

Elemző kémia

HORVAI György*

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

1. Bevezetés

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

2. Kutatási területeim

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

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

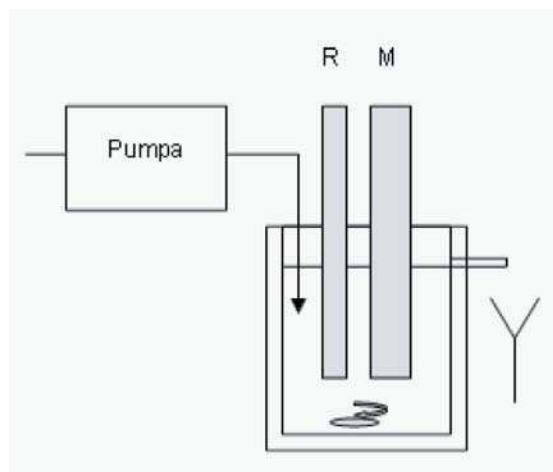
Az első négy témát jól láthatóan a Pungor Ernő és Tóth Klára nevével fémjelzett ionszelektív elektród kutatások inspirálták. Míg érdeklődésem kezdetben az új mérés technikai megoldásokra illetve a mérések reprodukálhatóságát befolyásoló tényezőkre irányult, később inkább az

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

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

3. Exponenciális hígítási módszer a potenciometriában

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



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

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

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

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

4. Potenciometriás mérések statisztikai elemzése

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

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

5. Egy pontos titrálás

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

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

6. Kalibráló oldatok optimális összetétele a direkt potenciometriában

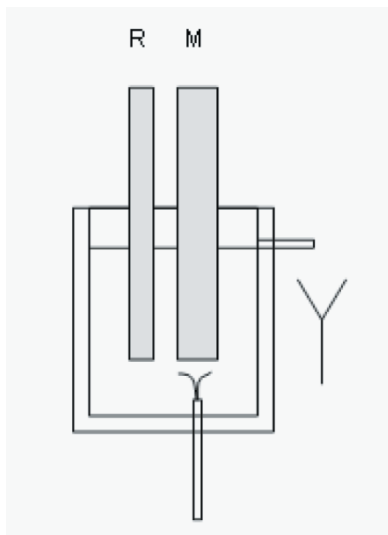
Az 1970-es években a klinikai nátrium, kálium és kalcium elemzésben a potenciometria kiszorította az addig egyeduralgoló atomspektroszkópiái módszereket. Ez a folyamat nem volt zökkenőmentes. A legtöbb vitát a potenciometrás eszközök vérben illetve vérplazmában, mint közegben történő kalibrációja váltotta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

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

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

7. Elektrokémia detektor nagy térfogatú wall-jet cellával

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



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

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

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

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

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

8. Elektromos mérések lágy PVC alapú ionszelektív membránokkal

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

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

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

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

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

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

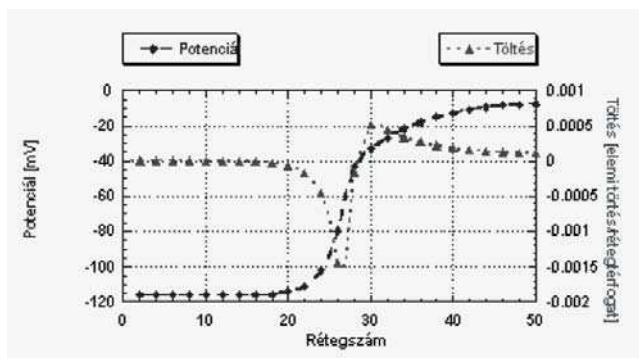
Miután az impedancia mérések elég jól tisztázták a membránokban lezajló iontranszport folyamatokat váltóáram áthaladása esetén, hozzáfogtunk, hogy újra elvégezzük és a korábbiaknál mélyrehatóbban értelmezzük Simon professzor csoportjának korábbi, egyenáramú transzport kísérleteit a lágy PVC membránokkal.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

9. A membrán-oldat határfelület számítógépes modellezése

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

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

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



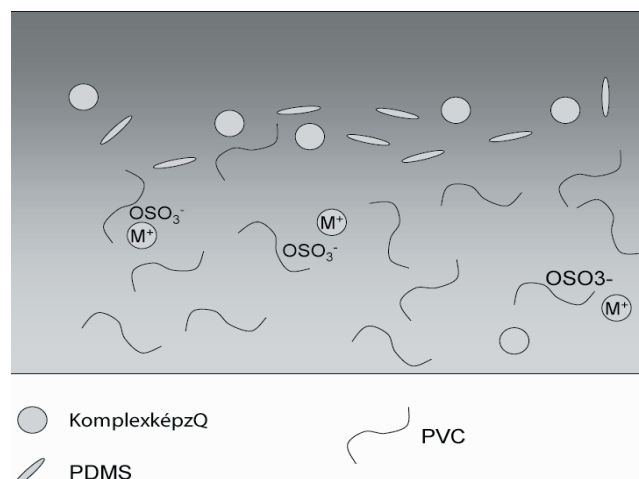
3. Ábra. Elektromos potenciál és töltéssűrűség eloszlás egy ionszelektív membrán és a vele érintkező vizes oldat határfelülete közelében. Szimulációs számítási eredmény. A bemutatott határfelületi részt 50*0,3 nm széles. A membrán a baloldalon, a vizes fázis a jobboldalon helyezkedik el.

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

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

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

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

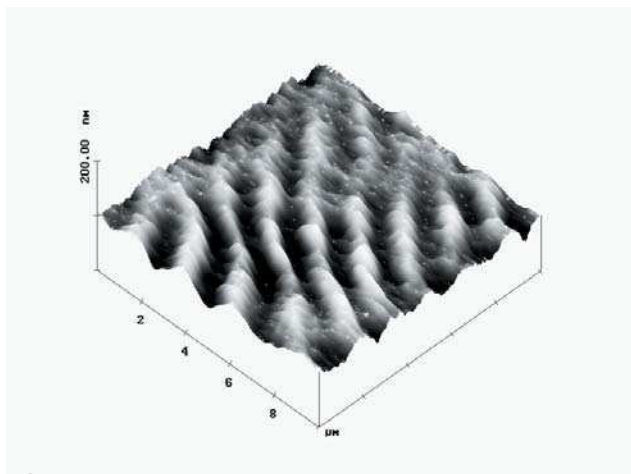


4. Ábra. Lágy PVC membrán felületközeli összetétele. Az ábrán a membrán felső, néhány száz nanométer vastag részlete látható, amely a felette levő vizes oldattal érintkezik. A háttérszín mélysége a lágyító koncentrációját jelzi. Az ábrán láthatók még a PVC láncok, esetenként szulfát csoporttal, a semleges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

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

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

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



5. Ábra. Lágy PVC membrán felszínének atomerő mikroszkópos képe

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

Köszönetnyilvánítás

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

Összefoglalás

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

Hivatkozások

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

Chemical Analysis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Az élelmiszerbiztonság analitikai kérdései, különös tekintettel a klímaváltozásra

FARKAS József ^{a,b} és SALGÓ András ^c

^aKözponti Élelmiszer-tudományi Kutató Intézet, Herman Ottó út 15, 1022 Budapest

^bBudapesti Corvinus Egyetem Élelmiszer-tudományi Kara, Ménesi út 45, 1118 Budapest

^cBudapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék, Műegyetem rkp. 3. 1111 Budapest

1. Bevezetés

Számos mértékadó grémium (az ENSZ Éghajlat-változási Kormányközi Testülete, IPCC; a Meteorológiai Világszervezet, WMO; az Országos Meteorológiai Szolgálat, OMSz, a hazai VAHAVA: Változás-Hatás-Válaszadás című kutatási program résztvevői és az MTA Környezettudományi Elnöki Bizottságának Felkészülés a Klímaváltozásra Albizottsága) egybehangzó megállapításai szerint klímaváltozás (globális felmelegedés, időjárási szélsőségek fokozott előfordulása) van folyamatban, ami a XXI. század talán legnagyobb kihívása. Ezek a Kárpát-medencében a jelzések szerint fokozottan érvényesülő hatások becsülhetően hátrányos következményekkel járnak a magyar mezőgazdaságra, az élelmiszer- és élelmiszerbiztonságra, valamint a humán- és állategészségügyre.

Élelmiszer-gazdaságunk szempontjából a klímaváltozás hazánkra is erősen kiható fő következményei között említhetők a következő, egymással is kölcsönhatásban lévő problémák (Farkas & Beczner, 2009):

- fokozott rovarkártétel;
- az élelmi anyagok és takarmányok várhatóan fokozódó mikrobás szennyeződése;
- a zoonózisok és más, élelmiszerekkel közvetíthető fertőzések és megbetegedések fokozott terjedése;
- a termények rövidebb „post harvest” tárolhatósága;
- az élelmiszer-ellátási hálózatban a hűtlánc fenntartási feladatok és gondok növekedése;
- az erőteljesebben terjedő kártevők elleni védekezés érdekében szükséges több peszticid- és állategészségügyi szer használat, ami további környezet-szennyezéssel járhat és kihat az élelmiszer-biztonságra is.

Mind a globalizált élelmiszer-kereskedelemben, mind a hazai élelmiszer-gazdaságra tekintettel az élelmiszer-biztonsági kockázatok között különösen nagy figyelmet érdemel a toxinogén penészgombák által képviselt veszély. Figyelembe véve a legfontosabb toxinogén penészgomba fajokat és toxinjait, a hazailag is termesztett gazdasági növények közül a gabonafélék (különösen a kukorica), a fűszerpaprika, egyes gyümölcsök (alma, szőlő) és feldolgozási termékeik alapvető jelentőségűek ilyen szempontból is. Az import termékek között az Európai Unió RASFF rövidítésű gyors riasztási rendszere statisztikájának tanúsága szerint egyes mogyorófélek (pisztácia, földimogyoró), a fűszerek, ill. a kávé- és kakaóbab jelentik a mikotoxin kockázat fő forrásait.

Érthető, hogy az EU 6. Keretprogramja részeként létrehozott MoniQA („Monitoring and Quality Assurance in the food supply chain) kiválósági hálózat, aminek a BME ABÉT is tagja, mikotoxin munkacsoporttal is rendelkezik.

Toxinogén penészgombák mindenütt előfordulnak, mert nagy számban képződő konidiumaik révén könnyen terjednek. A klímaváltozással összefüggésben különös figyelmet érdemelnek a penészgombák szaporodását befolyásoló környezeti, ökológiai tényezők és a penészgombák szaporodási törvényszerűségei. A toxinogén penészgombák egy része a terményeket már a learatásuk előtt megtámadja, míg mások csak a tárolás közben. Az aszályok és a rovarkártétel okozta növényi stressz elősegíti a termények mikotoxinokkal való szennyeződésének a veszélyét. Az élelmiszerek és takarmányok penészgombákkal való szennyeződésében, penészesedésében, s ezáltal a mikotoxin képzésben pedig meghatározó tényezők az oxigén jelenléte, a hőmérséklet és a nedvesség-viszonyok (a „hozzáférhető” víztartalom: a „vízaktivitás” (Farkas & Beczner, 2009).

A toxinogén mikroszkópikus gombák és toxikus anyagcsere-termékeik egyaránt fontosak mikrobiológiai és kémiai élelmiszer-biztonsági szempontból, ezért minél hatékonyabb kimutatásuk/vizsgálatuk az élelmiszer-analitikának egyik fő, XXI. századi kihívása (Váradi, 2005). A probléma jelentősége összefügg azzal is, hogy a mikotoxinok sokkal ellenállóbbak antimikrobás hatásokkal, élelmiszer-feldolgozási műveletekkel szemben, mint maguk az őket képző penészgombák. Ily módon például életképes penészgomba propagulumokat már nem is tartalmazó, ill. a feldolgozási folyamatok következtében penészesnek nem is látszó anyagok is toxin tartalmúak lehetnek. Így noha a mikotoxinok jelenléte az élelmiszerekben és takarmányokban az azokat fogyasztó emberek és állatok számára nem is érzékelhető, a szervezetet hosszabb időn át, akár kis koncentrációban terhelő mikotoxinok különféle lassan kialakuló, de súlyos és krónikus egészségártalmakat okozhatnak. Ezért véljük fontosnak a XXI. század analitikai kihívásai között elsősorban a mikotoxinok kimutatási módszereinek az áttekintését.

2. A penészgombával, ill. mikotoxinokkal való szennyezettség vizsgálati módszerei

A munkai igényes és hosszadalmas „klasszikus” mikológiai módszerek nem elégitik ki a Bevezetésben írottakból

^aemail:jfarkas@cfri.hu; ^cemail: salgo@mail.bme.hu

fakadó követelményeket, ezért a törekvés gyors, mégis nagy érzékenységgű, lehetőleg roncsolás-mentes és automatizálható, ill. sok minta vizsgálatát lehetővé tevő eljárások (tovább)fejlesztésére irányul. A teljesség igénye nélkül a következő technikák területéről említhetők a „modern” követelményeknek jobban megfelelő eljárások:

Impedimetriás módszer a szaporodóképes penészgomba propagulák számának viszonylag gyors becslésére;

Immunkémiai módszerek (ELISA, MLA);

Molekulár-biológiai módszerek (PCR, RAPD technikák);

Kromatográfiai eljárások (GC-MS, LC-MS);

Kémiai szenzor-sorok (elektronikus orr) penészgombák komplex illóanyagai detektálására;

Közeli infravörös spektroszkópia (NIRS);

Optikai hullámvezető fénymódus spektroszkópia (OWLS);

Nanotechnológiai szenzorok (nano-bioszenzorok, felületi plazmon-oszcilláción alapuló metodikák).

E vizsgálati módszerek jelentős része indirekt eljárás, előzetes kalibrációt igényel, ezért fontos olyan adatfeldolgozási/értékelési eljárások alkalmazása, fejlesztése, amelyek képesek a monitorozáshoz szükséges előrejelző korrelációs modellek alkotásának megalapozására. A jól bevált hazai kemometriai fejlesztések közül itt említhető a polár kvalifikációs rendszer (PQS) (Kaffka & Seregély, 2002).

Az élelmiszeranalitikai vizsgálatoknak, különösen a mikológiai biztonságosság vizsgálatának azonban az is nagy gondja, hogy a meghatározások használhatóságát nagyban befolyásolja a reprezentatív mintavétel nehézsége, tekintettel a szennyezettség igen egyenetlen eloszlására (Ambrus, 2007).

2.1 Penészgomba biomassa kimutatási módszerek

2.1.1. Penészgomba propagulák számának becslése impedimetriás készülékekkel

A mikrobás anyagcsere-aktivitásnak impedancia/konduktancia/kapacitancia mérésén alapuló vizsgálati technikáit egyes országokban a bakteriális élelmiszer-szennyezettség vizsgálatára már az 1980-as évektől rutinszerűen alkalmazzák az élelmiszeriparban. Ilyen célra többféle, kereskedelmi forgalomban kapható műszertípus van, amelyekkel egyidejűleg nagyszámú minta automatikus vizsgálata lehetséges. Ezek a műszerek azt a „detekciós időtartamot” állapítják meg, amelynél a megfelelően szelektív folyékony tápközegbe beoltott mintákban lévő mikroorganizmusok állandó hőmérsékleten végzett inkubáció során a szaporodásuk/anyagcseréjük közben elektromosan töltött kismolekulájú anyagokat képeznek. Ezek koncentrációjának növekedése révén a tenyészetbe merülő elektródok impedancia, konduktancia vagy kapacitancia változást jeleznek. A detekciós időtartam a kezdeti élősejt-számtól függ, de jóval rövidebb, mint a hagyományos tenyésztéses technikák során a telepek

képzésének időszükséglete (Mohácsi-Farkas et al., 1999). Penészgombák propagula-számának impedimetriás becslésének a lehetősége is az 1980-as évek óta ismeretes (Jarvis et al., 1983; Williams & Wood, 1986).

2.1.2. Penészgombák kimutatása molekuláris biológiai alapon

A polimeráz láncreakciós (PCR) technika, megfelelő DNS primerek használatával, penészgombák kimutatására is specifikálható, amely holt sejtek kimutatására is alkalmas. A penészgomba biomassa PCR-alapú kimutatása, például az rDNS specifikus amplifikáció révén, alapvető feltétele tehát a megfelelő primerek kiválasztása (Mayer et al., 2003).

2.1.3. Termények és örlemények penész-biomassa tartalmának gyors becslése NIR spektroszkópiával

Élelmiszer- és takarmány-minták penész-biomassa tartalmának gyors becslésére NIRs modellek kifejlesztése révén is több ígéretes eredményt tartunk számon (pl. Roberts et al., 1991; Kiskó et al., 2002; Kaffka & Seregély, 2002). Penészfertőzött fűszerek (paprika, bors) ill. búzaborpa minták élő és holt penész fertőzöttsége mutatható ki NIR modellek segítségével, ami a gyors osztályozást, fertőzött tételek elkülönítését hatékonyan segítheti.

2.1.4. Penészgombák kimutatása elektronikus orral

Sokan foglalkoznak a különféle penészgomba fajokra, vagy –nemzetségekre jellemzően képződő illékony komponensek gázkromatográfiai-tömegspektrometriás meghatározásával. A kémiai érzékelő-sorokból összeállított „elektronikus orrok” is alkalmasnak bizonyultak egyszerű és gyors, roncsolás-mentes módszerként az illóanyag-profil mintázatok összehasonlítása alapján penészgombák detektálására és például jó minőségű és penész-szennyezett gabonák megkülönböztetésére (Jonsson et al., 1997; Keshkin & Magan, 2000; Olsson et al., 2000).

2.2 Mikotoxin detektálási módszerek

2.2.1. Klasszikus „kémiai” alapú meghatározások

A vékonyréteg-kromatográfia, a túlnyomásos réteg-kromatográfia, a kapillár elektroforézis és a HPLC technikák fluoreszcenciás vagy tömegszelektív detektálással ma már a mikotoxin analitika klasszikus módszereinek számítanak.

Ezen eljárások anyag és eszköz igénye valamint az izolálás, tisztítás, elválasztás és detektálás időigénye miatt az analízis költségek nagyok és a mérési gyakoriság erősen korlátozott.

2.2.2. Mikotoxinok detektálásának immunológiai módszerei

Az immunológiai módszerek, például az enzimkapcsolt immuno-szorbens módszer (ELISA) megfelelő antiszérumok előállítása esetén mind penészgombák, mind toxinok detektálására is alkalmasak. Noha ezek a módszerek robusztusak és érzékenyek, viszonylag lassúak, munkaigényesek és nehezen automatizálhatók.

Az immunkémiai alapú eljárások között intenzíven terjednek az ún. dip-stick és a laterális áramláson alapuló

immunkémiai dedikált módszerek, amelyekkel gyors, specifikus választ kaphatunk a toxinok jelenlétéről.

2.2.3. Mikotoxinok detektálása NIR spektroszkópiával

A közeli infravörös spektroszkópiai eljárásokat közel tíz éve próbálják alkalmazni toxinok kvantitatív meghatározására (Dowell et al., 1999; Wicklow et al., 1999 (Patterson & Aberg, 2003; Berardo, 2005). Azonban a detektálhatóságot ill. annak pontosságát a toxinok alacsony koncentrációja erősen korlátozza. Nagy mintasereggel dolgozó kalibrációs összefüggéseket eddig csak a deoxynivalenol (DON) toxin predikciójára dolgoztak ki gabonák esetében. A különféle típusú toxinok kimutatására kidolgozott kalibrációs modellek legfeljebb tájékoztató adatokat szolgáltatnak az illető toxin jelenlétét illetően.

2.2.4. Mikotoxinok detektálása bioszenzorokkal

Az elmúlt években nagy fejlődés ment végbe a bioszenzor technológiák területén, amelyek biokémiai reakciókat jelátvitellel tesznek mérhetővé, érzékenyek, specifikusak és gyors detektálást biztosítanak.

A legkorszerűbb módszereknek számítanak az optikai hullámvezető fénymódus spektroszkópiát használó (Adányi et al., 2007), valamint a felületi plazmon rezonancián (SPR) (Kroó 2003, Gyurcsányi 2005, 2008) alapuló immunszenzorok és nanoszenzorok.

3. Összefoglaló megjegyzések

Éghajlatunkon a toxinogén *Penicillium* és *Fusarium* penészgomba fajok szaporodásával és toxinképzésével eddig is lehetett/kellett számolni. A klímaváltozással azonban a mi régióinkban is teret nyerhetnek az *Aspergillus* nemzetségbe tartozó toxinképzők is.

Sok további kutatás szükséges a fogyasztók mikotoxinoknak kitétsége, s ezáltal az ilyen típusú élelmiszerbiztonsági kockázat jobb becslésére.

A XXI. századnak az analitikát érintő kihívásai azonban az élelmiszer-analitika fejlődésére is ösztönzően hatnak és a vázlatosan áttekintett korszerű módszerek az érintett szakterületeken dolgozók interdiszciplináris együttműködése révén a klímaváltozással fokozódó élelmiszerbiztonsági, ellenőrzési problémák mérséklésének vagy elhárításának is a szolgálatába állíthatók.

Különösen roncsolásmentes, reagensmentes, „real time” módszerek alkalmazására és nagy mintaszám vizsgálatára alkalmas módszerek fejlesztésére van szükség.

Hasonlóképpen fontos a környezeti hatásokra kevésbé érzékeny, nem-lineáris kemometriai/modellezési technikák és ezek felhasználóbarát szoftvereinek a kidolgozása, amelyek az eddiginél hatékonyabb minőségellenőrzést és minőségbiztosítást alapozhatnak meg.

Hivatkozások

- Adányi, N.; Levkovets, I.A.; Rodriguez-Gil, S.; Ronald, A.; Váradi, M., Szendrő, I. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, *22*, 797-802..
- Ambrus, Á. *Élelmiszervizsgálati Közlemények* **2007**, *53* (különszám), 5.
- Berardo, N.; Pisacane, V.; Battilani, P.; Scandolara, A.; Pietri, A.; Marocco, J. *J. Agr. Food Chem.* **2005**, *53*, 8128.
- Dowell, F. E.; Ram, M. S.; Seitz, L. *Cereal Chemistry* **1999**, *76*, 573-576.
- Farkas, J.; Beczner, *Klíma-21 Füzetek* **2009**, No. 56, 3-17.
- Gyurcsányi, R. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2005**, *111*, 133.
- Gyurcsányi, R. *Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 627.
- Jarvis, B.; Seiler, D. A. L.; Ould, A. J. L.; Williams, A. P. J. *Appl. Bacteriology* **1983**, *55*, 325-336.
- Jonsson, A.; Winqvist, F.; Schürer, J.; Sundgren, H.; Lundström, I. *Int. J. Food Microbiol.* **1997**, *35*, 187.
- Kaffka, K. J.; Seregély, Zs. *Acta Alimentaria* **2002**, *31*, 3.
- Keshri, G.; Magan, N. *J. Appl. Microbiol.* **2000**, *89*, 825.
- Kiskó, G.; Kaffka, K.; Farkas, J. In: *Infrared Spectroscopy. Proceedings of the 9th International Conference*, P. Y., Eds.; Davies, A. M. L., Giangiacomo, R. **2000**, pp 455-461.
- Kroó, N. *Magyar Tudomány* **2003**, *9*, 1096.
- Lin, H. H.; Cousin, M. A. *J. Food Sci.* **1987**, *52*, 1089.
- Mayer, Z.; Bagnara, A.; Färber, P.; Geisen, R. *Int. J. Food Microbiol.* **2003**, *82*, 143.
- Mohácsi-Farkas, Cs.; Farkas, J.; Reichart, O.; Sárny, T.; Mészáros, L. In: *Predictive Microbiology Applied to Chilled Food Preservation*, International Inst. of Refrigeration, **1999**, pp. 237-244.
- Notermans, S.; Heuvelman, C. J. *J. Food Microbiol.* **1985**, *2*, 247.
- Olsson, J.; Börjesson, T.; Lundstedt, T.; Schürer, J. *Int. J. Food Microbiol.* **2000**, *59*, 167.
- Patterson, H.; Aberg, L. *Food Control* **2003**, *14*, 229.
- Roberts, C. A.; Marquardt, R. R.; Fröhlich, A. A.; McGraw, R. L.; Rotter, G. R.; Henning, J.C. *Cereal Chemistry* **1991**, *68*, 272.
- Váradi, M. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2005**, *111*, 118.
- Wicklow, D.; Pearson, T.; Brabee, D. In: *Qualitative (Comparative) Analysis by Near Infrared Spectroscopy, Corn Dry Milling Conference Proceedings*, Eds: Biston, R., Bartiaux-Thill, N. **2007**, Abstract
- Williams, A. P.; Wood, J. M. In: *Methods of the Mycological Examination of Foods*. Plenum Press, New York Eds: King, A. D., Pitt, J. I., Beuchat, L. R., Corry, J. F. L. **1986**, pp. 230.

