,23-tetra-terc-butil-25,26,27,28-tetrakisz (piperidiniokarbonilmetoxi)kalix[4]arén molekulát ( $C_{72}H_{100}N_4O_4S_4$ ,  $M=1213,75$  g/mol) használtam fel a munkaelektrod módosítására (10. ábra).



10.ábra. A T-3990 jelű ionofor szerkezeti képlete.

Ezt a vegyületet a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszéken Dr. Bitter István egyetemi tanár irányításával szintetizálták, mely lágy PVC membránba építve kitüntetett ólomion szelektivitást mutatott. A kalix[n]arének olyan harmadik generációs, három dimenziós makromolekulák, amelyek alkil-fenolok és formaldehid bázis-katalizált kondenzációjával szintetizálhatók. A kalixarén elnevezést 1978-ban Gutsche vezette be utalva a kalixarén molekula kónikus térbeli geometriájának vázaszerű alakjára [70-73]. Alkalmazásuk a szenzor kutatásban a koronaéterek és ciklodextrinek mellett igen nagy érdeklődést váltott ki, mivel egyes anyagokkal szemben érzékeny és szelektív



ideálisnak tűnik hidrofób ionok koncentrálására, ezek az ioncsere folyamatok kinetikailag gátoltak. A nagyméretű hidrofób ionok membránbeli kis diffúziós koefficiense eredményezi az ioncsere folyamat időben való hosszú egyensúlyi beállását [3].

A Nafionfilm elektródoknak egyik biológiai szempontból fontos magyar vonatkozásús, gyakorlati alkalmazása is volt a protonált primer neurotranszmitter vegyületek (például dopamin, norepinefrin és 5-hidroxi-triptamin) *in vivo* szelektív meghatározása zavaró anion specieszek, különösen aszkorbát- és ureátion mellett [91, 92].

Munkám során a Nafion alkalmazásának egyik előnye az volt, hogy stabilizálta a leválasztott bizmutfilmet az elektródon, illetve ha megnézzük a szerkezeti képletét, akkor jól látszik, hogy tartalmaz egy hidrofób és egy hidrofil láncrészt. A hidrofil részen vannak a kationcserélő tulajdonsággal bíró szulfoncsoportok, a hidrofób részek pedig lehetővé teszik az ionofor megkötődését a filmben, növelve ezzel a meghatározandó fémionok számára elérhető kötőhelyek számát. A Nafionnak ezek az előnyei tehát a dúsítási lépésben mutatkoznak meg, viszont a filmnek van az ASV visszaoldási lépésében is jelnövelő szerepe, amire a későbbiekben térek ki.

Méréseim során a következő összetételű oldatokkal dolgoztam:

- Cink törzsoldat:  $10^{-2}$  M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  desztillált vízzel készült oldata.
- Kadmium törzsoldat:  $10^{-2}$  M  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  desztillált vízzel készült oldata.
- Ólom törzsoldat:  $10^{-2}$  M  $Pb(NO_3)_2$  desztillált vízzel készült oldata.
- Bizmut törzsoldat:  $1g/dm^3$   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  5%-os  $HNO_3$ -as oldata.
- 0,1 M EDTA ioncserélt vízzel készült oldata
- 0,1 M NaCl 0,05 M-os kálium-hidrogén-ftalát puffer oldattal (pH=4,5)
- 5 %-os  $HNO_3$  oldat.
- 0,1 M ecetsav/nátrium-acetát puffer, (HAc/NaAc, pH=4,5).
- 1 M, 0,1M HCl oldat.
- 2 M NaOH oldat.



- Britton-Robinson-féle pufferoldatok (a 0,04 M ecetsavat, 0,04 M foszforsavat és 0,04 M bórsavat tartalmazó törzsoldat 100 ml-éhez 2 M NaOH, illetve 1 M HCl oldatból adagoltam a kívánt pH érték eléréséig) [93].

### 5.3. A méréshez használt munkaelektrodok előkészítése és módosítása

#### 5.3.1. Bizmutfilm módosított szénüveg elektrodok

A különbözőképpen módosított elektrodok teljesítőképességének összehasonlítása céljából bizmutfilm módosított elektróddal is dolgoztam. A maradékáram csökkentése érdekében az egyes elektródmódosítások előtt minden esetben 0,3  $\mu\text{m}$ , ill. 0,05  $\mu\text{m}$  átmérőjű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vizes szuszpenziójával tükörfényesre políroztam, majd desztillált vízzel öblítettem le a szénüveg elektród felületét. Az esetlegesen a felületen maradt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  részecskék eltávolítására az elektródot 2 percig ultrahangos fürdőbe helyeztem, majd az elektródot ismét desztillált vízzel öblítettem le. Ezt követően a bizmutfilm leválasztását bizmutionokat tartalmazó oldatból a mérni kívánt fémionok ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  és  $\text{Pb}^{2+}$ ) együttes leválasztásával *in situ* módon végeztem. Ezek a mérések nem igényelték az oldatok oxigén mentesítését.

Az *in situ* bizmutfilm leválasztásakor 0,1 M nátrium-acetát/ecetsav puffer oldatot (pH=4,5) és -1400 mV (vs. Ag/AgCl/KCl) leválasztási potenciál alkalmaztam. Az oldat bizmution koncentrációja 1 mg/dm<sup>3</sup> volt. Egymást követő méréseknél +300 mV-on 2 perc időtartalommal történt a szénüveg elektród regenerálása.

#### 5.3.2. Nafionfilmmel módosított szénüveg elektrodok

Az üveges szénelektrodok felületének tisztítását követően 2,5  $\mu\text{l}$  különböző koncentrációjú (0,2, 0,5, 1, 1,5 és 2,5 tömeg %-os) etanolos Nafion oldatot cseppentettem az elektród felületére. Az elektródot 30 percre 60 °C-os szárfőtőszekrénybe helyeztem, mivel az irodalom szerint ez a hőkezelési lépés javítja az elektród stabilitását és elektrokémiai teljesítőképességét [23].

### 5.3.3. Nafion-2,2'-dipiridil és Nafion-T3990 ionofor módosított szénüveg elektródok

Az elektródmódosító oldat Nafion tartalmának optimalizálásakor a komplexképző, ill. ionofor koncentrációját állandó értéken tartottam (0,1 m/v%) úgy, hogy 10  $\mu$ l 1 m/v%-os komplexképző/ionofor törzsoldatot kevertem össze különböző mennyiségű Nafion törzsoldattal (5 m/m%), majd az oldatot etanollal 200  $\mu$ l-re egészítettem ki (1. táblázat). Az elkészített módosító oldatok 2,5  $\mu$ l-ét cseppentettem a megtisztított szénüveg elektród felületére.

Komplexképző/ionofor törzsoldatból ( $\mu$ l)	5%-os Nafion törzsoldatból ( $\mu$ l)	Etanolból ( $\mu$ l)	A módosító oldat Nafion koncentrációja (m/m%)
10	8	182	0,20
10	20	170	0,50
10	40	150	1,00
10	60	130	1,50
10	100	90	2,50

1. táblázat. A Nafion tartalom optimalizálásakor használt módosító oldatok összetétele.

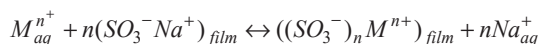
A komplexképző, ill. ionofor tartalom optimalizálásakor a 2,2'-dipiridil, ill. a T-3990 jelű ionofor 1 vegyes %-os tetrahydrofurános törzsoldatából 5, 10, 15 és 20  $\mu$ l térfogatot adtam 20  $\mu$ l etanos Nafion (5 m/m%) oldathoz. A módosító oldatok össztérfogata 200  $\mu$ l volt és minden esetben 0,5 m/m% Nafion tartalmazott (2. táblázat).

Komplexképző/ionofor törzsoldatból ( $\mu$ l)	5 %-os Nafion oldatból ( $\mu$ l)	Etanolból ( $\mu$ l)	A módosító oldat komplexképző/ionofor koncentrációja (m/v%)
5	20	175	0,05
10	20	170	0,10
15	20	165	0,15
20	20	160	0,20

2. táblázat. A komplexképző/ionofor tartalom optimalizálásakor használt módosító oldatok összetétele.

Követve Heineman és munkatársai közleményében leírtakat [21], kezdetben az elektród módosító oldat felcseppentését követő néhány perces várakozás után az elektródot 30 percre 60 °C-os szárítószekrénybe helyeztem, azonban a későbbiek során a hőkezelési lépést kihagyván a kedvezőbb voltametriás válaszjelek miatt a módosított elektródot 5-6 órán keresztül szobahőmérsékleten szárítottam. A komplexképző/ionofor polimerfilmből történő kioldódásának elkerülésére az irodalomban javasolják, hogy az elektród módosító réteget egy további, csak Nafiont tartalmazó réteggel vonjuk be [21, 94]. Kísérleteim kezdetén azt tapasztaltam, hogy ez utóbbi lépés jelentősen megnövelte a filmvastagságot, ami jelentős érzékenység csökkenést eredményezett, ezért a továbbiakban nem alkalmaztam ilyen típusú záróréteg kialakítást az elektród felületén [95].

A Nafionfilmmel és a Nafionfilmben ágyazott 2,2'-dipiridillel, illetve T-3990 jelű ionoforral módosított elektródokat egy éjszakán át 0,1 M NaCl tartalmú káliumhidrogén-ftalát pufferoldatban kondicionáltam. Erre a kondicionálási lépésre azért van szükség, mert a Nafion molekulában lévő szulfonátcsoportok (-SO<sub>3</sub>H) hidrogénjét le kell cserélni nátriumionra, mivel a film nátriumion formájában tudja kifejezni kationcserélő tulajdonságát. (Mn<sup>+</sup> a meghatározandó fémet jelöli)



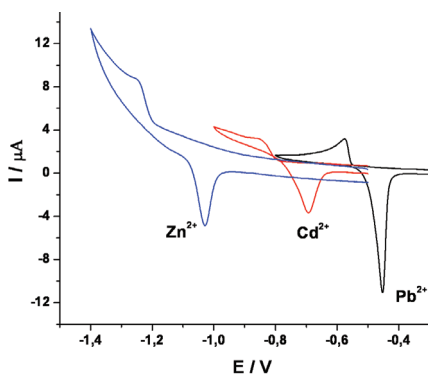
A hőkezelési lépésnél fontos ügyelni a szárítási hőmérsékletére, mivel magasabb hőmérsékleten a filmben lévő ionofor molekulák elbomlanak. Munkám során azt tapasztaltam, hogy amikor a szénüveg elektród felületére az ionofort tartalmazó Nafion oldatot felcseppentettem, egy szivárvány színű réteg keletkezett. Egyik alkalommal mivel a hőkezelési lépés után az előbb említett szivárvány színű réteg teljesen eltűnt az elektród felületéről, a kívánt hőmérséklet jóval meghaladta a szárítószekrényen előzőleg rögzített hőmérsékletet. Ezután méréseket végezve ezzel az elektróddal, az előző méréseim eredményeihez képest töredékére csökkentek az anódos stripping voltametriás válaszjelek. A jelentős válaszjel csökkenés valószínűleg azt jelzi, hogy a filmben lévő ionofor molekulák hő hatására elbomlottak. Későbbi kísérleteim során kedvezőbb

voltammetriás válaszjeleket nyertem mindhárom általam vizsgált fémion esetében, ha az elektródmódosítást szobahőmérsékleten 4-5 órán keresztül szárítottam, majd egy éjszakán át kondicionáltattam NaCl tartalmú ftalát puffer oldatban.

## 5.4. Alkalmazott mérési eljárások

### 5.4.1. Módosított elektródok ciklikus voltammetriás előkezelése

A fentebb leírtak alapján elkészített elektródokat minden elektródmódosítást követően ciklikus voltammetria alkalmazásával kezeltem elő. Viszonylag széles potenciál tartományban (-1000 mV – 1000 mV között, vs. Ag/AgCl/KCl) 25 félciklust végeztem 200 mV/s polarizációs sebességgel az ecetsavas pufferoldatban (12. ábra). A szakirodalomban fontosnak tartják ezt a lépést, mivel az elektródmódosítást követően így lehet stabilizálni a módosított munkaelektrodot, ezt követően pedig már a mérés reprodukálhatóságát [21, 49].



12. ábra. A Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> és Pb<sup>2+</sup> ionok ciklikus voltammetriás felvételei szénüveg elektródon. esetében. Alapoldat: Zn<sup>2+</sup> ionok esetében 0,1 M NH<sub>4</sub>Cl, a többi ionnál 0,1 M Hac/NaAc puffer (pH=4,5), mindegyik ion koncentrációja 10<sup>-4</sup> M, polarizációs sebesség 25 mV/s.

Ciklikus voltammetriával megvizsgáltam az általam mért fémionok elektrokémiai viselkedését módosítatlan szénüveg elektród alkalmazásával. A cinkionok esetében 0,1 M NH<sub>4</sub>Cl, míg a többi fémionnál 0,1 M ecetsav/nátrium-acetát

puffer (pH=4,5) alapoldatokban regisztráltam a ciklikus voltammetriás felvételeket (12. ábra). Az ábrán jól látszik, hogy mindhárom fémion kvázireverzibilisen viselkedik. A vizsgált fémionokra jellemző egy széles és elhúzódo redukciós, valamint egy viszonylag éles és jól definiált oxidációs csúcs, mely utóbbit használtam analitikai mérésekre. A cinkionok esetében a hidrogénionok által okozott jelentős redukciós áram zavarásként jelentkezett.

#### 5.4.2. Anódos stripping voltammetriás mérések

Az anódos stripping voltammetriás méréseknél a bizmutfilmet minden esetben *in situ* módon, azaz a mintaoldatból a meghatározandó fémionokkal együtt választottam le az elektród felületére. Voltammetriás oldatként 0,1 M nátrium-acetát pufferoldatot (pH=4,5) használtam, aminek bizmution koncentrációját  $1 \text{ mg/dm}^{-3}$  értékre állítottam be. A fémionok redukcióját minden esetben  $-1,4 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) potenciálon választottam le az oldat állandó keverése mellett, két perces időtartammal. A fémionok visszaoldását Osteryoung-féle négyzőshullámú voltammetriás (OSW) technikával oxidáltam vissza, miközben a potenciál  $-1,4 \text{ V}$ -ról egészen a bizmut oxidációs potenciálját meghaladó értékig ( $+0,2 \text{ V}$ , vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) csökkent.

A bizmutfilmmel végzett anódos stripping voltammetriás mérések egyik előnye, hogy a voltammetriás oldat nem igényel előzetes oxigénmentesítést, ezért az egyes voltammogramok felvételét megelőzően nem alkalmaztam nitrogén átbuborékolatást a mintaoldaton.

Az eredmények reprodukálhatósága miatt az egyes mérések közt 0,1 M EDTA oldatban regeneráltam az elektródot 1-2 percig a 6.3. fejezetben leírt módon.

#### 5.4.3. Adszorptív stripping voltammetriás mérések

Az adszorptív stripping voltammetria témakörében ez idáig csak *ex situ* módon leválasztott bizmutfilm elektródot alkalmaztak a módszer természetéből adódóan. Ebben az esetben a mérendő fémionok dúsítása valamilyen szelektív kémiai kölcsönhatáson alapszik. A nyomnyi mennyiségű fémeket az analitikai

gyakorlatban használatos szelektív, szerves komplexképzőkkel alkotott komplexeik formájában adszorpcióval dúsítják a munkaelektrod felületén, majd a komplexekből a fémkationokat redukálva kapják a kvantitatív stripping jelet [96-105]. Ezeknél a méréseknél azonban a bizmutfilm reprodukálhatósága nem megfelelő, ezért az adszorptív stripping voltammetriás kísérleteim során azt a célt tűztem ki, hogy egy újszerű, gyors, reprodukálható és az eddigi megoldásoknál érzékenyebb bizmutfilm alapú adszorptív stripping voltammetriás módszert fejlesszek ki szelektív fémmeghatározás céljára. Az adszorptív stripping voltammetriás mérésekhez ez idáig az ionofort polimerbe ágyazva [106-109], szénpasztába keverve [110], ill. adszorpcióval a felületre kötve alkalmazták [111-112] és ezen módszerek egyike sem használta ki a bizmutfilmben rejlő előnyöket. Az általam kidolgozott adszorptív stripping voltammetriás módszer két fő lépésből állt. Az első lépés során az ionofor tartalmú Nafion polimerrel módosított szénüveg elektródot 10 percig, nyitott áramkörnél, kevertetett mintaoldatban (nátrium-acetát oldat, pH=1,0) tartottam, hogy lejátszódjon az analát fémmion és az elektródfelületen immobilizált ligandum közti komplexképződés. Oldatcserét követően az elektródot desztillált vizes mosás után vezetősót és bizmutionokat ( $1 \text{ mg dm}^{-3}$ ) tartalmazó, 0,1 M ecetsav/nátrium-acetát pufferoldatba (pH=4,5) helyeztem, ahol anódos stripping voltammetriával, *in situ* bizmutfilm leválasztásával sikerült megmérnem a komplexált fémmionok mennyiségét. Az egymást követő mérések közt szintén 0,1 M EDTA oldatban regeneráltam az elektródot 1-2 percig a 6.3. fejezetben leírtak szerint.

### 5.5. Mintaelőkészítési módszerek

A kifejlesztett módszerek alkalmazhatóságát különböző valós minták fémtartalmának meghatározásán keresztül teszteltem, majd végül a kapott eredményeket ICP-MS méréssel ellenőriztem.

Az anódos stripping voltammetriás módszer esetében fehér bor, gyógyvíz (*Jódaqua*) és csapvíz fémmion tartalmát ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) határoztuk meg. Minden esetben 50-50  $\text{cm}^3$  mintát 2  $\text{cm}^3$  tömény salétomsavval savanyítottunk meg a

mérés előtt egy nappal. Különösen a fehér bor minták esetében van szükség hosszabb időre az esetlegesen komplexben kötött fémionok kioldódásához. A voltammetriás mérésekhez a *Jódaqua* gyógyvízből  $3 \text{ cm}^3$ -t, a fehérbor-, ill. csapvíz mintából pedig  $1-1 \text{ cm}^3$ -t adtam az  $50 \text{ cm}^3$ -es voltammetriás oldathoz ( $0,1 \text{ M}$  acetát puffer,  $\text{pH}=4,5$ ). Ezek után az ASV mérést az optimalizált paraméterekkel végeztem el  $2,2'$ -dipiridil tartalmú Nafion filmmel módosított bizmutfilm munkaelektroddal.

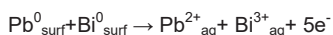
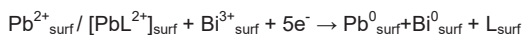
Az adszorptív stripping voltammetriás módszer tesztelésére esővíz-, ill. csapvíz minták ólomion tartalmát határoztam meg szintén optimalizált paraméterek mellett. A felhasznált csapvíz mintát a laboratóriumból vettem, az esővizet pedig napközben gyűjtöttem össze Budapest egyik legforgalmasabb pontjáról. A nyitott áramkör mellett történő dúsítás minden esetben  $50-50 \text{ cm}^3$ ,  $\text{pH}=1$ -re savanyított mintaoldatban történt, majd végül az ASV mérést a  $4 \text{ mg/dm}^3 \text{ Bi}^{3+}$  iont tartalmazó  $0,1 \text{ M}$  acetát pufferben ( $\text{pH}=4,5$ ) végeztem el.

## Kísérleti eredmények és értékelésük

### 6. Anódos stripping voltametriás módszerfejlesztés

Az anódos stripping voltametriás vizsgálatok alapötlete az volt, hogy elsőként alakítsak ki bizmutfilmet a már előzőleg komplexképző ligandumot (2,2'-dipiridil) tartalmazó Nafion-filmmel bevont szénüveg elektród felületén azzal a céllal, hogy alacsonyabb kimutatási határt érjek el a hasonló témában már közölt módszerekhez képest.

