

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

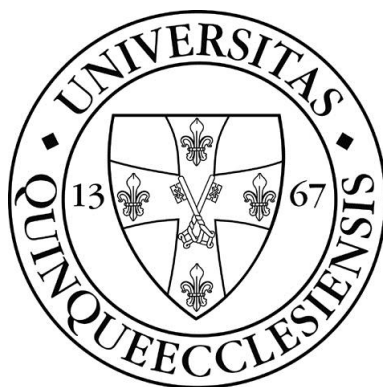
Kémia Doktori Iskola

A diffúzió szerepének vizsgálata analitikai célokra elektrokémiai módszerekkel

PhD értekezés tézisei

Kiss László

Témavezető:
Dr. Kovács Barna
egyetemi docens



PÉCS, 2016

1. Bevezetés

Az elektrokémiai módszerekkel történő mérés, detektálás során a minta és az elektród felülete közötti transzport folyamatoknak (diffúzió, migráció, konvekció) kiemelt jelentőségük van. Ezek az egyes elektroanalitikai módszerek teljesítőképességét is nagymértékben befolyásolhatják. Voltammetriás vagy amperometriás elven működő elektrokémiai érzékelők esetén gyakran az elektród felületét mesterségesen kialakított rétegekkel (pl. méretekizárásos membrán) borítják a szelektivitás növelése céljából, azonban egy ilyen réteg a célmolekula elektród felületre történő eljutásának sebességét csökkenti. Más esetekben (pl. szilárd kontaktusú ionszelektív elektródok vagy bioszenzoroknál) az elektród felületét ionszelektív polimer filmmel vagy enzim tartalmú biokatalitikus réteggel borítják, amelyben a réteg szerkezete miatt az anyagtranszport sebessége más, mint tiszta, homogén közegekben. A rétegekben az anyagtranszport diffúzióval történik, a réteg optimális vastagságának meghatározása elektroanalitikai szempontból jelentős: vastag réteg gyakran nagyobb analitikai jelet ad, azonban az érzékelő válaszideje jelentősen nőhet.

A diffúziós együttható ismeretében a rétegekben lejátszódó kémiai reakciók, komplex képződési folyamatok modellezhetők, az elektroanalitikai és szenzor tulajdonságok előzetesen megbecsülhetők, tervezhetők lennének. A diffúziós együtthatók meghatározására kidolgozott mikroelektródos módszereknél – amelyek az ún. repülési-idő mérésén alapulnak - a szóban forgó anyag forrása és a detektor kis távolsága miatt számottevővé válnak a térben elhelyezkedő és a szabad terjedést gátló akadályok, mint például az elektród felületét körbe vevő szigetelés.

Hasonlóan, az ún. tortuózus közegekben, melyek legalább két fázisból állnak, is gátolt a diffúzió, és a mért jel nagyságát is befolyásolja a kérdéses anyag diffúziós együtthatója voltammetriás és amperometriás technikák alkalmazásakor. A közegben lévő akadályok miatt látszólag kisebb lesz minden anyag diffúziós együtthatója annál, ami a homogén oldatban érvényes. Ez megnehezíti az ilyen közegekben végzett analitikai vizsgálatokat, például talajmintákban, szedimentekben. A kalibrációt ugyanis homogén oldatokban szokás végezni, és ez problémát jelent a közvetlen meghatározásnál.

Az elektrokémiai vizsgálatok eredményét ugyanígy befolyásolják a közeg vezetési tulajdonságai. A nagy ellenállású közegek nem tartalmaznak külön hozzáadott vezető elektrolitot, emiatt jelentős nagyságú ohmikus potenciálessel kell számolni. Másrészt pedig a közeg polaritása is bonyolító tényező. Ez a voltammetriás és amperometriás technikáknál a mérések jelentős mértékű torzulását vonja maga után. A vezető elektrolit hiánya miatt a

transzport folyamatok bonyolult módon befolyásolhatják a jel nagyságát is, és más lehet a hatásuk is az elektródfolyamatokra. Semleges elektroaktív anyagok mérésekor érdekes kérdés a töltésátlépési mechanizmus, ha pedig a tanulmányozott anyag ionos természetű, a diffúzió mellett a migráció is látványos hozzájárulással bír az áramintenzitásra.