Analytical challenges of food safety with particular reference to the climatic change

As forecasted by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) of the UN, the World Meteorological Organization, the Hungarian VAHAVA (Change-Effect-Response) project, as well as the National Climate-Change Strategy accepted by the Hungarian Parliament, the expected climate change in the Carpathian Basin will have unfavourably impacts on the Hungarian agriculture, food security and food safety, causing increasing risks of human and animal health. Particular attention should be given to toxigenic moulds and their toxins. Concerning locally grown agricultural crops, the mycological safety of cereal grains, spice paprika, some fruits (apples and grapes) and their processed products might be increasingly contaminated while pistachia, peanuts, cocoa- and coffee-beans represent the main sources of mycotoxin risks of imported commodities.

Toxigenic moulds and their toxic secondary metabolic products are important from points of view of both microbiological and chemical food safety, thus, their detection/investigation is one of the main challenges of food analysis in the XXIth century. The mycotoxin problem is of particular importance due to the fact that the mycotoxins are much more resistant to effects of food processing than the microscopic moulds generating them. Thereby products which don't contain any more viable mould propagulas may still contain mycotoxins. The presence of low concentrations of mycotoxins in food or feed are not recognizable to the consuming persons and animals, while the accumulation of this toxic compounds in the body could cause long term very serious and chronic health problems. A serious difficulty in controlling this situation is sampling and sample preparation to obtain representative test portions due to the very uneven distribution of mycotoxins in the most frequently contaminated commodities.

Because the time- and labour-intensity of „classical” microbiological and conventional food analytical methods, there is a need for rapid, sensitive, easy-to-use and non-destructive means for detecting moulds and mycotoxins in large number of samples. The paper briefly summarizes analytical methods for determination of mould biomass or detection of mycotoxins in such complex matrices as foods. Such techniques are: impedimetric estimation of mould contamination of food, NIR spectroscopic detection of mouldiness of paprika powder, NIRs estimation of mycotoxins in grains, detection of volatiles of mould-origin by chemical sensor arrays (electronic noses), estimation of various mycotoxins by different high performance chromatographical and immunochemical methods, application of immuno- or nano-sensors utilising the optical waveguide lightmode spectroscopy, or, the surface plasmon resonance method. The correlative instrumental methods must be calibrated first against reference properties and the instrumental data are evaluated with the help of chemometric methods. Related to the last aspect, certain software developments as qualitative classification tools made by Hungarian scientists are pointed out.

A kémiai folyamatok analízise: az ipari termelés fenntartásának és a környezet megóvásának nélkülözhetetlen eszköze*

Ari IVASKA^a és Johan BOBACKA^b

Process Chemistry Centre, c/o Laboratory of Analytical Chemistry

Abo Akademi University, FI-20500 Turku/Abo Finland

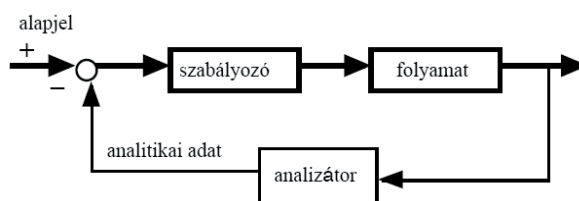
Bevezetés.

A korszerű automatikus folyamatirányítás technikája a legutóbbi évtizedekben jelentős mértékben megváltozott. A hagyományos analitikai eljárások már nem alkalmazhatók a korszerű információs technológiával történő folyamatirányítás során. Ezért indult meg a kutatás és fejlesztés olyan új típusú analitikai módszerek kifejlesztésére, melyek a technológiai folyamatok ellenőrzését, irányítását és automatikus szabályozását lehetővé tették. Így született meg az angol nyelven Process Analytical Chemistry-nek, magyarul: folyamatok kémiai analitikájának, nevezett új tudományterület, melyben a kémián kívül, az elektronikának, a matematikának, az információs technológiának, szabályozás technikának, stb. egyaránt szerepe van. Így születtek meg a folyamatos technológiák korszerű irányítását lehetővé tevő, on-line és in-line analitikai módszerek és a legkülönbözőbb fizikai mérés technikai alapelven működő érzékelők (szenzorok). Napjainkban a vegyiparban a gyártásirányítás, függetlenül attól, hogy szakaszos vagy folytonos technológiát alkalmaznak, számítógépek segítségével történik. A számítógépes ellenőrzés és szabályozás lehetővé teszi, hogy az anyag-, energia felhasználás, termék minőség és termék kihozatal optimális legyen. A jó minőség a termék értékét, eladási árát növeli. A silány minőség árcsökkenést, vagy újrafeldolgozás vagy megsemmisítés esetén a gyártás költségigényét növeli. Korunkban a selejt lerakását, a hulladékok kezelését szigorú környezetvédelmi előírások szabályozzák. Automatizálással, vagyis számítógépes irányítással és szabályozással a teljes rendszer jó működése, és a jó működést hosszú távon biztosító jellemző mérőszámok nagy stabilitása érhető el. A jó és megbízható működés viszont megköveteli az anyagáramoknak, a kémiai folyamatokban résztvevő és azokat kísérő egyes alkotók koncentrációjának gyors és megbízható, nagy pontosságú meghatározását. A környezetvédelmi hatóságok előírásai miatt egyidejűleg a keletkező melléktermékek, hulladékok, szennyvizek mennyiségének mérését, és összetételük meghatározását is el kell végezni. Ezekhez járul még az egészségügyi és közbiztonsági hatóságok által előírt, mérgező, radioaktív, testi épséget veszélyeztető anyagok mennyiségének meghatározása. Valamennyi felsorolt követelmény jelentős kihívást jelentett és jelent ma is, mind az analitikusok, mind pedig a technológusok számára.

Folyamatirányításra alkalmas analízátorok.

Az 1. ábrán a visszacsatolt szabályozási körbe illesztett analízátor látható. A folyamat állapotának helyzetét az

analízátor kimenő jele adja meg. Ez kerül összehasonlításra a program szerint megkívánt, előírt (alap) értékkel. A két érték közötti különbség (hibajel) nagyságát érzékeli a szabályozó beavatkozó egység (pl. szelep), mely működésével a folyamat állapotának helyzetét a megkívánt alap értékre állítja be. Az iparban használatos analízátorokkal kapcsolatos követelmények sok tekintetben eltérnek a hagyományosaktól. Minthogy napi 24 órán át megszakítás nélkül üzemelnek, nagyon fontos, hogy működésük üzemi körülmények között is, hosszú időn át legyen megbízható, kezelésük pedig egyszerű. Az analízis eredménye adja meg az információt a folyamat állapotáról és egyúttal biztosítja a szabályozást is. Minthogy jó és megbízható szabályozás során elsősorban a méréseredmény reprodukálhatóságának és ismételtetésének kell nagyon jónak lennie és kevésbé a méréseredmény abszolút értékének, gyakran a kevésbé helyes eredményt adó, de kis „szórású“ analitikai módszerek előnyt élvezhetnek. Új folyamat analitikai eljárások kidolgozása során gyakran előfordul, hogy üzemi körülmények között, váratlan szempontokat is figyelembe kell venni. A laboratóriumban jól bevált hagyományos eljárások csak ritkán alkalmazhatók. Jól beválnak viszont azok az eljárások, melyek olyan jól mérhető, egyszerű fizikai tulajdonság mérésén alapulnak, melynek megváltozása nagy érzékenységgel van szoros kapcsolatban az illető vegyület mennyiségével, vagy egyéb fontos tulajdonságával.



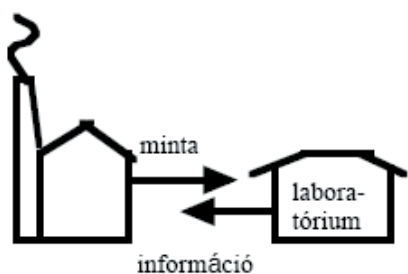
1. Ábra. Analízátor a visszacsatolt szabályozó körben.

A folyamat analízis módjai.

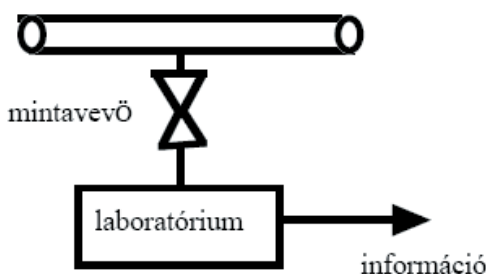
A folyamatos technológia ellenőrzésére szolgáló analíziseknek a megvalósítása többféle módon történhet. Az első megoldások „off line“ módot alkalmaztak. Az anyagáramból vett minta analízise a vizsgált rendszertől elkülönített helyen, laboratóriumban történt. Lásd 2a ábra. Ennek előnyös tulajdonsága, hogy gazdaságos, és a vizsgálatot nagy teljesítményű, megbízható műszerekkel, szakértők végzik. Hátránya a mintavétel és eredményközlés közötti nagy időigény. A következő lépés az analitikai vizsgálatok gyorsítása érdekében az „at-line“ módszerek

* Az angolnyelvű előadást fordította Inczedy János professzor az MTA rendes tagja. ^aemail: ari.ivaska@abo.fi; ^bemail: johan.bobacka@abo.fi

alkalmazása volt. Lásd 2b ábra. Az analízis az anyagáram közelében, üzemi laboratóriumban, betanított üzemi emberek segítségével történt. Hátránya a korábbival szemben, a kivitelezés alacsonyabb színvonala volt. A holt idő további csökkentését tette lehetővé az „on-line“ módszerek alkalmazása, mikoris a vizsgáló műszer közvetlenül van kapcsolatban a vizsgálandó komponens tartalmazó anyagárammal, reaktorral. Lásd 2c ábra. Az online módszerek a mintavétel különbségéből adódóan két csoportra oszthatók. Egyik esetben a főáramból érkező minta oldalcsövön át, folytonosan jut az analizátorba. Így működnek többnyire az infravörös, fluoreszcens, kemilumineszcenciás gáz analizátorok. A másik csoportba tartozó analizátorok működése esetén, automatikusan működő mintavevő segítségével vett, diszkrét minták kerülnek feldolgozásra az analizátorban. Ezesetben a mérési eredmények nem folytonosan, hanem diszkrét időközönként követik egymást. Ebbe a kategóriába tartoznak a gázkromatográfiás, titrálásos és „flow-injection“ módszerek. Meg kell jegyezni, hogy a mai korszerű folyamat gázkromatográfok és titrálók nagyon bonyolultak, de nagyon megbízhatók is.



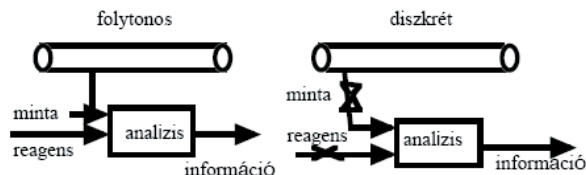
2.a. Ábra. Off-line analízis.



2.b. Ábra. At-line analízis.

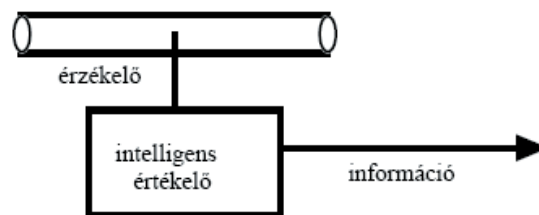
Holt idő nélküli analízis valósítható meg az „in-line“ módszerekkel, melyeknél az érzékelők közvetlenül a vizsgálandó anyag áramban foglalnak helyet. Lásd 2d. ábra. Ezen módszerekkel a folyamat állapota folyamatosan figyelhető meg és folyamatosan irányítható. Ezek közé tartozik a pH-, elektromos vezetés, oldott oxigén mérés és az ionszelektív elektróddal történő ion aktivitás mérése. Egyes kémiai üzemekben, erőművekben az érzékelőket hálózatban kapcsolják össze a legfontosabb alkotók mennyiségének egyidejű, folyamatos ellenőrzése céljából. Kezdetben az in-line módszerek működtetésének nagy problémája a megbízható kalibrálás, és az érzékelők jó működésének folyamatos fenntartása volt. Ma a korszerű, intelligens mikroprocesszorral irányított technika lehetővé teszi, hogy mérések során a kalibráció ellenőrzése, az alapvonal korrigálása és az érzékelők teljesítményének biztosítása mind folyamatos, mind bizonyos időközönként

történő vizsgálatok során megvalósítható legyen. A korszerű intelligens analizátorok el tudják végezni a további információkhoz szükséges adatfeldolgozást, a jelértékek átlagolását, sőt bizonyos bonyolultabb műveleteket is, pl. az összegyűjtött adatsorok Fourier transzformáltjának kiszámítását.

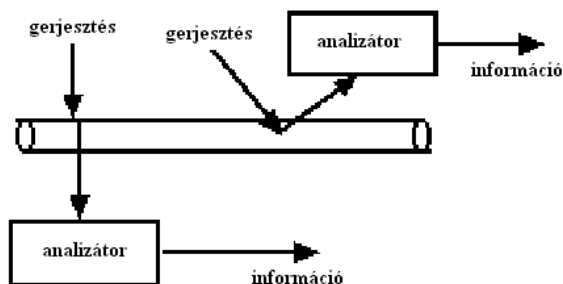


2.c. Ábra. On-line analízis.

Holtidő nélküli analízisek, bizonyos esetekben, elvégezhetők úgy is, hogy a vizsgált minta és a mérőműszer egymással nincsenek fizikai kapcsolatban. Ezeknek az u.n. „non-invasive“ módszereknek működési alapja a vizsgálandó minta és a sugárzó gerjesztő jel között létrejövő, energetikai kölcsönhatás. Ezen módszerek közül említhető példa a gázok összetételének közvetlen mérése infravörös abszorpcióval, vagy a folyadék áramok összetétel ellenőrzése IR-ATR módszerrel, továbbá szilárd anyagok vizsgálata diffúz reflexióval, Röntgen fluoreszcens spektroszkópia alkalmazása a kohászatban, és folyadék áramok koncentrációjának ellenőrzése elektród nélküli vezetőképesség méréssel. Lásd 2e ábra.

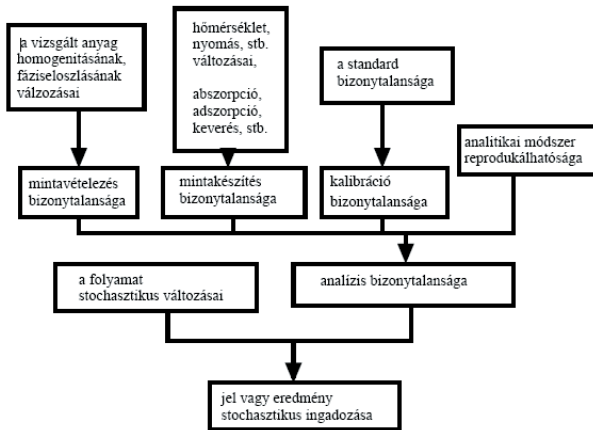


2d. Ábra. In-line mérés.



2e. Ábra. Nem invazív-analízis.

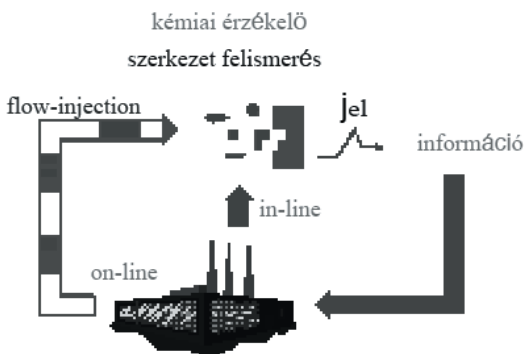
Az analitikai mérések eredményességét, megbízhatóságát számos tényező befolyásolja. Ezek nagyrésze ellenőrizhető, de vannak ellenőrizhetetlenek is. A jel vagy mérési eredmény véletlenszerű (stochasztikus) változásai származhatnak a vizsgált folyamat változásaiból és az analitikai eljárás bizonytalanságából is. A mintavételnek, a minta előkészítésnek, a kalibrálásnak bizonytalansága és az analitikai eljárás ismételtetéséből adódó ingadozás, együttesen határozzák meg a mérési eredmény bizonytalanságát. Hogy a különböző tényezők hogyan befolyásolják, illetve befolyásolhatják a mért jel értékét és az analitikai mérési eredményt, vázlatosan a 3. ábrán láthatjuk.



3. Ábra. A mérési eredményt befolyásoló tényezők.

A 4. ábra azt mutatja be, hogy a folyamat kémiai analízise hogyan illeszkedik (integrálódik) a termelő technológiai üzem működésének folyamatába. Folyamat analitikai módszerek példájaként on-line és in-line csatlakozások láthatók. On-line példaként flow-injection analízis szerepel. Mindkét esetben egyes alkotók specifikus meghatározása történik kémiai szenzor (érzékelő) segítségével. A szenzor felülete csak egyetlen vegyület jelenlétét érzékeli. Az elektromos- vagy fotometriás-, hőmérséklet-, tömeg-, stb. válaszjel nagysága a meghatározandó alkotó koncentrációjától függ. A mért jelek feldolgozásának eredménye az információ, mely megadja a vizsgált folyamat pillanatnyi állapotát. Ez az információ kerül felhasználásra a beavatkozás és szabályozás során. Megjegyezzük, hogy teljesen hasonló visszacsatolt rendszereket alkalmaznak a legkülönbözőbb technológiai szerkezetek, folyamatok irányítására, és döntések előkészítésére.

Kémiai folyamat analízis



4. Ábra. Kémiai folyamat analitikai rendszer egy termelő üzemben. Méréstől az információig.

Kémiai szenzorok szerepe a korszerű folyamatirányításban

Az in-line módszerek alkalmazásának legnagyobb gondja napjainkban a megbízható működésű kémiai szenzorok hiánya. Várható azonban, hogy amint korábban a mikroelektronika az elektronikát forradalmasította, a legújabb mikro- és nanoszerkezet alapú, értelmes eszközök jelenlegi lendületes fejlődése további eredményeket hozhat a kémiai szenzorok fejlesztése terén. A kísérleti laboratóriumokban jelenleg nagy számú szenzor van

kísérleti stádiumban, de a kereskedelemben hozzáférhető szenzorok száma viszonylag csekély. A szenzorok gyakorlati felhasználásáról megjelenő közlemények nagy része a szenzorok válaszával kapcsolatos zavaró hatásokról szól, és csak nagyon kevés a sikeres alkalmazásokról. A szenzor fejlesztésnek legfontosabb kutatási területe ma, olyan új anyagok előállítása, melyeknek kémiai érzékelő funkciója van. Ilyen anyagok: egyes vezető polimerek, különböző szén anyagok, fullerének, szén nanocsövek, grafének stb. A nano szerkezetű kémiai szenzorok kutatása a legutóbbi években vált intenzívvé. Alkalmazhatóságuk kutatása az anyagok kémiai és fizikai tulajdonságainak rendkívül alapos, és részletes megismerését követeli meg. A szenzorfejlesztésben az analitikusoknak szorosan együtt kell működniük az anyagmérnökökkel.

Az in-line csatlakozású szenzoroknak a folyamat szabályozás szempontjából, számos előnyös tulajdonságuk van. Idő-állandójuk nagyságrendje általában néhány másodperc, míg a szabályozandó folyamaté rendszerint néhány perc, sőt óra. Ez azt jelenti, hogy a folyamat időállandójából adódó időtartam alatt, in-line csatlakozású szenzorokkal, nagyszámú mérés végezhető el, vagyis több, különböző szenzorból származó, különféle információ kapható meg. Szenzor hálózat alkalmazásával nagy mértékben megkönnyíthetővé, jobbá, megbízhatóbbá és flexibilisebbé tehető a szabályozás. Ezáltal a technológiai folyamat hatékonysága növelhető, a termék minősége javítható, és egyszerűsíti a termelés paramétereinek esetleges megváltoztatását. A hasznos és fontos analitikai információk száma jelentősen megnövelhető érzékelő-sorok alkalmazásával. Az érzékelő sorok olyan különböző szenzorokat tartalmaznak, melyek a jelenlévő vegyületekre különbözőképpen válaszolnak. A sorok alkalmazása lehetővé teszi, hogy kevésbé szelektív szenzorok felhasználásával is számos, egymástól eltérő tulajdonságú és viselkedésű alkotó egymás jelenlétében meghatározhatóvá váljék. Normális körülmények között, rendszerint a vizsgálandó, jelenlévő alkotók koncentrációjának változása csak szűk határok között mozog. Rendszerint jól ismert a zavaró alkotók minősége és koncentrációja is, továbbá a szenzorokra adott válaszjelük nagysága is. Ez teszi lehetővé a kevésbé szelektív és kevésbé érzékeny szenzorok felhasználását is, mert a válasz megzavarásának kiszűréséhez szükséges korrekciók előzetesen elvégezhetők. Ilyen jellegű korrekció alkalmazására példa: gáz szűrők használata gázáramok egyes fontos alkotóinak folyamatos meghatározására infravörös abszorpciós módszerrel. Ha egyidejűleg a zavaró anyagok koncentrációját is kívánjuk meghatározni, és ismerjük az alkalmazott szenzorok szelektivitását, továbbá az alkotók egységnyi koncentrációjához tartozó válaszjelek nagyságát, úgy egyszerű kemometriás számítással valamennyi kísérő alkotó koncentrációját megkaphatjuk. Hasonló elgondolás alapján működnek a különböző szenzorokat tartalmazó neurális hálózatok. A kemometriai módszerek jelentős és fontos szerepet játszanak a mérési adatokból számítás útján történő, különleges és értékes, releváns analitikai információk kivonásában.

A kevésbé szelektív és kevésbé érzékeny szenzorok alkalmazása azonban kockázatot is jelent. Egyes olyan esetekben, melyekben a folyamatváltozók, mint pl. a hőmérséklet vagy a nyomás, drasztikusan megváltozhatnak, vagy a nyersanyag minőségében történhet jelentős változás.

Ilyen esetekben előfordulhat, hogy a kevésbé érzékeny szenzorok nem adnak megbízható információt a folyamat állapotáról, és mind a szabályozó rendszer, mind pedig annak kezelője, téves korrekciós beavatkozásra kapnak utasítást. Az analitikai műszerek hibás működése tehát súlyos károkat, vagy baleseteket is okozhat. Az érzékelő szenzor elektromos válaszele átalakítható, viszonylag egyszerűen és nagyon előnyösen, optikai jellé. Fényvezető szál alkalmazásával a jel nagyon egyszerűen vihető el az üzemi szabályozó egységéhez. Az optikai jel további előnye az is, hogy az elektromos jeltől eltérően, kevésbé érzékeny elektromágneses zavarokra.

Összefoglaló megállapítások.