A mérés főbb lépései ólomionok meghatározása esetén:



L: 2,2'-dipiridil

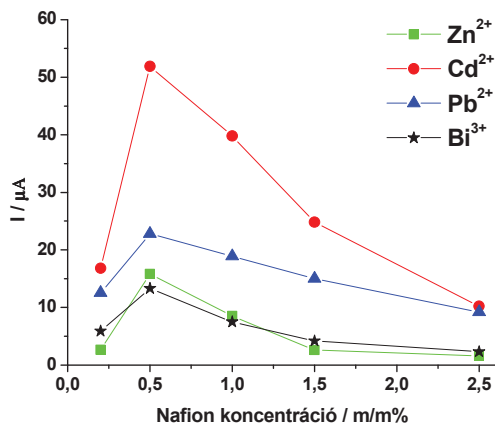
Ahhoz, hogy különböző valós minták cink-, kadmium- és ólomion tartalmát szimultán módon meg tudjam határozni, megvizsgáltam azon kulcsfontosságú paraméterek hatását, melyek jelentősen befolyásolják az anódos stripping voltametriás mérést. Ezen mérési paraméterek az elektródmodosítás és a voltametriás mérés szempontjából két fő csoportba sorolhatók. Az elektródmodosítás szempontjából vizsgált mérési paraméterek: a kationcserélő tulajdonságú polimerfilm rétegvastagsága, a polimerfilmben immobilizált komplexképző koncentrációja, valamint az elektródfelültre leválasztott bizmutfilm szerkezete, ill. vastagsága. A voltametriás meghatározás szempontjából vizsgálendő mérési paraméterek: a háttér elektrolit minősége, ill. pH értéke, az akkumulációs idő és az alkalmazott leválasztási potenciál értéke, valamint a stripping lépés során alkalmazott voltametriás technika paraméterei.

#### 6.1. Az elektródmodosítás optimalizálása

Az elektródmodosítás optimalizálásának első lépéseként megvizsgáltam, hogy az elektród felületén lévő polimerfilm vastagsága miként befolyásolja a mérendő



fémionok voltametriás válaszjeleit. A kísérletekhez különböző koncentrációjú (0,2 - 2,5 m/m%-os) etanolos Nafion oldatokat készítettem, melyek mindegyike azonos összetételben (0,1 m/m%) tartalmazta a 2,2'-dipiridil komplexképzőt. Az elektródmodosítás során ezen törzsoldatokból 2,5  $\mu\text{l}$ -t cseppentettem fel az előzőleg megtisztított, polírozott és megszáritott elektródfelületre.

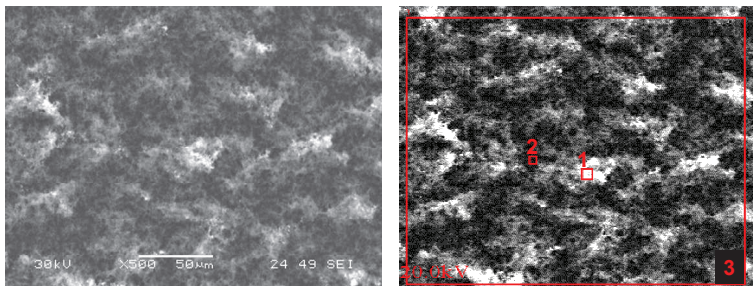


**13. ábra.** A  $\text{Zn}^{2+}$  (1,6  $\mu\text{M}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,8  $\mu\text{M}$ ) és  $\text{Pb}^{2+}$  (0,4  $\mu\text{M}$ ) ionok OSWSV válaszjeleinek összevetése különbözőképpen módosított bizmutfilm elektródon. Mérési paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 25 Hz frekvencia, 40 mV potenciál amplitúdó, 2 mV potenciállépés, -1,40 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 2 perc depozíciós idő, 15 s nyugalmi idő és  $10^{-5} \text{AV}^{-1}$  érzékenység.

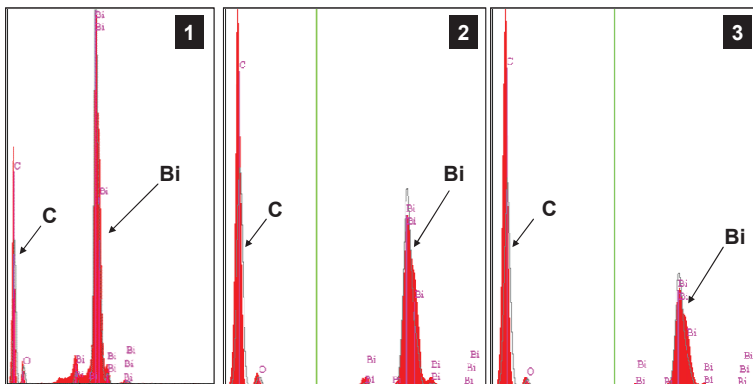
Az így módosított elektródokkal minden esetben azonos oldatösszetétel mellett regisztráltam a cink-, kadmium- és ólomionok Osteryoung-féle négyzöghullámú anódos stripping (OSWASV) válaszjeleit (13. ábra). A Nafionfilm vastagságát a következő képlet segítségével becsültem meg:  $I_{\text{Nafion}} = m_{\text{Nafion}} / R^2 \pi d_{\text{Nafion}}$ , ahol  $m_{\text{Nafion}}$  az elektród felületén lévő Nafion tömege (g), R az elektród felülete ( $\text{cm}^2$ ), ill.  $d_{\text{Nafion}}$  a Nafion sűrűsége ( $1,58 \text{ g/cm}^3$ ). E számítás alapján a 13. ábra pontjaihoz tartozó filmvastagságokra a következő értékek adódtak: 0,71  $\mu\text{m}$ , 1,77  $\mu\text{m}$ , 3,54  $\mu\text{m}$ , 5,31  $\mu\text{m}$  és 8,85  $\mu\text{m}$ .

A 13. ábrán látható, hogy az elektród felületén kialakított polimerfilm vastagság növelésével párhuzamosan egyre nagyobbak az egyes fémionokhoz tartozó stripping voltammetriás csúcsáram értékek, majd egy maximum érték elérését követően a válaszjelek nagymértékben lecsökkennek. A legkedvezőbb válaszjeleket a 0,5 m/m %-os Nafion tartalmú törzsoldattal végzett elektródmódosításkor kaptam, ezért a továbbiakban ilyen polimer koncentrációval dolgoztam. A 13. ábrán lévő görbék felmenő szakaszán a Nafion koncentráció növekedésével párhuzamosan valószínűsíthető, hogy nő a fémionok számára elérhető kötőhelyek száma is a filmben (szulfonát csoportok). Ezzel egyre jobban érvényesül a Nafion kationcserélő tulajdonsága, ami egyre több fémion dúsítását teszi lehetővé, ill. a Nafion filmvastagsággal párhuzamosan egyre nő a hidrofób molekula részek száma is, ami több komplexképző molekula megkötődését teszi lehetővé a felületi rétegben. A 0,5 m/m %-nál töményebb oldattal végzett elektródmódosítás viszont nagyon vastag polimerfilmet eredményez, ami könnyen megrepedhet és így a leválasztott fémionok négyzetáramerősséggel történő visszaoldásakor a Nafionfilm fémion megtartása jelentősen lecsökken, ezáltal az ionok rövid idő alatt az elektród felületéről az oldat tömbfázisába képesek eldiffundálni.

A bizmutfilm elektródok felületéről készített pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek egyértelműen bebizonyították, hogy bizonyos filmvastagság felett a Nafionfilmen repedések keletkeznek, valamint az elektródfelületre leválasztott bizmutfilm vastagsága sem egyenletes (14. ábra).



**14. ábra.** Bizmutfilm elektród felületéről készített SEM felvételek (500X felbontás). A bizmutfilm leválasztás körülményei: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 1 mg/dm<sup>3</sup> Bi<sup>3+</sup>, -1,40 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 2 perc depozíciós idő.

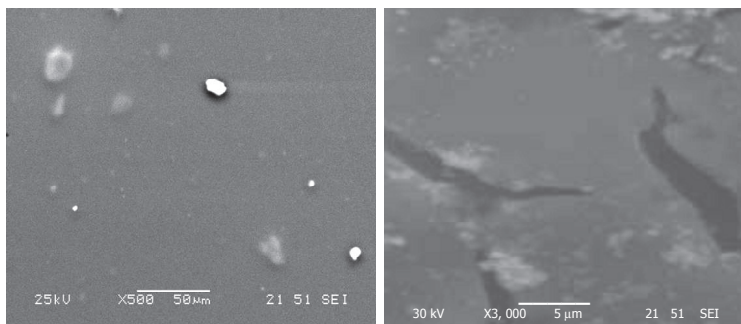


**15. ábra.** A 14. ábrán megjelölt pontok EDS elemanalízisének/elemeloszlásának eredményei.

A képkalkotáson kívül meghatároztuk az elektród felületi elemösszetételét energiadiszipatív röntgen-analizátorral (EDS). Az elektronsugaras mikroanalízis annak a röntgensugárzásnak a mérésén alapul, amelyet az analizálandó mintában a mikroszkóp elektronnyalábja keltett. A gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza arra az elemre jellemző, amely kibocsátotta, intenzitása pedig a kibocsátó elem koncentrációjával arányos. A

mintából érkező röntgensugarakat egy Si(Li) detektor regisztrálja. A detektor a bórnál nagyobb rendszámú elemek jelenlétét képes kimutatni.

A 15. ábrán az elektronmikroszkópos felvételen megjelölt pontokat kielemezve bizonyítható, hogy az elektródfelületre leválasztott bizmutfilm nem egyenletes. A SEM felvételen látható fehér részeken (1-es mérési pont) pl. nagy a bizmut koncentráció, míg a sötétebb helyeken (2-es mérési pont) alacsonyabb bizmut koncentrációt mutatott ki az EDS módszer.

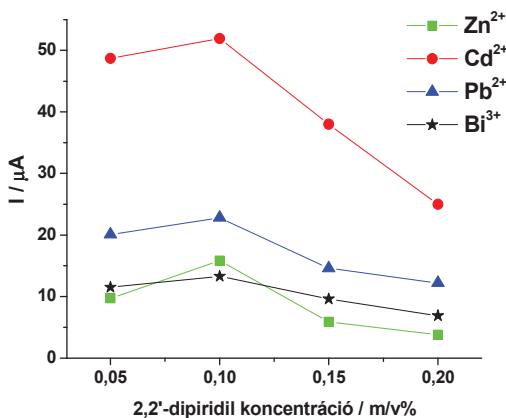


**16. ábra.** Nafionnal módosított szénüveg elektród felületéről készített 500-szoros és 3000-szeres nagyítású SEM felvételek. A módosító oldat Nafion tartalma 2,5 %-os.

A Nafionnal módosított szénüveg elektród felületéről különböző felbontású SEM felvételek láthatóak a 16. ábrán. A bal oldali ábrán fehér szemcsék figyelhetők meg, ezekről a pontokról vett EDS analízis kimutatta, hogy alumíniumszennyezésről van szó, ami valószínűleg az elektródpolírozás útján maradt a felületen. Ebben a felbontásban a film egyenletesnek látszik, azonban a 3000-szeres nagyításban ábrázolt elektródfelületen egyértelműen látszik, hogy a vastagabb Nafion rétegben repedések vannak, ami utat nyit a fémionok oldatba történő visszajutásához.

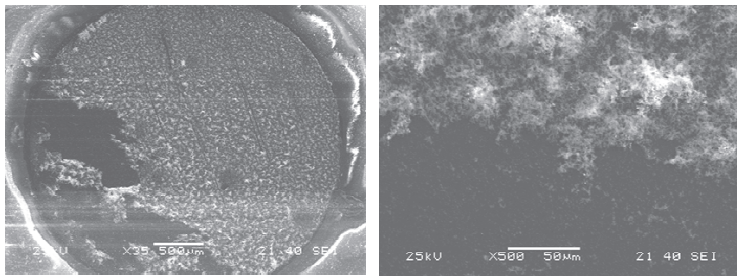
Az optimális polimerfilm vastagság beállítását követően megvizsgáltam, hogy a komplexképző koncentrációja miként hat a fémionok stripping voltammétriai válaszjeleire. Ehhez a szénüveg elektródot különböző dipiridil koncentrációjú, de

azonos Nafion tartalmú (0,1 m/v%) elektródmódosító oldattal módosítottam, majd az előzőekhez hasonlóan cink-, kadmium- és ólomionok anódos stripping voltmetriás áramcsúcs értékeit hasonlítottam össze (17. ábra).



17. ábra. A Zn<sup>2+</sup> (1,6 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,8 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0,4 μM) ionok OSWSV válaszjeleinek összevetése különbözőképpen módosított bizmutfilm elektródon. Mérési paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 25 Hz frekvencia, 40 mV potenciál amplitúdó, 2 mV potenciállépés, -1,40 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 2 perc depozíciós idő, 15 s nyugalmi idő és 10<sup>-5</sup> AV<sup>-1</sup> érzékenység.

A 17. ábra görbéinek kezdeti növekedése annak köszönhető, hogy a komplexképző mennyiségével párhuzamosan nő a kötőhelyek száma, mely növeli a fémion dúsításának mértékét. Adott ligandum koncentráció felett azonban ez a hatás már nem figyelhető meg, a válaszjelek jelentősen csökkennek. Ezen jelcsökkenést az elektród felületéről készített elektronmikroszkópos felvételek segítségével tudtuk értelmezni (18. ábra). Valószínűsítettük, hogy magas komplexképző koncentráció esetén a polimerfilm tapadási tulajdonságai megváltoznak, mely Nafionfilm elektródfelületről való részleges leválását okozza. Ennek megfelelően a továbbiakban az alábbi módosító oldat összetételt alkalmaztam (0,5 m/m% Nafion és 0,1 m/v% 2,2'-dipiridil).



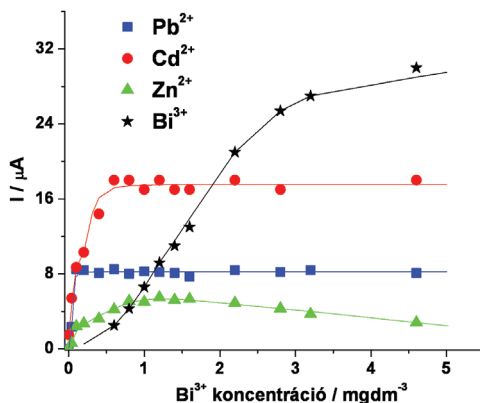
**18. ábra.** Dipiridil tartalmú Nafionnal módosított bizmutfilm elektród felületéről készített SEM felvételek. Az elektródmodosító oldat összetétele: 2,5 % Nafion és 0,2 %-os dipiridil. Mérés paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 25 Hz frekvencia, 40 mV potenciál amplitúdó, 2 mV potenciállépés, -1,40V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 2 perc depozíciós idő, 15 s nyugalmi idő és  $10^{-5}$  AV<sup>-1</sup>érzékenység, Zn<sup>2+</sup> (1,6 µM), Cd<sup>2+</sup> (0,8 µM) és Pb<sup>2+</sup> (0,4 µM).

A bizmutfilm nominális vastagsága a mintaoldat bizmution koncentrációjával változtatható. A 19. ábra mutatja az ólom-, kadmium- és cink ionok OSWASV áramcsúcs értékeit a mintaoldat bizmution koncentrációjának függvényében (0 - 4,6 mgdm<sup>-3</sup>). Megfigyelhető, hogy egy adott bizmution koncentráción túl a görbék telítésbe hajlanak. Ezért a további mérések alkalmával 1 mgdm<sup>-3</sup> bizmution koncentrációt használtam.

A bizmutfilmmel módosított szénüveg elektróddal végzett méréseimnél az alábbi képlet szerint kiszámolható a leválasztott bizmutfilm vastagsága:

$$l_{Bi} = \frac{Q_{Bi} M_{Bi}}{nF\pi R^2 d_{Bi}}$$

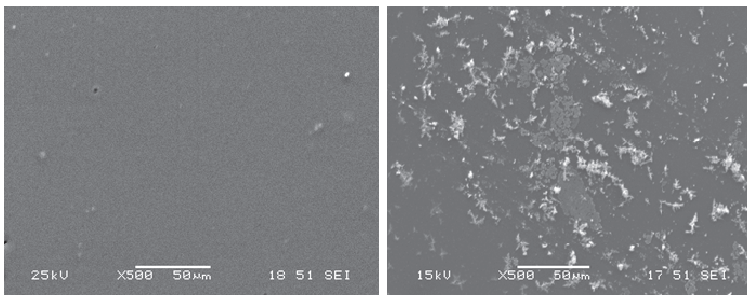
ahol,  $Q_{Bi}$  : a leválasztott bizmut visszaoxidálásához szükséges töltésmennyiség, amit a ciklikus voltammogram alapján a Bi csúcs kiintegrálásával kaptam meg,  $M_{Bi}$  : a bizmut relatív atomtömege,  $n$ : a töltésszám,  $F$  : a Faraday-féle állandó,  $R$  : a szénüveg elektród sugara,  $d_{Bi}$ : a bizmut sűrűsége. Ennek alapján 1 mg/dm<sup>3</sup> bizmution koncentrációjú 0,1 M nátrium-acetát puffer oldatban (pH=4,5), 2 perc depozíciós idő mellett leválasztott bizmutfilm vastagság, három mérési eredmény átlagolásával  $3,78 \pm 0,33$  µm-nek adódott.



**19. ábra.** A Zn<sup>2+</sup> (0,4 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,26 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0, 13 μM) ionok OSWSV válaszjeleinek összevetése különböző bizmutfilm vastagságú Nafion/2,2'-dipiridil módosított szénüveg elektródokon. Mérési paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 25 Hz frekvencia, 40 mV potenciál amplitúdó, 2 mV potenciállépés, -1,40 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 2 perc depozíciós idő, 15 s nyugalmi idő és 10<sup>-5</sup> AV<sup>-1</sup> érzékenység.

Nafionnal módosított szénüveg elektród esetén a leválasztott bizmut mennyisége jóval kisebb, mint a polimerfilm módosítás nélküli elektródon végzett filmleválasztáskor. Amennyiben 1 mgdm<sup>-3</sup> bizmuton koncentráció mellett 2 perc helyett hosszabb depozíciós időt választunk, akkor a bizmut a polimerfilm üregeinek feltöltését követően a film felszínére is lerakódik, így a rétegvastagság bizonytalanná válik (20. ábra).

A 20. ábrán Nafion, ill. Nafion-bizmutfilm elektród felületéről készített SEM felvételek láthatóak. A jobb oldali ábrán látszik, hogy a bizmut foltokban már az elektród felszínére is levált, az alkalmazott EDS mérések pedig egyértelműen beazonosították, hogy a világos részeken a bizmut koncentráció rendkívül magas.



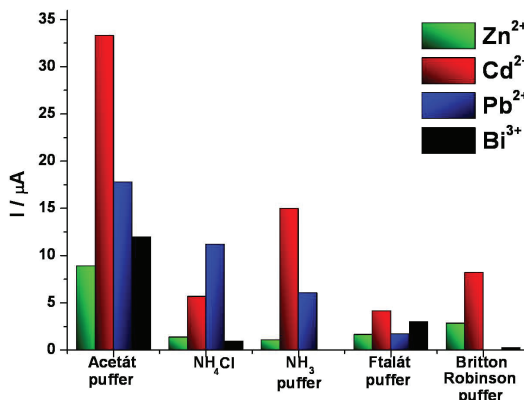
**20. ábra.** Nafion-, ill. Nafion-bizmutfilm módosított elektród felületéről készített SEM felvételek. Az elektródmodosító oldat összetétele: 0,5 % Nafion és 0,1 %-os dipiridil. Mérési paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), 25 Hz frekvencia, 40 mV potenciál amplitúdó, 2 mV potenciállépés, -1,40V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál, 10 perc depozíciós idő, 15 s nyugalmi idő és  $10^{-5}$  AV<sup>-1</sup> érzékenység, Zn<sup>2+</sup> (1,6 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,8 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0,4 μM).