Munkám során olyan tanulmányokat végeztem, amelyekkel jól kimutathatóak az egyes transzport jelenségek, elsősorban a diffúzió által elektrokémiai úton történő analízisben okozott problémák illetve azok különlegessége bizonyos szituációkban. A felmerülő nehézségek és analitikai vonatkozásaik kiküszöbölésére is kellett megoldásokat találni. Munkámban gyakran mikroméretű elektródokat, hagyományos méretű elektródokat alkalmaztam, vagy egymáshoz közel, néhány mikron távolságra elhelyezett elektród elrendezést választottam; az elektródokat és cellákat magam terveztem és készítettem. A mérési eredményekből levont következtetések helyességét valós minták analízisével próbáltam igazolni.

2. Célkitűzések

- Az elektrokémiai time-of-flight módszer geometriától való függésének tanulmányozása, és megfelelő geometria keresése.
- Tortuózus közegek tanulmányozása kronoamperometriával és lineáris pásztázó voltammetriával.
- Elektrokémiai vizsgálatok nagy ellenállású, hozzáadott elektrolitot nem tartalmazó közegekben semleges elektroaktív anyagokkal.

3. A munka során alkalmazott módszerek

Vizsgálataim többségéhez kronoamperometriás és voltammetriás módszereket használtam; hagyományos méretű elektródokkal és a nagy ellenállású közegeknél mikroelektródokkal dolgoztam. A mikroelektródokat, elrendezéseket és mérőcellákat magam terveztem és készítettem. Az elektrokémiai méréseket potenciosztátokkal, pH és mV mérő készülékekkel végeztem.

4. Eredmények

Kutatómunkám során az elektrokémiai time-of-flight módszer teljesítőképességét vizsgáltam az elektródok többféle geometriai elrendezése esetén két modellvegyület, a trijodid ion és a hexaciano-ferrát(III) ion felhasználásával. Megállapítottam, hogy amikor a mintát generáló és detektáló elektródok egy síkban helyezkednek el, a diffúziós együtthatókra kapott

eredmények nem torzulnak. A geometria szerencsésen egyszerűsíti a polimer membránokban, gélekben vagy más tortuózus közegben történő diffúziós együttható meghatározásokat.

Ennek folytatásaként modellként homok frakciókból összeállított tortuózus közegekben végeztem vizsgálatokat. Ezek megmutatták, hogy egy adott anyagnak a közegbeli látszólagos diffúziós együtthatónál kisebb diffúziós együtthatójú réteggel, ún. rögzített réteggel fedett elektróddal végezhető megbízható mennyiségi meghatározások.

Vezető sót nem tartalmazó, nagy ellenállású közegként *n*-heptánt választottam modell anyagként. Alkoholok mérését közvetlenül szénhidrogénekben (benzinben) sikeresen oldottam meg mikroelektrodot tartalmazó keskeny-rés cellák felhasználásával. Javaslatot tettem az elektródreakció során töltést nyerő anyagféleségekre és a kis elektródtávolság miatti nagy térerő következtében kialakuló töltésátlépési mechanizmusra.

Vezetősót nem tartalmazó közegekben végzett vizsgálataim során megfigyeltem, hogy - az elektrokémiai mérésekben szokásosan alkalmazott közegekkel ellentétben - keverés hatására az áramintenzitás csökken. Ennek magyarázatára javaslatot tettem.

Elért eredményeim az alábbi pontokban foglalhatók össze:

5. Tézispontok

1. Új, planáris elrendezésű cellával sikerült megmutatni, hogy a Stokes-Einstein egyenletben levő, a geometriát leíró *C* paraméter független a távolságtól. Az elméletileg várható értékekkel összhangban gömbi diffúziónál 6-hoz, hengerszimmetrikus diffúziónál 4-hez közeli értékek voltak számíthatók. Planáris elrendezésnél az eredményeket nem torzítja a falhatás, egyúttal egyszerűsíti koherens rendszerekben, pl. gélekben a diffúziós együtthatók meghatározását.

2. Kronoamperometriás vizsgálatokkal megmutattam trijodid iont használva modellanyagként, hogy ha tortuózus közegben végezzük a méréseket egy hagyományos elektróddal, lényegesen kisebb áramok mérhetők ugyanazon koncentráció mellett az üledékfázisban, mint fölötte, a szabad oldatban.

3. Sikeresen alkalmaztam rögzített réteggel ellátott elektródot a tortuózus közegekben történő koncentrációmérésekhez. Megmutattam ezen új típusú elektród analitikai

alkalmazhatóságát egy konkrét példán, az aktív klórtartalom talajban történő közvetlen meghatározásán keresztül.