A technológiai folyamatok analitikai kémiájában folyamatos működésű analitikai műszereket alkalmaznak. Nagyon fontos hangsúlyozni, hogy a folyamat analitikai rendszer sikeres megtervezésében és megvalósításában alapvető szerepet játszik a mélyenszántó mérnöki tudáson és a műszerezés feladatainak ismeretén túl, a feladat kémiai hátterének, problémáinak alapos, részletekbe menő feltárása és megismerése. A folyamat kémiai analízis gyökerei a valóságban nagyon mélyek, és módszerei a hagyományos kémiai analízis módszerein alapulnak. Végül nagyon fontos kijelenteni, hogy a folyamat analitikai mérésekben, éppen úgy mint bármilyen analitikai munkában, egy analitikai módszert csak akkor tekinthetünk használhatónak, ha annak korlátait ismerjük, és az analízis eredménye csak akkor fogadható el helyesnek (korrektnek), ha a hibáját ismerjük.

Ajánlott irodalom:

1. D.P.Manka (Ed.): *Automated Stream Analysis for Process Control*, Vol 1 and 2, Academic Press: New York, **1982**.
2. K.J.Clevett: *Process Analyzer Technology*, John Wiley & Sons: New York, **1986**.
3. R. Annino and R. Villalobos: *Process Gas Chromatographs - Fundamentals and Applications*, Instrument Society of America, Research Triangle Park, **1992**.
4. F. McLennan and B.R. Kowalski: *Process Analytical Chemistry*, Blackie Academic Professionals: London: **1995**.
5. K.G. Carr-Brion and J.R.P. Clarke: *Sampling Systems for Process Analysers*, Butterworth-Heinemann: Oxford, **1996**.
6. K.H. Koch: *Process Analytical Chemistry - Control, Optimization, Quality, Economy*, Springer - Verlag: Berlin, **1997**.
7. Inczédy J.: *Kémiai folyamatok műszerezés ellenőrzése* Veszprémi Egyetemi Kiadó: Veszprém, **2001**.

Process Analytical Chemistry, necessity for the modern industry and environment.

Technological development in the chemical industry has gone towards automation and computer control of manufacturing processes. Monitoring and control of emissions to the environment are also automated to a large extent. Therefore development of the analytical methods for process industry is of great importance and has led to development of a new scientific discipline: Process Analytical Chemistry, which is in the crossroad of Chemistry and Chemical Engineering. By using computer control it is possible to automate processes with narrow stability range or which are unstable without control. This requires accurate measurements of the material streams and concentrations of the

active compounds in the process. Continuous analysis of main and by-products is also important. The environmental authorities require continuous monitoring of discharges and effluent streams. Analysis of poisonous and radioactive materials has also to be done automatically.

In developing process analytical methods the analytical problems often have to be seen from a completely new point of view. There are several ways to perform analyses in the chemical process industry. The first and oldest way is to use off-line methods. In those methods samples are taken manually and then transferred to a central laboratory serving the whole plant or even several plants. The samples are then analyzed by the staff of the laboratory who reports the results to the people in charge of the operation of the process. Next stage towards more automation of analytical work in chemical processes is the use of at-line methods. In these methods samples are still taken manually but analyzed in close proximity to the process line in a plant laboratory by plant operating staff. To minimize the dead time in connection with analysis, the instruments can directly be connected to the process for monitoring the key component in reactors, process streams and gases. The on-line methods can be divided into two groups depending on the sampling procedure. In the continuous methods the sample is led by a side tube directly to the analyzer. Most of the gas analyzers are working according to this principle. In the other type of on-line methods the analysis is done on discrete samples withdrawn automatically from the main stream by a sampling system. The sample is then processed by an automatic analyzer. The results are not received continuously but at discrete time intervals. Analyses without dead-time can be done by inline methods where the sensors are placed directly in the process stream. By using these methods the state of the process is continuously monitored.

Analyses without dead-time can also be performed with methods where the instrument is not in physical contact with the sample. These non-invasive methods, are based on energetic interaction between the excitation signal and the material to be analyzed. As examples of these methods can be mentioned measurement of IR-absorption directly through the process gas, use of IR-ATR method in monitoring liquid process streams.

The analytical determination is influenced by many factors. Some of them can be controlled and some of them are uncontrollable. The stochastic variations in the signal or the result are basically affected by stochastic variations in the process itself and by the uncertainty in the analytical procedure. Uncertainty in sampling, sample preparation and calibration together with reproducibility of the analytical method will contribute to the uncertainty in the result of the analysis.

The use of in-line working sensors gives several advantages to process control. The time constant of a sensor is in the order of few seconds whereas the time constant of a chemical process is typically several minutes or even hours. This results in increase in the efficiency of the process, better quality of the end product and makes it also easy to change production parameters. More analytical information can be received by using an array of sensors where the sensors respond differently to different compounds. The electrical response of a sensor can with advantage be transformed to an optical signal. Use of fiber optics makes it then easy to transport the signal to the control units of the plant. Understanding of the chemical background of the problem are the necessary increments in planning and implementation of a successful process analytical system. The roots of process analytical chemistry are deep in the traditional analytical chemistry. Finally, it should be emphasized that even in process analytical measurements, as in any analytical work, an analytical method is useful only when know its limitations and the result of an analysis is correct only when we know its error.

Integrált (nano)érzékelés az analitika szolgálatában

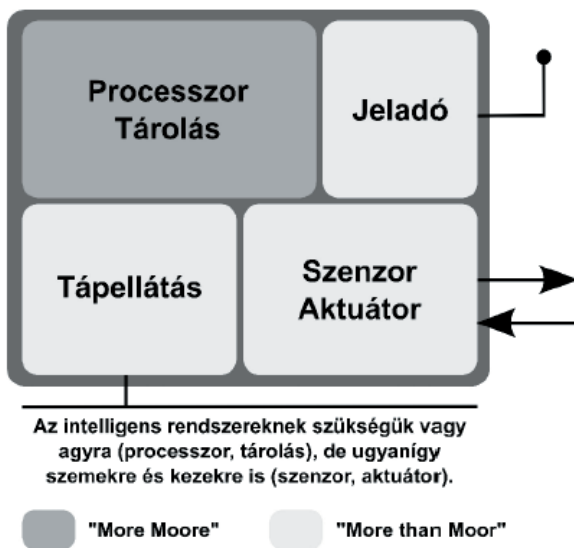
DEÁK András,^a FÜRJES Péter,^a BATTISTIG Gábor^a és BÁRSONY István^{a,b,*}

^aMTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, Konkoly Thege Miklós u. 29-33., H-1121, Budapest

^bPannon Egyetem, Nanotechnológia Tanszék, Egyetem u. 10., H-8200, Veszprém

1. Bevezetés

Az integrált elektronikai eszközök alapvetően változtatták meg a mindennapokat. Itt nem csak a különböző elektronikai megoldásokat felhasználó fogyasztási cikkek, híradástechnikai, szórakoztató elektronikai termékekre kell gondolni, de az ipar területén is forradalmian nagy hatékonyságot és termelékenységet eredményeztek és a tudomány eszköztárát is bővítették. Az integrált (mikroelektronikai) eszközök széleskörű elterjedésüket elsősorban a mikrotechnológia csaknem ötven éves folyamatos fejlődésének köszönhetik, amely a Moore-törvény termelékenység-előrejelzését követi több évtizede. Lehetővé vált ugyanis, hogy korunk legkifinomultabb tisztaszobai technológiájával komplex áramköri elemeket nagy átmérőjű (200-300mm) szilícium egykristály-szeleteken miniatűr (szubmikronos) méretekkel, szabványosított folyamatok alapján állítsunk elő és mindezt a csoportos szelet-megmunkálás révén példátlan termelékenységgel reprodukáljuk.



1. Ábra. A More Moore irányzat szellemében a digitális (processzor és memóriaáramkör) IC-kben folyó arányos méretcsökkentést meghaladó, ún. "More than Moore" jellegű rendszerintegráció alkotóelemei, melyekből valamennyi szabályzott rendszer felépül.

Napjainkban egyre világosabban rajzolódni kezd az újabb trendek, amelyek még összetettebb, a monolit digitális áramköri rendszereken túlmutató heterogén integrációs fejlesztéseket célozzák. Az ilyen analóg/digitális rendszereknek szerves komponenseit alkotják a tápellátást, az érzékelést, a beavatkozást és a huzalozásmentes kommunikációs funkciót megvalósító integrált eszközök is.

Ez az ún. More than Moore irányzat, amely az intelligens rendszerek adatfeldolgozó- és tároló képességét megfelelő érzékszervekkel és végtagokkal egészíti ki. (1. Ábra).

2. Integrálási lehetőségek az analitikai feladatok megoldásában

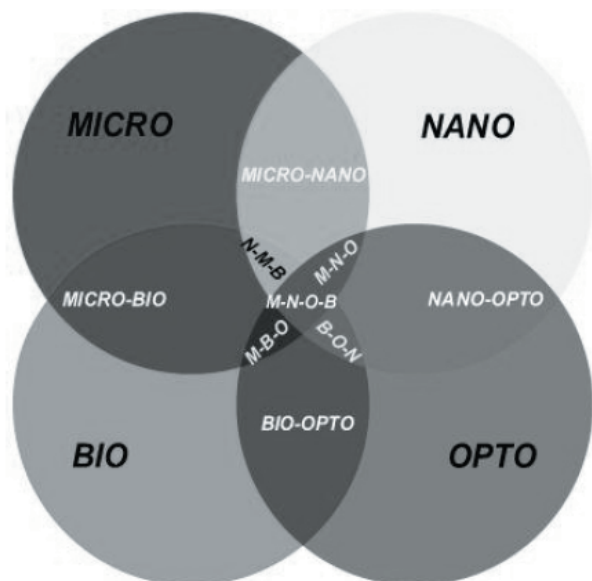
Az integrált analitikai fejlesztések koránt sem jelentik a korszerű, fejlett analitikai módszerek és eljárások konkurenciáját. Deklarált céljuk viszont, hogy az ilyen kisméretű, jobbára kézbe vehető eszközökkel az analitikai pontosságú nagyműszeres vizsgálatokat megelőzően könnyen lehessen akár helyszíni szűrővizsgálatokat végezni, vagy terepen telepíthető, mobil monitorozó egységeket létrehozni. Ezáltal nagyban növelhető a mérhető, monitorozható paraméterek, vagy komponensek száma, ami különösen környezeti, illetve orvos-biológiai alkalmazásokban fontos előny. Ha egy adott komponens bizonyos határértékű kimutatása a feladat szűrővizsgálat jellegű mérésekkel, a parányi méreteknek és a gyártási technológia nagy termelékenységének köszönhetően az ilyen integrált eszköz költségvetéses megoldás lehet. A jellemző minták általában valamilyen fluidban alacsony koncentrációban jelenlévő szerves, vagy szervesetlen komponensek. Az integrált eszközök használata esetén is rendkívül fontos a megfelelő minta-előkészítés, ezt „kis mértékben” megvalósítani nem, vagy csak körülményesen lehetséges. Az analizálandó minták elválasztására, illetve detektálására azonban számos mikrotechnológiai megoldás létezik.

Fontos kiemelni, hogy az integráció szerves következményeként az integrált rendszerekben a különböző diszciplínák jól tervezett összhangjára van szükség. Ez biztosíthatja ugyanis, hogy az eszköz szerkezetében és funkcionalitásában is teljesítse a vele szemben támasztott követelményeket.

Az integrált érzékelést célzó kutatások általában a mikro- és nanotechnológia, valamint a biológia és az elektrooptika határmezsgyéjén mozognak. Ezek a határterületi kutatások jelentik a legösszetettebb feladatot, de egyben a legizgalmasabb kihívást is a kutatók számára. (2. Ábra).

Az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetében művelt nano-kutatási irányzatok is deklaráltnan multidiszciplináris, a fizika, kémia, biológia, a mérnöki tudományok és informatika eredményeinek együttes integrált alkalmazásán alapuló kutatási törekvések.

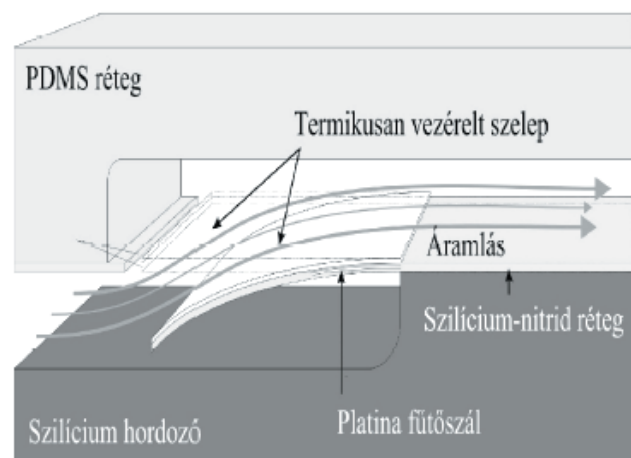
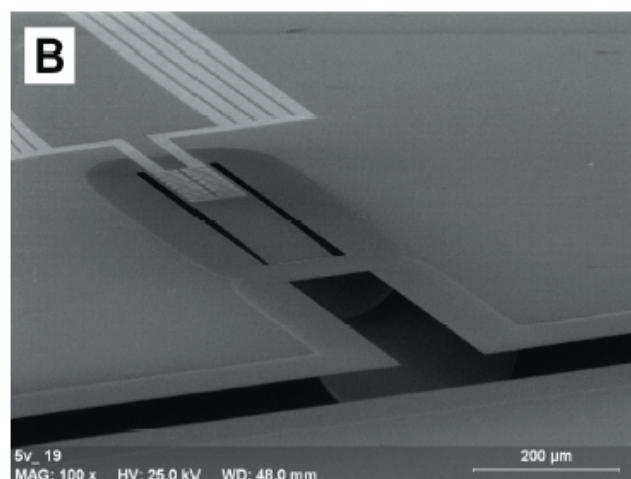
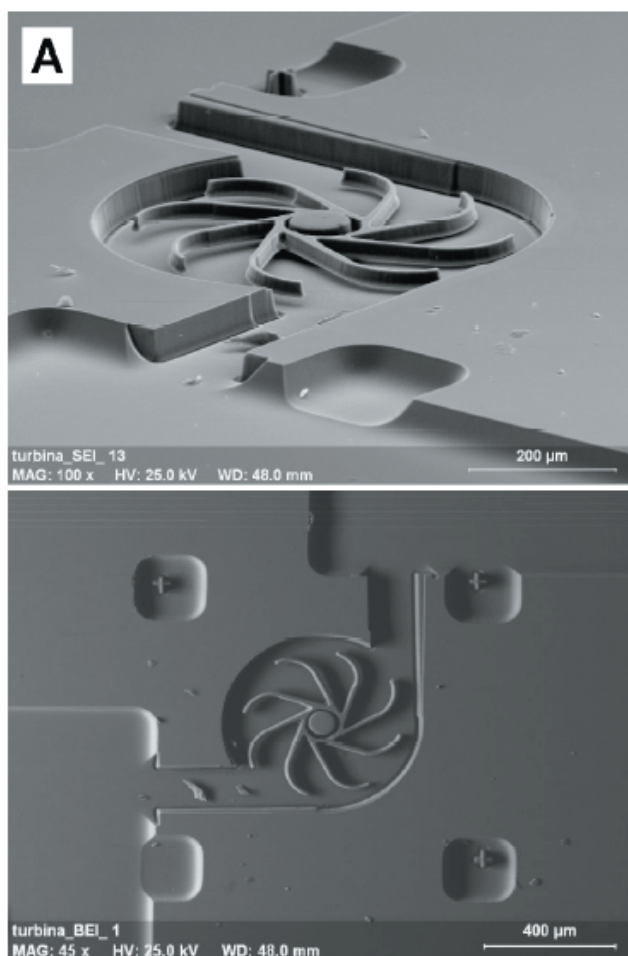
*Főszerző. Tel.: +36 1 392 2225; fax: +36 1 392 2226; e-mail: barsony@mfa.kfki



2. Ábra. A korszerű integrált analitikai megoldások eminens példái a határterületi kutatások lehetőségeinek összehangolt alkalmazására.

2.1. Mikrofluidika

Az analitikai rendszerek forradalmát jelentheti a mikroméreteken történő mintakezelés és elemzés megoldása. A méretek csökkenésével párhuzamos reakciókinetikai paraméterváltozások a mintaanalízis idejének rövidülését, az analitikai eszközök egyszerűsödését hozhatják magukkal, nem utolsósorban pedig a mintaméret csökkentése nagyfokú költségmegtakarítást is jelenthet. A mikrofluidikai rendszereket a mikrométeres karakterisztikus méretekkel rendelkező csatornák, illetve aktív elemek, mint szelepek, pumpák, stb. alkotják (3. ábra).¹ A mintakezelés egyes lépései – hígítás, keverés, szeparáció – különleges struktúrák kialakítását teszik szükségessé, tekintettel a mikroszkópikus tartományokban lejátszódó folyamatok makroszkópikustól való eltérésére. A fluidum továbbítására a mikrotechnológiával kialakított csatornarendszerekben a hagyományos, nyomáskülönbségen alapuló koncepciók mellett kis méretekben hatékonyan működtethetők pl. az elektrooszmózis, vagy elektronedvesedésen alapuló technikák is. Az utóbbi megoldások jelentősége azért nagy, mert a kis áramlási keresztmetszet miatt a mikrofluidikai csatornában rendkívül nagy hidrodinamikai ellenállással kell számolni.



3. Ábra. A) Szilícium egykristályból kialakított mikroturbina, a forgó lapátkerék átmérője <math><400\mu\text{m}</math>. A szerkezet az MTA MFA és az MTA ATOMKI protonnyaláb-litográfias tömbi mikrogépészeti eljárásával készült. B) PDMS fedőréteggel kombinált, Pt-fűtőszál segítségével termikusan aktivált szelep a mikrocsatorna átfolyási keresztmetszetének vezérlésére.

A nanofluidikai rendszereknek tekinthetjük a néhányszor 10nm-es méretjellemzővel rendelkező szerkezeteket, mint hengeres csatornákat, üregeket, vagy akár membránon áthaladó pórushálózatot is. Ezen szerkezetek kialakítása már túlmutat a konvencionális microtechnológiában alkalmazott eljárásokon, megmunkáló eszközként elkerülhetetlen a költséges de perspektivikus nanofabrikációs eszköztár felhasználása - elektronsugaras-litográfia, fókuszált ionnyalábbal történő marás (FIB), protonosugaras írás (PBW) vagy nanoimprinting.²

1. Táblázat. Integrált eszközökben alkalmazható detektor típusok.

Kalorimetrikus	Optikai	Mikrogravimetriai	Elektrokémiai
Termisztor	Fluoreszcencia	Kvarc mikromérleg	Amperometria/coulometria
Termopile	Kemilumineszcencia	Felületi akusztikus hullámok	Potenciometria
Pelliszor	Reflektometria	Kantilever	Impedancia mérés
	Felületi plazmon rezonancia		
	Optikai hullámvezetés		

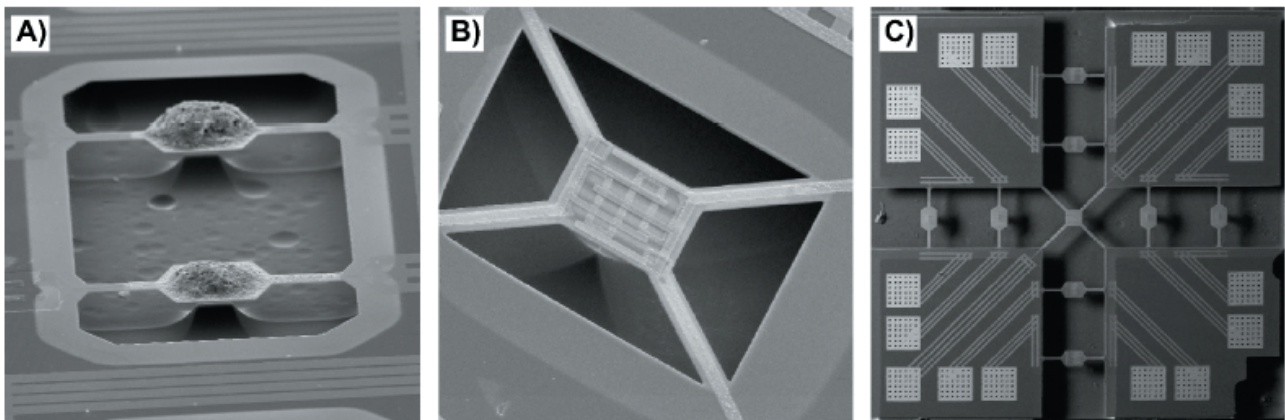
A különféle detektálási módszerek diszkrét eszközként ill. a mikrofluidikai rendszerekbe integráltan, heterogén integrációval kialakított komplex analitikai rendszerek alkotórészeként is fontos szerepet játszanak. Különösen fontos, hogy a költséghatékony megoldások alkalmazásával olcsó, egyszer használatos diagnosztikai eszközök kifejlesztése válik lehetővé, ami a nagy-volumenű szűrővizsgálatok elengedhetetlen feltétele. Hangsúlyozandó, hogy ezek a vizsgálatok elsősorban az indikációt szolgálják, küszöbértékek kimutatására alkalmasak.

A MEMS technológia lehetőségeinek kihasználásával nagyarányú méretcsökkentés célozható meg az érzékelő eszközök számos területén. A kalorimetrikus – jórészt magas hőmérsékletű – alkalmazások esetén egyértelmű igény merül fel a gazdaságos, biztonságos működésre, amit a minimális teljesítményfelvétel biztosíthat. A követelmény

2.2. Integrált detektorok

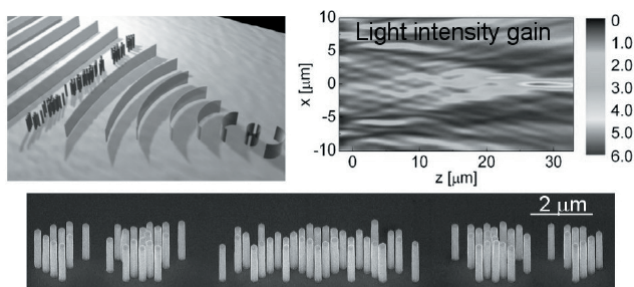
A mikroérzékelés a mikro/nanotechnológia talán legígéretesebb alkalmazási területe, ahol a nanofunkcionalitás megszámlálhatatlan új érzékelési lehetőséget kínál. Az integrálható detektorok tekintetében számtalan kialakítás lehetséges. A már rendelkezésre álló és jobbára hazai kutatólaboratóriumokban is fejlesztett érzékelők és módszerek egy – korántsem teljes - felsorolását alábbiakban mutatjuk be (1. Táblázat).

elegáns megoldását nyújtja a szilárdtest érzékelőkben³ a jelentős méretcsökkentés és átgondolt termo-mechanikai tervezés. Kiváló példái a tendencia érvényesülésének az MFA-ban fejlesztett mikro-fűtőtestek, amelyek kis teljesítményfelvétel mellett képesek biztosítani a magas hőmérséklet elérését, lehetővé téve alkalmazásukat éghető gázok *robbanásbiztos* detektálása, vagy kalorimetrikus áramlásmérés során is (4. ábra).^{4,5} A mikroméretű, extrém körülmények között is működőképes eszközök előállítására körültekintő anyagszerkezeti, technológiai tervezést igényel. Az alapvető microtechnológiai eszköztár (rétegnövesztés, fotolitográfia, kémiai megmunkálás) a komplex szerkezetek háromdimenziós megmunkálását is lehetővé tevő lépésekkel egészül ki (pl. pórusos szilícium segédreteg alkalmazása). Esetünkben ez a háromdimenziós építkezés biztosítja a bonyolult rétegszerkezettel rendelkező, mikroszkopikus méretű eszközökben a felfüggesztett elemek megbízható alkalmazását.