## 6.2. A háttér elektrolitoldat összetételének hatása

Az optimalizálás következő lépéseként megvizsgáltam a voltammetriás oldat minőségének stripping voltammetriás jelre gyakorolt hatását. Ehhez különböző összetételű oldatokat készítettem (0,1 M acetát puffer oldat, pH=4,5, 0,1 M NH<sub>4</sub>Cl oldat, 0,1 M ammónia puffer oldat, pH=10,0, valamint 0,05 M kálium-hidrogén-ftalát puffer oldat, pH=4,0 és 0,05 M Britton-Robinson puffer oldat pH=4,0) melyek mindegyikébe azonos mennyiségű fémiont bemérve vizsgáltam a kapott anódos stripping voltammetriás válaszjeleket. A 21. ábrán jól látszik, hogy az acetát puffer oldat esetében kapjuk a legkedvezőbb jeleket. Az ammónia puffer magas pH értékének köszönhetően az oldatban jelenlévő fémionok egy része hidrolizál, ezért nagymértékben lecsökkennek a voltammetriás válaszjelek. A Britton-Robinson puffer oldatok esetében magasabb pH értékek felé haladva egyre kisebb csúcsokat kaptam. Ez azzal magyarázható, hogy lúgos közegben az ólomionok hidrolizálnak, valamint a puffer oldat foszforsav komponensének a disszociációja az oldat pH-jának növekedésekor egyre teljesebbé válik. A foszforsav disszociációjakor keletkező foszfátion pedig ólomionokkal csapadékot képezve csökkentheti a Nafionfilmbe akkumulálódni tudó ólomionok

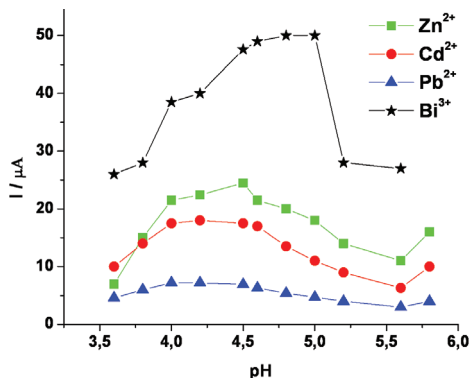


mennyiségét. Az analát fémionokhoz tartozó válaszjelek még 4,0-es pH-jú Britton-Robinson puffer oldatban történő mérésekor is jóval alatta maradtak a 0,1 M acetát puffer oldat esetében kapott válaszjel értékeknek.



**21.ábra.** A voltammetriás oldat minőségének hatása a cink-, kadmium- és ólomionok OSWSV válaszjeleire 0,5%-os Nafion és 0,1%-os dipiridillel módosított bizmutfilm elektród esetében. Az egyéb mérési paraméterek a 19. ábrán megadottakkal egyeznek meg.

Megvizsgáltam az acetát puffer oldat koncentrációjának hatását is, ekkor azt tapasztaltam, hogy a koncentráció is jelentősen befolyásolja a stripping válaszjeleket, mivel 1 M-os acetát puffer alkalmazása esetén az oldatban már olyan mértékben megnő a nátrium ionok mennyisége, hogy kompetíció indul meg a nátrium ionok és a meghatározandó fémek között a Nafionfilmben lévő kötőhelyekért. Ennek eredményeképpen rendkívüli módon lecsökken mindhárom fém válaszjele.



**22. ábra.** Az ólom, cink és kadmium ionok válaszeleinek függése a pH-tól 0,5%-os Nafion és 1%-os dipiridillel módosított bizmutfilm elektród esetében. A fémionok koncentrációja: Zn<sup>2+</sup> (2,6 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,3 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0, 1 μM). Az egyéb mérési paraméterek a 19. ábrán megadottakkal egyeznek meg.

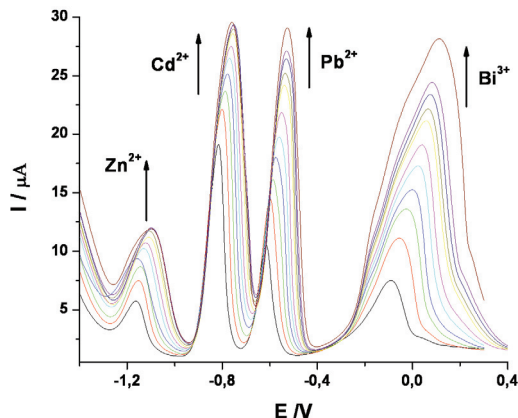
Az előzők alapján az acetát puffer oldat (pH=4,50) bizonyult a legkedvezőbb közegnek mindhárom fémion együttes meghatározására. A következő kísérletem során megvizsgáltam, hogy milyen mértékben függ a válaszjel a puffer oldat pH-jától. A 22. ábra alapján elmondható, hogy az optimális pH érték 4,00 és 4,50 között van. Alacsony pH értéken kevés az oldatban a vezetősó, így emiatt kisebb voltametriás jeleket kapunk, ha viszont a pH érték magasabb, akkor a hidrolízis miatt kialakult semleges töltésű fémhidroxidok, ill. negatív töltésű fémhidroxid komplexek megkötődése a kelátképzőt tartalmazó filmben nem túl valószínű.

### 6.3. A módosított elektródok regenerálása

A makro méretű voltametriás munkaelektrodokkal (1-2 mm<sup>2</sup>) két-, vagy háromelektrodos cellában konstans potenciálon végzett dúsításnál az áramerősség nagyságrendileg a voltametriában megszokott nagyságrendben (nA – μA) folyik át a cellán. Emiatt egy-egy dúsítás során, ha nem túl hosszú ideig elektrolizálunk, a mérendő anyagok koncentrációja az oldatban változatlan marad. Így a mérést két-három alkalommal is elvégezhetjük ugyanabból az oldatból az oldat fő tömegében a mérendő specieszek észrevehető koncentráció

csökkenése nélkül. A mérés reprodukálhatóságát tehát ugyanabban az oldatban ellenőrizhetjük. Ez nyomanalitikai eljárásoknál előny, mert pl. az edényzet, és a bevitt vegyszerek szennyezési forrásként jelentkezhetnek az idő függvényében. A csak bizmutfilmmel módosított elektródok regenerálása elektrokémiai úton könnyen megvalósítható. Ekkor ugyanis a fémionok oxidációját követően 2 percig + 0,30 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) alkalmazásával eltávolítható a szénüveg elektród felületén maradt esetleges fémszennyeződések.

A polimerfilmmel módosított elektródokkal végzett stripping voltametriás méréseknél a reprodukálhatóság szempontjából különösen fontos szerepet játszik az elektród regenerálása. A csak bizmutfilmmel módosított elektródokkal ellentétben, a Nafionfilmmel módosított elektródoknál az elektród felületét elektrokémiai úton nem lehetett megújítani. A polimerfilmmel módosított elektródfelületek regenerálása kémiai úton lehetséges, mivel a Nafionfilmben akkumulált analát fémionok nem tudnak kioldódni a polimerfilmből. Ennek következményeként alakul ki az ún. „*memória effektus*” („*memory effect*”), ami a mérések reprodukálhatóságát nagymértékben befolyásolja. A Nafionfilmben való analát fémionok feldúsulását a következő kísérletben tudtam megfigyelni. Amennyiben egymást követően többször úgy ismételt meg az anódos stripping voltametriás méréseket, hogy az egyes mérések közt csak elektrokémiai tisztítást végeztem, akkor az elektród felületéről visszaoxidálódott fémionok jelentős része nem tudott visszakerülni a Nafionfilmből a voltametriás oldat tömbfázisába. Ezért ismételt stripping voltametriás méréskor a kikerülő analát fémionok egyre nagyobb válaszjelei jelentkeztek a voltammogramokon, ugyanis a következő akkumulációs lépés során összegyűjtött fémionok mennyiségéhez hozzáadódott az előző mérésből származó, polimerfilmben maradt fémionok mennyisége. Végül a többszörös ismétléssel kapott voltametriás görbék fémionokhoz tartozó csúcsai telítés jellegűvé váltak, mivel egy idő után vagy a filmben lévő összes kötőhely „foglaltá” vált, vagy pedig a mintaoldat összes fémion tartalma a Nafionfilmben kötődött meg. (23. ábra).



**23. ábra.** A 0,5%-os Nafion és 1%-os dipiridillel módosított bizmutfilm elektród egymást követő OSWSV mérések során kapott válaszjel sorozata. A mérések közt 30 s-ig + 0,3 V-on tartva az elektródot elektrokémiai tisztítást is végeztem. A 0,1 M ecetsav/nátrium-acetát (pH=4,5) puffer oldat, fémion koncentráció:  $\text{Zn}^{2+}$  (0,7  $\mu\text{M}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,3  $\mu\text{M}$ ) és  $\text{Pb}^{2+}$  (0,2  $\mu\text{M}$ ). A mérések voltammetriás paraméterei a 19. ábránál megadottak voltak.

Munkám során a módosított elektródok megújításának sikerességéről úgy bizonyosodtam meg, hogy az elektródokat először analát fémionokat nem tartalmazó voltammetriás oldatba tettem, majd a dúsítási idő elteltét követően vettem csak fel voltammogramokat. A vakmérés után a voltammetriás oldathoz megfelelő térfogatú analát fémionokat tartalmazó törzsoldatot adtam, majd megismételve a mérést az analát fémionokra jellemző éles oxidációs válaszjeleket nyertem.

### 6.3.1. Elektródregenerálás sósav oldattal

Elsőként sósav oldattal történő elektródregenerálással próbálkoztam úgy, hogy a stripping voltammetriás mérések után elektrokémiai tisztítást +0,30 V-on (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród), 30 s-ig ún. „time base” üzemmódban végeztem, majd ezt követően az elektródokat kevertetés mellett 5 percre 0,1 M sósav oldatba, majd 5 percre 0,1 M NaCl tartalmú 0,05 M kálium-hirdogén-ftalát pufferoldatba (pH=4,5) helyeztem.

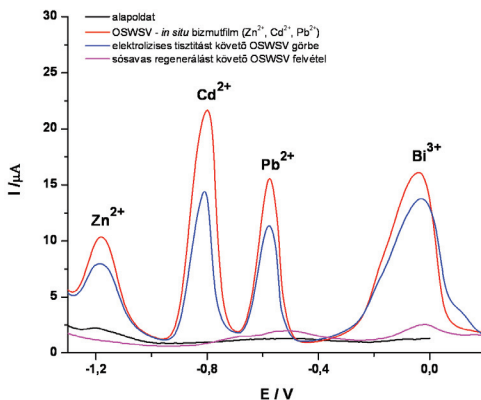
A Nafionfilmben dűsitáskor lejátszódó ioncsere folyamat során az oldatban levő analát fémionok ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) nátriumionokra cserélődnek ki:



A Nafionfilm regenerálás első lépésében a sósav oldatban feleslegben levő hidrogénionok (oxóniumionok) kiszorítják az akkumulált fémionokat, majd az elektrod kondicionálásakor a Nafionfilm nátriumionokkal telítődik:



Amint a 24. ábrán látható, az így megújított elektrodokkal analát fémionokat nem tartalmazó oldatok esetében felvett voltammogramok, majdnem megegyeznek a regenerálás előtti voltametriás felvételekkel.



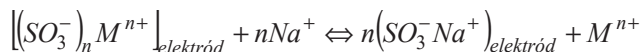
**24. ábra.** Az 1%-os Nafion módosított bizmutfilm elektrod 0,1M sósav oldattal történő regenerálása. Koncentrációk:  $\text{Zn}^{2+}$  (0,7  $\mu\text{M}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,3  $\mu\text{M}$ ) és  $\text{Pb}^{2+}$  (0,2  $\mu\text{M}$ ). Az ábrán látható még, az elektrolízises tisztítást követően felvett stripping voltammogram is. A mérési paraméterek a 19. ábrán megadottakkal egyeznek meg.

Az ábra továbbá szemlélteti azt is, hogy az elektrokémiai tisztítás ebben az esetben nem megfelelő Nafionfilm módosított elektród megújítására. Ez utóbbi regenerálási módszer pl. az irreverzibilis viselkedésű nikkel- és kobaltionok meghatározásakor lenne alkalmas, mivel e fémionok adszorptív stripping voltammetriás mérésekor az irreverzibilis reakció miatt nem zavar az elektród felületére leváló nikkel és kobalt.

### 6.3.2. Elektródregenerálás EDTA oldattal

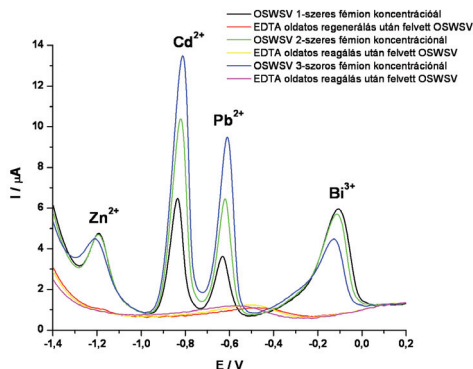
Az előző fejezetben ismertetett sósav oldattal történő regenerálás hátránya az, hogy előfordulhat olyan eset, amikor nem elég az 5 perces regenerálási időtartam, ezáltal akár 10 perc is szükséges a filmben lévő analát fémionok eltávolítására. Ekkor igen hosszú időre, kb. 20 percre is szükség lehet egy-egy minta méréséhez. Ebből kifolyólag megpróbáltam olyan regenerálási módszert találni, amivel egy lépésben is elvégezhető az analát fémionok Nafionfilmből való eltávolítása, amivel a regenerálásra fordított idő jelentősen csökkenthető. Erre az analitikai kémiában közismert EDTA komplexképző 0,1M oldatával próbálkoztam.

Az EDTA, mivel a legtöbb fémionnal stabil komplexet képez, képes a Nafionfilmben maradt analát fémionokat eltávolítani. Mivel az EDTA dinátrium sóját használtam, ezért a kationcserélő gyanta szulfonátcsoportjaihoz rögtön nátriumionok tudnak megkötődni, azaz a szulfonátcsoportok nem protonálódnak, mint a sósavas regenerálás során:



Kísérleteim során azt az eredményt kaptam (25. ábra), hogy 0,1 M EDTA oldatban elég volt mindössze egy percig keverés mellett regenerálni az elektródot. Az így kezelt elektródot analát fémionokat nem tartalmazó voltammetriás pufferoldatba helyezve, majd stripping voltammogramot felvéve nem tapasztaltam a fémionokra jellemző válaszjeleket, gyakorlatilag a vakmérés során kapott alapvonalat nyertem. Végeztem olyan kísérletet is, hogy kétszeres

és háromszoros mennyiségű fémionokat tartalmazó oldatban felvett stripping mérést követően EDTA oldattal regeneráltam az elektródot. A regenerálás után mindkét esetben a vakmérés során nyert „alap” voltammogramot kaptam vissza a háttér elektrolitban végzett mérések során (25. ábra).

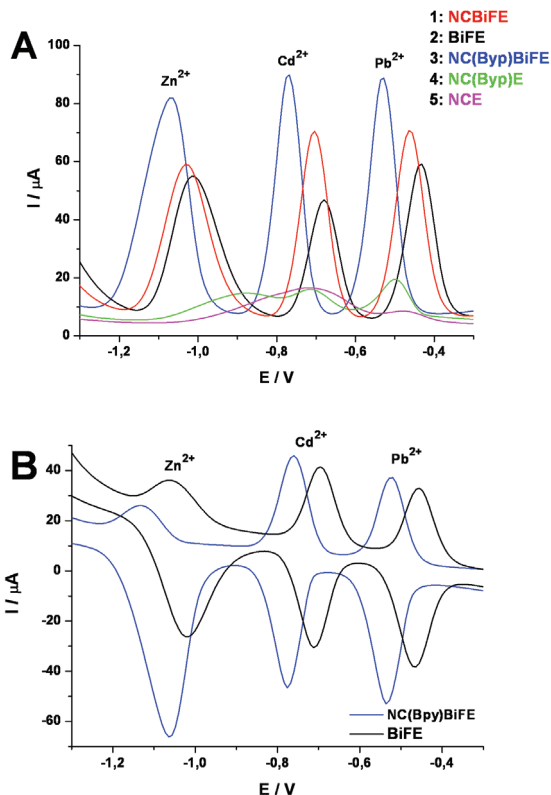


**25. ábra.** Az 1%-os Nafion módosított bizmutfilm elektród 0,1M sósav oldattal történő regenerálása növekvő koncentrációban ( $\text{Zn}^{2+}$  (0,4  $\mu\text{M}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,26  $\mu\text{M}$ ) és  $\text{Pb}^{2+}$  (0,13  $\mu\text{M}$ ), ill. ennek 2- és 3-szorosa) analát fémionokat tartalmazó oldatok stripping voltammetriás mérését követően. Az egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 19. ábrán megadottakkal.

#### 6.4. Különbözőképpen módosított elektródok ASV válaszjeleinek összehasonlítása

Az elektródmodosítás, ill. elektródregenerálás optimalizálását követően azonos oldatösszetétel mellett különbözőképpen módosított szénüveg elektródok voltammetriás válaszjeleit hasonlítottam össze. A mérés során Nafion-bizmutfilmmel (1), bizmutfilmmel (2), Nafion-2,2'-dipiridil-bizmutfilmmel (3), Nafion-2,2'-dipiridillel (4) és Nafionnal (5) módosított elektródok válaszjeleit vettem össze a 26. A ábrán. A Nafionnal és komplexképzőt is tartalmazó Nafionnal módosított elektródok stripping válaszjelei kiértékelhetetlenek voltak, a nagymértékben torzult áramcsúcsértékek pedig nagyon alacsonyak voltak. A többi esetben, amikor bizmutfilmet is leválasztottam a szénüveg elektród

felületére, szimmetrikus, kiértékelhető jeleket kaptam. Ez utóbbi megfigyelés alátámasztja a bizmut fémionok leválasztásban betöltött jelentős szerepét.



**26. ábra.** (A) Osteryoung-féle anódos stripping voltammetriás válaszjelek  $Zn^{2+}$  (1,6  $\mu M$ ),  $Cd^{2+}$  (0,8  $\mu M$ ) és  $Pb^{2+}$  (0,4  $\mu M$ ) ionok esetében különbözőképpen módosított bizmutfilm elektródokkal. (B) Az anódos és katódos OSWSV válaszjelek összevetése. Mérési paraméterek: 0,1 M acetát puffer (pH=4,5), -1,40 V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) akkumulációs potenciál, 25 Hz négyzetöghullámú frekvencia, 2 mV potenciál lépés, 40 mV potenciál amplitúdó, 120s akkumulációs idő, 15 s nyugalmi idő és  $10^{-5} AV^{-1}$  érzékenység.



A legkisebb jeleket a bizmutfilm elektróddal kaptam, mivel ebben csak a bizmut akkumulációs hatása érvényesült. Már jóval nagyobb a jelnövekedés a Nafion-bizmutfilm elektród esetében, mert ekkor már a Nafion kationcserélő tulajdonsága is megmutatkozik, azonban a nagyobb változás a komplexképzőt is tartalmazó elektródmódosítás esetében volt tapasztalható.

A fémionok voltametriás válaszjeleinek növekedésében a Nafionnak összetett a szerepe. A kationcserélő tulajdonsága mellett az apoláros, hidrofób részeiben a 2,2'-dipiridil molekulák beágyazásával jelentősen növelhető a Nafion fémionok számára elérhető kötőhelyek száma, továbbá stabilizálni képes a szénüveg elektród felületén leváló bizmutfilmet is. Mindezek együttléve az Osteryoung-féle négyzöghullámú voltametriás technika nyújtotta előnyök kihasználását teszi lehetővé a stripping eljárás visszaoldási lépésénél. Amikor ugyanis az Osteryoung-féle négyzöghullámú impulzus technikát alkalmazzuk, akkor a válaszjel érzékenysége függ a fémionok elektródreakciójának reverzibilitásától.

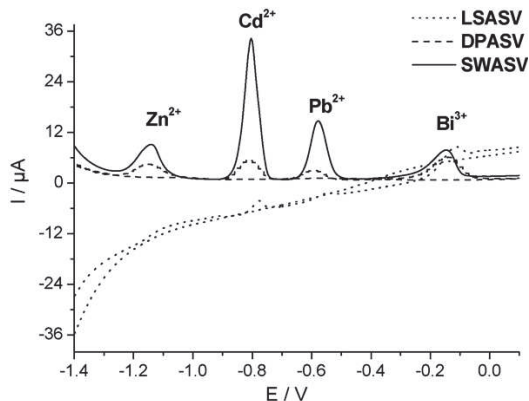
A 26. B ábrán látható, hogy a komplexképző Nafionfilmbe való ágyazása újabb kötőhelyek létrejötte révén a reverzibilitás növekedése mellett, több fémion Nafionfilmben, azaz az elektród felület közelében való tartását teszi lehetővé, meggátolva ezzel a visszaoxidált fémionoknak a voltametriás oldat tömbfázisába való gyors diffúzióját. Mindez a 2,2'-dipiridil-Nafion módosított bizmutfilm elektród esetén jelentős válaszjel növekedést eredményez. A cink esetében azonban látható, hogy a redox reakció a kadmium- és ólomhoz képest kevésbé reverzibilis (kisebb a katódos áramcsúcs).