4. Gázfázisban történő mérésekhez fejlesztettem egy kombinált CO₂ mikroelektrodot, ahol a pH érzékeny antimon szálat körülvevő üvegkapilláris külső falán alakítottam ki ezüstözéssel a referencia elektrodot. Az így készült potenciometriás elektrodot vonal mentén mozgatva egy forrás fölött, annak helye meghatározható volt.

5. Keskeny rés cellákat alkalmaztam nagy ellenállású közegekben alkoholok amperometriás vizsgálatához. A réz-szulfiddal módosított réz elektródról megállapítottam, hogy a nagyobb mérhető áramintenzitás miatt megfelelőbb szénhidrogénekben történő alkohol meghatározásra, mint a módosítatlan réz elektród. Hosszú idejű stabilitása miatt a gyakorlatban szén mikroelektrod bizonyult a legalkalmasabbnak arra, hogy az alkohol tartalmat szénhidrogén mintákban meg tudjuk mérni; ezt benzinben lévő etanol koncentrációjának meghatározásával igazoltam.

6. Először sikerült megmutatnom többféle, vezetősót nem tartalmazó oldószerben, két különböző modellanyaggal, hogy semleges elektroaktív anyag amperometriás vizsgálatokor a nyugalomban lévő oldatban mérhető értékhez képest az áramintenzitás lecsökken a keverés hatására. Ez a mérés közben kialakuló lokális elektrolitzóna egyik bizonyítékának tekinthető.

6. Publikációs lista

Az értekezés témájában megjelent közlemények:

1. András Kiss, László Kiss, Barna Kovács, Géza Nagy: Air gap microcell for scanning electrochemical microscopic imaging of carbon dioxide output. Model calculation and gas phase SECM measurements for estimation of carbon dioxide producing activity of microbial sources. *Electroanalysis*, **2011**, 23, 2320-2326 (IF: **2,872**)

2. László Kiss, Géza Nagy, Barna Kovács: Amperometric response of alcohols dissolved in high resistance hydrocarbon media at microelectrodes without supporting electrolyte. *Electroanalysis*, **2012**, 11, 2117-2124 (IF: **2,817**)

3. **László Kiss**, Zsuzsanna Óri, Livia Nagy, Barna Kovács, Géza Nagy: Voltammetric concentration measurements in diffusion-hindered media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2013**, 17, 3039-3045 (IF: **2,279**)

4. **László Kiss**, Géza Nagy, Barna Kovács: Direct chronoamperometric determination of free available chlorine in soil samples using in-built diffusion layer coated glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2015**, 19, 261-267 (IF: **2,279**)

Az értekezés témakörén kívüli publikációk

1. Miklós Poór, Yin Li, Gergely Matisz, **László Kiss**, Sándor Kunsági-Máté, Tamás Kőszegi: Quantitation of species differences in albumin-ligand interactions for bovine, human and rat serum albumins using fluorescence spectroscopy: A test case with some Sudlow's site I ligands *Journal of Luminescence* **2014**, 145, 767-773 (IF: **2,144**)

2. Yin Li, Zsolt Csók, Péter Szuroczki, László Kollár, **László Kiss**, Sándor Kunsági-Máté: Fluorescence quenching studies on the interaction of a novel deepened cavitand towards some transition metal ions *Analytica Chimica Acta* **2013**, 799, 51-56 (IF: **4,387**)

3. Zsolt Csók, Tímea Kégl, Yin Li, Rita Skoda-Földes, **László Kiss**, Sándor Kunsági-Máté, Matthew H. Todd, László Kollár: Synthesis of elongated cavitands via click reactions and their use as chemosensors *Tetrahedron* **2013**, 69, 8186-8190 (IF: **2,803**)

4. Yin Li, Zsuzsanna Czibulya, Miklós Poór, Sophie Lecomte, **László Kiss**, Etienne Harte, Tamás Kőszegi, Sándor Kunsági-Máté: Thermodynamic study of the effects of ethanol on the interaction of ochratoxin A with human serum albumin *Journal of Luminescence* **2014**, 148, 18-25 (IF: **2,144**)

5. Zsuzsanna Óri, Livia Nagy, **László Kiss**, Barna Kovács, Géza Nagy: Direct voltammetric determination of ascorbic acid in natural paprika fruits without sample pretreatment. *Electroanalysis*, **2015**, 27, 1-10 (IF: **2,502**)

Az értekezés témájában készült előadások és nem referált konferencia absztraktok:

1. **Kiss László**, Tesanovic Damir, Nagy Géza, Kovács Barna: Diffúziós együttható meghatározása különböző elektród elrendezésekkel, *Centenárium Vegyészkonferencia*, **2007**, május 29. – június 1., Sopron