4. Ábra. Az MFA tömbi szilícium mikrogépészeti eljárásával kialakított, termikusan szigetelt, felfüggesztett mikro-fűtőtestek. A baloldali (A) ábrán egy integrált mikropelliszor elem látható a nanoméretű katalizátor szemcséket tartalmazó felső és a referenciaként működő alsó fűtőtesttel éghető gázok detektálására. Középen (B) egy Taguchi-típusú fémoxid gázérzékelő platform, jobboldalt (C) pedig a felfüggesztett fűtőtestekkel felépített, irányfüggő gázáram-mérésre alkalmas áramlásmérő chip felvétele látható. A fűtőelemek felülete valamennyi képen 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

Az optikai elven működő szenzorok esetén rendkívül fontos, hogy kis térfogatelemekben lehessen nagy érzékenységgel detektálni. Ez alapvető fizikai jelenségeken nyugvó koncepciókkal is megvalósítható, mint pl. a felületi plazmonok gerjesztése, vagy a hullámvezetés.⁶⁻⁸ A megfelelő nanoszerkezettel bíró, illetve megfelelően érzékenyített (funkcionalizált) szenzor felületekkel ezen technikák teljesítőképessége tovább növelhető. Ilyen megoldás lehet például egy megfelelő nanostrukturált fém szerkezet, melyben plazmoncsatolás, illetve ún. „hot-spotok” jönnek létre, de szintén komoly érzékenységet lehet elérni megfelelő bioreceptorok alkalmazásával. Hagyományos optikai funkciók integrált megvalósítására nanoméretben látható egy példa az 5. ábrán. A ZnO nanorudakból álló oszloprendszer felületközeleli lencseként működik, képes egy beérkező síkhullámot néhány μm^3 -es térrészbe koncentrálni.⁹ Az integrált optikai kiolvasású eszközökben használt foto-detektorok esetében a félvezető eszközök méretcsökkentésével előállított hagyományos szenzorok mellett megjelentek a szerves alapú detektorok is. Mivel ezek jobbára vákuumtechnika alkalmazása nélkül, egyszerű nyomdatechnikai eljárással is felvihetőek, a lab-on-a-chip típusú eszközökbe is költséghatékonyan integrálhatóak.



5. Ábra. Hidrotermálisan növesztett ZnO nano-oszlop lencse.⁹

3. Perspektíva

Jelenleg is számos kutató-, és cégcsoport dolgozik azon, hogy az analitikához szükséges különféle funkciókat minél tökéletesebben lehessen integrálni. Már megjelentek a

Integrated (nano)sensing for analytical purposes

This article gives a short overview about the challenges and possibilities in the field of integrated sensing. Several examples from our own activity in the field of micro- and nanotechnology are shown, that are related with the topic of integrated analytics. The

piacra az első eldobható mikrofluidikai chippek, melyek segítségével gyors (elsősorban biológiai) tesztek végezhetőek. A szerves alapú elektronikai és optoelektronikai termékek fejlesztésével elérhető közelségbe kerültek a nyomtatott fényforrások, illetve foto- és elektrokémiai detektorok. Ezek segítségével akár hagyományos nyomdatechnikai eljárásokkal is megvalósíthatóak összetett integrált eszközök. A mikrotechnológia eszköztárát kiegészítve új típusú mintázási eljárásokkal (pl. szoft-litográfia, nanoimprint-litográfia), az eszközök alapjául szolgáló és felhasználható anyagfajták köre folyamatosan bővül. Ez előre vetíti az integrált érzékelő eszközök rohamos elterjedését nem csak a tudomány, de a mindennapi élet számos területén is.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA F61583, OTKA PD77578 és NF69262 pályázatok anyagi támogatásáért.

Hivatkozások

1. Rajta, I.; Szilasi, Sz.; Fürjes, P.; Fekete, Z.; Dücső, Cs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **2009**, *267*, 2292-2295.
2. Gyurcsányi, R. E.; Höfler, L.; Cserkaszky, Á.; Varga, T.; Lautner, G.; Jágerszki, Gy.; Fürjes, P.; Tóth, A. L. *Proceedings of International Conference on Electrochemical Sensors*, p. 88., Dobogókő, Hungary, **2008**.
3. *Solid State Gas Sensing*, E. Comini et al. (eds.), Chapter 7, Springer Science + Business Media, LLC **2009**.
4. Dücső, Cs.; Ádám, M.; Fürjes, P.; Hirschfelder, M.; Kulinyi S.; I. Bársony, I. *Sensors and Actuators B* **2003**, *95*, 140-144.
5. Fürjes, P.; Légrádi, G.; Dücső, Cs.; Aszódi, A.; Bársony, I. *Sensors and Actuators A* **2004**, *115*, 417-423.
6. Horvath, R.; Cottier, K.; Pedersen, HC.; Ramsden, JJ. *Biosensors and Bioelectronics* **2008**, *24*, 799-804.
7. Nagy, N.; Volk, J.; Tóth, A. L.; Hámori, A.; Bársony, I. *Élet és Tudomány* **2006**, *36*, 1130-1133.
8. Hámori, A.; Nagy, N. *Third IEEE International Conference on Sensors*, IEEE Sensors **2004** ISBN: 0-7803-8693-0; Catalog Number: 04CH37603C; p.1333.
9. Volk, J.; Hakansson, A.; Miyazaki, HT.; Nagata, T.; Shimizu, J.; Chikyow, T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 183114.

intensive cross-talk between the different disciplines are crucial in this emerging field. With the improvement of basic concepts of detection and processing technology, together with new techniques, like nanoimprint lithography, integrated analytics has a great potential to become part of our daily life in the very near future.

Az analitikusképzés lehetőségei és korlátai a többlépcsős felsőoktatásban

POKOL György*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

1111 Budapest, Szt. Gellért tér 4.

1. Bevezetés

Az analitika - mint a kémia szolgálatlánya – nemcsak nélkülözhetetlen velejárója a kémia és a kapcsolódó tudományok művelésének és alkalmazásának, hanem saját fogalomkészlete és módszertana van. Ismert az is, hogy a vegyészek, vegyészmérnökök mintegy 30 %-a világszerte analitikai feladatokat lát el, vagy munkaidejének nagyobb részét ezek töltik ki. Így indokolt időről időre áttekinteni, milyen rendszerben, milyen feltételek között és milyen szakmai tartalommal készítjük fel e feladatokra a fiatalokat a hazai felsőoktatásban, illetve hogyan képezzük tovább a már dolgozó szakembereket.

A jelen közlemény nem *teljes elemzése* a helyzetnek, csupán *kvalitatív analízis*. Több terület és intézmény tapasztalataira igyekszik támaszkodni, kiemelve néhány fontos szempontot, de bizonyára el is hanyagol bizonyos tényezőket.

Az alábbiakban először a körülményeket, a felsőoktatás új rendszerének hatásait tekintjük át. Ezután az analitikai képzés tartalmával (tantervekkel, tárgyakkal) majd az előképzettséggel összefüggő problémákkal foglalkozunk. Végül kitérünk a tárgyi feltételekre is.

Az adatok és a példák természettudományi karokon folyó vegyészképzésből, valamint mérnöki karokon folyó vegyészmérnök- és biomérnök-képzésből származnak – nem tárgyaljuk tehát itt – fontossága ellenére – a gyógyszerészképzés analitikai vonatkozásait.

2. Analitika a többfokozatú (bolognai rendszerű) képzésben

Egész Európában a felsőoktatás szerkezeti átalakításának éveit éljük: uralkodóvá (ha nem is kizárólagossá) vált/válik a bolognai rendszerű képzés. Magyarország esetében a hagyományos rendszerben jellemzően ötéves programot kínáló egyetemek és hároméves főiskolák működtek; a doktori képzésbe egyetemi diplomával lehetett jelentkezni. Erről térünk át az ún. lineáris többfokozatú rendszerre, mely alapképzésből (BSc), mesterképzésből (MSc) és doktori (PhD) képzésből áll.

Fontos megjegyezni, hogy a vegyész, vegyészmérnöki, illetve biomérnöki vonalon hazánkban nem működtek főiskolák, eltekintve néhány határterülettől (könnyűipar, élelmiszeripar).

Az új rendszerben a természettudományi szakokon a BSc képzés 6 féléves, (180 kredit értékű), míg a műszaki

szakokon jellemzően 7 féléves (210 kredit értékű), az MSc képzés mindkét területen 4 féléves (120 kredit). Az egy szemeszternyi különbség a területek közötti mobilitásnak nem akadálya, tehát vegyész BSc fokozattal lehet vegyészmérnöki MSc-re jelentkezni és fordítva. A PhD képzés a korábbiakhoz hasonlóan 6 féléves.

Az alapképzések - intézménytől függően – 2005-ben, illetve 2006-ban indultak. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Vegyészmérnöki és Biomérnöki Karán (VBK) az idén januárban voltak az első BSc záróvizsgák, a mesterfokozatra így először a 2008/2009. tanév tavaszi félévében iratkoztak be olyan hallgatók, akik már az új rendszerben kezdtek. a természettudományi karokon a BSc szakok 2006-ban indultak, így ott szeptembertől működnek a mesterszakok.

Az analitika a vizsgált szakokon természetesen mindhárom fokozaton megjelenik, egyrészt kötelező, másrészt választható tárgyak formájában. A vizsgált intézmények többségében a tantervek analitikai (illetve analitikai és szerkezetvizsgálati) specializációt vagy szakirányt is tartalmaznak, ezt a hallgatók 10-33 %-a választotta az utóbbi években. Mindenütt jelentős számban készülnek analitikai tárgyú szakdolgozatok (BSc) és diplomamunkák (MSc).

A BSc fokozat teljes kreditértékének a kötelező analitikai tárgyak (elmélet és labor) a különböző intézmények és szakok esetén 3-9 %-át teszik ki. Az analitikai jellegű szakirányokon ez további 4-9 % kötelező tárggyal és a szakdolgozattal egészül ki. A teljes szakon kötelező tárgyak az analitika egészét tárgyalják, míg a szakirány tárgyai általában egy-egy szelettel (metodikával vagy alkalmazási területtel) foglalkoznak, mint pl. Elemanalízis Elválasztástechnika, Kémiai és bioszenzorok, Kísérletek tervezése és értékelése, Kromatográfia, Szerves szerkezetfelderítés, Élelmiszeranalitika (ez utóbbi a biomérnöki szak élelmiszerminősítő szakirányán kötelező).

A vegyész, vegyészmérnöki és biomérnöki mesterszakokon a kötelező analitikai tárgyak részaránya 3-7 %. Ezt az intézménytől és a szaktól függően általános (Analitikai kémia, Anyagszerkezet-vizsgálat, Műszeres analízis), illetve speciális stúdiumok (Levegő és vízi környezet minősítése, Nukleáris analitika, Technológiai analízis) alkotják.

Az összes vizsgált tanterve nagy számban tartalmaz választható tárgyakat, ilyenek többek között:

*Főszerző. Telefon: 1-463-1593; fax: 1-463-3408; email: pokol@mail.bme.hu

Elektroanalitika, Gyógyszeranalitika, Környezeti analitika, Kapcsolt mérés technikák, Nukleáris analitikai módszerek, IR és Raman spektroszkópia, NMR, Szenzorok. E tárgyakat a szak bármelyik hallgatója felveheti, de senki számára nem kötelezőek.

A szakdolgozatok és diplomamunkák témái a tanszékeken folyó kutatásokhoz és a technikai feltételekhez illeszkednek; ez biztosítja, hogy időszerű és korábban meg nem oldott problémákkal foglalkoznak.

A PhD fokozaton a tárgyak választását – gazdag kínálatból – döntően a doktori kutatás témája határozza meg. A doktoránsok munkájának (természetesen nemcsak az analitika esetében) igen fontos része az oktatás, amely megfelelő vezetés esetén nagyban hozzájárul a hallgató szakmai fejlődéséhez. Az is igaz, hogy a vegyész-, vegyész-mérnök- és biomérnök-képzés a doktoránsok oktatómunkája nélkül a jelenlegi formájában (tehát sok kiscsoportos laborgyakorlattal) nem lenne fenntartható.

A vizsgált szakterületen folyó doktori képzés legnagyobb gondja külső: a PhD fokozatnak az akadémiai szférán kívüli elismertségével kapcsolatos. Míg a K+F-igényes ágazatokban (esetünkben elsősorban a gyógyszeriparban) elismerik a fokozatot és többféleképpen is támogatják annak megszerzését, más területeken nem értékelik. Ez utóbbinak sajnos nyilván az az oka, hogy az adott helyen nem folyik számottevő K+F tevékenység.

A gyakorlatban dolgozó szakemberek posztgraduális képzések keretében fejleszthetik analitikai tudásukat. A levelező szakirányú továbbképzések egy-két évesek és oklevelet adnak; ilyen a BME analitikai szakja, melyen belül négy szakirány működik (műszeres analitika, környezeti analitika, kromatográfia, analitikai mérések minőségbiztosítása). Rövid, intenzív speciális kurzusokat gyakran közösen szerveznek felsőoktatási intézmények és műszergyártó cégek – erre a formára várhatóan tovább növekszik az igény.

3. Az analitikai tárgyak tartalma, módszerei. Az előképzettség kérdései

Az analitika egyetemi oktatásának általános tartalmi kérdései egyfelől az igények és a szakma gyors fejlődésével, másfelől a tanulás és tanítás rendszerének változásaival függnek össze. Hangsúlyozni kell, hogy az utóbbi kérdéskör nem korlátozódik a felsőoktatásra, amire később, az analitikához szükséges előképzettséggel kapcsolatban utalni fogunk.

Az egyik alapkérdés: megfelel-e a mai és holnapi tartalomnak az „analitikai kémia” elnevezés? Valóban a kémia egy ágáról van-e szó, vagy inkább analitikai tudományról (analytical science) kell-e beszélnünk? A kérdés az analitika egyetemi tanítása szempontjából is alapvető. Függetlenül attól, hogy a tantárgyainknak mi a neve, az analitika a kémia mellett ma ugyanolyan súllyal támaszkodik a fizikára és holnap valószínűleg a biológiára; erős a kölcsönhatás az anyagtudománnyal is.

A háttér sokrétősége mellett az is fontos, hogy az analitika – leszámítva a bevezető jellegű általános kémiát – az érintett

tantervek első szintetizáló jellegű tárgya, ami szakmailag és didaktikailag önmagában is nehezzé teszi a tanítását. Azonban nemcsak a tartalom összetettségéről van szó: az analitika tanítása közben gyakran van szükség az alapok megértetésére, nem ritkán azok megtanítására is. Ha ennek okait kívánjuk elemezni, a közoktatásban és az egyetemi-főiskolai felvételekben és a bekövetkezett változásokból kell kiindulnunk.

Az elmúlt 25-30 év során a közoktatásban a természettudományi tárgyak drámai mértékben visszaszorultak: a fizika, a kémia és a biológia óraszámának csökkenése ez idő alatt mintegy 50 %. Külön hátrány, hogy a kémia a 10. osztályban véget ér. Ezután már csak a fakultáció keretében tanulnak kémiát – azok, akik már ekkor tudják, hogy továbbtanulásukhoz szükség lesz rá. Mindez érezteti a hatását mind a természettudományi és műszaki szakok iránti érdeklődésben, mind a felvettek tudásában.

Gyökeres változás következett be a felsőoktatásba belépők arányában is: ma a korábbi 10-15 %-kal szemben a generáció kb. 40 %-a tanul tovább felsőfokon. Ennek az – egyébként öröndetes – ténynek az a következménye, hogy a hallgatók felkészültsége, motiváltsága és képességei sokkal szélesebb tartományban változnak, mint amit évtizedeken át megszoktunk. A korábbiaknál nem kisebb számban vannak kiváló diákjaink, de ők a teljes mezőny kisebb hányadát képviselik. Másfelől sok, egyébként jó képességű és hozzáállású hallgató komoly nehézségekkel küzd a felsőfokú tanulmányok első féléveiben, a lemorzsolódás is nagy. Az intézmények többnyire a középiskolai anyagot pótló/ismétlő felzárkóztató tárgyakkal segíteni a hallgatókat – matematikából, kémiából, fizikából. (E tárgyak általában nem kötelezőek, és nem jár értük kreditpont.)

A jelen írás szerzője nem áll egyedül azzal a véleményével, hogy a felzárkóztató tárgyak önmagukban nem oldják meg a problémát. Nem tartható fenn olyan tanterv, melynek teljesítéséhez a hallgatók több mint felének felzárkóztató kurzusokra van szüksége. Tetszik – nem tetszik, csökkenteni kell a kötelező tananyagot, több időt szánva az alapok megerősítésére és gyakoroltatására, úgy, hogy azt a hallgatók derékhada teljesíteni tudja. A kiválóak számára viszont emelt szintű oktatási formákkal, egyéni szakmai munkával kell megadni a lehetőséget, hogy az első években is a nekik megfelelő ütemben haladhassanak.

Csak jelzésszerűen említünk itt még egy általános – de természetesen az analitika is érintő – kérdéskört. Hogyan kell megosztani a tananyagot a BSc és az MSc fokozat között? Hogyan oldható meg, hogy az alapszakok egyfelől a gyakorlatban használható tudást adjanak, másfelől felkészítsenek a mélyebb tudományos alapokat igénylő mesterfokozatra? A választ erre az intézmények a friss diplomások alkalmazóival együttműködve kereshetik; nyilván itt is differenciálásra van szükség.

Térjünk azonban vissza az analitika tanításának kérdéseire. Amint az előző részben felsorolt tárgyak címei is mutatják, megjelenik mind a metodikai, mind az alkalmazási területek szerinti megközelítés, döntően attól függően, hogy a tanulmányok mely szakaszában veheti fel a hallgató a tárgyat. Van azonban az analitikai munkának

néhány olyan aspektusa, melyek ugyan nem hagyhatók ki a tananyagból, de fontosságuk nem érezhető kellőképpen az „iskolapadban”. Ilyenek többek között az elemzés előkészítő lépései, út a gyakorlati problémától az analitikai kérdés megfogalmazásáig, az elemzés eredményétől a gyakorlati következtetésig, az analitika minőségbiztosítása. Az egyetemen e témakörök elvi alapjait meg lehet és meg kell tanítani, de a teljes megértés és az alkalmazás képessége az „élesben” végzett munka során alakulhat ki – amire üzemi gyakorlat, együttműködés keretében készített TDK-, illetve diplomamunka stb. biztosíthatja a lehetőséget. Az ilyen együttműködések egyaránt előnyösek az egyetem és a leendő alkalmazók számára: a tanítás élő kapcsolatban állhat a gyakorlattal, a diákok és a cégek kölcsönösen megismerhetik egymást.

4. Tárgyi feltételek

Az analitika és a kémiai szerkezetvizsgálat eszközigenyes, drága szakterület. Sajnos az is igaz, hogy a felsőoktatási intézmények költségvetési támogatása nem fedezi az oktatás műszerparkjának korszerűsítését, sőt általában a fenntartását sem. Emiatt jellemzően az analitika alapjainak oktatását is részben a saját bevétellel járó munkákból kell finanszírozni, az eszközfejlesztésre pedig csak a nagy K+F projektek adnak lehetőséget. Külön nehézség, hogy döntően analitikai profilú projekt kevés van, az analitika általában itt is „szolgálólány” – így a források kisebb részével gazdálkodik.

Mindebből az következik, hogy egyetlen karon (a tanszékről nem is beszélve) sem lehet meg minden korszerű

Educating analysts in Hungary: possibilities and limitations

The paper gives a brief outline of preparing chemists, chemical engineers and biochemical engineers for analytical tasks in Hungarian higher education. The analytical aspects of the education of pharmacists is not covered.

According to the processes in Europe, a BSc-MSc-PhD higher education structure has been introduced in Hungary. In the field of natural sciences, BSc programs consist of 180 ECTS credits and last (in principle) 6 semesters, while in the technical (engineering) fields the corresponding values are 7 semesters and 210 credits. However, this mismatch is not an obstacle to the mobility between the science and engineering fields. MSc programs in both fields consist of 120 credits (4 semesters). The new (Bologna type) system started to operate in 2005 or 2006 in the different institutions, so MSc programs are in their first semesters.

The subjects of analysis are included in all the three stages of education. A part of the subjects are mandatory, these usually give a general discussion of analytical chemistry (or analytical science); besides a wide choice of elective subjects are offered about different methods or application fields of analysis. At the BSc and the MSc level, most institutions offer analytical branches (specialization) in the higher semesters. These branches are chosen by 10-33 % of

eszköz. Általában is, de az analitika esetében fokozottan együttműködésre vagyunk ítélve mind a társintézményekkel, mind pedig a gyakorlat szereplőivel. Ezt szerencsére minden érdekelt felismerte, az egyetemek ipari együttműködései, az ipartól kapott szakmai és anyagi támogatások folyamatosan fejlődnek. Ugyanez mondható el a felsőoktatási intézmények és az MTA kutatóhelyei közötti kapcsolatáról, amely a képzés minden szintjére és formájára kiterjed.

5. Összefoglalás

A vegyész-, a vegyészmérnök- és a biomérnök-képzés keretében folyó analitikusképzés formáit, lehetőségeit és problémáit tekintettük át. A gondok és teendők jelentős része a magyar felsőoktatás átalakulásával függ össze: a többfokozatú képzés (BSc – MSc – PhD) bevezetésével, a közoktatásnak a természettudományok szempontjából hátrányos változásaival, a felsőoktatásba belépők számának növekedésével. Az analitika tanításának speciális problémáit a tárgy széles tudományos háttere és szintetizáló jellege, valamint eszközigenyessége okozza. A megoldás felé az ipari és akadémiai együttműködések továbbfejlesztése, valamint az oktatás differenciálása vezet.

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Horvai György (BME), Kiss Tamás (SZE), Kristóf János (PE), Salgó András (BME) és Záray Gyula (ELTE) professzoroknak az értékes adatokat és konzultációkat.

students. In all the institutions, a number of BSc and MSc thesis works, as well as PhD dissertations are completed each year.

A central problem of teaching analytical chemistry is related to the changes in Hungarian public (high school) education, and the increase in the number of people entering higher education. The ratio of science subjects (physics, chemistry and biology) has dramatically decreased for the last two decades, which resulted in decreasing interest in related university programs and in a lower average knowledge of university freshmen. At the same time – owing to the increase in the ratio of people admitted to universities – the distribution in motivation, capabilities and knowledge among students is much wider than earlier. These problems can be treated by a differentiated approach to the education of analytical chemistry: some of the people need extra time to repeat and practice fundamentals, the material and requirements have to be adjusted to the mainstream, and the highly motivated and capable students should be offered advanced level courses.

Cooperation of universities with industrial companies and the research units of the Hungarian Academy of Science is essential: the joint work in teaching and supervising thesis works provides a continuous contact with industrial and research practice, and, at the same time, offers a possibility to learn fields and techniques not available at the universities themselves.