Ami a csúcspotenciál értékeket illeti, a bizmutfilm elektródhoz képest kb. 50-100 mV-os katódos irányú eltolódás figyelhető meg a 2,2'-dipiridil-Nafion módosított szénüveg elektródon, ami jelzi, hogy a fémionok erősen kötődnek a filmben jelenlévő komplexképzőhöz.

### **6.5. Voltametriás paraméterek optimalizálása**

A cink-, kadmium- és ólomionok anódos stripping voltametriás válaszjeleit úgy is összehasonlítottam, hogy a fémionok visszaoldása során – azonos effektív

polarizációs sebesség mellett – különböző voltametriás technikákat alkalmaztam. Az ekkor kapott válaszjelek a 27. ábrán láthatóak.



**27. ábra.** Különböző voltametriás technikák összehasonlítása 0,5 %-Nafion és 0,1 %-os dipiridil vegyülettel módosított bizmutfilm elektród esetében. Fémion koncentráció:  $Zn^{2+}$  (0,6  $\mu M$ ),  $Cd^{2+}$  (0,4  $\mu M$ ) és  $Pb^{2+}$  (0,1  $\mu M$ ). A további mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

A lineáris pásztázó voltametriás (LSSV) alkalmazásakor kapott válaszjelek kicsik az alkalmazott másik két technikánál kapott jelekhez viszonyítva, továbbá a jelek kiértékelését igen megnehezíti az LSSV maradékáramának a mérési potenciáltartományban történő jelentős változása. A differenciál impulzus voltammetria (DPSV) és az Osteryoung-féle négyzöghullámú voltammetria (OSWSV) alkalmazásakor egyformán kedvező maradékáram adódott a mérések során. A fémionok OSWSV válaszjelei azonban felülmúlták a DPSV technikával kapott válaszjeleket, ezért ezt a technikát alkalmaztam méréseimhez.

Az OSWSV visszaoldási technikával kapott, DPSV-hez viszonyított kedvezőbb fémion válaszjelek a következőképpen magyarázhatók. A négyzöghullámú technika tulajdonképpen azt jelenti, hogy a visszaoldási lépésben a munkaelektrodra előzetesen az akkumulációs lépésben redukált ionokat lépcsőszerű, egyre növekvő potenciál alkalmazásával oxidáljuk vissza. Ezért szemben a DPSV technikánál, megmutatkozik a Nafionfilmnek a visszaoldásban

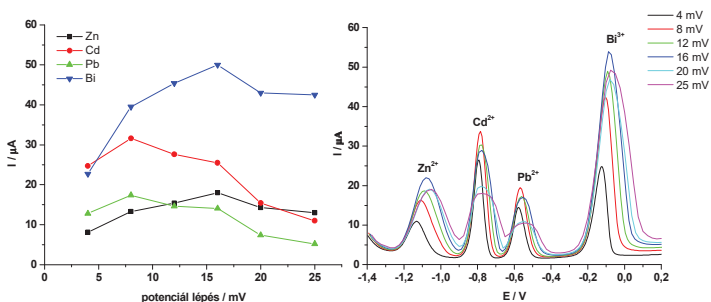
játszott jelnövelő szerepe, mivel ha a redukált fémeket az oxidációs lépésben leoldjuk az elektródról, akkor a film nem engedi, hogy az ionok visszakerüljenek az oldat tömbfázisába, hanem az elektródhoz közel meg tudja tartani és lehetővé teszi, hogy a következő redukációs lépésben vissza tudjuk redukálni.

Tulajdonképpen a túl vastag Nafionfilmnél a fémionok válaszjel csökkenése a membránbeli gátolt diffúzió kivül ezzel a jelenséggel magyarázható. Túl vastag film esetében már olyan nagy repedések keletkeznek a filmen, hogy a meghatározandó fémek oxidált formái gyorsan el tudnak diffundálni a repedéseken keresztül az oldat tömbfázisába és a redukációs lépésnél már az elektródfelület közelében kevesebb fémion lesz, így a voltammetriás válaszjel is kisebb lesz.

### **6.5.1. Az Osteryoung-féle négyszöghullámú voltammetria paraméterei**

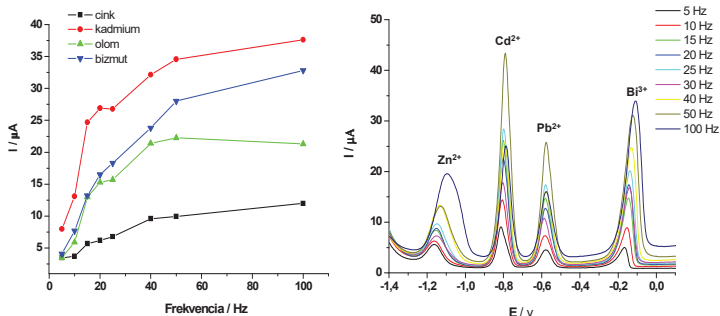
A négyszöghullámú voltammetria a lépcsőzetesen növekvő polarizáló egyenfeszültségre egy szimmetrikus négyszöghullám alakú feszültségimpulzust szuperponál. A két jelet szinkronban alkalmazzák, a négyszöghullám periódusa azonos a lépcsőfeszültség időtartamával. Mivel a négyszöghullám szimmetrikus, ezért a lépcsőfeszültség időtartamának első feléig az elektród negatívabb potenciálon van, a második felében pedig pozitívabb potenciálon van a lépcsőfeszültséghez képest (5. ábra). A polarizáló egyenfeszültség 1-10 mV -os lépésekben változik, míg a négyszöghullám amplitúdója 10-40 mV. Az árammérés kétszer történik (szinkronban) a négyszöghullám egy periódusa alatt: az első és a második félperiódus utolsó kb.17 ms-ban. A kijelzett áramerősség pedig e két mérés különbsége. A négyszöghullám első félperiódusában a katódos folyamatok gyorsulnak fel, a másodikban az anódos folyamatok. Így az első félperiódusban átalakult anyag a második félperiódus ideje alatt visszaalakul. A módszer nagy érzékenysége abban rejlik, hogy a kijelzett áramerősség az anódos és katódos áram különbsége. Ez a különbség reverzibilis elektródreakciónál akkor maximális, amikor az oxidált ill. a redukált forma koncentrációja az elektród felületén azonos.

Elsőként a potenciál lépést, vagyis a négyszöghullám lépcsőmagasságát változtattam. A 28. ábrán látható, hogy a potenciál lépést kezdeti emelkedése kis mértékű jelnövekedést eredményezett, majd az áramcsúcsok egy maximum érték elérését követően csökkennek. Míg a cink- és bizmutionoknál jelentős válaszjel növekedést tapasztaltam, addig az ólom- és kadmium ionok esetében a potenciál lépés növelése nem befolyásolta túlzottan a stripping válaszjeleket. A jelenség hátterében az állhat, hogy a reverzibilis, ill. kvázireverzibilis elektród reakciók (pl. ólom, kadmium) kevésbé érzékenyek a négyszöghullámú potenciál lépés magasságának változására. Irreverzibilis eseteknél (pl. cink, bizmut) már jelentős válaszjel növekedés tapasztalható. Optimális értéknek a 8 mV-ot találtam, mivel ezen érték felett az áramcsúcsok kiszélesedését és torzulását tapasztaltam (28. ábra).



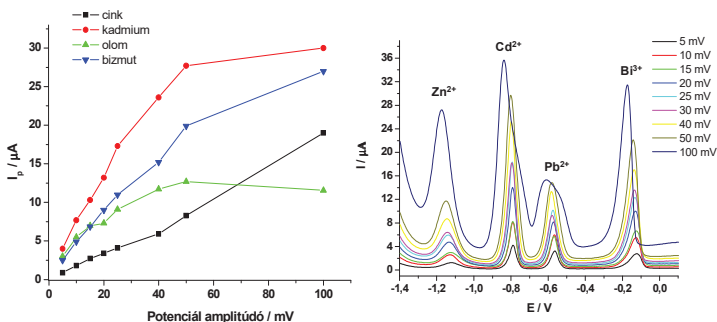
**28. ábra.** A potenciál lépés változtatásának hatása a fémionok válaszjeleire 0,1 M-os acetát puffer oldatban (pH=4,5), Zn<sup>2+</sup> (1,6 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,8 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0,4 μM). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

A négyszöghullám frekvencia emelésével (az effektív polarizációs sebesség növelésével együtt) egészen 50 Hz értékig nem torzulnak a voltammogramok, viszont 100 Hz-nél az áramcsúcsok már átlapultak egymással, így kiértékelhetetlenné váltak a görbék, ill. a csúcsmagasságok sem növekedtek már számottevően (29. ábra). Ezek alapján az 50 Hz-et választottam optimális értéként.



**29. ábra.** A négyzöghullám frekvencia változtatásának hatása a fémionok válaszjeleire 0,1 M-os acetát puffer oldatban (pH=4,5), Zn<sup>2+</sup> (1,6  $\mu\text{M}$ ), Cd<sup>2+</sup> (0,8  $\mu\text{M}$ ) és Pb<sup>2+</sup> (0,4  $\mu\text{M}$ ). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

A négyzöghullám frekvenciája és a lépcsőmagasság szorzata adja a mérés során a potenciál időbeli változását, azaz a polarizáció sebességét. Mivel mindkét érték növelésekor a válaszjelek torzulása volt megfigyelhető, ezért 50 Hz frekvencia és 8 mV lépcsőmagasság értékeket alkalmazva is végeztem OSWSV méréseket, melyekhez tartozó voltammogramok torzítatlanok voltak.

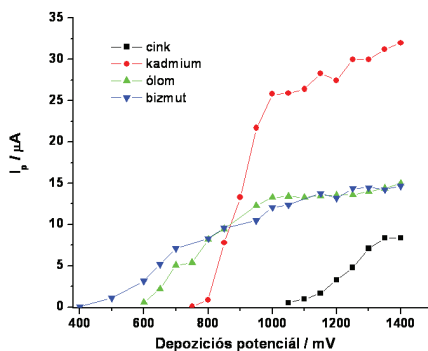


**30. ábra.** A potenciál amplitúdó változtatásának hatása a fémionok válaszjeleire 0,1 M-os acetát puffer oldatban (pH=4,5), Zn<sup>2+</sup> (1,6  $\mu\text{M}$ ), Cd<sup>2+</sup> (0,8  $\mu\text{M}$ ) és Pb<sup>2+</sup> (0,4  $\mu\text{M}$ ). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

A potenciál amplitúdót szintén csak egy bizonyos értékig, 50 mV-ig tudtam növelni anélkül, hogy a voltammogramok torzultak volna és ezen amplitúdó érték felett akárcsak a négyszög hullám frekvencia esetében, az analít fémionok válaszjelei is jóval kisebb mértékben nőttek (30. ábra), ezért 50 mV-ot választottam optimális értéként.

### 6.5.2. A depozíciós potenciál

Mivel számos tudományos közlemény számol be olyan kísérletekről, melyekben elektronmikroszkópos felvételekkel bizonyítják, hogy a szénüveg elektród felületére leválasztott bizmutfilm szerkezete függ a leválasztás során alkalmazott potenciál értéktől, ezért megvizsgáltam a depozíciós potenciál hatását is a fémionok stripping voltammetriás válaszjeleire.



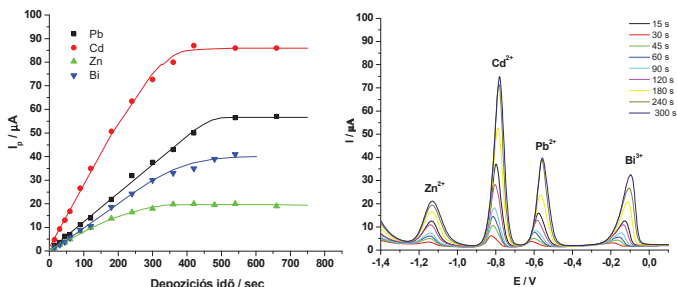
**31. ábra.** A depozíciós potenciál változtatásának hatása a fémionok válaszjeleire 0,1 M-os acetát puffer oldatban (pH=4,5),  $\text{Zn}^{2+}$  (1,6  $\mu\text{M}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,8  $\mu\text{M}$ ) és  $\text{Pb}^{2+}$  (0,4  $\mu\text{M}$ ). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

A kapott görbék alapján elmondható (31. ábra), hogy a leválasztási potenciál helyes megválasztásával az anódos stripping voltammetriás mérések szelektivitása némileg szabályozható. Például, ha -1000 mV-on (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) történik a leválasztás, akkor megakadályozható a

cink ionok redukciója. Méréseim alkalmával  $-1.40$  V (vs. Ag/AgCl/telített KCl elektród) depozíciós potenciál értéket választottam, mivel mind a három fémiont szimultán módon szerettem volna meghatározni.

### 6.5.3. Az akkumulációs idő

Az anódos stripping voltametriás eljárások egyik fontos paramétere az akkumulációs vagy más néven dúsítási idő, ezért a Nafion-2,2'-dipiridil módosított bizmutfilm elektróddal történő eljárás kidolgozása során ezen paraméter hatását is vizsgáltam. A kapott válaszjel-akkumulációs idő függvényről (32. ábra) látható, hogy 5-6 percnél hosszabb dúsítási időknél már állandósultak az analát fémionok válaszzelei. Nagyobb fémion koncentráció esetén már rövidebb dúsítási időnél állandósulhat a válaszjel, mivel a módosított elektród fémion kötőhelyei hamarabb telítődhetnek.



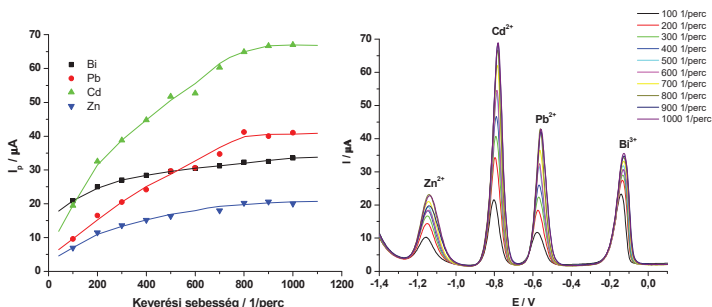
**32. ábra.** Az akkumulációs idő változtatásának hatása a fémionok válaszzeleire 0,1 M-os acetát puffer oldatban (pH=4,5), Zn<sup>2+</sup> (1,6  $\mu\text{M}$ ), Cd<sup>2+</sup> (0,8  $\mu\text{M}$ ) és Pb<sup>2+</sup> (0,4  $\mu\text{M}$ ). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

Vizsgoltam egyre kisebb fémion koncentráció esetében egyre nagyobb dúsítási időnél telítődhet fémionnal az elektród. A dúsítási idő helyes megválasztásával szabályozható a mérési tartomány, valamint hosszabb dúsítási idő alkalmazásával csökkenteni lehet a mérés kimutatási határát. A 32. ábrán látszik, hogy akár 20 percig tartó akkumulálás esetén sem torzulnak a voltametriás

görbék jelentős mértékben. A különböző analít fémionok kalibrációs görbéinek felvételekor, a nagyobb koncentráció tartományokban esetlegesen fellépő telítés elkerülése érdekében 2 perces depozíciós időt választottam.

#### 6.5.4. A keverési sebesség

A dúsítás időtartamának csökkentése és a dúsítás során a reaktáns fluxusának stabilizálása érdekében a konvektív diffúziós anyagtranszport körülményeit az oldat egyenletes kevertetésével valósítottam meg. Ahhoz, hogy az elektródon dúsított anyag mennyisége arányos legyen a mérendő komponens oldatbeli koncentrációjával, az egyes mérésorozatoknál állandó nagyságú keverési sebességet alkalmaztam. A keverési sebesség hatásának vizsgálatok csakúgy, mint az akkumulációs idő változtatásánál, az analít fémionok válaszjelei telítésbe hajlottak kb. 600-800 1/perc sebességnél, az OSWSV voltammogramok pedig nem torzulnak (33. ábra). A kalibrációs görbék felvételekor az esetleges telítődés elkerülése miatt viszonylag kisebb, 400 1/perc keverési sebességet választottam.



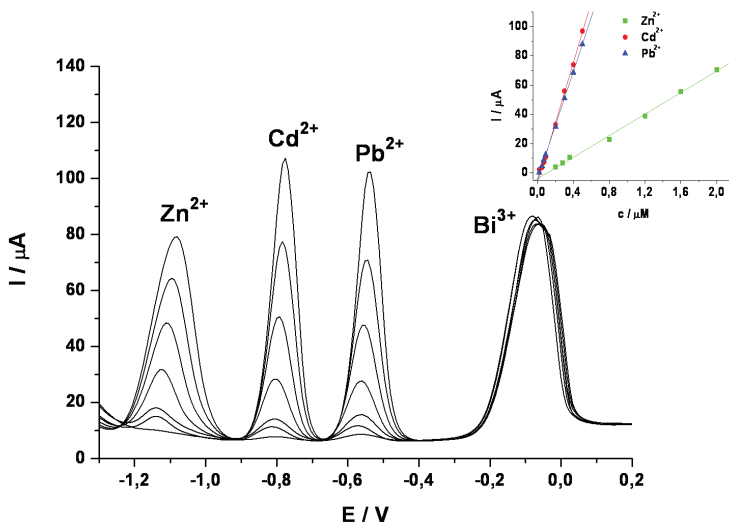
**33. ábra.** A keverési sebesség változtatásának hatása a fémionok válaszjeleire 0,1 M-os acétát puffer oldatban (pH=4,5), Zn<sup>2+</sup> (1,6  $\mu\text{M}$ ), Cd<sup>2+</sup> (0,8  $\mu\text{M}$ ) és Pb<sup>2+</sup> (0,4  $\mu\text{M}$ ). Egyéb mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.



## 6.6. Az optimalizált mérési paraméterekkel felvett kalibráció

Az anódos stripping voltammetriás módszerfejlesztés utolsó lépéseként az előzőekben optimalizált mérési paraméterekkel kalibrációs egyeneseket vettem fel a mérési alsó kimutatási határ meghatározásához. A bemérésből származó hiba kiküszöbölése érdekében a mérés megkezdése előtt készítettem egy törzsoldatot, amely mindhárom analát fémiont (cink-, kadmium- és ólomion) tartalmazta. A törzsoldatban a kadmium- és ólomionok koncentrációja  $2 \times 10^{-4}$  M, míg a cinkionoké  $8 \times 10^{-4}$  M volt. Az  $50 \text{ cm}^3$  térfogatú mérőcellába minden pont felvétele előtt az *in situ* bizmutfilm leválasztásához szükséges 1 ppm mennyiségű bizmutiont mértem be, majd ezután adtam hozzá az analát fémionokat tartalmazó törzsoldatból egyre nagyobb mennyiségeket. Ezzel a módszerrel tehát a három fémion kalibrációját egyidejűleg mértem meg, az így kapott voltammogramok, ill. kalibrációs egyenesek a 34. ábrán láthatóak. A növekvő fémion koncentrációval párhuzamosan az áramcsúcsok is egyenletesen nőttek, a mérési pontok pedig egyenesre jól illeszthetőek voltak. Végül a kifejlesztett anódos stripping voltammetriás módszer analitikai szempontból néhány fontos jellemzőit határoztam meg, az értékeket a 3. és 4. táblázatban foglaltam össze. Mindhárom fémion esetében két perces dúsítási idő mellett lineáris kalibrációs egyeneseket tudtam felvenni több mint két nagyságrenden keresztül kb.  $2,0 - 0,001 \mu\text{M}$  koncentráció tartományban,  $r=0,996 - 0,999$  értékű korrelációs koefficienssel. A háttérzaj háromszorosát alapul véve a következő kimutatási határ értékeket kaptam az egyes fémionokra:  $0,37 \text{ nM Pb}^{2+}$ ,  $1,1 \text{ nM Cd}^{2+}$  és  $8,6 \text{ nM Zn}^{2+}$ .

Az adatokból látszik, hogy a módszer mérési tartománya, ill. kimutatási- és meghatározási határa a nyomanalitikának megfelelő ppb-s koncentráció tartományba esik, ezért a Nafion-2,2'-dipiridil-bizmutfilm módosított elektróddal kifejlesztett anódos stripping voltammetriás eljárás analitikai teljesítőképessége vetekszik a függő higanycepp, a higanyfilm és a hasonló konstrukciójú bizmutfilm elektródokkal végzett eljárások teljesítményével [113].