2. Kovács Barna, Tesanovic Damir, Csóka Balázs, **Kiss László**, Nagy Géza: A mérési elrendezés hatása a diffúziós együttható „time-of-flight” mérésére – modell számítások, *Centenárium Vegyészkonferencia*, **2007**, május 29. – június 1., Sopron

3. **Kiss László**, Tesanovic Damir, Nagy Géza, Kovács Barna: Vizsgálatok különböző elektród elrendezések mellett diffúziós együtthatók meghatározásához, *XXX. Kémiai Előadói Napok*, **2007**, október 29-31., Szeged
4. **László Kiss**, Damir Tesanovic, Géza Nagy, Barna Kovács: Determination of diffusion coefficients in gels with planar electrode arrangement, *9th International Symposium on Instrumental Analysis*, June 29 – July 2, **2008**, Pécs, Hungary
5. Barna Kovács, **László Kiss**, Damir Tesanovic, Géza Nagy: Determination of diffusion coefficients for biosensing applications, *9th International Symposium on Instrumental Analysis*, June 29 – July 2, **2008**, Pécs, Hungary
6. **Kiss László**, Tesanovic Damir, Kovács Barna, Nagy Géza: Diffúziós folyamatok jellemzése porózus rendszerekben, *XIV. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, **2008**, november 13-15, Kolozsvár
7. **Kiss László**, Kovács Barna: Nagy ellenállású közegekben végzett amplifikációs amperometriás mérések vezetősó felhasználása nélkül, *XXXIII. Kémiai Előadói Napok*, **2010**, október 25-27., Szeged
8. **Kiss László**, Kovács Barna, Nagy Géza: Keskeny-rés cellák felhasználása nagy ellenállású közegekben, elektrokémiai vizsgálatokhoz, *Kémiai Szenzorok Workshop IV.*, **2012**, április 26-27., Pécs
9. Őri Zsuzsanna, **Kiss László**, Nagy Livia, Nagy Géza: Diffúziós réteggel módosított munkaelektrod tortuózus közegben való analízisre, *Kémiai Szenzorok Workshop V.*, **2013**, április 18-19., Pécs
10. **Kiss László**, Kovács Barna: Voltammetriás mérések szerves oldószerekben vezetősó alkalmazása nélkül. Motor üzemanyag benzin alkohol tartalmának mérésére, *Kémiai Szenzorok Workshop V.*, **2013**. április 18-19., Pécs
11. **László Kiss**, Zsuzsanna Őri, Livia Nagy, Géza Nagy: Modified, layer coated amperometric sensor for measuring in natural, porous matrices, *CECE 2013 10th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis*, April 25-27, **2013**, Pécs, p. 35
12. **László Kiss**, Barna Kovács, Géza Nagy: Application of chronoamperometry in direct measurements in diffusion hindered media using a built-in diffusion layer coated electrode, *Mátrafüred 2014 International Conference on Electrochemical sensors* June 15-20, **2014**, Visegrád, p. 131

Az értekezés témakörén kívüli előadások és nem referált konferencia absztraktok:

1. **László Kiss**, Barna Kovács: Determination of gaseous H₂S using carbon fiber microwire electrode pair, *CECE 2010 7th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis*, October 14-17, **2010**, Pécs, Hungary, p. 51
2. Yin Li, Gergely Matisz, **László Kiss**, Zsolt Csók, László Kollár, Sándor Kunsági-Máté: Interactions of functionalized cavitand derivatives with some transition metal ions in tetrahydrofurane-water binary solutions, *10th Conference on Colloid Chemistry* August 29-31, **2012**, Budapest, Hungary, p. 111
3. Y. Li, Zs. Csók, G. Matisz, **L. Kiss**, L. Kollár, S. Kunsági-Máté: A novel deepened cavitand fluorescent chemosensor for detection of Fe³⁺ and Cu²⁺, *Symposium on Weak Molecular Interactions*, March 5-6, **2013**, Pécs, Hungary, p. 74
4. Y. Li, Zs. Cibulya, M. Poór, S. Lecomte, **L. Kiss**, E. Harte, T. Kőszegi, S. Kunsági-Máté: Effect of ethanol on the interaction of ochratoxin A with human serum albumin, *Symposium on Weak Molecular Interactions*, March 5-6, **2013**, Pécs, Hungary, p. 66
5. **Kiss László**, Nagy Géza, Kovács Barna: Gázfázisú voltammetriás mérések módosított felületű mikroelektrodokkal, *Elektrokémiai Munkabizottsági Ülés*, **2014**, december 16., Szeged