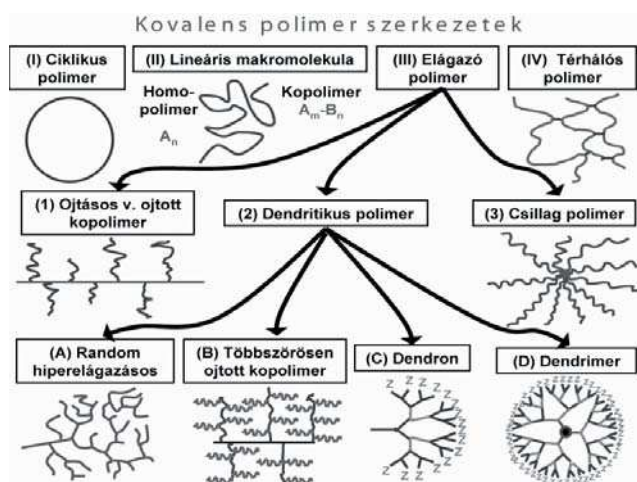
A dendrimerek előállításuk és felhasználásuk

HEGEDŰS Imre és NAGY Endre*

Pannon Egyetem, Műszaki Informatikai Kar, Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Pf. 158, H-8201 Veszprém

1. Bevezetés

Az utóbbi húsz évben jelentős fejlődésen ment át a polimerek kémiája. Az elágazó polimerek osztályán belül új alosztályt fejlesztettek ki, a dendritikus polimereket, amelyek kizárólag különböző méretű elágazó monomer egységekből épülnek fel. Az elmúlt tíz évben már több, mint ötezer tudományos közlemény foglalkozik a dendrimerekkel. Jelentőségük miatt egyes szerzők egyenesen új polimer osztályról beszélnek.¹ A dendrimerek méretének növekedésével az elágazások száma exponenciálisan nő. Ezáltal fraktál-szerű molekulaszerkezet alakul ki, amely sok új kémiai tulajdonság megjelenését hozza magával. A dendrimerekkel foglalkozó tudományterületek rendkívül szerteágazóak.² A téma összetettsége és a gyors fejlődés miatt minden alkalmazási területre kiterjedő összefoglaló közlemény gyakorlatilag nem is létezik.³ Használatuk hazánkban is mind szélesebb körben terjed, azonban csak kevés magyar nyelvű irodalom áll rendelkezésre, amely rálátást nyújtana a nanotechnológiai kutatás eme egyik legintenzívebben fejlődő területére.⁴



1. Ábra. A polimerek osztályai szerkezetük alapján: (I) ciklikus (II) lineáris (III) elágazó és (IV) térhálós polimerek. Az elágazó polimer osztály új alosztályát jelentik az (1) ojtásos v. ojtott kopolimerek (graft copolymers) és a (3) csillag polimerek (star polymers) mellett a kizárólag elágazó egységekből felépülő (2) dendritikus polimerek. Ezek lehetnek (A) hiperelágazós (random hyperbranched) (B) oligomer egységekből álló többszörösen ojtott kopolimerek (dendrigrfts) (C) elágazó fastruktúrát mutató dendronok és (D) az ezekből felépülő szimmetrikus dendrimerek.

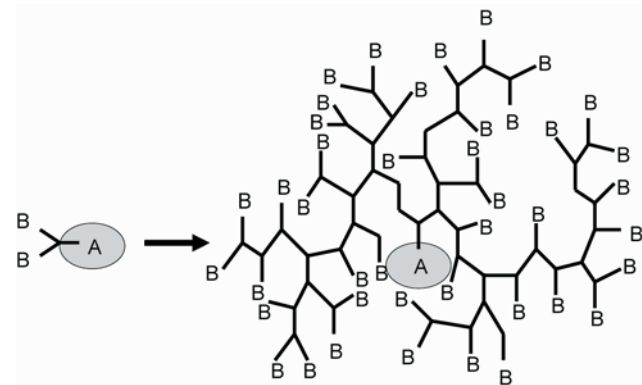
Ebben az összefoglaló tanulmányban a dendritikus polimerek nagy családján belül elsősorban a dendrimerekkel foglalkozunk, azokon belül is a poliamidoamin (PAMAM) dendrimerekkel, amelyek szorosabban kapcsolódnak konkrét kutatási munkánkhoz. Tanulmányunkat rövid bevezetőnek

szánjuk, amelyben csupán a dendrimerek kémiájának alapjairól értekeznénk, valamint néhány érdekes alkalmazást sorolnánk fel a legintenzívebben kutatott területekről.

2. A dendrimerek és rokon vegyületeik osztályozása

Az elágazó szerkezetű AB_n ($n \geq 2$) monomer egységekből felépülő kovalens szerkezetek az elágazó polimerek új alosztályát jelentik (1. ábra). A polimerek szerkezet alapján történő besorolása négy klasszikus osztályba történhet (a szabad láncvégek száma szerint)⁵: (I) ciklikus (II) lineáris (III) elágazó (IV) térhálós (kereszt kötött) polimerek. Az elágazó polimerek korábban ismert alosztályai: (1) az ojtásos vagy ojtott kopolimerek („graft copolymer”), amelyek egy lineáris polimerről sűrű leágazásokat tartalmaznak és a (3) csillag polimerek („star polymers”), amelyek egy központi magból sugár-szerűen kinövő polimerekből állnak. Szerkezeti szempontból ezek között foglalnak helyet a Flory által 1941-ben elméletileg leírt⁶ és először Tomalia által 1985-ben szintetizált⁷ kizárólag elágazó egységekből felépülő (2) dendritikus polimerek (1. ábra). Az első monodiszperz elágazó molekulát Vögtle szintetizálta 1978-ban⁸ Tőlük függetlenül 1986-ban Newkome is szintetizált elágazó molekulákat, amelyeket a latin arbor (fa) szó alapján arborol v. arboreszcens (arborescent) molekuláknak nevezett.⁹

Az elágazó polimerek lehetnek (A) hiperelágazós („random hyperbranched”) polimerek, (B) lineáris oligomer egységekből álló többszörösen ojtott kopolimerek („dendrigrft”), (C) gömbcikk alakú, elágazó fastruktúrát mutató dendronok és (D) az ezekből felépülő gömb alakú, szimmetrikus dendrimerek¹ (dendri = faszzerű, merosz = rész görögül).



2. Ábra. A hiperelágazós polimerek szerkezete. Az AB_2 monomerekből véletlenszerű mintázat alakul ki az A funkciós csoport B-vel történő random összekapcsolódása esetén.

* prof. Dr. Nagy Endre. Tel.: 06-88/624-040; fax: 003688624038; e-mail: nagy@mukki.richem.hu; honlap: <http://www.richem.hu/rice/staff/Nagy.htm>

A) A hiperelágazásos polimerek („random hyperbranched polymers”) előállítása lényegesen gyorsabb és egyszerűbb, mint a többi dendritikus polimeré (2. ábra). Kevesebb, sokszor egyetlen lépés elegendő a polimerizációhoz.¹⁰ Azonban a kapott makromolekulák rendezetlenek, szabálytalanok, méret és alak szerint heterogének.¹¹ A hiperelágazásos polimerek felhasználása egyre bővül és szélesedik. Többek között folyadékkristályok, katalizátorok, érzékelők, dielektrikumokban használatos nanohabok, többfunkciós keresztkötő ágensek, adalékanyagok is előállíthatók a hiperelágazásos polimerekből.

B) A többszörösen ojtott kopolimerek méret és formatartás szempontjából átmenetet képeznek a hiperelágazásos („hyperbranched”) polimerek és a dendrimerek között.¹² Lineáris oligomer egységekből állnak, amelyekről több elágazás is indulhat. Előállításuk sokkal gyorsabb, már kevés szintetikus lépés (1-2) után a molekulatömegük eléri a sokadik lépés (10-12) után kapható dendrimerek tömegét és méretét. Előállításuk divergens és konvergens módon egyaránt kivitelezhető (az előállítás módszereit ld. később). Típusaik és alkalmazásuk nagyon szerteágazó és kevésbé vizsgált terület.¹²

C) - D) A dendronok és a dendrimerek már csaknem teljesen monodiszperz polimereknek számítanak, sőt, nem csak méret, hanem alak szerint is jól meghatározott, egységes struktúrával rendelkeznek¹³ (ld. 1/C és D, valamint 6. ábra). A dendronok gömbcikk alakú dendritikus oligomerek, ahol a központi magból csak az egyik irányban indulnak ki elágazó dendritikus egységek (1/C. ábra). A dendrimerek ún. divergens típusú előállításánál, illetve „click” szintézisével játszanak szerepet (ld. később, 4. ábra). A dendronok előállítása megegyezik a dendrimerek divergens szintézisével. Különböző szerkezetű dendronok is összekapcsolhatók egymással, ezáltal aszimmetrikus dendrimerek is előállíthatók.¹⁴

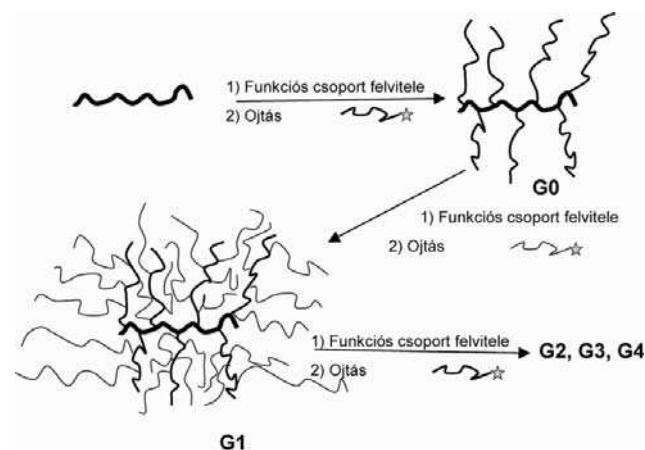
A dendrimerek gömb alakú, monodiszperz, jól definiált térbeli szerkezetű, teljesen szimmetrikus felépítésű polimerek (6. ábra). Egy központi magból („core”) és a körülötte lévő ismétlődő egységek alkotta héjszerű rétegekből („shell”) állnak. Jellemző, hogy az egyes héj rétegek a magtól azonos távolságban tartalmazzák az elágazó egységeket (gömbhéjat alkotnak). Egy héj réteg egy adott irányban egy elágazó egységet tartalmaz. Az így definiált héj rétegek számát a dendrimer generáció fokának (G) nevezzük.¹⁵ Feles generációkról akkor beszélhetünk, ha egy héjrétteg felépítéséhez kettő lépés szükséges és az adott héjból csak az első lépés eredményeként kapott rész épült fel (ld. 6. ábra.)

3. A dendrimerek főbb típusai

Ma már száz körüli dendrimer szerkezet (család) és mintegy ezer fajta módosított dendrimer felület létezik.¹ Besorolásuk történhet az elágazások típusa,¹⁶ vagy az elágazó egységek kémiai természetét szerint. A dendrimerek két legelterjedtebb típusa a polibenzil-éterek (Fréchet-típusú dendrimerek) és a poliamido-amin (PAMAM) dendrimerek. Az ún. Newkome-féle dendrimerek (arborol molekulák) hármas elágazásokat tartalmaznak. Érdekességként megemlíthető, hogy szintetizáltak biológiailag aktív peptidokból álló peptid

dendrimereket is.¹⁷ Ezek általában poli-lizil dendrimerek. Ezek a peptid dendrimerek lehetnek graftok, állhat az egész dendrimer peptidból, vagy csak a felszíni csoportok és az elágazások. DNS-ből is állítottak elő dendrimert.¹⁸

A dendritikus polimerek kombinálhatók klasszikus polimerekkel is. A dendronokat illetve dendrimereket tartalmazó nano- és nanobio-kompozitokkal a tanulmány végén külön fejezetben foglalkozunk. A továbbiakban a dendrimerek előállításával, kémiai jellegzetességeikkel, valamint szerteágazó felhasználási lehetőségeikkel kapcsolatos alapismereteket tárgyaljuk.



3. Ábra. A többszörösen ojtott kopolimerek előállítása (lánc-összekapcsolódásos „divergent grafting onto” módszer)

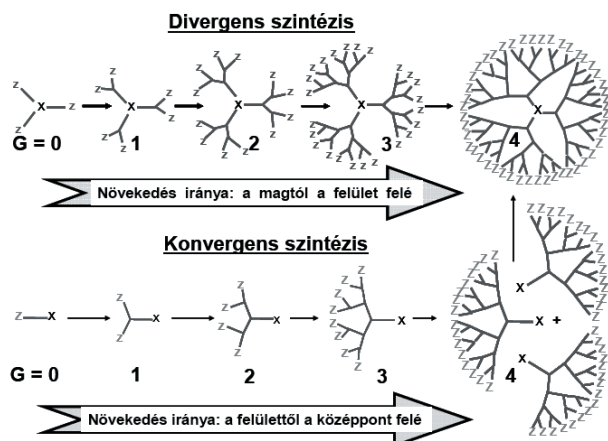
4. A dendrimerek előállítása

A dendrimerek előállításának két klasszikus típusa a konvergens és a divergens szintézis (4. ábra). Mindkét módszer esetében a szintézis lépésenként történik, amelyek több részlépésből állnak és az előző lépésben kapott termékek eltérő kémiai tulajdonságai miatt a termék méretétől függően ezek a lépések eltérnek egymástól. Az egyes lépésekben újabb elágazó egységekből álló héj réteget alakítanak ki a mag és a korábbi rétegek körül.

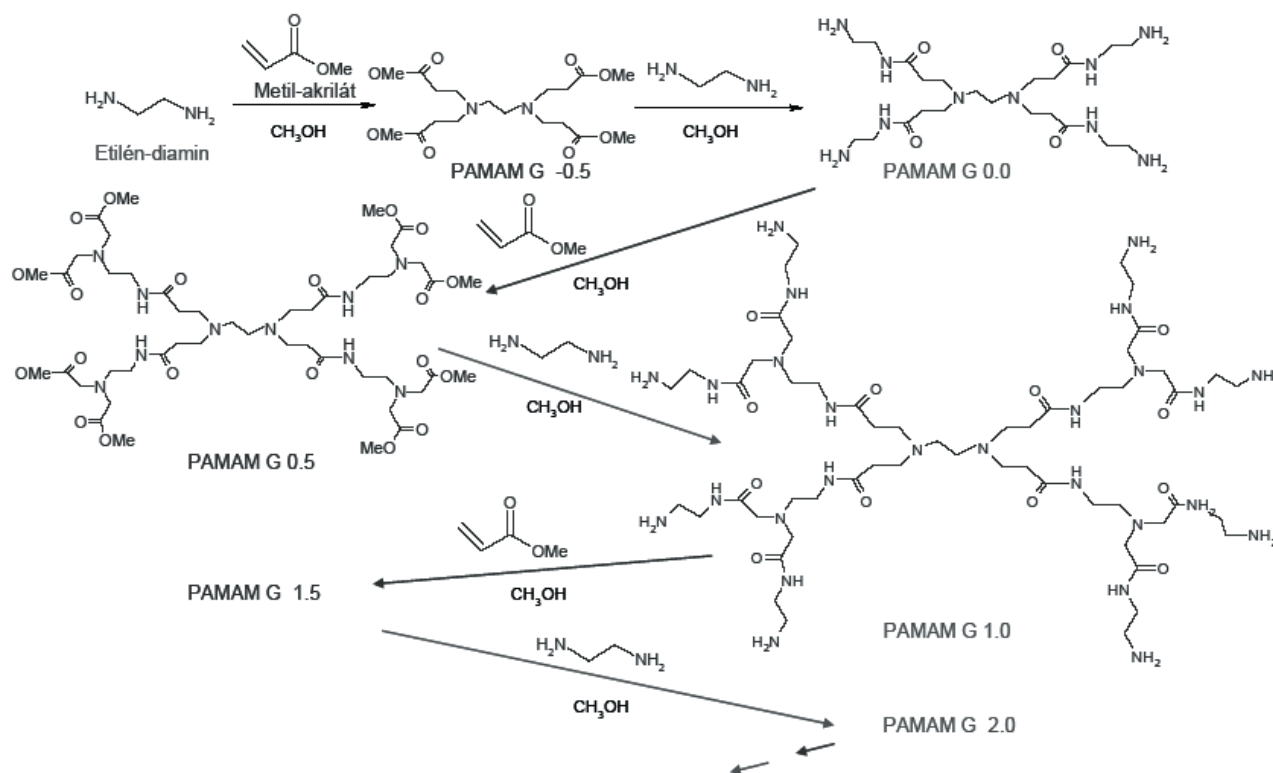
1. A divergens szintézist Tomalia dolgozta ki,¹⁹ kiindulási alapja a dendrimer magja, amelyhez lépésenként szintetizálják hozzá az elágazó egységeket, minden egyes lépéssel újabb és újabb héj réteg jön létre a kiindulási mag körül. Tehát a szintézis a magtól a felszín irányába halad (4. ábra). Az egymást követő, váltakozva ismétlődő reakciólépések (kaskád reakció) eredményét a PAMAM dendrimerek példáján mutatjuk be (5. ábra).

2. A konvergens szintézis (Hawker és Fréchet²⁰) kintről befelé halad (4. ábra), tulajdonképpen dendronokat szintetizálnak, amelyek mérete lépésről lépésre nő és csak az utolsó lépésben állnak össze gömb alakú dendrimerré. Ezzel a módszerrel dendronokat lehet szintetizálni több különböző funkciós csoporttal ellátott magra is.

Mind a divergens, mind a konvergens szintézis módszerek sok lépésből állnak, lépésenként a termék tisztítását és detektálását igénylik, ezért lassúak. A szintézis felgyorsítására sok módszer létezik.



4. Ábra. A dendrimerek divergens és konvergens előállítás. Z tetszőleges funkciós csoportot jelöl, amelyek a dendrimer molekula felületén helyezkednek el, X az egyes elágazó egységek kialakításánál használt védőcsoport.



5. Ábra. A poliamidoamin (PAMAM) dendrimerek konvergens előállításának lépései. Etilén-diamin és metil-akrilát reagáltatását (Michael-addíció) követően újabb etilén-diaminnal reagáltatjuk, aztán újra metil-akriláttal - és így tovább - ciklusokat (kaszád-reakció).

foszfortartalmú dendrimerek). Lehetőség például komplex kötésekkel kialakított dendrimer szerkezetek kialakítása. Konvergens és divergens megközelítése egyaránt létezik²¹⁻²². Egy lépésben akár több száz funkciós csoport felhelyezése is történhet.

6. Egy másik újabb módszer a 'klikk kémia' („click chemistry”) lényege két, vagy több funkciós csoport összekapcsolása energetikailag erősen kedvező – elsősorban szén-heteroatom – kötések kialakításán alapuló reakciók segítségével²³ – pl. Cu(I)-ionok katalizálta gyűrűzáródásos reakciók. A klikk kémiával például a Newkome-féle háromszoros elágazással rendelkező dendrimerek

3. A kétlépcsős szintézis („double stage synthesis”) esetén először divergens módszerrel dendronokat hoznak létre, majd ezeket a dendronokat használják fel a további szintéziseknél építő elemekként. A módszer felére csökkenti a szintézis lépések számát.

4. A kettős exponenciális növekedés módszere („double exponential growth approach”) esetén az AB_2 monomereket két részre osztják. Egyik felüknél a B csoportokat látják el védő csoportokkal, másik részükön pedig az A csoportokat. Az így kialakított kétféle monomer csak egyféle módon reagálhat, csak egymással kapcsolódhat össze. A terméket ugyanezen logika szerint ismét két részre osztják, az egyik felületén csak az A helyeket védik, másik részükben csak a B helyeket. A polimerizáció foka (PF) a szintézis lépések számától (n) exponenciális jelleggel függ: $PF = 2^{2n-1}$.

5. A szintézis egyéb lehetőségei közé sorolható az un. 'legó kémia' („lego chemistry”), amely sok funkciós csoporttal magok és többszörös elágazások létrehozását jelenti (pl

(poli)éterek) difenil-foszfinnal történő stabilizálása lehetséges²⁴.

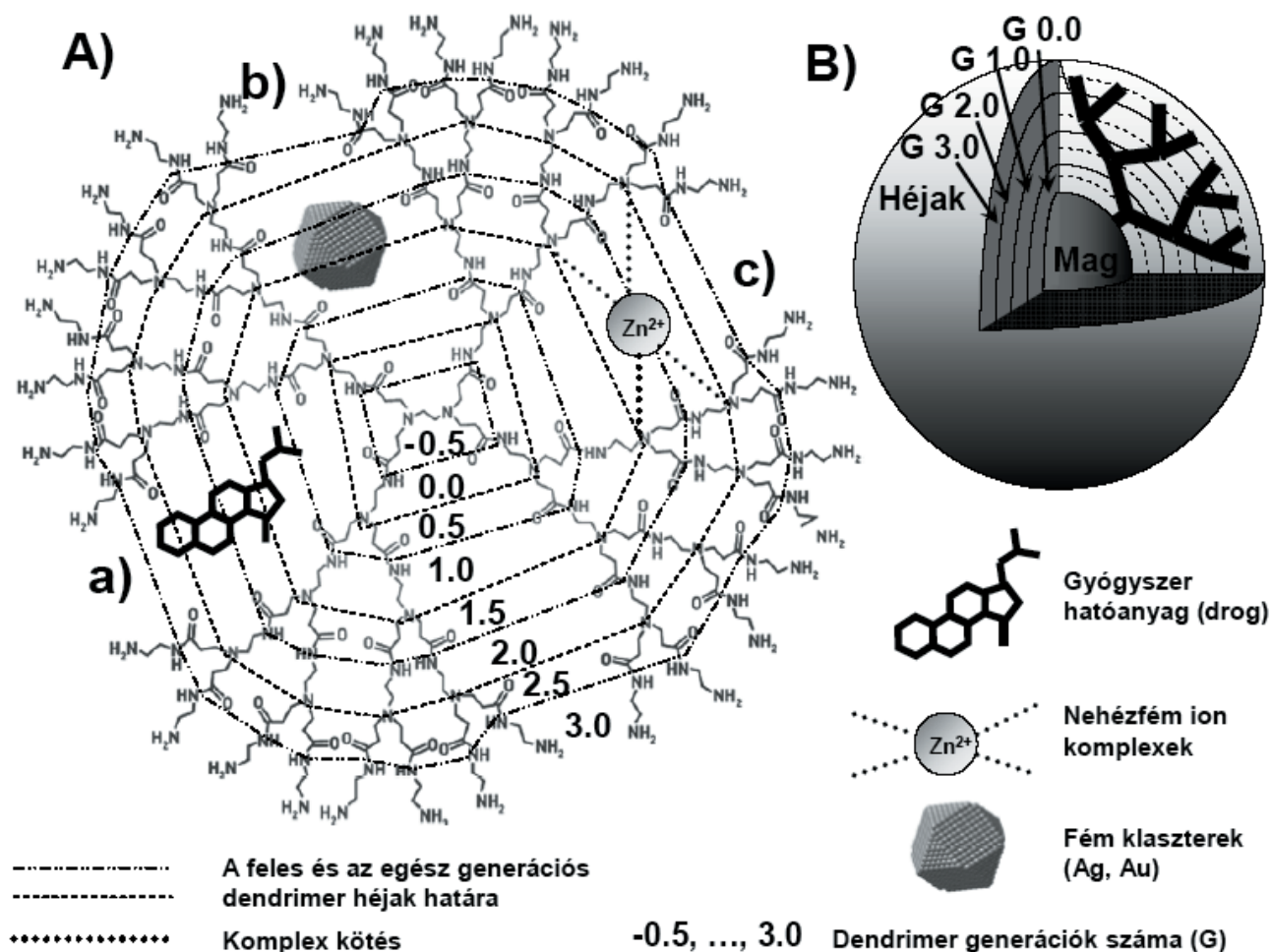
7. A legújabb módszer az un. molekuláris lenyomat („molecular imprinting”). Ennél az előállítás módjánál egy jól definiált molekula vagy fémkomplex, mint mag („core”) köré szintetizálnak dendrimeret oly módon, hogy csak un. gyenge kölcsönhatásokkal (H-híd kötés, van der Waals-kölcsönhatás, stb.) kapcsolódjon a központi egységhez. Ezt követően a mintaként használt komplexet eltávolítják. Olyan közegben, amely nagy mennyiségben tartalmaz egymáshoz nagyon hasonló komplexeket és molekulákat, a szintézishez használt részecske specifikusan

tud kötődni a dendrimer magjához. Ennek a módszernek a segítségével pl. többfajta fémkomplexet tartalmazó oldatból az egyiket jó szelektivitással el lehet távolítani.