**34. ábra.** A cink-, kadmium- és ólomionok OSWSV voltammogramjai, ill. kalibrációs egyenesei növekvő fémion koncentrációknál. A mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

Paraméter	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Lineáris tartomány [μM]	0.50 – 0.0012	0.50 – 0.0036	2.0 – 0.029
Tengelymetszet [μA]	-3.65	-6.98	-3.89
Merekség [μA μM <sup>-1</sup> ]	189.7	203.7	36.77
<i>r</i>	0.996	0.996	0.999
LOD [nM]	0.37	1.1	8.6
LOQ [μM]	0.0012	0.0036	0.029
Precizitás [RSD%]	3.0	3.7	1.5

**3. táblázat.** Az optimalizált mérési paraméterekkel kapott kalibrációk analitikai jellemzői. (Lineáris korrelációs egyenes, LOD: Kérdőjel határ, LOQ: Meghatározási határ)

Paraméter	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Mérések száma	9	9	9
Koncentráció (μM)	1.2	0.3	0.3
Átlag (μA)	37.9	57.3	45.9
Szórás (μA)	1.14	2.58	2.29
Szórás (%)	3.3	4.5	5.1

**4. táblázat.** A mérési módszer reprodukálhatóságára vonatkozó adatok. Fémion koncentrációk: Zn<sup>2+</sup> (1,2 μM), Cd<sup>2+</sup> (0,3 μM) és Pb<sup>2+</sup> (0,3 μM). A mérési paraméterek megegyeznek a 26. ábrán megadottakkal.

### 6.7. Szelektivitási mérések

A kelátképzőt tartalmazó polimerfilmmel módosított elektródok legnagyobb előnye kétség kívül az érzékenység, azonban az analát fémionok mellett a mintaoldat minden egyéb elektroaktív komponense zavaróként jelentkezik az esetleges komplexképzés miatt. Az anódos stripping voltametriás módszereknél a szelektív dúsítás alapfeltételei a dúsítási lépésben a mérendő komponensek közötti leválasztási potenciálok különbsége és azok koncentrációaránya. A visszaoldásnál a legnagyobb leválási potenciálú komponens oldódik vissza először, ezért ennek koncentrációja nem lehet nagyságrendekkel nagyobb az ezután jelet adó komponenseknél, különben a stripping csúcsok átlapolnak egymással. A módszer szelektivitásának vizsgálatához a mérendő fémionok (0,06 μM ólom- és kadmium, 0,24 μM cink) mellé a mérést feltételezhetően zavaró ionokból mértem be egyre nagyobb mennyiségeket (az analát fémionok koncentrációjához képest 100-, ill. 1000-szeres mennyiségek). Az egyes voltammogramok felvételét követően megnéztem, hogy a zavaró ion jelenléte milyen mértékű áramcsúcs magasság csökkenést eredményezett az interferáló ionoktól mentes oldatokban kapott csúcsáram értékekhez képest. A mérések kiértékelését követően azt láttam, hogy az analát fémionok voltametriás áramcsúcs jeleit számottevően nem befolyásolta az oldatban jelenlévő NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> és Ce<sup>4+</sup> ionok. Előzetes feltételezéseimnek megfelelően a Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> és Hg<sup>2+</sup> ionok nagyobb koncentrációjú jelenléte már

jelentős zavarásként jelentkezett. A réz ionok zavarása már kis koncentrációknál, 1:10 mól aránynál mutatkozott a cinkionok stripping áramcsúcs magasságának nagymértékű csökkenésével. Ekkor a kadmium- és ólomionok válaszjele még nem változott, azonban a rézion koncentráció további emelésével (1:100 mól arány) már ezen két fémion áramcsúcsai teljesen eltűntek, míg az ólomionok válaszjele még kiértékelhető maradt. A rézionok ezen jelentős mértékű zavarását egyrészt a fémválasztás során fellépő, a higany elektródoknál szintén tapasztalható réz-cink közti intermetallikus vegyület képződéssel, másrészt pedig a réz és a 2,2'-dipiridil közti erős komplex képződéssel lehet magyarázni. Az intermetallikus vegyület keletkezésének kiküszöbölésére az oldathoz adott gallium ionok nyújthatnak segítséget [30]. A kobalt- és nikkel ionok esetében az ugyancsak erős dipiridil komplexeknek köszönhetően már 1:10 mól aránynál jelentős zavarás tapasztalható. A 2,2'-dipiridil vas ionokkal, vízben oldódó, intenzív vörös színű, nagy stabilitású komplexet képez, amely a vas spektrofotometriás kvantitatív meghatározására használható. Ebből kifolyólag a voltammetriás oldat vaskoncentrációja már 1:10 mól aránynál kiértékelhetetlenné tette az analát fémionok voltammetriás válaszjeleit. Mivel a  $\text{Fe}^{2+}$  ion a  $\text{Fe}^{3+}$  ionhoz képest közel öt nagyságrenddel erősebb komplexet képez a 2,2'-dipiridillel, ezért a  $\text{Fe}^{2+}$  ionokhoz tartozó áramcsúcs magassága is sokkal nagyobbak adódik még 1:100 mól aránynál is. A higany(II) ionok egyre nagyobb koncentrációjú jelenléte a csúcstartományok növekedését, ill. a csúcspotenciálok eltolódását eredményezte mindhárom vizsgált analát fémion esetében. A jelenség hátterében az áll, hogy az egyre magasabb higanykoncentrációnak köszönhetően a bizmutfilm fokozatosan higanyfilmmé alakul át.

### **6.8. Valós minták fémion tartalmának meghatározása**

A 2,2'-dipiridil tartalmú Nafion polimerrel módosított bizmutfilm elektróddal különböző valós minták fémion koncentrációját határoztam meg, majd a kapott mérési eredményeket ICP-MS technika segítségével validáltam.

Módszer		Csapvíz			Jódaqua*			Fehér bor		
		Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
OSWSV	Minta (µM)	0.571	-	-	0.318	-	-	-	-	0.040
	A hozzáadott spike mennyisége (µM)	0.800	0.4046	0.102	0.800	0.290	0.291	1.625	0.395	0.040
	A spike hozzáadása utáni értékek (µM)	1.379	0.4063	0.099	1.117	0.284	0.296	1.703	0.411	0.083
	Visszanyerés (%)	101.0	100.4	97.1	99.9	97.9	101.7	104.8	104.1	107.5
	Koncentráció (µM)	29.7	-	-	5.51	-	-	-	-	2.08
	Valós érték (µg cm <sup>-3</sup> )	1.94	-	-	0.36	-	-	-	-	0.43
ICP-MS	Valós érték (µg cm <sup>-3</sup> )	1,98	-	-	0,37	-	-	-	-	0,46

5. táblázat. Valós mintákban mért fémion koncentrációk.

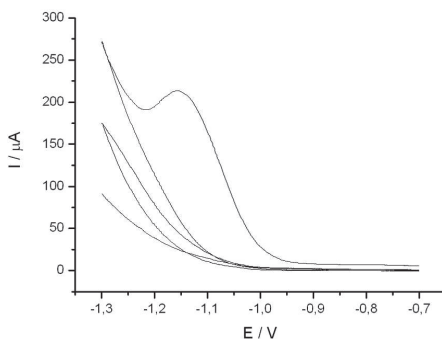
A mérendő csapvíz, jódtartalmú gyógyvíz, ill. fehér bor mintákat a 4.5. fejezetben leírt módon készítettem elő a méréshez. A meghatározás kivitelezésének részleteit az 5. táblázatban foglaltam össze. A csapvíz és gyógyvíz mérésekor éles cink csúcsokat kaptam, az ólom-, ill. kadmium ion koncentráció viszont a módszer kimutatósi határ értéke alatt volt, ezért ez utóbbi két fémionra nem kaptam válaszjelet. Ezen táblázatban feltüntetett fémion koncentrációkat öt párhuzamos mérés átlagából adódtak, az adatokból látható, hogy mindhárom mintából az ICP-MS módszer által is meghatározott koncentrációhoz közel sikerült a fémionok mennyiségét meghatároznom.

## **7. Adszorptív stripping voltammetriás módszerfejlesztés (AdSV)**

Az anódos stripping voltammetriás módszer esetében a Nafion-2,2'-dipiridillel módosított bizmutfilm elektród alkalmasnak bizonyult a cink-, kadmium- és ólomionok szimultán, nagy érzékenységgel meghatározása. Az alkalmazott stripping voltammetriás módszer típusától függetlenül, a komplexképzővel módosított elektródoknál különös figyelmet kell fordítani a ligandum és a meghatározandó fémion között létrejövő komplex vegyület stabilitási állandójára, mivel gyenge komplex képződése esetén a kelátképző elektródmódosító rétegben történő immobilizálása nem lesz kellően hatékony a mérés dúsítási szakaszában, erős komplex vegyület képződése pedig az elektród regenerálása szempontjából okozna problémát. Ezen szempontokat is figyelembe véve a 2,2'-dipiridil ideális volt az anódos stripping voltammetriás mérésekhez, azonban a komplexképző szelektivitásából, ill. a mérés jellegéből adódóan (konstans potenciálon történő dúsítás) az anódos stripping voltammetriás módszer nem bizonyult kellően szelektívnek az olyan összetett mintákban, ahol a meghatározandó fémionhoz képest más fémionok nagyságrendekkel nagyobb koncentrációban voltak jelen a mintaoldatban.

Az anódos stripping voltammetriás módszer kidolgozása során a módszer szelektivitását szem előtt tartva, az elektródmódosítás optimalizálását a nagy ólomion szelektivitású, T-3990 jelű kalix[4]arén ionofor molekula Nafionfilmben való immobilizálásával is elvégeztem, majd az adatok kiértékelését követően arra a következtetésre jutottam, hogy sem érzékenység, sem szelektivitás szempontjából nem jelent előnyt az ionofor molekula alkalmazása a 2,2'-dipiridil nevű komplexképzőhöz képest. Mivel előzetes potenciometriás mérések bebizonyították a T-3990 jelű ionofor molekula nagyfokú ólomion szelektivitását, ezért céljaim között szerepelt egy olyan ólomion szelektív adszorptív stripping voltammetriás módszer kidolgozása, ami az ionofor molekula szelektivitása megőrzése mellett képes kiaknázni a bizmutfilmben rejlő kedvező voltammetriás tulajdonságokat is.

Az adszorptív stripping voltmetriás módszernél általában az analít fémiont valamilyen reverzibilis szerves komplexképző ligandummal kötik meg (pl. nikkel/dimetil-glioxim) az állandó sebességgel kevertetett mintaoldatban, majd az elektród felületére adszorbeált fémkomplexből redukálva, ill. a fémekeket visszaoldva kapjuk a koncentrációfüggő analitikai jelet [114]. Bizmutfilmet ilyen esetekben *ex situ* módon választanak le, ami tapasztalataim szerint nem bizonyult megfelelően reprodukálhatónak (stabilnak), ugyanis a leválasztott bizmutfilm levegőn könnyen oxidálódik miközben az elektródot a bizmutfilm leválasztó oldatból a mintaoldatba helyezzük át. Ezt a feltételezést az is alátámasztja, hogy az *ex situ* bizmutfilm elektróddal háttér elektrolitban felvett ciklikus voltammogramokon a felületen képződött oxid-, ill. bázisos bizmut-oxid nagy maradékáramot eredményez.



**35. ábra.** Bizmutfilm leválasztása után felvett ciklikus voltammogram 0,1 M ammónium puffer (pH=9.2) oldatban. Mérési paraméterek: polarizációs sebesség 25 mV/sec, 5 félciklus, kiindulási potenciál érték: -700 mV.

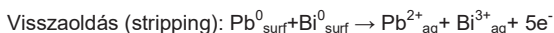
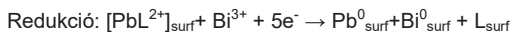
Annak ellenére, hogy több egymást követő ciklikus voltammogram felvételével sikerült eltávolítanom ezt a felületi oxid réteget (35. ábra), sajnos a stripping méréseket követően ugyanazzal a bizmutfilm elektróddal már nem sikerült a mérést megismételni annak ellenére sem, hogy az elektrokémiai tisztítást olyan potenciál értéken végeztem (-430 mV vs. Ag/AgCl/KCl), ahol a redukált fém bizmut még nem oxidálódik vissza. Az *ex situ* bizmutfilm stabilitási problémái

miatt a későbbiekben más bizmutfilm leválasztási módszerrel próbálkoztam a metodika kidolgozása során.

Tekintettel arra, hogy a koronaéter vagy kalixarén típusú szelektív szerves komplexképzőkből általában csak kis mennyiségek állnak rendelkezésre, ill. hogy ezen vegyületek a legtöbb esetben nem vízoldhatóak, az ilyen típusú szerves molekulák az oldatban történő komplexképzésen alapuló adszorptív stripping voltammetriás mérésekhez csak korlátozott mértékben használhatók fel. A szelektív komplexképzővel (ionofor) módosított elektródokkal azonban lehetőség nyílik ezen molekulák immobilizálására az elektród felületén, és ily módon nyitott áramkörnél megvalósítható a fémionok szelektív dúsítása. Annak ellenére, hogy a kalixaréneket széleskörűen alkalmazzák az elektroanalitikában [115-116], ez idáig a szakirodalomban még nem közöltek olyan adszorptív stripping voltammetriás alkalmazásokat, ahol bizmutfilmet választottak le ionoforral módosított alapelektrodra.

Az általam kidolgozott adszorptív stripping voltammetriás módszer két fő lépésből áll. Az első lépés során az ionofor tartalmú polimerrel módosított szénüveg elektródot meghatározott ideig, nyitott áramkörnél, kevertetett mintaoldatban (pH=1,0) tartottam, hogy lejátszódjon az analít fémion és az elektródfelületen immobilizált ligandum közti komplexképződés. Az elektródot desztillált vizes mosást követően vezetősót és bizmutionokat tartalmazó, 0,1 M ecetsav/nátrium-acetát pufferoldatba (pH=4,5) helyeztem, ahol anódos stripping voltammetriával, *in situ* bizmutfilm leválasztásával szimultán sikerült megmérnem a komplexált fémionok mennyiségét.

#### A mérés főbb lépései:



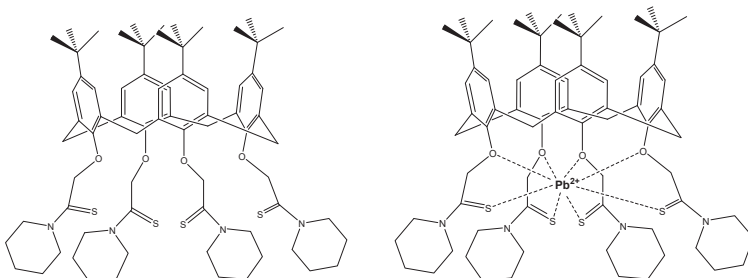
L: T-3990 ionofor



### 7.1. Ionoforral módosított elektródok voltammetriás jellemzése

Az adszorptív stripping voltammetriás mérések első lépéseként különböző módon próbáltam meg a kalix[4]arén ionofor molekulákat (36. ábra) immobilizálni a szénüveg elektród felületére. Elsőként közvetlen adszorpcióval próbálkoztam az 5.3.3. pontban leírtak szerint elkészített ionofor törzsoldat aliquot részének elektród felületre való cseppentésével, majd 60 perces szárítást követően az így előkészített elektróddal vizsgáltam az ólomion dúsításának mértékét ólomion tartalmú kevert mintaoldatban 10 percig (0,1 M acetát puffer oldat (pH 1,0), ólomion koncentráció: 4  $\mu\text{M Pb}^{2+}$ ) nyitott áramkörnél.

Az analít fémionoktól mentes háttér elektrolitban felvett ciklikus voltammetriás görbék nem mutattak értékelhető nagyságú áramcsúcsokat, amiből arra a következtetésre jutottam, hogy a kalixarén molekulákból képzett monorétegben nem tud kellő mennyiségű ligandum az elektród felületéhez kötődni és/vagy a monorétegben megváltozik az ionofor molekulák orientációja, ezért a komplexált ólomionok mennyisége túl kevés, ami alacsony voltammetriás válaszjeleket eredményez korlátozván a kifejlesztendő módszer érzékenységét.

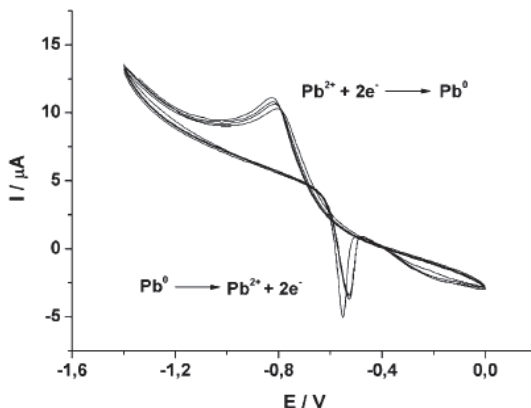


36. ábra. A T-3990 jelű ionofor, ill. ólomionnal képzett komplexének szerkezeti képlete.

A komplexképző elektródfelületi koncentrációjának növelése céljából az anódos stripping méréseknél már alkalmazott Nafion polimerrel próbáltam meg az ionofor molekulák felületi immobilizálását. Az ily módon előkészített elektródokkal való

adszorptív stripping voltametriás mérések megkezdése előtt, kísérleteket végeztem ionofort nem tartalmazó Nafionfilmmel módosított szénüveg elektród szelektivitásának tesztelésére. Ezeknél a méréseknel szerettem volna látni, hogy a Nafionfilm milyen mértékben vesz fel ionokat különböző fémion koncentrációjú oldatokból. A kísérletekben a stripping mérés dúsítási szakaszát szintén nyitott áramkörnél végeztem, hogy kizárólag a Nafion fémion felvő képességét mérjem. A nyitott áramkörnél végzett dúsítást követően a voltammogramokat az előzőekhez hasonlóan, elektroaktív komponensmentes háttéroldatban vettem fel. Mivel a mérések során stripping voltametriás áramcsúcsokat egyáltalán nem kaptam, ezért arra következtettem, hogy a Nafion fémion felvétele nem jelentős az általam vizsgált fémion koncentráció tartományban.

Mindezeket alapul véve a későbbiekben vékony Nafionfilm segítségével rögzítettem a kalixarén molekulákat az elektród felületére, ill. a Nafionfilm esetleges fémion megkötését elkerülvén minden esetben alacsony pH értéken (pH 1,0) végeztem a fémionok dúsítását. A ciklikus voltametriás görbék felvételénél kapott jól definiált oxidációs és redukációs csúcsok (37. ábra) igazolták, hogy az alkalmazott ionofor ólomion megkötő képessége jelentős, valamint feltételezhetően az ionofor molekulák orientációja is megfelelő maradt a filmrétegben. A 37. ábrán bemutatott ciklikus voltammogramokon továbbá az is látható, hogy az ólomionok oxidációs csúcs magassága nem változott az egymást követő ciklikus voltametriás felvételek során, ami arra utal, hogy az ólomionok nem diffundálnak el az elektródmodosító rétegből.



**37. ábra.** Kalixarén/Nafion módosított szénüveg elektróddal felvett ciklusos voltammetriás görbék (vs. Ag/AgCl telített KCl elektród). Elektrodmodosítás: 5  $\mu$ l módosító oldat (1 m/m % Nafion, 0,15 vegyes % ionofor), akkumuláció 0,1 M nátrium-acetát puffer oldat (pH=1,0), 4  $\mu$ M  $Pb^{2+}$ , 10 perc dúsítási idő, kevert oldatban, nyitott áramkörnél. CV paraméterek: potenciál tartomány: -1,4 V és 0 V között, polarizációs sebesség: 100 mV/s, érzékenység: 10-5 A/V, háttér elektrolit: 0,1 M nátrium-acetát puffer oldat (pH=4,5).

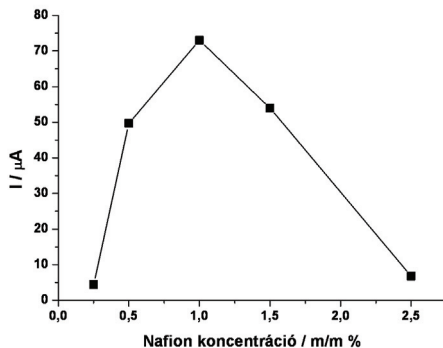
## 7.2. Az elektrodmodosítás optimalizálása

Az anódos stripping voltammetriás módszerekhez hasonlóan az adszorptív méréséknél szintén részletesen vizsgáltam az elektrodmodosítás optimalizálását, mivel egyrészt jelentős különbség van az anódos stripping módszernél alkalmazott 2,2'-dipiridil és a T-3990 jelű kalixarén molekula szerkezete között, másrészt pedig teljesen eltérő a két voltammetriás mérési módszer dúsítási szakaszának jellege.

### 7.2.1. A polimerfilm rétegvastagságának és ionofor tartalmának hatása

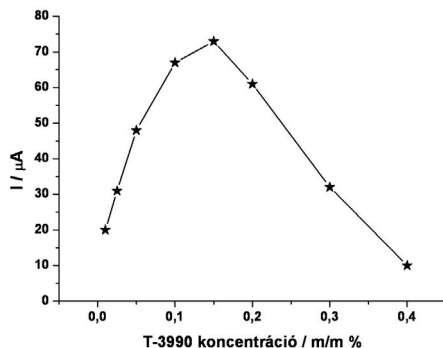
Az elektrodmodosító réteg vastagságának, ill. a polimerfilm ionofor koncentrációjának voltammetriás válaszjelekre gyakorolt hatásának vizsgálatánál az 5.3.3. fejezetben részletezett módon változtattam az elektrodmodosító oldat Nafion, ill. ionofor tartalmát. Az anódos stripping méréséknél tapasztaltakhoz

hasonlóan mindkét változó esetében maximum görbéket kaptam (38. és 39. ábra).



**38. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M}$ ) AdSV válaszjeleinek összevetése különbözőképpen módosított elektródokon. A dúsítás során alkalmazott háttér elektrolit:  $0,1 \text{ M}$  nátrium-acetát oldat ( $\text{pH}=1,0$ ) és  $0,4 \mu\text{M}$  ólomion koncentráció, dúsítási idő: 10 perc. Az OSWASV paraméterek: nátrium-acetát puffer oldat ( $\text{pH}=4,5$ ), bizmuton koncentráció:  $4 \text{ mg/dm}^3$ , leválasztási potenciál:  $-1,4 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag/AgCl/KCl}$ ), leválasztási idő: 2 perc, keverési sebesség:  $400 \text{ 1/perc}$ , nyugalmi idő: 15 s, frekvencia:  $50 \text{ Hz}$ , potenciál amplitúdó:  $50 \text{ mV}$ , potenciál lépés:  $8 \text{ mV}$ , érzékenység:  $10^{-5} \text{ A/V}$ .

Ezeknél a méréseknél a görbe jellegének alakulását az 5.1. fejezetben leírtakhoz hasonlóan tudom magyarázni. A növekvő polimerfilm vastagság több ionfor molekula megkötését teszi lehetővé, ezzel párhuzamosan pedig nő az ólomionok számára elérhető kötőhelyek száma is. A túl vastag Nafion film ebben az esetben is problémás a felületen keletkező repedések miatt. Az ábrák maximum pontjaihoz tartozó értékekből látszik, hogy az adszorptív mérésekhez vastagabb Nafionfilm ( $1 \text{ m/m}\%$ -os Nafion módosító oldat) és a 2,2'-dipiridilhez képest magasabb ionfor koncentráció ( $0,15 \text{ m/v}\%$  ionfor koncentráció) bizonyult optimálisnak.



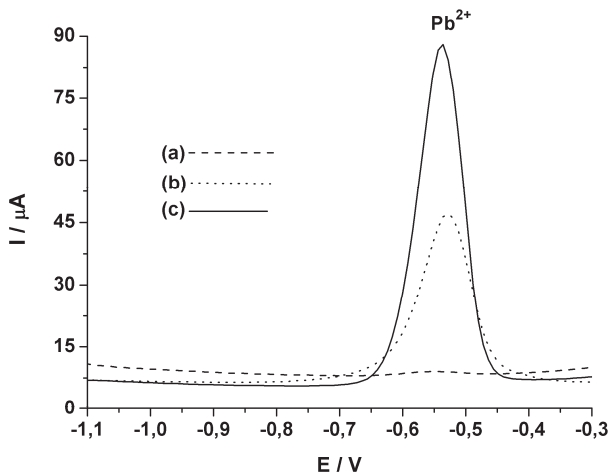
**39. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M}$ ) AdSV válaszjeleinek összevetése különbözőképpen módosított elektródokon. A további mérési paraméterek megegyeznek a 38. ábrán megadottakkal.

Miután az adszorptív stripping voltametriás mérésekhez megtaláltam az elektródmodosító oldat optimális összetételét, kísérletet végeztem az elektródmodosításhoz felhasznált modosító oldat mennyiségének hatására vonatkozólag. Mivel a dúsítási lépés nyitott áramkörnél történik és szelektív komplexképzésen alapul, ezért szükségesnek tartottam megvizsgálni, hogy az elektródfelületre felcseppentett modosító oldat mennyisége miként befolyásolja a dúsítás mértékét, ill. ennek kapcsán a voltametriás válaszjelek nagyságát. Míg az anódos stripping méréseknél a maximális válaszjelekhez  $2,5 \mu\text{l}$  optimalizált összetételű modosító oldatot cseppentettem fel a szénüveg elektród felületére, addig az adszorptív méréseknél ennek duplája, azaz  $5 \mu\text{l}$  bizonyult optimálisnak.

### 7.3. Különbözőképpen módosított bizutfilm elektródok AdSV válaszjeleinek összehasonlítása

Miután megtaláltam az elektródmodosító réteg ólomion szelektív kalixarén, ill. Nafion koncentrációra vonatkozó optimális összetételét, különböző kísérleteket végeztem a bizutfilm kialakítására vonatkozólag, mivel korábbi méréseim alapján feltételeztem, hogy az adszorptív mérések dúsítási szakaszában

akkumulált ólomionok voltametriás válaszjelét nagymértékben meg lehet növelni, ha a fémionok redukcióját bizmutionokkal szimultán módon végezzük (*in situ* bizmutfilm leválasztás). A fémionok akkumulációját követő bizmutfilm leválasztás hatásának vizsgálatára különféleképpen módosított elektródok adszorptív stripping voltametriás válaszjeleit hasonlítottam össze.



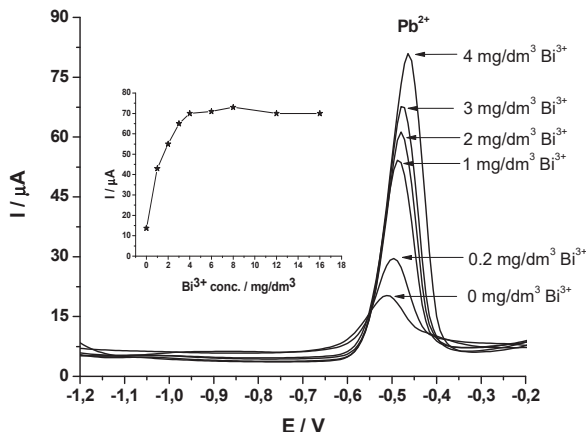
**40. ábra.** Különbözőképpen módosított szénüveg elektródok adszorptív stripping voltametriás válaszjelei (a, Nafion/Bizmutfilm, b, Nafion/Kalixarén és c, Nafion/Kalixarén/Bizmutfilm módosított szénüveg elektród). Elektródmodosítás: 5  $\mu\text{l}$  1 m/m%-os Nafion, 0,15 m/v%-os kalixarén tartalmú módosító oldat. Dúsítás: 0,1 M nátrium-acetát oldat (pH=1,0) és 0,4  $\mu\text{M}$  ólomion koncentráció. Dúsítási idő: 10 perc. Az OSWASV paraméterek: nátrium-acetát puffer oldat (pH=4,5), bizmution koncentráció: 4 mg/dm<sup>3</sup>, leválasztási potenciál: -1,40 V (vs. Ag/AgCl/KCl), leválasztási idő: 2 perc, keverési sebesség: 400 1/perc, nyugalmi idő: 15 s, frekvencia: 50 Hz, potenciál amplitúdó: 50 mV, potenciál lépés: 8 mV, érzékenység: 10<sup>-5</sup> A/V.

A 40. ábrán látható kísérletek mindegyikében 0,4  $\mu\text{M}$  ólomion koncentrációjú mintaoldatban, azonos mérési paraméterek mellett végeztem el a dúsítási lépést, ezért az ionofor tartalmú elektródmodosítások esetében (b, és c, eset) a komplexált ólomionok mennyisége azonosnak tekinthető. Az ábrán jól látható, hogy az ionofor polimerfilmbe való beágyazása jelentős ólomion válaszjel

növekedést eredményezett, azonban szimultán bizmutfilm leválasztásával az ionofor által komplexált ólomionok voltametriás válaszele jelentősen megnőtt, ami nagymértékben javította az irodalomban ez idáig fellelhető, hasonló kialakítású elektróddal végzett adszorptív stripping voltametriás módszer kimutatási határ értékét.

#### **7.4. A bizmutfilm rétegvastagságának vizsgálata**

Mivel az anódos stripping voltametriás kísérletek igazolták, hogy a higanyfilmhez hasonlóan a bizmutfilmnek is jelentős hatása van az adszorptív stripping voltametriás módszer érzékenységre, ezért megvizsgáltam a bizmutfilm vastagságának az ólomionok voltametriás válaszeleire gyakorolt hatását az ionofor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon (41. ábra). Leválasztási potenciál értékek minden esetben a  $-1,40$  V (vs. Ag/AgCl/KCl) potenciált alkalmaztam, hogy a későbbiekben a cink-, ill. kadmium ionok szelektivitást befolyásoló hatását is vizsgálni tudjam. A voltametriás oldat bizmution koncentrációját a  $0-16$  mg/dm<sup>3</sup> tartományban változtattam a bizmutfilm vastagság változtatásának céljából. Annak ellenére, hogy elméletileg minden esetben azonos volt az akkumulált ólomionok mennyisége, a stripping válaszelek erős függést mutattak a voltametriás oldat bizmution koncentrációjától, azaz a bizmutfilm vastagságtól. A bizmution nem tartalmazó oldatban végzett leválasztást a 40. ábra b,-vel jelölt görbéje reprezentálja. A 41. ábrán látható, hogy a bizmutfilm vastagság növelésével párhuzamosan az ólomionok válaszelei is nőnek, azonban  $4$  mg/dm<sup>3</sup> bizmut koncentrációnál tovább már nem érdemes növelni a voltametriás oldat bizmution tartalmát, mivel a voltametriás válaszelek nagysága állandósul. A további kísérleteimben ezért  $4$  mg/dm<sup>3</sup> bizmution koncentrációt alkalmaztam az ólomionok redukciójához.



41. ábra. A voltametriás oldat bizmuton koncentrációjának hatása az ólomionok AdSV válaszjeleire (0,4 μM Pb<sup>2+</sup>). A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

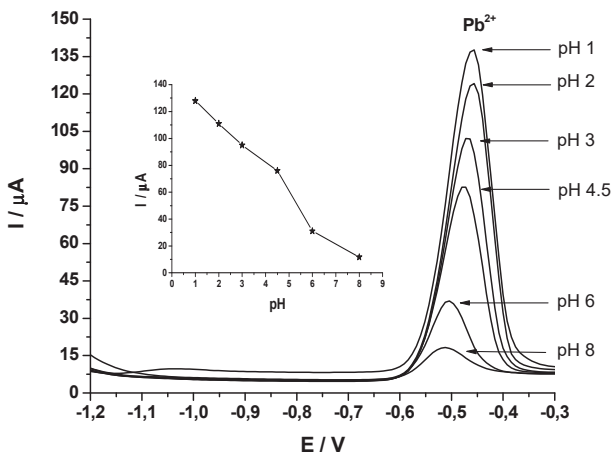
## 7.5. A fémionok akkumulációját befolyásoló paraméterek vizsgálata

### 7.5.1. Az akkumulációs oldat pH értéke

lonszelektív ionofor alapú szenzorról lévén szó, a módosított elektród csak a szabad ólomionokat detektálja, ezért szükséges az akkumulációs oldat pH értékének vizsgálata. Előzetes feltételezéseink, miszerint a mintaoldat ólomion koncentrációja, ill. a kalixarén ligandum koordinációs szférájának orientációja nagymértékben függ a mintaoldat pH értékétől, beigazolódtak. Az ólomionok adszorptív stripping voltametriás válaszjeleit viszonylag széles pH tartományban (pH 1,0 – 8,0) vizsgáltam. A 42. ábrán látható, hogy ha a dúsítást az általam vizsgált legnagyobb pH értékű mintaoldatban végeztem, akkor az ólomionok hidrolízise miatt nagyon alacsony adszorptív stripping voltametriás válaszjeleket kaptam, azonban a pH fokozatos csökkentése egyre nagyobb voltametriás csúcsokat eredményezett. A maximális áramcsúcs magasság 24,



ill. 87%-át lehetett mérni pH 6,0, ill. pH 2,0 értéknél. Mindezekből kifolyólag kézenfekvő volt az alacsony pH érték alkalmazása a dúsítási lépésben, azonban kezdetben tartottam az alkalmazott kalixarén ionfor nitrogén atomjainak protonálódásától, mivel ilyen esetben a nitrogén atomok nem képesek az ólomionok megkötésére. A 42. ábrán szemléltetett kísérlet sor alapján azonban elmondható, hogy a legalacsonyabb (pH=1,0) pH érték mellett kaptam a legnagyobb voltammetriás válaszjelet, ezért a fémionok nyitott áramkörnél végzett dúsításához is ezt az értéket választottam.

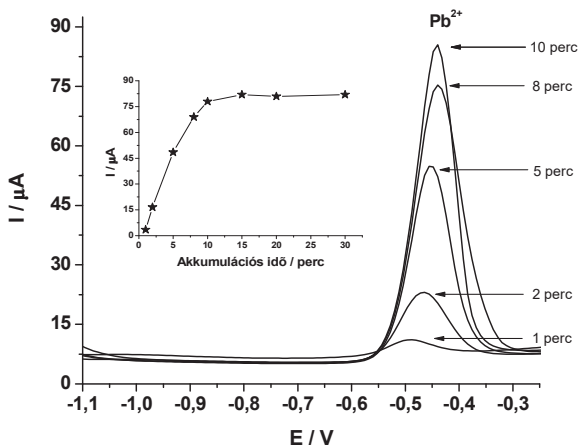


**42. ábra.** Az akkumulációs oldat pH értékének hatása az ólomionok AdSV válaszjeleire ionfor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ). A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

Ezen kísérlet eredményéből az a következtetés is levonható, miszerint a mintaoldat ilyen mértékű savanyítása a módszer szelektivitását is javítja, mivel ilyen körülmények között a Nafionfilm kationcserélő (akkumuláló) tulajdonsága gyakorlatilag elhanyagolható, valamint a pH változtatásával lehetőség nyílik az ólomionok specifikációs vizsgálatára is.

### 7.5.2. Az akkumulációs idő

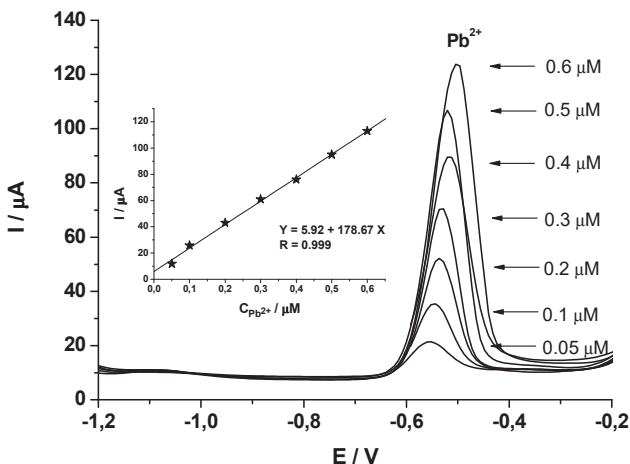
A dúsítás időtartamának vizsgálata, függetlenül a stripping voltametriás módszer típusától, minden módszerfejlesztés esetében szükséges, különösen akkor, ha a mérés ezen szakasza nyitott áramkörnél történik. Ebből adódóan ezen paraméter hatását az 1-30 perces időintervallumban vizsgáltam konstans ólomion koncentráció, ill. keverési sebesség mellett. A 43. ábra jól szemlélteti, hogy 10 perces dúsítást követően az ólomionok adszortív stripping voltametriás válaszele állandósult, hosszabb dúsítási időt ezért nem célszerű választani, mivel ez egyrészt nagymértékben megnövelné az egyes analízisek időtartamát, ami pedig nagyszámú minta esetében nem túl előnyös, másfelől pedig a mérés érzékenysége szempontjából sem jelent előnyt.



**43. ábra.** Az akkumulációs idő hatása az ólomionok AdSV válaszeleire ionofor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ). A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

### 7.6. Optimalizált mérési paraméterekkel felvett kalibráció

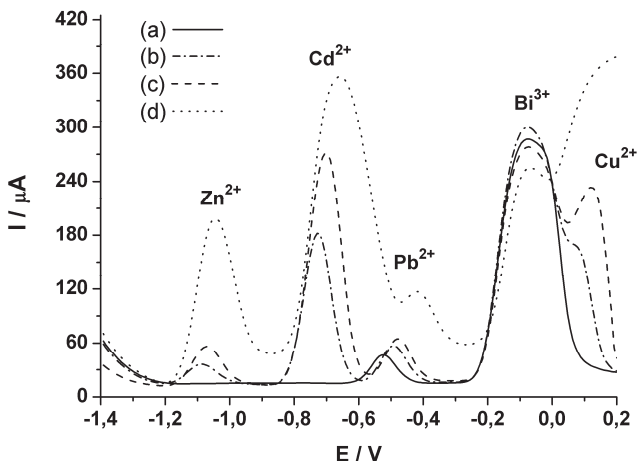
Az előzőekben részletezett optimalizált mérési körülményeket alkalmazva, az egyre növekvő ólomion koncentrációjú mintaoldatokban mérve jól definiált, éles adszorptív stripping voltammetriás csúcsokat kaptam. Az egyes csúcsáram értékek egyenesre jól illeszthetőek voltak, és a kalibrációs egyenes lineárisnak adódott a 10-124 mg/L (0,05-0,6 mM) koncentráció tartományban ( $Y = -3,74 + 183,8X$ ) (44. ábra). A háttér jel (zaj) háromszorosa alapján számított kimutatási határ érték  $n=10$  mérésszám esetében 0,021 mg/L-nek (0,1 nM) adódott 10 perces dúsítási idő mellett. Az analitikai jel reprodukálhatóságára vonatkozólag meghatároztam a szórás mértékét, ami  $n=10$  mérésszám és 41  $\mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  koncentráció mellett 1,12%-nak adódott.



44. ábra. Az optimalizált mérési paraméterekkel felvett kalibráció. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

### 7.7. Az adszorptív stripping voltmetriás mérések szelektivitása

Az érzékenység mellett az adszorptív stripping voltmetriás mérések legfőbb előnye kétségtelenül a szelektivitás. Az anódos stripping voltmetriás méréseknél a meghatározandó fémionok mellett a mintaoldatban jelenlévő, elektrokémiailag redukálható egyéb zavaró fémionok is akkumulálódnak, ami rendkívüli mértékben torzíja, ill. a legtöbb esetben kiértékelhetetlenné teszi az analát fémionok válaszjeleit. Az ASV mérések esetében sajnos nem csak az egyes interferáló ionok jelenléte okoz problémát, hanem az olyan esetek is, amikor több fémion szimultán mérésekor az egyik fémion koncentrációja többszöröse a másiknak, és a két fém leválasztási potenciálja közel esik egymáshoz. A szelektivitással kapcsolatos méréseimnél elsőként ezen utóbbi esetet vizsgáltam. Ólomionok meghatározásánál elsősorban a kadmium- és cink ionok jelentenek problémát a közeli leválási potenciál értékek miatt.