5. A dendrimerek kémiai tulajdonságai

A dendrimerek kémiai tulajdonságai is nagyon heterogének lehetnek, például az elágazó egység kémiai természetétől függően lehetnek jelentősen hidrofóbok (Ilyenek a

polihexalén dendrimerek csupa fenol építő egységből felépülő változatai), vagy hidrofilek (pl. a poliamidoamin v. PAMAM dendrimerek), ezen belül is savas karakterűek (a felületükön karboxil csoportokkal rendelkező feles generációs PAMAM dendrimerek), vagy bázikusak (primer amin csoportokkal borított egész generációs PAMAM dendrimerek). Az érdeklődés középpontjába azonban a csak a dendrimerekre jellemző, egyedi kémiai sajátosságok miatt kerültek. Ezeket a sajátosságokat összefoglaló néven dendritikus effektusnak nevezzük.²⁵



6. **Ábra.** A dendrimerek szerkezete, valamint a szerkezetükből adódó néhány felhasználási lehetőség. A) A poliamidoamin (PAMAM) G 3.0 dendrimer konstitúciós képlete. Az ábrán jól látszik a dendrimer tökéletesen szimmetrikus szerkezete, a központi magból kiinduló sűrű faágazó elágazások, a belső üregek, valamint a molekula felületén felhalmozódó azonos funkció csoportok. Jól látható a dendrimer héjszerű felépítése is. A szintézis során a központi mag köré mindig egy újabb elágazó egységekből álló héj réteg kerül. Az elágazó egységekből álló héjak számát a dendrimer generációjának (G) nevezzük. Feles generáció (pl. G 1.5) esetén az elágazó egység csak részlegesen épült fel (ld. szaggatott vonalak). A dendrimerek fraktál-szerű üreges szerkezetéből rögtön adódik néhány felhasználási lehetőség: a) az üregek hordozhatnak a külső környezetben könnyen lebomló molekulákat pl. gyógyszer hatóanyagokat, b) az üregekben előállíthatók, valamint stabilizálhatók arany és ezüst fémklaszterek c) nehézfém ionok komplex kötéssel megkötődhetnek. B) A dendrimerek háromdimenziós szerkezete a maggal, a héjakkal, valamint a belső üregekkel.

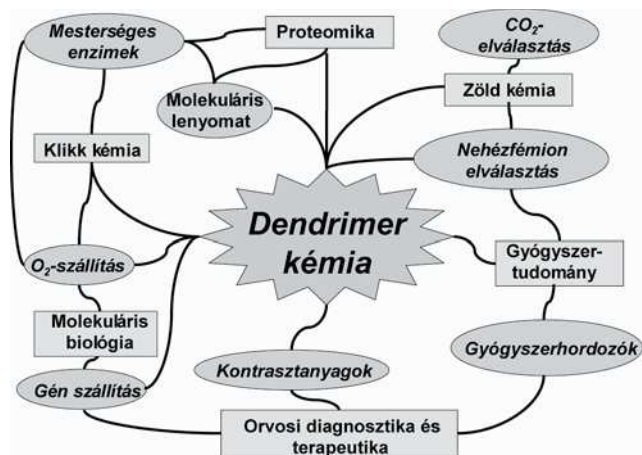
5.1. A dendritikus effektus

Nagyszámú felületi csoport jelenléte egy nagymértékben elágazó vázon több sajátos hatást is létrehozhat:

1. A nagyszámú felületi csoportok nagyszámú és közeli elhelyezkedése pozitív vagy negatív allostérius effektust eredményezhet. Pl. a dendrimer felszíni csoportjainak katalitikus hatása akár tízszer is nagyobb lehet, mint az egymástól távolabb elhelyezkedő, különálló csoportoké (pozitív allostérius effektus).

2. A felszíni csoportok térbeli árnyékolási vagy blokkolási effektusa szintén a fizikai/kémiai sajátosságok megváltozását okozhatja.

3. A dendritikus makromolekulák az elágazások közötti résekben eltérő fizikai sajátosságokkal rendelkező elkülönült belső mikrokörnyezetet képesek biztosítani, ezért a dendrimer nanoméretű pseudo-fázisnak lehet tekinteni (pl. G4-poliamidoamin-borostyánkősav v. G4-PAMAM-SAC dendrimer oldatának és a dendrimer pseudofázis pH-ja közötti különbség 3 is lehet²⁶).



7. Ábra. A dendrimer kémiajának kapcsolódása különböző tudományterületekhez, illetve laboratóriumi technikákhoz.

5.2. Biomimetikus tulajdonságok

Méretük és szabályos alakjuk miatt a dendrimer nagy hasonlóságot mutatnak a fehérjékkel. Elektroforetikus és diffúziós tulajdonságaik is nagymértékben hasonlóak, ezért mesterséges fehérjékként is említik őket.⁶⁰ Sok dendrimer (pl. a PAMAM dendrimer) peptid kötésekkel épül fel, ami további rokonság a fehérjékkel (5. ábra). A PAMAM és PPI (polipropilénimin) dendrimer szerkezete – hasonlóan a fehérjékhez - erősen pH-függő. Közepes pH-n a csupa amino-csoportot tartalmazó felszíni dendrimer pozitív töltéseket vesznek fel. Alacsonyabb pH-n a belső szekunder amino-csoportok is protonálódnak, ezáltal az üregek megnövekednek, a dendrimer szerkezete kiterjedtebb lesz. Magasabb pH-n az amino-terminális dendrimer felszíne és üregei is töltés-semlegesek, ami egy rendezetlenebb szerkezet kialakulásának kedvez. A karboxil-végű dendrimer esetében az izoelektromos pont közelében ionpárok alakulnak ki a dendrimer belsejében, ami a rendezetlen szerkezet kialakulásának kedvez. Ebben az esetben a rendezettebb szerkezet közepes vagy magasabb pH-értéken alakul ki, amikor a felületi karboxil ionok deprotonálódnak.²⁷ Ezek a tulajdonságok teszik lehetővé a fehérjék helyettesítését dendrimerrel vérpótló készítményekben. Ugyancsak az enzimek működéséhez hasonlóan a dendrimer katalitikus aktivitása.⁴¹⁻⁴³

A természetben egyenes láncú, elágazás nélküli fehérjék fordulnak csak elő. Egyetlen kivétel a nemrégiben felfedezett, a mRNS molekulák splicing (kivágódás) mechanizmusához hasonló, autokatalitikus fehérje splicing, ahol elágazó átmeneti termék képződik.²⁸

A dendrimer körbe ölelhetnek és ezáltal megvédenek funkcionális csoportokat (6A/a ábra). Az enzimek és szubsztrátumok kulcs-zár működéséhez hasonlóan a dendronok is szelektíven felismerhetik egymást és akár irreverzibilisen kapcsolódhatnak.²⁹ Készítettek porfirin-magnézium-maggal és dendritikus héjjal rendelkező mesterséges enzimet, amely több mint négyszer aktívabb a dendron burkolat nélküli magnézium-oxo-porfirin váznál.³⁰ Hasonló eredményeket értek el réz-porfirin vázzal, és citokróm-szerkezetet utánozó vázzal.³¹

A dendrimer felszíni funkcionális csoportjai is rendelkezhetnek biomimetikus tulajdonságokkal. A

funkcionális csoportok lehetnek egyformák (unimolekuláris micellák),³² vagy különbözőek. A dendrimer a fehérjék harmadlagos és negyedleges szerkezetéhez hasonlóan intra- és szupramolekuláris önszerveződésre egyaránt képesek.^{1,33}

Hazánkban a PAMAM dendrimerrel sok kutató foglalkozik (ld. 7. fejezet), - többek között a jelen tanulmány szerzői is -, ezért a továbbiakban a PAMAM dendrimerrel részletesebben is foglalkozunk. Előállításuk ugyancsak követheti mind a konvergens, mind a divergens módszert.³⁴⁻³⁵ Egyéb előállítási módszerek is léteznek.³⁴ Funkcionális csoportjaiban a PAMAM dendrimerrel megegyező, de polidiszperz hiperelágazó dendronok egy lépéses reakcióban is előállíthatók.³⁶ Az amin és metil-észter végű dendrimer fizikai tulajdonságaik közül megemlíthető a nagy viszkozitás. Kémiaiailag a PAMAM dendrimer nagyon jó biomimetikus tulajdonságokkal rendelkezik. Mind az amin, mind a karboxil végű PAMAM dendrimer biokompatibilisek, ugyanakkor az amin végűek erősebben toxikusak, míg a karboxil végűek kevésbé.

A dendrimer kimutatási lehetőségei közül kiemelhetők a különböző kromatográfiai módszerek, magmágneses rezonancia technikák, (¹H és ¹³C NMR).³⁷ Méretkizárásos kromatográfiát a PAMAM dendrimer tisztításánál is alkalmazhatunk.

6. A dendrimer felhasználása

6.1. Ipari felhasználások

A dendrimer kémiaja központi jelentőségű a legmodernebb és legfejlettebb laboratóriumi és ipari technikák között (7. ábra). Az egyik legizgalmasabb ipari lehetőség, hogy segítségükkel fém nanoklasztereket és nanoszemcséket lehet előállítani (6A/b ábra).³⁸⁻⁴⁰

A dendrimer katalitikus aktivitással is rendelkezhetnek.⁴¹⁻⁴³ Például aminolízist katalizálhatnak, vagy a szuperoxid diszmutáz enzim működését utánozhatják. Képesek királis katalízisra is.⁴⁴ Ezek a tulajdonságok alapul a mesterséges enzimek⁴⁵ (denrizimek)⁴⁶ előállítására. A dendrimer képes szelektív módon megkötni racem elegyek összetevőit, ezáltal enantioszelektív elválasztásra is felhasználhatóak.⁴⁷

A dendrimer nagy jelentőséggel bír a különböző ipari elválasztási technikákban. A szén-dioxid megkötésével a gáz elválaszthatóvá válik a környezetből.⁴⁸ Ugyancsak felhasználható a dendrimer nanoszűrő membránok készítéséhez.⁴⁹ Sok munka foglalkozik a nehézfém ionok megkötésével⁵⁰⁻⁵⁴ és a környezetből történő eltávolításával. A dendrimer a nehézfém ionokat komplex kötéssel rögzíti, amely az ioneqensúly, vagy a pH megváltoztatásával könnyen reverzibilis módon megbontható, ezáltal az elválasztást követően a dendrimer tisztán visszanyerhető és újrahasznosítható (6A/c ábra). A dendrimer tökéletesen szimmetrikus szerkezetük miatt alkalmasak lehetnek atomok modellezésére is.^{1, 55} A tercier amin maggal rendelkező PAMAM dendrimer egymásra következő generációinak héjszerű felépülése analógiába hozható a Bohr-féle atommodelllel. Spektroszkópiailag bizonyítható, hogy az egymásra következő generációjú PAMAM dendrimer

molekulapályáinak energiaszintjei a periódusos rendszerben található egymás után következő atomok elektronhéjainak energiaszintjeihez hasonló módon épülnek fel.

6.2. Molekuláris biológiai alkalmazások

A dendrimerek kölcsönhatásba léphetnek felületaktív anyagokkal - ionos és nem-ionos detergenssekkel is -, önszervező szupramolekuláris szerkezetekké alakulhatnak, amelyek felerősödött felületaktív tulajdonságokkal rendelkeznek.³³ A kölcsönhatások nem tisztázottak. A dendrimerek mint szupramolekuláris önszervező egységek külső behatás nélkül képesek szabályos szerkezetek kialakítására (folyadékkristályok, dendrimerekből, mint építő egységekből felépülő szupramolekuláris dendrimer-szerű szerkezetek, dendriszómák). A dendrimerek úgy is tervezhetők, hogy képesek legyenek felismerni a biológiai receptor mechanizmusokhoz hasonlóan adott molekula felületet, ezáltal specifikusan kötődhetnek más molekulákhoz.⁵⁶

A dendrimerek mint a különböző molekulák folyadék fázisban oldható többfunkciós hordozói, szerepet játszhatnak a kombinatorikus kémiában.⁵⁷⁻⁵⁸ PAMAM dendrimerekből állítottak elő ionos folyadékokat is.⁵⁹ Az ionos folyadékok szobahőmérsékletű ionos olvadékok, remek katalizátorok, enzimek jó stabilizátorai, valamint kiváló környezetbarát tulajdonságokkal rendelkeznek.

6.3. Orvosi felhasználások

A dendrimerek felhasználási lehetőségei közül talán a legkomplexebb és a legígéretesebb az orvosi-biológiai felhasználási terület.⁶⁰ A dendrimerek nagy belső üregeik miatt kiválóan alkalmasak gyógyszer hatóanyagok (drogok) szállítására⁶¹⁻⁶³ (6A/a ábra).

6.3.1. Biokompatibilitás és toxicitás

A kérdéskör megvizsgálásához először is a dendrimerek biokompatibilitását és toxicitását kell tisztázni. A PAMAM dendrimereket a szervezet enzimrendszerei képesek lebontani, de legalább két nagyságrenddel lassabban, mint a lineáris polipeptideket. Mérgező melléktermék nem képződik. Azonban a PAMAM dendrimerek egész generációs (-NH₂ felszíni csoportokkal rendelkező) típusai könnyen átjutnak a sejthártyán, oldják a sejthártyát, citolízist idéznek elő, ezért citotoxikusak. A citotoxicitás generáció-függő, a nagyobb generációs dendrimerek erősebben citotoxikusak, de az összefüggés nem lineáris. A vörösvértetek oldása miatt az -NH₂ felszíni PAMAM dendrimerek hemolitikus effektust is okoznak. A citotoxicitás jellemző a polikationos felszínnel rendelkező részecskékre.⁶⁴⁻⁶⁵ A feles generációs (karboxil felszíni) típusok viszont nem toxikusak. 2 mg/ml-es koncentráció alatt sem citotoxicitás, sem hemolízis nem tapasztalható. A mag (core) csoport jellege is meghatározza a citotoxicitás mértékét.⁵⁵ Aromás belső csoportokkal rendelkező, de anionos (-COO⁻) felszíni dendrimerek is a vörösvérsejtek pusztulását (hemolízist) okozhatják.⁵⁵

6.3.2. Gyógyszer hatóanyag (drog) szállítás

A dendrimerek szolgálhatnak „gazdaként” (host) a gyógyszer hatóanyagok (drogok) szállításában (6A/a ábra).

A drogok kötődhetnek a dendrimer magjához van der Waals-kölcsönhatásokkal vagy H-híddal, helyet foglalhatnak a belső üregekben, illetve a dendrimer héj részéhez kapcsolhatók un. „click in” módszerrel.

Maguk a – terápiásan hatástalan monomerekből felépülő - dendrimerek is lehetnek gyógyszer hatóanyagok, illetve a hatóanyag molekulákat is lehet dendritikus elrendezésben összeállítani. Ebben az esetben a terápiás hatás javulhat.⁶⁶

A dendrimerek különleges szerkezeti tulajdonságaiknak köszönhetően kiválóan alkalmasak akár immunizálásra is. Mint segédanyagok felhasználhatók az immunválaszt kiváltó elemi antigén csoportok, un. epitopok szállításában és ezáltal olyan hatásos immunválaszt tudnak kiváltani, hogy felhasználhatók pl. a rákos daganatok jellegzetes antigénjei elleni immunizálásban, ami által a szervezet saját maga pusztítja el a rosszindulatú szövetet.

A PAMAM dendrimerek kitűnően szállítják a DNS-t, könnyen áthatolnak a sejtmembránon, ezért DNS szállító vektorként kiválóan használhatók a molekuláris biológiában.⁶⁷

Végül meg kell említeni, hogy az un. Newkome-féle dendrimerek és a belőlük kifejlesztett Priostar márkanévű termékek (háromas elágazással rendelkező poliéter dendrimerek „cascade polyamines”) szintén jó biokompatibilitással és gyenge toxicitással rendelkeznek. Előállításuk mintegy három nagyságrenddel olcsóbb és gyorsabb, mint a PAMAM dendrimereké.⁶⁸ Felhasználásuk kutatása a PAMAM-dendrimerekkel megegyező orvosi-biológiai területeken mind szélesebb.

6.4. Dendrimerek kompozit és biokompozit anyagokban

A dendrimerek jelentős szerepet játszhatnak az un. nanobiokompozit anyagok előállításában. A nanokompozitok olyan kompozit anyagok, ahol legalább az egyik összetevő a nano mérettartományban van. Nanobiokompozitokról akkor beszélhetünk, ha a kompozit anyag egyik összetevője biológiai aktivitással rendelkezik.

Dendronok köthetők más anyagi minőségű, nagyobb méretű részecskék felületére is (pl. latex szemcsék),⁶⁹ ezáltal védőréteg hozható létre a részecske felületén, sőt, az így módosított részecske kémiai tulajdonságai a dendronokra lesznek jellemzőek. A dendrimereket gyakran alkalmazzák kompozit anyagokként, például az orvosi-biológiai kutatásban gyakori a glükodendrimerek alkalmazása. Ezek lehetnek PAMAM dendrimerek, amelyeknek külső funkciós csoportjai a glükóz egységek.⁷⁰ A dendritikus polimerek kombinálhatók klasszikus polimerekkel is (hibrid polimerek).⁷¹ Lineáris polimerekhez kapcsolt dendronok alkotják az un. dendronizált polimereket vagy denpolokat.⁷² A dendrimerek befogadhatnak más szerkezeteket pl. fullerodendrimerek, amelyek fullerének és dendrimerek által alkotott szerkezetek,⁷³ vagy a specifikus megkötő képességgel rendelkező kehely alakú kalixarén molekulák dendrimerekkel alkotott hibridjei.¹⁶

7. Az elágazó polimerek kutatásának hazai vonatkozásai

A csillag és hiperelágazásos polimerek terén újszerűnek tekinthető kutatások folynak az MTA Kémiai Kutatóközpontjában.⁷⁴⁻⁸¹ A dendrimerek, különösen a PAMAM dendrimerek és származékaik kutatásában úttörő munkát folytatnak a Debreceni Egyetem munkatársai.⁸²⁻⁸⁷

A Pannon Egyetem Műszaki Kémiai Kutató Intézetében foglalkozunk enzimek stabilizálásával nano-biokompozit anyagok⁸⁸ előállítására. Az egyik lehetséges módszer az enzimek stabilizálására a dendrimerekkel történő kölcsönhatás.⁸⁹ Az utóbbi néhány évben számos szerző számolt be arról, hogy néhány nanométeres méretű objektumok stabilizálni tudják az enzimek működését. Ez a stabilizálás több összetevőből áll. 1) A kovalens kötések az enzim felszíni csoportjai és a rögzítéshez használt nano méretű részecske között stabilizálják az enzim szerkezetét.⁹⁰ 2) A nanorészecskék karboxil csoportjai jó mikrokozmoszt biztosítanak az enzim működéséhez.⁹¹ 3) A gyógyszeripari felhasználások terén további előnyt jelent, ha az enzim felületére vitt nanoméretű réteg, vagy porózus háló elfedi az immunrendszer elől az enzim felületét (un. molekuláris álcázás). Ez azt jelenti, hogy a szerkezet nem ismeri fel idegennek a gyógyszer hatóanyagként felhasználni kívánt idegen enzim molekulát. (Ugyanakkor a réteg elegendően porózus lehet ahhoz, hogy a szubsztrátum megkötődését ne gátolja számottevően).⁹² 4) A dendronokkal, vagy dendrimerekkel bevont nanorészecske kémiailag úgy viselkedik, mintha nagyméretű dendrimer lenne,⁶⁹ tehát az enzim-dendrimer nanobiokompozitok jó áthatoló képességgel kell, hogy rendelkezzenek a bél hámrétegen (epithel), valamint a kapilláris membránon (endothel) keresztül, illetve könnyen átjuthatnak a sejtmembránon.⁶¹

8. Összefoglalás

A dendrimerek a polimer szerkezetek új alosztályát jelentik. Alig több mint két évtized alatt a nanotechnológiai kutatás, a nanokémia egyik legdinamikusabban fejlődő tényezőjévé váltak. A szabályos, fraktál-szerű struktúrák esetében új kémiai tulajdonságok jelennek meg. Jelentős szerepet játszhatnak az ipar legkülönbözőbb ágazataiban, az elektronikától a gyógyszeriparig. A dendrimerek kémiája szoros kapcsolatban van a legkülönbözőbb technológiákkal (klikk kémia, molekuláris lenyomat) és a legkorszerűbb kémiai-biológiai kutatási területekkel (mesterséges enzimek, génszállítás, gyógyszer hatóanyag szállítás). A legmodernebb felhasználási területek egyike az enzim-dendrimer molekuláris méretű kompozit anyagok előállítása, amelyek nem csak a fermentációs ipar, hanem a fehérje alapú gyógyszerhatóanyagok kémiája irányában is új lehetőségeket biztosítanak. Reméljük, jelen munka is hozzájárul hazánkban a dendrimerek még intenzívebb kutatásához, illetve az ipari alkalmazási területek kiszélesedéséhez.

Hivatkozások

1. Tomalia, D. A. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 294-324.
2. http://hu.wikipedia.org/wiki/A_dendrimerek
3. *Dendrimers and other dendritic polymers*, Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: New York, **2002**.

4. Kémia, Szerk.: Náray-Szabó, G., Akadémiai Kiadó, **2006**, 105-109, 503-513.
5. Jason W. J. Ph D Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, **2001**. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-04192001-153328/>
6. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3096.
7. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polymer J.* (Tokyo) **1985**, *17*, 117-132.
8. Huhleier, E.; Wihner, W.; Vögtle, F. *Synthesis*, **1978**, 155.
9. Newkome, G. R.; Yao, Z.; Backer, G. R.; Gupta, V. K.; Russo, P. S.; Saunderson, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849.
10. Voit, B. I. *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 821-832.
11. Yates, C. R.; Hayes, W. *Eur. Polymer J.* **2004**, *40*, 1257-128.
12. Teertstra, S. J.; Gauthier, M. *Prog. Pol. Sci.* **2004**, *29*, 277-327.
13. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
14. Lee, J. W.; Kim, B.-K.; Kim, H. J.; Han, S. Ch.; Shin, W. S.; Jin S.-H. *Macromolecules* **2006**, *39* (6), 2418-2422.
15. Friedhofen, J. H.; Vogtle, F. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 32-43.
16. Newkome, G. R.; Shreiner C. D. *Polymer* **2008**, *49*, 1-173.
17. http://www.cheme.uiuc.edu/chem/gradprogram/chem435/spring05/6_Wang_Abstract_SP05.pdf
18. Luo, D. *Materials Today*, **2003**, *6*, 38-43.
19. Tomalia, D. A. *Macromol. Symp.*, **1996**, *101*, 243-255.
20. Hawker, C. J.; Fréchet, J.M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
21. Maraval, V.; Pyzowski, J.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6043-6046.
22. Maraval, V.; Laurent, R.; Marchand, P.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (10), 2458-2471.
23. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, *8* (24), 1128-1137.
24. Huang, B.; Tomalia, D. A., *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, *359*, 1961-1966.
25. Chow, H-F.; Leung, C-F; Wang, G-X.; Yang, Y-Y. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 735-745.
26. Orszagh, I.; Balogh, L. P.; Banyai, I.; Kiraly, R. *Div. Chemical Education, 230th ACS National Meeting*, Washington D. C., Aug 28-Sept 1, (2005), Paper#858644
27. Boas, U.; Christensen, J. B.; Heegard, P. M. H. *Dendrimers in Medicine and biotechnology. New Molecular Tools*, RSC Publishing: Cambridge, **2006**.
28. Paulus, H. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 375-386.
29. Newkome, G. R.; Güther, R.; Moorefield, C. N.; Cardullo, F.; Echegoyen, L.; Pérez-Cordero E.; Luftmann H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023.
30. Bhyrappa, P.; Young, J. K.; Moore, J. S.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708.
31. Thayumanavan, S.; Bharathi, P.; Sivanandan, K.; Vutukuri, D. R.; *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 767-778.
32. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Saunders M. J.; Grossman, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1178.
33. Al-Jamal, K. T.; Ramaswamy, C.; Florence, A. T. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2238-2270.
34. Lee, J. W.; Kim J. H.; Kim, B-K. *Tetrahedr. Lett.* **2006**, *47*, 2683-2686.
35. Lee, J. W.; Kim, B.-K.; Kim, H. J.; Han, S. C.; Shin W. S.; SJin, H. *Macromol.* **2006**, *39* (6), 2418-2422.
36. Hobson, L. J.; Kenwright A. M.; Feast, W. J. *Chem. Commun.* **1997**, *19*, 1877-1878.
37. Caminade, A.-M.; Laurent, R.; Majoral, J.-P.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2130-2146.
38. Chasse, T. L.; Yohannan, J. C.; Kim, N.; Li, Q.; Li Z.; Ch. B. Gorman *Tetrahed.* **2003**, *59*, 3853-3861.
39. Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019-1034.