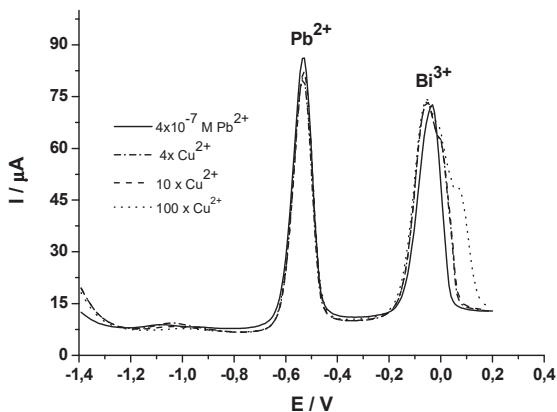


45. ábra. Bizmutfilm módosított szénüveg elektródon felvett anódos stripping voltmetriás görbék. Koncentrációk: a, 0,4 μM Pb<sup>2+</sup> és ehhez képest b, 4-, c, 10- és d, 100-szoros feleslegben cink-, kadmium- és réz ionok. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

Annak ellenére, hogy a réz- és az ólomionok redox potenciálja közti különbség meglehetősen nagy, a bizmutfilm leválasztást befolyásolván a rézionok jelenléte hatással van az ólomionok voltammetriás válaszjeleire. Ezen zavaró jelenség reprezentálásának céljából anódos stripping voltammetriás méréseket végeztem ólomionok meghatározására cink-, kadmium- és réz ionok egyre növekvő koncentrációja mellett. A 45. b, és c, ábra azt az esetet mutatja, amikor az ólomionokhoz képest a cink-, kadmium- és réz ionok koncentrációja 4, ill. 10-szeres volt. Az ábrán jól látható, hogy ilyen fémion koncentráció mellett az ólomionok válaszjele mind a csúcspozíciót, mind pedig a csúcsmagasságot illetően megváltozott a zavaró ionoktól mentes oldatban mért értékhez képest (45. a, ábra). Ez a változás azonban még nem olyan mértékű, hogy a válaszjelet ne lehetne kiértékelni. abban az esetben, amikor az említett ionok koncentrációját 100-szorosra emeljük, az ólomion válaszjele átlapolt a kadmium ionok kiszélesedett áramcsúcsával (45. d, ábra). A mintaoldat hígítása megoldást jelenthet az előbbieken leírt probléma kiküszöbölésére, azonban a nagymértékű hígítással az ólomionok koncentrációja is csökkenne, így ez a megoldás sem alkalmazható korlátlanul.

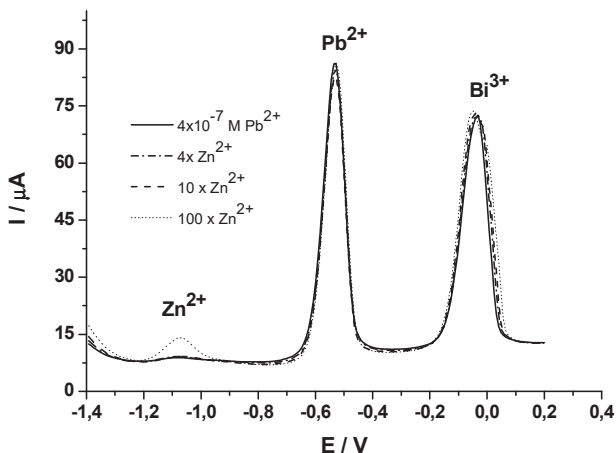
Az alkalmazott komplexképző szelektivitásának, ill. az adszorptív stripping módszer jellegéből adódó nyílt áramkörű dúsításnak köszönhetően feltételeztük, hogy az előzőekben leírt módszer nagyfokú szelektivitást mutat ólomionokra különböző interferáló ionok jelenlétében is. Ennek ellenőrzése céljából olyan adszorptív stripping voltammetriás kísérleteket végeztem, ahol az analít ólomionok mellett (0,4  $\mu\text{M}$ ) 4-, 10- és 100-szoros feleslegben réz-, cink- és kadmium ionokat adtam a mintaoldathoz (46., 47. és 48. ábra).

A 46. ábrán látható, hogy a rézionok nem okoztak jelentős mértékű zavarást az ólomionok adszorptív stripping meghatározásánál, mivel valószínűleg a ligandum által esetlegesen megkötött rézionok mennyisége nagyon kevés volt.



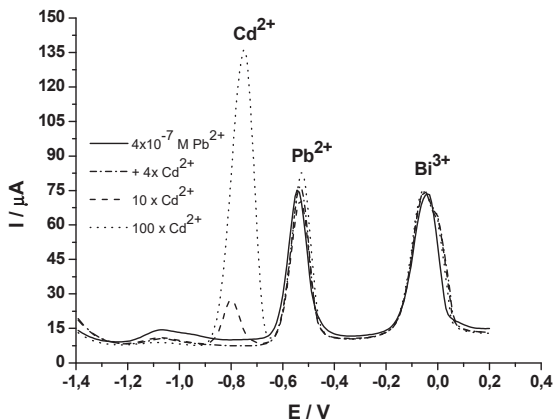
**46. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ) adszorptív stripping voltametriás meghatározása ionofor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon különböző réz ion koncentrációjú oldatokban. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

A cink ionok esetében már más eredményt kaptam (47. ábra), mivel az ionofor cinkion felvétele detektálható volt a 100-szoros koncentrációnál mérve. A cinkionok adszorptív stripping voltametriás válaszjele azonban jól elkülönült az ólomionok csúcsától, és mint ahogy az ábrán is látható, arra semmilyen hatással nem volt.



**47. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ) adszorptív stripping voltametriás meghatározása ionfor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon különböző cink ion koncentrációjú oldatokban. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

A szelektivitási kísérletek legmeglepőbb jelenségét a kadmium ionok hatásának vizsgálatok tapasztaltam, mivel az ólomion koncentrációhoz képest 100-szoros feleslegben lévő kadmium ionok nagyméretű voltametriás válaszjelet adtak, viszont ez nem befolyásolta az ólomionok válaszjelét (48 ábra). Figyelembe véve, hogy mindhárom kadmium ion koncentrációnál az ólomionok válaszjele azonos volt, feltételezhető, hogy az ólomionok mennyisége ( $0,4 \mu\text{M}$ ) alacsony volt ahhoz, hogy elfoglalják az ionfor összes kötőhelyét, így maradt elegendő kötőhely a kadmium ionok számára.

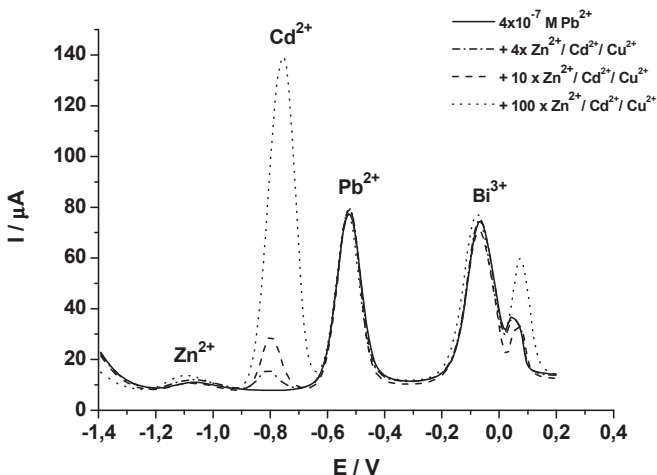


**48. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ) adszorptív stripping voltametriás meghatározása ionfor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon különböző kadmium ion koncentrációjú oldatokban. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

Végül szelektivitási kísérleteim utolsó lépéseként olyan mintaoldatokban végeztem el az ólomionok adszorptív stripping voltametriás meghatározását, melyekben a cink-, kadmium- és réz ionok együttesen voltak jelen az ólomion koncentrációhoz képest 4-, 10- és 100-szoros feleslegben. A 49 ábrán látható, hogy az analát fémion mellett 100-szoros feleslegben jelenlévő ionok nem zavarták az ólomionok voltametriás válaszcúcsát, vagyis a kifejlesztett módszer segítségével lehetőség nyílt ilyen összetett mintaoldatokból is az analát fémionok koncentrációjának meghatározása. A szelektivitási kísérleteket alátámasztják az alkalmazott kalixarén ionfor potenciometriás szelektivitási adatait is, mivel ezen ligandum nagyfokú ólomion szelektivitást mutatott réz-, kadmium- (szelektivitási tényező  $\sim 10^3$ ) és cink ionokkal szemben (szelektivitási tényező  $\sim 10^5$ ). A nagyobb arányú, 1000-szeres fémion koncentráció mellett végzett szelektivitás mérési adatokat számszerűen adom meg a tisztán ólomionokat, ill. egyéb ionok ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  és  $\text{Cu}^{2+}$ ) 1000-szeres feleslegét is



tartalmazó mintaoldatokban felvett AdSV áramcsúcs magasságok arányaként (6. táblázat).



**49. ábra.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ) adszorptív stripping voltametriás meghatározása ionfor tartalmú Nafionfilmmel módosított szénüveg elektródon különböző cink-, kadmium- és réz ion koncentrációjú oldatokban. A mérési paraméterek megegyeznek a 40. ábrán megadottakkal.

Ionok	Relatív AdSV jelek
$\text{Na}^+$	0.86
$\text{K}^+$	0.88
$\text{Ca}^{2+}$	0.76
$\text{Mg}^{2+}$	0.79
$\text{Mn}^{2+}$	0.71
$\text{Zn}^{2+}$	0.97
$\text{Cd}^{2+}$	0.77
$\text{Fe}^{2+}$	0.70
$\text{NH}_4^+$	0.91
$\text{Cu}^{2+}$	0.69

**6. táblázat.** Az ólomionok ( $0,4 \mu\text{M Pb}^{2+}$ ) relatív adszorptív stripping voltametriás válaszjelei különböző fémionok 1000-szeres koncentrációjú oldataiban.

### 7.8. Valós minták ólomion tartalmának mérése

A módszer alkalmazhatóságát valós minták (csapvíz és esővíz minták) ólomion tartalmának mérésén keresztül teszteltem. A mérendő csapvizet a budapesti csapvizekre jellemző laboratóriumi vízvezetékéből vettem, míg az esővizet Budapest egyik legforgalmasabb részén (Szent Gellért tér) a délutáni csúcsforgalomban gyűjtöttem össze. A vízmintákat salétromsavval pH=1,0-re savanyítottam a mérést megelőző napon, majd ezen minták 50 cm<sup>3</sup>-éből végeztem el az adszorptív stripping voltammetriás mérés dúsítási lépését. A 10 perces akkumulációt követően az elektródot áthelyeztem a voltammetriás oldatba (0,1 M nátrium-acetát oldat, pH=4,5), amely 4 mg/dm<sup>3</sup> bizmutiont tartalmazott. A kapott stripping voltammetriás válaszjeleket standard addíció módszerével értékeltem ki. A mérésekből megállapítottam, hogy az esővíz mintákkal ellentétben a csapvíz minták nem tartalmaztak detektálható mennyiségben ólomionokat. Az n=5 ismétlésszámmal meghatározott visszanyerési és pontossági adatokat a 7. táblázatban foglalom össze.

Minta	Minta koncentráció	Hozzáadott Pb <sup>2+</sup> mennyiség	Detektált Pb <sup>2+</sup> mennyiség	Visszanyerés
<b>Csapvíz</b>				
1.	ND	20.72 µg/L 100 nM	20.18 µg/L 97.4 nM	97.4 %
2.	ND	20.72 µg/L 100 nM	20.25 µg/L 97.7 nM	97.7 %
3.	ND	20.72 µg/L 100 nM	21.62 µg/L 104.3 nM	104.3 %
4.	ND	20.72 µg/L 100 nM	21.45 µg/L 103.5 nM	103.5 %
5.	ND	20.72 µg/L 100 nM	20.86 µg/L 100.7 nM	100.7 %
6.	ND	20.72 µg/L 100 nM	19.9 µg/L 96 nM	96 %
				Szórás: 3.44 %
<b>Esővíz</b>				
1.	10.06 µg/L 48.6 nM	20.72 µg/L 100 nM	30.24 µg/L 146 nM	98.3 %
2.	9.37 µg/L 45.2 nM	20.72 µg/L 100 nM	30.24 µg/L 146 nM	100.6 %
				Szórás: 1.63 %

7. táblázat. Valós minták ólomion tartalmának mérési eredményei.

## 8. Összefoglalás

Az analitikai kémia napjaink egyik legnagyobb kihívása a különböző környezeti- és biológiai minták fémion tartalmának egyre kisebb koncentrációban való meghatározása. Az erre a célra kifejlesztett számos spektroszkópai, ill. elektroanalitikai eljárás közül a stripping voltammetriás technikák különösen alkalmasak fémionok nyomonlérésére érzékenységük, egyszerűségük és olcsóságuk révén. A voltammetriás nyomonanalitika e területén hosszú ideig úttörő szerepet betöltő függő higanycsepp- és higanyfilm elektródok helyett környezetvédelmi megfontolásokból megnőtt az igény új, a higanyhoz hasonló analitikai teljesítőképességű, környezetbarát elektródanyagok iránt. Az elsőként 2000-ben publikált bizmutfilm elektród több szempontból is ígéretes elektródanyagnak tűnt, és rövid idő alatt a stripping voltammetriás fémanalízis egyik legintenzívebben kutatott területévé vált.

Doktori munkám az elektrokémiai fémanalízishez kapcsolódik, melynek során különböző stripping voltammetriás módszereket dolgoztam ki fémionok érzékeny és szelektív meghatározására különbözőképpen módosított bizmutfilm elektródok alkalmazásával. Az alapelektrodként használt bizmutfilm elektród érzékenységét vékony polimerfilm felvitelével, ill. különböző szerves ligandumok filmbe történő immobilizálásával jelentős mértékben sikerült megnövelnem. A kifejlesztett módszerek analitikai teljesítőképessége vetekszik a függő higanycsepp és higanyfilm elektródokkal történő eljárások teljesítményével, a kifejlesztett adszorptív stripping eljárás pedig igazolta, hogy összetett mintákban is lehetséges egy adott fémion szelektív inverz voltammetriás meghatározása.

Ezen új elektroanalitikai módszerek alkalmazása különösen a környezetvédelmi analitika területén bírhat nagy gyakorlati jelentőséggel a különböző fémzennyezések nagy hatékonyságú vizsgálatainál, mivel a voltammetriás módszerek az ipari mérőhelyek és ellenőrző laboratóriumok módszerei között ma is fontos szerepet játszanak.

## **9. Summary**

One of the biggest challenges of today's analytical chemistry is the determination of metal ions in environmental and biological samples at lower and lower concentration level. Among the several spectroscopic and electroanalytical methods, developed for this purpose, stripping voltammetric techniques are especially suitable for the determination of trace metals owing to their high sensitivity, simplicity and low cost. Having predominant role of hanging mercury drop or mercury film electrodes in the field of voltammetric trace analysis for long time, the demand for new electrode materials by substituting mercury has increased from environmental protection consideration. Bismuthfilm electrodes, first published in the year 2000, has been found promising from several points of view in stripping analysis and their application in this area has initiated intensive research world-wide.

My PhD studies are connected with electrochemical metal analysis which focuses on the elaboration of different stripping voltammetric methods for the sensitive and selective determination of metal ions with the application of bismuthfilm electrodes modified in different ways. The sensitivity of the bismuthfilm electrode, used as a base electrode, has been succeeded to significantly increase with both the application of a thin polymer film and the immobilization of different organic ligands in the polymer layer. The analytical performance of the methods elaborated can compare with the one obtained with hanging mercury drop or mercury film electrodes , and the adsorptive stripping method developed as well has proved the possibility of the selective inverse voltammetric determination of a certain metal ion.

Especially in the field of environmental analytical analysis, the application of these newly developed electroanalytical methods can gain practical importance at the high performance investigation of different metal pollutants, because voltammetric methods have already a significant role in the methods of several industrial and other analytical test laboratories.

## 10. Tézisek

- I. Az *anódos stripping voltammetriás* kísérletek elsőként igazolták, hogy az újszerű elektródmódosítás – szénüveg alapelektród szerves komplexképző ligandumot tartalmazó polimerfilmmel való módosítása, majd ezt követően *in situ* módon leválasztott bizmutfilm – alkalmazásával jelentősen növelhető a  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  és  $Pb^{2+}$  ionok szimultán meghatározásának érzékenysége.
- II. Az *adszorptív stripping voltammetriás* kísérletek elsőként igazolták, hogy az újszerű bizmutfilm leválasztási technika – az analát fémionok kalix[4]arén típusú, szelektív szerves ionofort tartalmazó polimerfilmmel módosított szénüveg alapelektrodon való, nyitott áramkör mellett történő akkumulációját követően háttér elektrolitban *in situ* módon leválasztott bizmutfilm – alkalmazása lehetőséget nyújt  $Pb^{2+}$  ionok nagy érzékenységű, szelektív meghatározására olyan összetett mintaoldatokban is, ahol az anódos stripping technika már nem alkalmazható a mérést zavaró fémionok átlapoló áramcsúcsai miatt.
- III. Az *anódos, ill. adszorptív stripping voltammetriás* módszereknél egyaránt kimutattam, hogy az elektród felületén kialakított polimerfilm rétegvastagsága jelentősen befolyásolja a fémionok voltammetriás válaszjeleit. A vizsgált fémionok stripping voltammetriás válaszjeleinek függvényében felvett polimerfilm rétegvastagság függvény maximum jellegűnek adódott. Elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a túl vastag filmek felületén repedések keletkeznek, melyeken keresztül a fémionok az oldat tömbfázisába diffundálnak, csökkentvén ezzel az analízis érzékenységét.
- IV. Az *anódos, ill. adszorptív stripping voltammetriás* módszereknél egyaránt igazoltam, hogy a polimerfilm rétegvastagságához hasonlóan a film szerves ligandum tartalma is jelentős hatással van a fémionok voltammetriás válaszjeleire. Elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy egy adott ligandum koncentráción túl a polimerfilmben képződött nagy mennyiségű fémkomplex hatására a filmréteg tapadási tulajdonsága megváltozik, a film

részlegesen leválik az alapelektrod felületéről, csökkentve ezzel az analízis érzékenységét.

- V. Az *anódos, ill. adszorptív stripping voltammetriás* méréseknél egyaránt igazoltam, hogy a bizutfilm rétegvastagságának növelése jelentős mértékben javítja a vizsgált fémionok voltammetriás meghatározásának érzékenységét.
- VI. Az *anódos, ill. adszorptív stripping voltammetriás* méréseknél egyaránt alkalmazott polimerfilm az ún. „*memory effektus*” révén szükségessé tett egy kémiai regenerálási lépés beiktatását az egyes mérések után. A kísérletek igazolták, hogy a 0,1 M EDTA oldatos elektród regenerálás alkalmas a kívánt reprodukálhatóság eléréséhez.
- VII. Az *anódos stripping voltammetriás* módszer optimalizálása során igazoltam, hogy az általam vizsgált technikák közül az Osteryoung-féle négyszöghullámú voltammetriás technika a legérzékenyebb a fémionok visszaoldására. Az Osteryoung-féle voltammetriás munkafüggvény egyes paramétereinek vizsgálatakor kimutattam, hogy a potenciál lépés, a négyszöghullám frekvencia, a potenciál amplitúdó és a frekvencia növelésével párhuzamosan nőnek a vizsgált fémionok voltammetriás válaszjelei, azonban egy maximális érték elérését követően a voltammogramok deformálódnak, kiértékelhetetlenné válnak.
- VIII. Az *anódos, ill. adszorptív stripping voltammetriás* méréseknél egyaránt valós minták fémion tartalmának meghatározásán keresztül igazoltam a kifejlesztett módszerek alkalmazhatóságát. Az eredmények helyességét a voltammetriától független, ICP-MS módszer segítségével validáltam.