40. Zhao, M.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4877-4878.
41. Chung Y.-M.; H-K Rhee *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21* (1), 81-97.
42. Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1917-1926.
43. Liu, G.-H.; Tang W.-J.; Fan Q.-H. *Tetrahed.* **2003**, *59*, 8603-8611.
44. Riblurdouille, Y.; Engel, G. D.; Gade, L. H. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1087-1096.
45. Kofoed J.; Reymond, J.-L. *Curr. Op. Chem. Biol.*, **2005**, *9*, 656-664.
46. Brunner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39-46.
47. Soai, K.; Itaru S. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1097-1104.
48. Kovvali A. S.; Sirkar, K. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2502-2511.
49. Lianchao, L.; Baobuo, W.; Huimin, T.; Tianlu, Ch.; Jiping, X. *J. Membr. Sci.* **2006**, *269*, 84-93.
50. Rether, A.; Schuster, M. *React. Funct. Polym.* **2003**, *57*, 13-21.
51. Newkome, G. R.; Yoo, K. S.; Hwang S.-H.; Moorefield, C. N. *Tetrahed.* **2003**, *59*, 3955-3964.
52. http://web.mit.edu/~sdavies/MacData/afs.course/other/rsi/compendium/edit2004/Final/al_rabe-khaled-caltech-oral.pdf
53. Diallo, M. S.; Balogh, L.; Shafagati, A.; Johnson, J. H., Jr.; Goddard, W. A.; Tomalia, D. A. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (5), 820-824.
54. Borbély, G.; Nagy, E. *Desalination* **2009**, *in press*
55. Pricl, S.; Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Asquini, A. *Carbon*, **2003**, *41*, 2269-2283.
56. Yates, C. R.; Hayes, W. *Mini-Rev. Org. Chem.*, **2005**, *2*, 1-22.
57. Terrett, N. K., *Combinatorial chemistry*, Oxford University Press, **1998**.
58. Ternon, M.; Dí'az-Mocho'n, J. J.; Belsom, A.; Bradley *Tetrahedr.* **2004**, *60*, 8721-8728.
59. Huang, J.-F.; Luo, H.; Liang, Ch.; Sun, I.-W.; Baker G. A.; Dai I., Sh. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), 12784-12785.
60. Svenson, S.; Tomalia, D. A. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2106-2129.
61. Kitchens, K. M.; El-Sayed, M. E. H.; Ghandehari, H. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2163-2176.
62. Patri, A. K.; Kukowska-Latallo, J. F.; Baker, J. R., Jr. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2203-2214.
63. Emanuele, A. D.; Attwood, D. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2147-2162.
64. Boas, U.; Christensen, J. B.; Heegaard, P. M. H. *Dendrimers in medicine and biotechnology. New Molecular Tools*, RSC Publishing: Cambridge, **2006**.
65. Rittner, K.; Benavente, A.; Bompard, S.; Heitz, F.; Divita, G.; Brasseur R.; Jacobs, E. *Mol. Therapy* **2002**, *5*, 104-114.
66. Boas, U.; Heegaard, P. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43-63.
67. Dufes, C.; Uchegebu, I. F.; Schätzlein, A. G. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2177-2202.
68. http://www.frtr.gov/nano/pdf/day1/diallo_mamadou.pdf
69. Larpent, C.; Genies, C.; De Solusa Delgado, A. P.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Sassi, J.-F.; Leising, F. *Chem. Comm.* **2004**, *16*, 1816-1817.
70. Bezouska, K. *Rev. Mol. Biotechn.* **2002**, *90* (3-4), 269-290.
71. Tande, B. M.; Wagner, N. J.; Mackay, M. E. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 853-864.
72. Frauenrath, H. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 325-384.
73. Nieregarten, J.-F. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 725-733.
74. Iván, B.; Szesztay, M. *Polym. Prepr.* **1999**, *40* (2), 79-80.
75. Erdődi G.; Iván B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 378-379.
76. Iván, B.; Erdődi, G.; Kali, G.; Holló-Szabó, Gy.; Zsebi, Z.; Szesztay, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, *91*, 197-198.
77. Kali, G.; Szesztay, M.; Bodor, A.; Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1388-1393.
78. Soltész, A.; Fónagy, T.; Szesztay, M.; Iván, B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 565-566.
79. Kasza, Gy.; Groh, P. W.; Szesztay, M.; Iván, B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 567-568.
80. Iván, B.; Erdődi, G.; Hellner, Á.; Groh, P. W.; Kali, G.; Kasza, Gy.; Szanka, I.; Szesztay, M.; Soltész, A. *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, F16-18.
81. Iván, B.; Erdődi, G.; Kali, G.; Kasza, Gy.; Szanka, I.; Szesztay, M.; Soltész, A. *Polym. Prepr.* **2008**, *49* (1), 66-67.
82. Thommey, P. T.; Majoros, I. J.; Kotlyar, A.; Kukowska-Latallo, J. F.; Bielinska, A.; Myc, A.; Baker, Jr., J. R. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3729-3735.
83. Kukowska-Latallo, J. F.; Candido, K. A.; Cao, Z.; Nigavekar, S. S.; Majoros, I. J.; Thomas, T. P.; Balogh, L. P.; Khan, M. K.; Baker, J. R. Jr., *Cancer Res.* **2005**, *65* (12), 5317-5324.
84. Mecke, A.; Majoros, I. J.; Patri, A. K.; Baker, J. R. Jr.; Holl, M. M. B.; Orr, B. G. *Langmuir* **2005**, *21*, 10348-10354.
85. Majoros, I. J.; Thommey, P. T.; Mehta, C. B.; Baker, J. R. Jr. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5892-5899.
86. Balogh, L.; Tomalia, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355-7356.
87. Kukowska-Latallo, J. F.; Candido, K. A.; Cao, Z.; Nigavekar, S. S.; Majoros, I. J.; Thomas, T. P.; Balogh, L. P.; Khan, M. K.; Baker, J. R. Jr. *Cancer Res.* **2005**, *65* (12), 5317-5324.
88. Hegedűs I.; Nagy, E. Improvement of chymotrypsin enzyme stability as single enzyme nanoparticles, *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, *64*, 1053-1060.
89. Zeng, Y.-L., Huang, H.-W., Jiang, J.-H., Tian, M.-N., Li, Ch.-X., Shen, G.-L., Yu, R.-Q., Novel looped Enzymepolyamidoamine dendrimer nanohybrids used as biosensor matrix. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *604*, 170-176.
90. You, C.-C.; De, M.; Rotello, V. M. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 639-646.
91. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1103-1169.
92. Kim, J.; Grate, J. W.; Wang, P. *Chem. Engin. Sci.* **2006**, *61* (3), 1017-1026.

Synthesis and applications of dendrimers

Dendritic polymers represent a new subclass in the branched polymeric structures (Fig. 1). Dendrons and dendrimers are the most intensely investigated subset of dendritic polymers. In the past decade, over 5000 literature references have appeared dealing with this unique class of structure-controlled polymers. Their highly branched, monodisperse structures lead to a number of interesting characteristics and features, including globular, void-containing shapes (Fig. 6.), somewhat unusual physical properties and simple syntheses (Fig. 5.) Recent advances have led to the development of a wide range of different methodologies for the syntheses of finely engineered dendritic structures, many of which incorporate functional moieties (Fig. 7.)

Polymeric architectures have historically been defined in a broad sense according to the number of chain ends. This somewhat crude system of classification yields surprisingly consistent structure-property relationships. Figure 1 lists multiple polymeric architectures based on covalently bounded macromolecules. Classes I-IV are listed in the order of increasing number of chain ends. The third class of polymer topology involves branched polymers, which are divided into subcategories based on branch anchors. Star polymers have a central anchor from which a series of approximately equal length functional groups branched out. All dendritic polymers are open, covalent assemblies of branch cells. They may be organized as very symmetrical, monodispersed arrays, as is the case for dendrimers, or as irregular, polydispersed

assemblies that typically define random, hyperbranched polymers. Statistical, or random hyperbranched polymers are generally produced by the one-pot polymerization of AB_x -type monomers or macromonomers (Fig. 2.) Dendrigraft polymers are generally larger structures than dendrimers, grow much faster, and amplify surface groups more dramatically as a function of generational development polymerization processes in various iterative graft-on-graft strategies. By analogy to dendrimers, each iterative grafting step is referred to as a generation (Fig. 3.)

Dendrimers are regularly branched homopolymers comprised of a central core from which successive branches split to derive subsequent generations of larger macromolecules (Fig. 6.) They have controllable size, preorientation, solubilization and polarity. The word dendrimer is derived from the Greek words dendri- (tree branch-like) and meros (part of), and was coined by Tomalia et al. about 20 years ago in the first full paper on poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers. Since this early disclosure, over 100 dendrimer compositions (families) and 1000 dendrimer surface modifications have been reported. The two most widely studied dendrimer families are the Fréchet-type polyether compositions and the Tomalia-type PAMAM dendrimers.

The respective subclasses and the level of structure control are defined by the propagation methodology used to produce these assemblies, as well as by the branch-cell construction parameters. The excluded volume of the branch-cell is determined by the length of the arms, the symmetry, rigidity or flexibility, as well as the branching and rotation angles within each of the branch-cell domains. In contrast to traditional polymers, dendrimers are unique core-shell structures possessing three basic architectural components (Fig. 6): a core (I), an interior of shells (generations) consisting of repeating branch-cell units (II), and terminal functional groups (the outer shell or periphery) (III). In general, dendrimer synthesis involves divergent or convergent hierarchical assembly strategies that require the construction components shown in Fig. 4. Cascade-like synthesis steps of the divergent synthesis of PAMAM-dendrimers is demonstrated in the Fig. 5. Within each of these major approaches there may be variations in methodology for branch-cell construction or dendron construction. Recent successes in simplifying and optimizing the synthesis of dendrimers such as the "lego" and "click" approaches, provide a

large variety of structures while at the same time reduce the cost of their production.

Dendrimers may be viewed as unique, information-processing, nanoscale devices. Each architectural component manifests a specific function. The presence of a large number of functional groups on the surface in a dendritic skeleton can generate several special effects. First, the close proximity of the large number of surface groups may induce positive or negative allosteric interactions. Secondly, the physical shielding/blocking effect of surface groups may also produce a change of the physical/chemical properties of the internal functionalities. Thirdly, recent advances in dendrimer synthesis now enable us to prepare dendritic macromolecules having segregated internal microenvironment bearing different physical properties. This could also produce supramolecular dendritic systems with interesting properties. All of these effects, also known as the 'dendritic effects', are unique dendritic systems and are the subject of interest in this article.

Based on their systematic, dimensional length scaling, electrophoretic and other biomimetic properties, they are often referred to as 'artificial proteins'. These fundamental properties have led to the commercial use of PAMAM dendrimers as globular protein replacements or immunodiagnostics and in vitro gene expression applications (Fig. 7.). PAMAM dendrimers are biocompatible, nonimmunogenic, water-soluble and possess terminal-modifiable amine functional groups for binding various targeting or guest molecules. The internal cavities of PAMAM dendrimers can host metals or guest molecules because of the unique functional architecture, which contains tertiary amines and amide linkages (Fig. 6). Dendrimers clustered around a central core molecule, also described as tectodendrimers, are prepared using dendrimers as core and shell reagents.

Composit materials included dendrimers and biologically active molecules (eg. enzymes) have been studied intensively during the most recent years in our institutes. We had synthesized single enzyme nanoparticles surrounded by polymer network⁸⁸. We would like to study enzyme nanoparticles with dendrimer monomolecular layer on the surface of the single enzymes. This method could increase enzyme stability and biocompatibility without decrease of its activity.

Elektrolitkatódos ködfénykisülés a szennyvizek néhány fémszennyezőjének mérésére

CSERFALVI Tamás^{a*} és MEZEI Pál^b

^aAqua-Concorde R&D Kft, Meisel Tibor Kutató Laboratórium, Bosnyák utca 11., 1145 Budapest, Magyarország

^bMTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Konkoly-Thege M. út 29-33, 1121 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Az egyik olyan környeztkárosítás, amire mindmáig nem fordítanak elegendő figyelmet, a nehézfémeket (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) tartalmazó ipari szennyvizek szándékos vagy véletlen beengedése a közcsatornákba. Galvánüzemek, bőrgyárak, festéküzemek, gyógyszergyárak, fémipari gyárak a toxikus tartalmú vizek illegális (pl. éjszakai vagy hétvégi) elengedésével sokszor gyanúsíthatóak, ám az esetek a szokásos, rendkívül ritka mintavételezéssel nem deríthetők fel és ezért nem büntethetők. A csatornahálózat révén ez a szennyezés a szennyvízkezelő telepekre illetve a természetes vizekbe jut. A szennyvíztelepeken ez a szennyezés lehetetlenné teszi a biológiai tisztítást, a folyó vagy állóvizekbe kerülve pedig az egész élővilágot veszélyeztetik. Egy ilyen környezetszennyezést csak úgy lehet csökkenteni, majd pedig megszüntetni, ha a csatornában, főleg a lehetséges szennyező forrásoknál és a szennyvíztelepeken a bejövő szennyvíz nehézfém koncentrációját állandóan (monitor üzemmódban) méri.

A fenti feladatra az ismert fémtartalom elemző spektroszkópiai eljárások, mint az atomabszorpciós spektrometria (AAS) vagy az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriája (ICP-AES) nem használhatóak. Ezek ugyanis laboratóriumi nagyberendezések, amelyek már méretük miatt sem telepíthetők ki az előbb említett helyszínekre. A zsíros emulziókat, lebegő anyagokat tartalmazó szennyvizeket csak komoly mintaelőkészítés, feltárás után lehet ezekbe a mérőberendezésekbe bejuttatni. Ez pedig olyan laboratóriumi munka, ami a helyszínen nem végezhető el. Végül, de nem utolsó sorban, ezek monitor célokra igen drága berendezések.

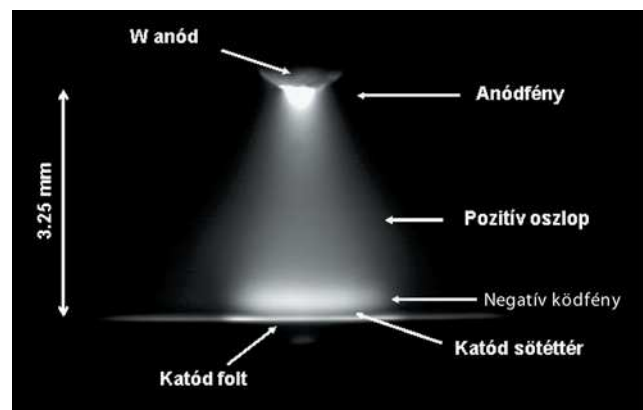
A felületi érzékelésen alapuló módszerek (szenzorok) a szennyvizekben folyamatos mérésekre (monitor célokra) nem alkalmasak, mivel ezek ebben a közegben már egy mérés után tönkremennek. Ez érvényes a különböző elektrokémiai módszerekre is.

A fentiek szerint, a szennyvizekben működő nehézfém-monitor elkészítése csak egy teljesen új mérési módszer alapján lehetséges. Ez az új megoldás pedig az általunk felfedezett, elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású ködfénykisülés (spektrometria) (*Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge=ELCAD*). Az ELCAD-ban, egy mérőcellán kis térfogatárammal folyamatosan átfolyatott vízminta szabad felszíne a katód, a felette 3-4 mm távolságban, az atmoszférikus nyomású levegőben elhelyezett 1 mm átmérőjű wolfram rúd az anód. E két elektróda között egy egyenáramú ködfénykisülést hozunk

létre (kisülési áram 50-80 mA, égési feszültség 700-850 V). Ha az oldat hidrogénion koncentrációja elég nagy (pH<2,5), akkor a kisülés emittált spektrumában megjelennek a vízben oldott fémek atomvonalai, amelyek intenzitása az oldatbeli fémkoncentrációval arányos.^{1,2,3} A vizek nehézfém tartalma (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) így közvetlenül mérhető. Az ELCAD működését nem zavarják a szennyvízekbeli zsíros emulziók, kisebb lebegő anyagok (a nagyobbak pedig egy fémháló segítségével kiszűrhetők). Továbbá az ELCAD nem igényel semmilyen mintaelőkészítést, felügyelet nélkül működtethető, mérete nem nagy, tehát a helyszínre kitelepíthető. Azaz az ELCAD szennyvíz nehézfém monitor célra alkalmas eljárás.

2. Az ELCAD főbb jellemzői

Az ELCAD egy atmoszférikus nyomású ködfénykisülés. Ezért, a következő, szabad szemmel is látható főbb részei vannak: az elektrolitkatód felületén megjelenő fényes folt a katód folt, ez a katód kisülés által beborított része. Felette helyezkedik el a katód sötéttér, ezt követi a negatív ködfény, majd a pozitív oszlop. Legfelül, a W-anódon látható az anódfény (1. ábra).



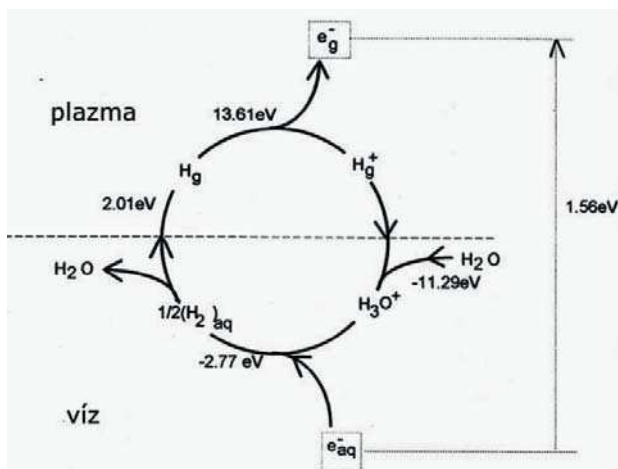
1. Ábra. Az ELCAD kisülés CCD kamerával készített képe ($i=80$ mA, $U=850$ V).

21. Elektrolitkatód, öfenntartási folyamatok

A klasszikus fémkatód esetében, a katódba a kisülésből becsapódó pozitív ionok hatására a fémből elektronok, az ún. szekunder elektronok lépnek ki. Ezek a katód sötéttérben lévő elektromos tér hatására gyorsulnak, kellő energiát elérve, ütközéses ionizációk sorozatát indítják el. Ez a lavinaszerű folyamat hozza létre a kisülés fenntartásához szükséges töltésmennyiséget.

* e-mail: cserfalvi@yahoo.com

A vízben azonban nincsenek szabad elektronok, az elektronkilépés egy kémiai alagút effektussal, a Hart-Anbar ciklussal történik⁴ amelyben a hidratált elektron játszik központi szerepet (2. ábra).

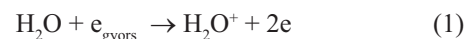


2. Ábra. A Hart-Anbar körfolyamat, e_{aq}^- : hidratált elektron, e_g^- : szabad elektron a gázfázisban.⁴

A kisülésből (plazmából) a vízbe csapódó pozitív ionok a felületi rétegben H_2O molekulákkal ütköznek és így egy ionizációs reakció sorozatot indítanak el. Ennek közbülső terméként hidratált proton H_3O^+ és hidratált elektron e_{aq}^- keletkezik. Ezek között egy igen gyors reakció megy végbe, ami semleges H atomokat hoz létre. A hidrogén igen illékony, ezért könnyen a folyadék felületére jut, ahol egy kis hányada azonnal ionizálódik, azaz e_g^- és H^+ keletkezik. A H^+ iont a tér visszalöki a vízbe, az elektron pedig a plazmabeli ionizációs és gerjesztési folyamatokban vesz részt a továbbiakban.

A vízből való közvetlen fotoemissziós elektron kiléptetés 6,1 eV energiát igényel, a fenti körfolyamatnál ehhez mindössze 1,56 eV energia is elegendő. Amikor az oldatot savanyítjuk, akkor az oldat növekvő koncentrációban tartalmaz hidroxónium ionokat. Emiatt, a szolvatált elektronok befogásának és ezen keresztül a fenti körfolyamatnak a határfoka jelentősen megnő a többi reakcióhoz képest, a vízből kilépett elektronok száma is emelkedik. Tehát a nagyobb oldatbeli savkoncentrációhoz több kilépett elektron, nagyobb szekunder elektron emisszió tartozik. Ezért a katód sötéttérben, egy adott kisülési áramhoz tartozó töltésmennyiség legyártásához kevesebb ionizáló ütközés, azaz kisebb befektetett energia, kisebb katódosés szükséges.⁵

Habár az ELCAD levegőben, atmoszférikus nyomáson működik, a kisülés során fellépő katódporlasztás és részben a párolgás miatt, a kisülési plazma telített vízgőzben alakul ki. Ezt alátámasztja az kísérleti tapasztalat is, hogy zárt cellát használva, N_2 , He és Ar atmoszférában is működtetve az ELCAD-ot, az égési feszültségben és az emittált intenzitásokban semmilyen változást nem észleltünk. Ez azt jelenti, hogy a katód sötéttérbeli ionizációs ütközések az elektronok és a H_2O molekulák között mennek végbe. Az irodalom szerint, ebben az esetben a legvalószínűbb ionizációs folyamat az a következő.⁶



Azaz az ELCAD plazmában a H_2O^+ molekulaionok a pozitív ionok. Atmoszférikus nyomáson, ahol az ELCAD működik, a H_2O^+ molekulaionok legvalószínűbb veszteségi forrása az, hogy elektronokkal ütközve, ezek a molekulaionok semleges részecskére esnek szét (disszociatív rekombináció):



Ez az oka annak, hogy míg egy klasszikus fémelektrodák között működő ködfénykisülés esetében a katódos áramsűrűség a nyomás négyzetével, az ELCAD esetében azonban a kísérleti eredmények szerint, a $p=3,33 \times 10^3$ Pa – $1,01 \times 10^5$ Pa nyomástartományban, az áramsűrűség a nyomás négyzetgyökével arányos.⁷

2.2. Az ELCAD emittált spektruma

Az ELCAD emittált spektrumának vizsgálatokor elektrolitoldatként csapvizet használtunk (ennek átlagos összetétele Budapesten: Na 16 mg/dm³, Ca 80 mg/dm³, Mg 25 mg/dm³). A többi, a vízben nem található fémeket egy többbelemes, minden fémre 5000 mg/dm³ koncentrációjú törzsoldatból adtuk a mintához, amivel a hozzáadott fémekre nézve 0,1- 50 mg/dm³ koncentrációtartományt állítottunk be. Az pH beállítására HCl-et használtunk.