## 11. Irodalomjegyzék

- [1] Analitikai kémia I. (szerkesztők: Pokol Gy., Sztatisz J.) (*Egyetemi jegyzet, BME VEK Műegyetemi Kiadó, Budapest 2000.*)
- [2] Wang J.: Adsorptive stripping voltammetry Application Note 7, *EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instruments Division 1985.*
- [3] Wang J.: Voltammetry following nonelectrolytic preconcentration in *Electroanalytical Chemistry* Vol. 16. (Bard A. J. ed.) *Marcel Dekker, New York 1989*, 1-88.
- [4] Arrigan D. W. M.: *Analyst 1994*, 119, 1953-1966.
- [5] Zuhri A. Z. A., Voelter W.: *Fresenius J. Anal. Chem. 1998*, 360, 1-9.
- [6] Kékedy L., Kékedy Nagy L.: Műszeres analitikai kémia, Válogatott fejezetek 2. kötet, *Az Erdélyi Múzeum-Egyesület kiadása, Kolozsvár, 1998*, 191-224.
- [7] Wang J.: *Analytical Electrochemistry John Wiley & Sons, Chichester 2001.*
- [8] Wang J., Lu J., Hočevar S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B.: *Anal. Chem. 2000*, 72, 3218-3222.
- [9] Farsang Gy.: Kiegészítő fejezetek az elektroanalitika tárgyköréhez (*Egyetemi jegyzet, ELTE TTK Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1993.*)
- [10] Kristóf J., Horváth E.: Kémiai analízis I. Klasszikus és műszeres módszerek (*Egyetemi jegyzet, Veszprémi Egyetem Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém 2002.*)
- [11] BAS 100B/W Instruction manual *Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA, 1992.*
- [12] Az elemanalitika korszerű módszerei (szerkesztők Záray Gyula, Farsang György) (*Akadémiai kiadó, Budapest, 2006*).
- [13] Palecek E., Jelen F. *Crit. Rev. in Anal.Chem. 2002*, 32, 261-270.
- [14] Gooding J. *Electroanalysis 2002*, 14, 1149-1156.
- [15] Willard H. H., Merrit L. L. Jr., Dean J. A., Settle F. A. Jr.: *Voltammetric techniques Ch. 23 in Instrumental Methods of Analysis, 7<sup>th</sup> edition, Wadsworth Publishing Company, Belmont, 1988*, 697-731.
- [16] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J.: *Voltammetry Ch. 19. in Fundamentals of Analytical Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, Saunders College Publishing, Orlando, Florida 1992* 471-507.
- [17] Fehér Zs., Kádár M., Pungor E.: *Magy. Kém. Foly. 1983*, 89, 1-7.
- [18] Fehér Zs., Pungor E., Náray M.: *Magy. Kém. Foly 1984*, 90, 361-366.
- [19] Matsue T., Akiba U., Osa T.: *Anal. Chem. 1986*, 58, 2096-2097.
- [20] Arrigan D.W.M., Svehla Gy., Alderman J., Lane W.A., *Analyst, 1994*, 119, 287-292.
- [21] Hu Z., Seliskar C. J., Heineman W. R.: *Anal. Chim. Acta 1998*, 369, 33-101.
- [22] *J. Wang Stripping Analysis, VCH Publishers: Deerfield Beach, 1985.*
- [23] J. Florence *Electroanal. Chem. 1970*, 27, 273.
- [24] A. Economou, P. R. Fielden *Analyst 2003*, 128, 205-212.

- [25] Murray R. W., Ewing, A. G., Durst R. A.: *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 379A-390A.
- [26] A. Economou, *Trends in Anal. Chem.* **2005**, *24*, 334-340.
- [27] Wang J., Lu J.: *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 390-393.
- [28] Wang J., Lu J., Hočevar S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B.: *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3218-3222.
- [29] Wang J., Lu J., Hočevar S. B., Ogorevc B.: *Electroanalysis*, **2001**, *13*, 13-16.
- [30] Wang J., Lu J., Kirgöz Ü. A., Hočevar S. B., Ogorevc B.: *Anal. Chim. Acta* **2001**, *434*, 29-34.
- [31] T. R. Copeland, R. A. Osteryoung, R. K. Skogerboe *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 2093-2097.
- [32] C. Prior, C. E. Lenehan, G. S. Walker *Electroanalysis* **2006**, *18*, 2486-2489.
- [33] Wang J., Kirgöz Ü. A., Lu J.: *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 703-706.
- [34] Wang J., Deo R. P., Thongngamdee S., Ogorevc B.: *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1153-1156.
- [35] Flechsig G-U., Korbout O., Hočevar S. B., Thongngamdee S., Ogorevc B., Gündler P., Wang J.: *Electroanalysis* **2002**, *14*, 192-196.
- [36] Królicka A., Pauliukaitė R., Švankara I., Metalka R., Bobrowski A., Norkus E., Kalcher K., Vyřas K.: *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 193-196.
- [37] Hutton E. A., Ogorevc B., Hočevar S. B., Weldon F., Smyth M. R., Wang J.: *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 707-711.
- [38] Hočevar S. B., Wang J., Deo R. P., Ogorevc B.: *Electroanalysis* **2002**, *14*, 112-115.
- [39] Kefala G., Economou A., Voulgaropoulos A., Sofioniou M.: *Talanta* **2003**, *61*, 603-610.
- [40] Kadara R. O., Tothill I. E.: *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 770-775.
- [41] Banks C. E., Kruusma J., Moore R. R., Tomćik P., Peters J., Davis J., Komorsky-Lowrić Š., Compton R. G.: *Talanta* **2005**, *65*, 423-429.
- [42] Guo Z., Feng F., Hou Y., Jaffrezic-Renault N.: *Talanta* **2005**, *65*, 1052-1055.
- [43] Królicka A., Bobrowski A., : *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, 94-104.
- [44] Guzsvány V., Kádár M., Gaál F., Bjelica L., Tóth K. : *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1363-1371.
- [45] S.I. Cordoba de Torresi, I.A. Carlos *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 11-16.
- [46] M. Yang, Z. Hu *Journal of electroanalytical Chemistry* **2005**, *583*, 46-55.
- [47] I. Svancara, L. Baldrianova, M. Vleck, R. Metelka, K. Vyřas *Electroanalysis* **2005**, *17*, 120-126.
- [48] E.A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hocevar *Anal. Chim. Acta* **2005**, *537*, 285-292.
- [49] Kefala G., Economou E., Voulgaropoulos A.: *Analyst* **2004**, *129*, 1082-1090.
- [50] Hoyer B., Florence T. M., Batley G. E.: *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1608-1614.
- [51] A. Krolicka, I. Svancara, R. Metelka, K. Kalcher, K. Vyřas et al. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 193-196.
- [52] G.U. Flechsig, O.Korbout, S.B. Hocevar, S.J. Wang et al. *Electroanalysis* **2002**, *3*, 192-196.
- [53] D. Demetriades, A. Economou, A. Voulgaropoulos *anal. Chim. Acta* **2004**, *519*, 167-172.
- [54] Z. Zou, A. Jang, E. Macknight, P.M. Wu et al. *Sensors and Actuators B* **2008**, *134*, 18-24.



- [55] I. Svancara, L. Baldrianova, A. Economou, B. Ogorevc, K. Vytras et al. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 177-185.
- [56] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, B. Ogorevc *Electroanalysis* **2001**, *13*, 13-16.
- [57] E.A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, F. Weldon, M.R. Smith, J. Wang *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 707-711.
- [58] L. Jiajie, Y. Nagaosa, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *593*, 1-6.
- [59] P. Zong, Y. Nagaosa *Microchimica Acta* **2009**, *166*, 139-144.
- [60] C. Kokkinos, A. Economou, M. Koupparis *Talanta* **2009**, *77*, 1137-1142.
- [61] A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Kalcher, J. Mocak, I. Svancara, K. Vytras *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1859-1863.
- [62] J. Wang, D. Lu., S. Thongngamdee, Y. Lu, O.A. Sadik *Talanta* **2006**, *69*, 914-917.
- [63] L. Lin, N.S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin *Talanta* **2005**, *65*, 144-148.
- [64] J. Long, Y. Nagaosa *Analytical Sciences* **2007**, *23*, 1343-1346.
- [65] S.B. Hocevar, J. Wang, R.P. Deo, B. Ogorevc *Electroanalysis* **2002**, *14*, 112-115.
- [66] J.P. Li, T.H. Peng, X.J. Zhang *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2002**, *30*, 1092-1095.
- [67] K. Vytras, I. Svancara, R. Metelka *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1359-1364.
- [68] Burger K.: *Szerves reagensek a fémanalitikában*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1956**.
- [69] Barcza L., Buvári Á.: *A minőségi kémiai analízis alapjai*, ötödik, átdolgozott kiadás, Medicina Könyvkiadó Rt., Budapest, **2001**.
- [70] *Calixarenes Revisited* by C. David Gutsche, Published by The Royal Society of Chemistry, **1998**
- [71] Bitter I., Grün A., Csokai V., Balázs B., Tóth G. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2004**, *3. szám* 109-110 évfolyam.
- [72] Csokai V., Kulik B., Bitter I. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2006**, *3. szám*, 112 évfolyam.
- [73] E. Malinowska, Z. Brzózka, K. Kasiura, R.J.M. Egberink, D.N. Reinhoudt *Anal.Chim.Acta* **1994**, *298*, 253.
- [74] Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J. *Calixarenes*, **2001** Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **2001**, pp.385, 627.
- [75] Ludwig R. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 103-128.
- [76] S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár *Sensors and Actuators*, **2001**, *76* (1-3), 545-550.
- [77] S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *428*, 301-307.
- [78] S. Kunsági-Máté, I. Bitter, A. Grün, G. Nagy, L. Kollár *J. Biochemical and Biophysical Methods* **2002**, *53*, 101-108.
- [79] S. Kunsági-Máté, G. Nagy, P. Jurecka, L. Kollár *Tetrahedron* **2002**, *25*, 5119-5124.
- [80] K.A. Mauritz, R.B. Moore *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535-4585.
- [81] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050-4055.
- [82] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat *Macromolecules* **2004**, *37*, 7772-7783.

- [83] Szentirmay M.N., Martin C.R. Anal. Chem. **1984**, *56*, 1898-1902.
- [84] M. Lopez, B. Kipling, H.L. Yeager Anal. Chem. **1976**, *48*, 8.
- [85] H.L. Yeager, A. Steck Anal. Chem. **1979**, *51*, 7.
- [86] A. Steck, H.L. Yeager Anal. Chem. **1980**, *52*, 1215-1218.
- [87] L.B. Blom, G.M. Morrison M.S. Roux, G. Mills, R. Greenwood J. Environ. Monit **2003**, *5*, 404-409.
- [88] Lindner E., Gyurcsányi E. R., Buck R. P.: Membranes in electroanalytical chemistry: membrane-based chemical and biosensors in Encyclopedia of Surface & Colloid Science (Hubbard A. T. ed.) Marcel Dekker, New York, **2002**, 1-26.
- [89] Hoyer B., Florence T.M. Anal. Chem. **1987**, *59*, 2839-2842.
- [90] Aldstadt J.H., Dewald H.D. Anal. Chem. **1993**, *65*, 922-926.
- [91] Gerhardt G. A., Oke A. F., Nagy G., Moghaddam B., Adams R. N.: *Brain. Res.* **1984**, *290*, 390-395.
- [92] Nagy G., Gerhardt G. A., Oke A. F., Rice M. E., Adams R. N., Moore R. B., Szentirmay M. N., Martin C. R.: *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 85-94.
- [93] Analitikai zsebkönyv (szerk.: Mázor L.), *Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971*
- [94] Babec A.: Nehézfémionok voltammetriás meghatározása módosított szénelektroddokkal, *Diplomamunka, BME VEK Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest 2005.*
- [95] L.A.M. Baxler, A. Bobrowski, A.M. Bond, G.A. Hert, R.L. Paul, R. Mrzljak, J. Zarebski Anal. Chem. **1998**, *70*, 1312-1323.
- [96] R.P. Baldwin, J.K. Christensen, L. Kryger Anal. Chem. **1986**, *58*, 1790-1798.
- [97] L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin Anal. Chim. Acta **2005**, *535*, 9-13.
- [98] J. Wang, S. Thongngamdee, D. Lu Electroanalysis **2006**, *18*, 59-63.
- [100] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos Electroanalysis **2006**, *18*, 223-230.
- [101] E. A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M.R. Smyth Anal. Chim. Acta **2006**, *557*, 57-63.
- [102] M. Korolczuk, A. Moroziewicz, M. Grabarczyk Anal Bioanal Chem. **2005**, *382*, 1678-1682.
- [103] R. Segura, M.I. Toral, V. Arancibia Talanta **2008**, *75*, 973-977.
- [104] A.M. Beltagi, M.M. Ghoneim J. Appl. Electrochem **2009**, *39*, 627-636.
- [105] H. Guo, Y. Li, P. Xiao, N. He Anal. Chim. Acta **2004**, *534*, 143-147.
- [106] Z. Chen, Z. Pourabedi, D.B. Hibbert Electroanalysis **1999**, *11*, 3.
- [107] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell, D.W.M. Arrigan Sensors and Actuators B **2001**, *77*, 642-652.
- [108] K. C. Honeychurch, J.P. Hart, D.C. Cowell Anal. Chim. Acta **2001**, *431*, 89-99.
- [109] J. Lu, X. He, X. Zeng, Q. Wan, Z. Zhang Talanta **2003**, *59*, 553-560.
- [110] D.W.M. Arrigan, Gy. Svehla, S.J. Harris, M.A. McKervey Electroanalysis **1994**, *6*, 97-106.
- [111] J. Wang, J. Liu Anal. Chim. Acta **1994**, *294*, 201-206.

- [112] T.D. Chung, J. Park, J. Kim, H. Lim, M. Choi, J.R. Kim, S.K. Chang, H. Kim *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3975-3980.
- [113] Torma F., Tóth K. Elektroanalitikai stripping analízis bizmutfilm elektródok alkalmazásával: a fémanalízis új iránya, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2010**, 116, 174-181.
- [114] J. Wang.: *Voltammetry after nonelectrolytic preconcentration in electroanalytical chemistry* (Ed. A. J. Bard), Vol. 16 p. 1., Marcel Dekker N.Y. (**1969**).
- [115] K.M. O'Connor, D.W.M. Arrigan, Gy. Svehla *Electroanalysis* **1995**, 7, 3.
- [116] T.D. Chung, H. Kim *Journal of Inc. Phen. and Molecular Rec.* **1998**, 32, 179-193.

## **12. Publikációs jegyzék**

### **A témához kapcsolódó közlemények**

F. Torma, M. Kadar, K. Toth, E. Tatar: Nafion/2,2'-bipyridyl modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, **619**, **2008**, 173-182. (IF: 3,17)

F. Torma, K. Toth, I. Bitter, A. Grun: Calixarene/Nafion incorporated bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetric determination of lead, *Electroanalysis*, **21**, **2009**, 1961-1969. (IF: 2,95)

Torma F., Tóth K.: Elektroanalitikai stripping analízis bizmutfilm elektródok alkalmazásával: a fémanalízis új iránya, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **116**, **2010**, 174-181.

### **Előadások**

Torma F., Kádár M., Tóth Klára.: Nehézfémionok stripping voltametriás meghatározása módosított bizmutfilm elektródokkal Kémiai Szenzorok Kutatásának Eredményei II: Workshop, Pécs, Magyarország, **2006**. november 9 -10.

Torma F., Kádár M., Tóth Klára, Bitter István: Módosított bizmutfilm elektród alapú stripping voltametriás módszer fejlesztése Centenárium Vegyészkonferencia 2007, Elektroanalitikai Szekció, Sopron, Magyarország, **2007**. május 29-június 1.

Torma F., Kádár M., Tóth Klára.: Anodic Stripping Voltammetric Application of a Nafion/2,2'-bipyridyl Modified Bismuth film Electrode 14<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry Pardubice, Csehország, **2007**. június 25-28.

Torma F., Tóth K., Kádár M.: Módosított bizmutfilm alapú stripping voltametriás módszerek fejlesztése. MOL Nyrt. ösztöndíjas találkozók. Magyarország, Százhalombatta, **2008**. március 20.

Torma F., Kádár M., Tóth K., Bitter I.: Módosított bizmutfilm elektródok fejlesztése: fémionok voltammetriás meghatározása. ELTE, A Kémia doktori Iskola Beszámolónapja. Magyarország, Budapest, **2008.** november 22.

Tóth K., Gyurcsányi E.R., Torma F., Kádár M. Mészáros T.: Szintetikus receptor-alapú kémiai szenzorok: fejlesztési irányok és az érzékelők néhány élelmiszeralitikai alkalmazása. MTA Tudományos Kollokvium – Központi Élelmiszertudományi Kutatóintézet. Magyarország, Budapest, **2010.** szeptember 24.

### **Poszterek, konferencia kiadványok**

Torma F., Kádár M., Tóth K.: Anodic Stripping Voltammetric Application of a Nafion/2,2'-Bipyridyl Modified Bismuth Film Electrode. YISAC' 07 (14<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry) Proceedings Pardubice, Csehország, **2007.** június 25-28.

Torma F., Kádár M., Tóth K., Bitter I.: Módosított bizmutfilm elektród alapú stripping voltammetriás módszer fejlesztése. Centenárium Vegyészkonferencia Konferencia kiadvány, Magyarország, Sopron, **2007.** május 29-június 1.

F. Torma, K. Tóth, I. Bitter: Ionophore-modified bismuth film electrode for the determination of heavy metals by voltammetric method International Conference on Electrochemical Sensors, Dobogókő, Magyarország, **2008.** október 5-10.

### **13. Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretném kifejezni hálámat témavezetőmnek, Dr. Tóth Klára professzor asszonynak, aki az évek során mindvégig támogatott, időt és energiát nem sajnálva segített, hogy elkészüljön ez a disszertáció. Nagy büszkeséggel tölt el, hogy az egyik legkiválóbb és legidézettebb magyar kémikustól volt lehetőségem tanulni a rendkívüli hagyományokra visszatekintő MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoportban. A sok ötleten és biztatáson túl szeretném megköszönni a munkával kapcsolatos kritikáit is, melyeket elsősorban általában nehezen fogadtam, de később mindig rájöttem, hogy ezek kizárólag építő jellegűek voltak. A szakmai dolgokon túlmenően, a közös munka során megtanulhattam tőle, hogy mennyire fontos ügyelni a kezünkből kiadott munka igényességére, pontosságára. Ez utóbbiakat iskolákban, egyetemeken nem tanítják, viszont a mindennapi munkám során látom, hogy ezen emberi tulajdonságok birtokában sokkal könnyebb érvényesülni napjaink sikerorientált világában. Köszönöm a sok személyes jellegű beszélgetést is, melyeket remélem, hogy a jövőben is folytatni fogunk.

Hálás köszönettel tartozom Dr. Kádár Mihálynak, aki a diplomamunkám témaválasztásától kezdve támogatta szakmai munkámat. Köszönöm a mindig érdekes, jó kedélyű, lelkesítő, munka iránt motiválni tudó megbeszéléseket és a rengeteg jó tanácsot. Köszönöm továbbá, hogy precíz kutatóként figyelmes és pontos munkára tanított és megmutatta az elektroanalitikai kísérleti munka sok érdekes, apró fortélyát.

Köszönöm továbbá Dr. Koczka Bélának és Dr. Szilágyi Imrénnek az elektronmikroszkópiás felvételek elkészítésében nyújtott segítségüket.

Külön köszönetet szeretnék mondani általános iskolai tanárnőmnek, Locsmándiné Horváth Erzsébetnek, akinek óráit mindig rendkívüli élvezettel hallgattam, a kötelező tananyagon túlmenően átadott életbölcsességeit a mai napig őrzöm. Akkoriban az ő szavai indították el bennem a tanulás és tudás iránti vágyat.

Szeretnék köszönetet mondani Bencze Alajosné Áginak, aki a kezdetektől mindvégig segített és biztatott. A tőle kapott sok érdekes könyvnek köszönhetően már gyermekként megszerettem az olvasást, aminek előnyeit nemcsak az egyetemi évek alatt, hanem munkám során még ma is kamatoztatni tudom. A rengeteg biztatáson túl köszönöm a folyamatos, felém irányuló, szeretettel teli érdeklődését, ill. a közös beszélgetéseinket, melyek a nehéz időszakokban különösen nagy segítséget adtak.

Köszönettel tartozom az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA) által nyújtott anyagi segítségéért, ill. külön köszönet illeti a GreenLab Magyarország ügyvezető igazgatóját, Dr. Jeney Juditot és a MOL Nyrt. Termékellőállítás és Kereskedelem ügyvezető igazgatóját, Dr. Kelemen Bélát, hogy segítségükkel a MOL Nyrt. ösztöndíjasaként végezhettem kutatási munkám nagy részét.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni Szüleimnek az önzetlen támogatást, biztatást, és hogy anyagi és erkölcsi alapot teremtettek tanulmányaim elvégzéséhez. Külön köszönettel tartozom Anyukámnak, aki még azokban az időszakokban is biztatott, amikor munkám befejezése elé gördíthetetlennek tűnő akadályok tornyosultak. Számomra Ő az igazi példakép, mivel az élet legnehezebb pillanataiban is mindig kitartóan száll szembe a problémákkal és mindig arra buzdít, hogy a kítűzött céljainkat soha ne adjuk fel.