Az ELCAD plazma által kibocsátott színképben megjelennek az elektrolitban feloldott fémek atomi vonalai, a H atom Balmer vonalai, az OH ultraibolya sávjai, a N_2 334 és 405 nm sávjai. Az emittált spektrumban a fémek atomvonalait csak adott működési paramétereknél figyeltük meg:

1. Létezik egy pH küszöb: pH=2,5. Csak ennél kisebb pH esetén jelentkeznek az atomi fémvonalak az emittált spektrumban, és ekkor a pH további csökkentésével az intenzitásuk nő.
2. Létezik egy nyomás küszöb: $p \sim 600$ mbar. Csak ennél nagyobb nyomásokon figyelhetőek meg az atomi fémvonalak, és ekkor a nyomás növelésével az intenzitásuk is nő kb. 1500-2000 mbar értékig, majd ezután az intenzitások csökkennek.
3. Létezik egy áram küszöb: $i=25-30$ mA. Csak ennél nagyobb kisülési áramoknál jelentkeznek az atomi fémvonalak az emittált spektrumban, és ekkor intenzitásuk az árammal együtt nő.
4. Az intenzitások jelentős elemfüggést mutatnak.

Az 1. és a 2. megfigyelés egymással szorosan összefügg. Miként korábban említettük, a pH csökkentése csökkenti a katódosést és így a kisülésbeli átlagos elektronenergiát (kT_e). Ha a nyomást növeljük, az ütközések számának emelkedése miatt, a kT_e csökken. Az 1. és a 2. eredmény szerint, a fémek emittált atomvonalainak intenzitása tehát nő, ha a kT_e csökken. Ezt az alábbi módon értelmezhetjük.

A katód egy elektrolit oldat, amiben a feloldott fémek pozitív ionokként vannak jelen. A kisülés alatt működő katódporlás hatására ezek a pozitív fémionok (M^+) kilépnek az oldatból, de a katód előtt lévő, pozitív tértöltésen csak úgy juthatnak át, ha rekombináció révén semlegesítődnek. Erre, az ELCAD esetében, a két elektronos ütközéses rekombináció adódott a legvalószínűbbnek:



reakció mértéke (r) a kT_e -vel fordítottan arányos (pontosan $r \sim kT_e^{-0.2}$). Az így számolt intenzitás nyomásfüggése igen jól egyezett a mért eredményekkel). Az így létrejött semleges fématomok a negatív fénybe diffundálnak, ahol elektronütközéssel gerjesztődnek.

A pH csökkentése avagy a nyomás növelése egyaránt a kT_e -t csökkenti, ami viszont növeli a rekombináció mértékét, tehát a semleges fématomok számát. A megfigyelt küszöbök ahhoz a kT_e értékhez tartoznak, amely már elegendően alacsony ahhoz, hogy a (3) rekombináció végbemenjen.

Az áramküszöb fellépte a katódporlás áramfüggésével magyarázható. Kis áramoknál a katódporlás mértéke elhanyagolható, nem lép ki elegendő számú M^+ fémion ahhoz, hogy a fenti folyamatok végbemenjenek. Az elektronütközéses gerjesztés és a (3) rekombináció mértéke is függ az elektronok sűrűségétől, amit a kisülési áram határoz meg. Ezért, a nagyobb áramhoz nagyobb M^+ sűrűség, nagyobb elektronsűrűség és nagyobb mértékű rekombináció tartozik, ami az intenzitás növekedéséhez vezet.

Az emittált spektrumban csak a fémek atomvonalait figyeltük meg, ionos vonalakat általában nem észleltünk. Kivétel: a Ca-II 393,4 nm és a Mg-II 297,6, 280,3 nm ionvonalak. Ennek az oka az, hogy a többi egyszerűen ionizált fém gerjesztett nívói igen magasak (20-30 eV) ahhoz, hogy ezek az ELCAD plazmában gerjesztődjenek.⁸

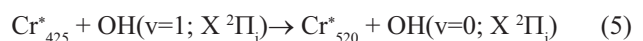
A vonalintenzitások igen jelentős elemfüggésének megértéséhez az előbb tárgyalt rekombinációs modellt némileg módosítani kell: A katódporlasztás során nem M^+ fémionok, hanem M^+ -OH⁻ komplexek lépnek ki az elektrolitból. E komplexek kötése annál erősebb, minél inkább kovalens jellegű a kötés. Ez pedig az egyes fémek és az OH gyök elektronegativitásának különbségétől függ. Ha ez a kötés gyenge (ionos jellegű), közvetlenül a katódfelületnél lévő, igen nagy elektromos tér ezt a kötést szétszakítja, a keletkezett pozitív fémiont ez a nagy térerősség visszalöki a katódra. Emiatt a plazmabeli fématomok koncentrációja és így az emittált atomi fémvonalak intenzitása is kicsi. Ha ez a kötés erős, akkor az adott komplex bomlás nélkül áthalad a katódhoz közeli, nagy térerősségű részen, és a sötétter katódtól távolabbi tartományába kerül. Itt, miként a következő részben bemutatjuk, a hőmérséklet elég magas ahhoz, hogy a komplex széttessen. Az elektromos térerősség pedig már annyira lecsökkent, hogy a (3) rekombinációhoz a megfelelő számú és alacsony energiájú elektronok jelen vannak. Így elegendően nagy számú semleges fématom keletkezik, ami a korábban leírtak szerint nagy emittált fémintenzitást eredményez.⁹ Ez a módosított modell jól egyezik a mérési eredményekkel, de van kivétel, ezek közül a legfontosabb a króm. E modell szerint, az ELCAD emittált spektrumában, a króm nagy intenzitású atomvonalait kellene megfigyelnünk. Azonban ezt eddig nem tapasztaltuk. Az ELCAD plazma által termelt aeroszol összetételének meghatározására végzett ICP-s kísérletek egyértelműen jelzik króm jelenlétét a kisülési plazmában.

Tekintettel arra, hogy az ELCAD telített vízgőzben működik, a legújabb eredményeink szerint, a Cr-I atomi,

rezonáns ultraibolya ($\lambda=360$ nm) és látható ($\lambda=425$ nm) vonalak intenzitásait a megfelelő állapotú Cr atomok és OH gyökök közötti energiakicserélő ütközések határozzák meg. Az energiakicserélő ütközés:

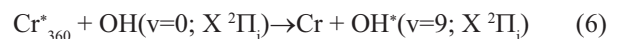


ahol A^* és B^* a gerjesztett állapotú atom, A, B pedig az alapállapotú részecskék. A (4) folyamat fellépéséhez az szükséges, hogy az A^* és B^* állapotok energiája közötti különbség $\Delta E \leq 10^{-2}$ eV. Ekkor a folyamat hatáskeresztmetszete $\sigma \approx 10^{-14}$ cm². A Cr-I 425 nm és Cr-I 520 nm vonal felső nívói közötti energiakülönbség 0.43 eV, az OH gyök $X^2\Pi_1$ elektronikus alapállapot első vibrációs állapotának energiája pedig 0.44 eV. Ezért a 425 nm vonal felső állapotában lévő Cr^*_{425} atomok és az $OH^*(v=1; X^2\Pi_1)$ gyökök között egy energiakicserélő ütközés lép fel:



amely a Cr-I 520 nm vonal felső nívóján lévő Cr^*_{520} atomokat és alapállapotú $OH(v=0; X^2\Pi_1)$ gyököket hoz létre. Az (5) ütközés így a 425 nm vonal felső nívóján lévő Cr-atomok számát igen jelentősen csökkenti, míg a Cr-I 520 nm felső állapotában lévőket növeli. A folyamat nagy hatáskeresztmetszete miatt a Cr-I 425 nm vonal intenzitása gyakorlatilag nulla, míg a Cr-I 520 nm vonalé pedig nő. Így analitikai célokra a Cr-I 520 nm vonal használható.

A Cr-I 360 nm vonal intenzitását is hasonló folyamatok határozzák meg. A vonal felső nívóján lévő Cr^*_{360} atom energiája 3.44 eV, az OH gyök $v=9$ vibrációs nívó energiája 3.46 eV, az energiakülönbség 0.02 eV. Ezért a Cr^*_{360} atomok és az alapállapotú OH gyökök között energiakicserélő ütközés megy végbe:



ami alapállapotú Cr-atomokat és gerjesztett állapotú $OH^*(v=9; X^2\Pi_1)$ gyököket hoz létre. Így a Cr-I 360 nm vonal felső állapota kiürül, emiatt a vonal intenzitása zérussá válik.

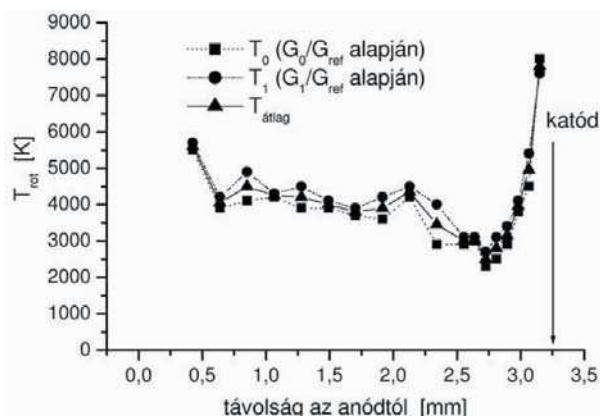
2.3. Hőmérsékletek és vonalintenzitások axiális eloszlása

Az ELCAD plazmában a gáz (T_G) és az elektronhőmérséklet (T_e) eloszlását is megmértük a kisülés függőleges tengelye mentén. A T_G -t az OH ultraibolya, nem felbontott, $G_0=306,5$ nm, $G_1=306,8$ és az $G_{ref}=308,9$ nm sávfejeinek intenzitás-arányából (G_0/G_{ref} , vagy G_1/G_{ref}) kapott rotációs hőmérséklettel közelítettük. Ebben az esetben ugyanis $T_{rot} \approx T_G^{10,11}$ (3. ábra).

Az anód közelében a $T_{rot} \sim 5700-6000$ K. A kisülési plazma-központi részében, a pozitív oszlop tartományában $T_{rot} \sim 4000$ K. A katódnál pedig $T_{rot} \sim 7500-8000$ K. Ez utóbbi érték igen jól egyezik a korábbi független számításainkkal, miszerint a katódfelület-katód sötétter határrétegben $T_G \sim 7000$ K.

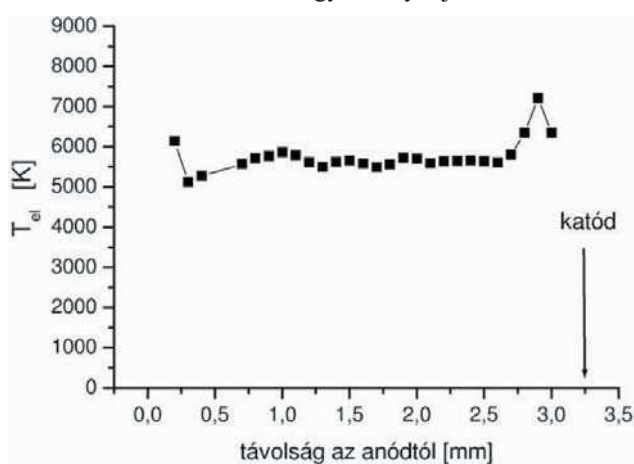
Mivel az ELCAD atmoszférikus nyomáson működik, ahol az irodalom szerint az elektronok energiaeloszlása Maxwell-szerűnek vehető, a T_e -t az emittált Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak mért intenzitásainak arányából határoztuk meg (4. ábra). A mérések szerint az anódnál $T_e \sim 6000$ K, a

pozitív oszlopban $T_c \sim 5500$ K, a katód közelében pedig a legnagyobb elektronhőmérséklet ~ 7500 K érték adódott.



3. Ábra. A mért G_0/G_{ref} és G_1/G_{ref} intenzitásarányból és ezek átlagából számolt T_{rot} az anódtól mért távolság függvényében.

A fenti eredmények szerint, a rotációs és az elektronhőmérsékletek térbeli eloszlása az ELCAD plazmában egymáshoz igen hasonló. Mindkét esetben, az anód és a katód közelében a hőmérsékletek növekednek, ezt az anód és a katód felé növekvő elektromos potenciálnak, az anódesésnek illetve a katódesésnek tulajdoníthatjuk. Az anód és a katód közeli tartományokban a $T_{rot}/T_c \rightarrow 1$, míg a kisülési plazma más helyein ez az arány kb. 0,6-0,8. Figyelembe véve a hőmérsékletek meghatározásának ~ 20 -30 %-os bizonytalanságát, a T_{rot} és T_c közötti eltérés nem jelentős. Itt meg kell említeni, hogy a T_{rot} a T_G -nek csak egy jó megközelítése. Ezek alapján az ELCAD plazmában kapott T_{rot}/T_c arányok igen jó eredménynek tekinthetők, amelyek az irodalommal egyezően azt mutatják, hogy atmoszférikus nyomáson a T_{rot}/T_c arány értéke jól közelít az 1-hez.¹² Tehát az ELCAD termodinamikai egyensúllyal jellemezhető.

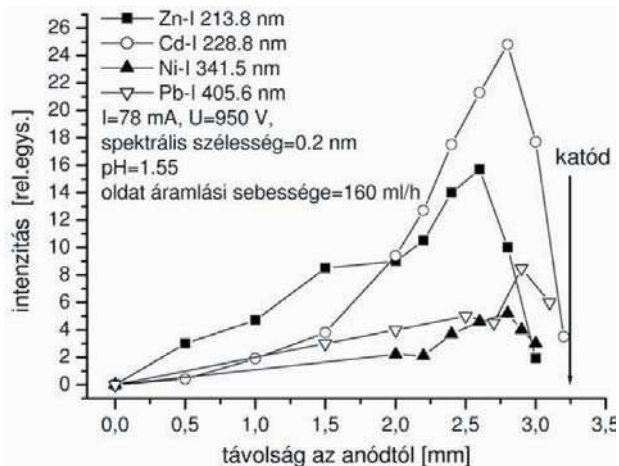


4. Ábra. A Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm színképvonalak mért intenzitásarányából számolt T_c az anódtól mért távolság függvényében.

Az elektrolitban lévő fémek atomvonalainak intenzitás-eloszlását mutatja az 5. ábra.

A vonalintenzitások maximumait a negatív ködfény tartományában figyeltük meg. Az emittált vonalak ismertett mechanizmusa alapján, a kisülés többi részéhez képest, a semleges fématomok diffúziós vesztesége a negatív ködfényben a legkisebb, mivel ez van legközelebb a semleges

fématomok keletkezési helyéhez, a katód sötétteréhez. A kisülés egyéb részeihez viszonyítva a semleges fématomok koncentrációja itt a legnagyobb. Továbbá a mérések szerint, a negatív ködfényben a T_c értéke elég magas. Ezért az elektronütközéssel gerjesztett fématomok száma ebben a tartományban a legnagyobb, tehát itt mutatnak az emittált intenzitások maximumot.



5. Ábra. Az elektrolitban feloldott fémek emittált atomi vonalainak intenzitás-eloszlása az anódtól mért távolság függvényében.

A negatív ködfényben ugyanakkor a háttér vonalak és sávok (H_β , OH, N_2 stb.) intenzitásai a kisülés más részeihez képest a legkisebbek. Ezért a legjobb jel/zaj viszonyt akkor érjük el, ha a negatív ködfényt kepezzük le a monokromátor belépő részére.¹⁰

2.4. Az ELCAD analitikai jellemzői

Az ELCAD analitikai teljesítőképességét az 1. Táblázat segítségével mutatjuk be. Ez a táblázat néhány fém detektálási (kimutatási) határát adja meg, amiket optimális kísérleti körülmények esetében kaptunk.²

1. Táblázat. Az ELCAD kimutatási határa néhány fémre²

Fém	Hullámhossz/nm	C_L /mg l ⁻¹
Na	589,6	0,06
K	766,5	0,2
Ca	422,7	0,4
Mg	279,6	0,8
	280,3	1,5
Cd	228,8	0,1
Pb	405,8	0,8
Cu	324,7	0,06
Ni	341,5	0,4
Zn	213,8	0,1
	280,1	0,8
Mn	279,8	0,4
	403,8	0,7

Az ELCAD érzékenységének növelése érdekében egy

kapilláris elrendezésű ELCAD-ot készítettünk. Egy 5 mm külső és 1 mm belső átmérőjű üvekapillárisban áramoltatjuk az elektrolitoldatot. A függőleges kapilláris végén kialakuló folyadékfelszín felett jön létre a kisülés. A katódolt a rendelkezésre álló teljes folyadékfelületet, katódfelületet befedi, ezért ez egy úgynevezett abnormális ködfénykisülés. (A korábbi ELCAD cellák esetében az elektrolitkatód felülete jóval nagyobb volt, mint a katódolt, ezért ezek ún. normál kisülések voltak.) Ennek megfelelően a kapilláris ELCAD-ban az áramsűrűség kb. hatszorosára, a katódosodás másfélszeresére növekedett, mint amit egy normál ELCAD plazmában mértünk. A fémek emittált atomvonalainak intenzitása pedig egy nagyságrenddel nőtt a korábbi, normál kisülésben észleltekhöz képest.

A kisülés stabilitását nagy mértékben javítottuk azáltal, hogy a folyadék áramoltatását egy dugattyús adagoló pumpával végeztük. Továbbá, hogy elkerüljük az elektrolitkatódban a kisülés során fellépő hidrogénképződés nem kívánt, instabilitásokat okozó káros hatásait, a kapillárisbéli elektrolitoldatot egy ionos vezető közbeiktatásával kapcsoltuk a tápegység negatív pólusához. Így egy nagyon stabil folyadékfelszín alakult ki a kapilláris végén, ami jelentősen csökkentette az intenzitás-zajokat. Ez az igen stabil kisülés lehetővé tette, hogy a kapilláris ELCAD-cellát egy áramló oldatos mintainjektáló analízátor rendszerbe (*Flow Injection Analysis System*) építettük. Egy mintaváltó szelep segítségével 30 µl-nyi, meghatározott koncentrációjú mintaoldatot injektálunk be az áramló alap-elektrolitba. A kívánt atomvonalak intenzitásának időbeli változását mértük egy a számítógépbe helyezett, MTA SZFKI gyártmányú adatgyűjtő kártya segítségével. A mért intenzitásokat az oldat áramoltatási sebességének függvényében optimalizáltuk. Így, elemektől függően, 0,5-1,2 nanogramm abszolút kimutatási határokat értük el (2. Táblázat). Sajnos a króm itt is kivétel.¹³

2. Táblázat. A kapilláris ELCAD kimutatási határa az áramló oldatos mintainjektálási kísérletekben. A beinjektált minta térfogata 37µL.¹³

Fém	Hullámhossz/nm	Abszolút detektálási határ/ng
Cd	228,8	0,5
Zn	213,8	0,7
Cu	327,4	0,8
Pb	405,8	1,0
Ni	341,5	1,2

Egy összefoglaló cikkben áttekintettük és részletesen elemeztük az ELCAD témában 2006 év végéig közölt tudományos eredményeket.¹⁴

3. Az ELCAD monitor

Az ELCAD fémtartalom monitor az ipari vizek és a szennyvizek folyamatos ellenőrzésére fejlesztettük ki. Azaz, nem a nagy mérési érzékenység elérése volt a szempont, hanem a komplex összetételű, nagy szerves és lebegőanyag

tartalmú, zavaros mintákat elviselő, igen kis üzemeltetési költségű, speciális reagenseket nem használó, napi felügyeletet nem igénylő, a megengedett határkoncentrációk kb. fele értékeitől azok nagyságrendi túllépéséig mérőképes analitikai berendezés létrehozása. Az ELCAD Szennyvíz Nehézfém Monitor hazai és nemzetközi szabadalmak védik.

Jellemző működési paraméterek:

Alsó mérési határok, mg/l: Zn:0,05 ; Cd:0,03; Cu:0,1; Pb: 0.2; Cr: 0.5 .

Mérési pontosság: ± 25% , 1 mg/l koncentrációnál.

Savfogyasztás: kb. 3 liter 20%-os sósav/hónap, mintatípustól és mérési gyakoriságtól függően.

Teljesítményfelvétel: mérés alatt kb. 300W (220 V), szünet alatt kb. 25 W.

Adatkimenet: RS 232 soros vonal az utolsó adatokra, belső adatgyűjtés az utolsó 2-4 hét adataira, képernyőinformáció az utolsó mérési adatsorral, illetve 24 órás paraméterenkénti idősorokkal.

Becsült üzemi költség: 1 USD/nap

Telepítési igény: száraz, zárt helyiség (konténer), 10-30 °C, 1 méteres körbejárási tér.

Kalibrálás: hetente indítandó részlegesen automatikus kalibráló ciklus a monitorban lévő multieleemes standard, illetve "vak" adatokkal.



6.Ábra. Az Aqua-Concorde Kft. által készített nehézfém-monitor prototípusa a Föv.Csat.Művek Észak-Pesti szennyvíztelepén (1995).

Az ELCAD monitor első prototípusát (6. ábra), a 90-es évek közepén, a Fővárosi Csatornázási Művek Észak-

Pesti szennyvíztelepén helyeztük üzembe, amely a telepre beáramló szennyvíz nehézfém koncentrációját mérte folyamatosan. Így sikerült kimutatni azt, hogy a gyarak az összegyűjtött, nehézfém-tartalmú szennyvizeiket a hétvégeken és éjjel, amikor ellenőrzés nincs, engedték be a közüzemi csatornába. Egy készülék a W.R. Grace Co. Washington Research Center, Columbia, MD, USA laboratóriumában, egy pedig a YOUL Environmental Center, Szöul, Koreában működik.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket kívánjuk kifejezni Dr. Kiss Györgynek a hasznos diszkusszióért, Muráti Józsefnek (MURÁTI és Tsa Kft), Tóth Józsefnek (MTA SZFKI), Császár Györgynek (MTA SZFKI) a technikai kivitelezésben nyújtott segítségükért, Pawel. Kamasának (MTA SZFKI) az adatgyűjtő kártyáért. Az alaputatásokat az OTKA T-042493, 029112, 4227, 68390 pályázatok támogatásával végeztük.

Electrolyte cathode glow discharge for measurement of heavy metals in waste waters

A special atmospheric d.c. glow discharge was produced between the electrolyte as a cathode containing the dissolved heavy metals and a W-anode placed above 3-5 mm the electrolyte surface (ELCAD=Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge). The basic parameters of the ELCAD are different from the classical glow discharges with metal cathode, because of the electrolyte cathode and the atmospheric pressure. The secondary electrons, which are necessary to sustain the glow discharge, are generated by a chemical tunnel effect, through a modified Hart-Anbar cycle. The ELCAD operates in a saturated water vapor, hence the H_2O^+ molecular ions are the positive ions which produces the cathode sputtering. The main loss of these ions are their dissociative recombination, which produces H atoms and OH radicals, therefore the cathodic current density is

Hivatkozások

1. Cserfalvi, T.; Mezei, P.; Apai, P.J. *Phys. D.: Appl. Phys.* **1993**,*26*, 2184-2188.
2. Cserfalvi, T.; Mezei, P.J. *Anal. At. Spectrom.* **1994**,*9*, 345-349.
3. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M.J. *Phys. D.: Appl. Phys.* **1998**,*31*, L41-L42.
4. E.J.Hart, E.J.; Anbar, M. *The hydrated electron* p.63. John Wiley, New York, **1970**.
5. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**,*355*, 813-819.
6. Dolan, T.J. *J. Phys.D.:Appl.Phys.* **1993**,*26*, 4.
7. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M.; Szócs, K.; Kim, J.H. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **1997**,*31*, 2818-2825.
8. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**,*12*, 1203-1208.
9. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**,*20*, 939-944.
10. Pellerin, S.; et al. *J. Phys.: Appl. Phys.* **1996**,*29*, 726-739.
11. de Izarra, Ch. *J. Phys.: Appl. Phys.* **2000**,*33*, 1697-1704.
12. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Csillag, L. *J. Phys.: Appl. Phys.* **2005**,*38*, 2804-2811.
13. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**,*18*, 596-602.
14. Mezei, P.; Cserfalvi, T. *Appl.Spectr.Rev.* **2007**, *6*, 573-604

proportional to the square root of the pressure. The atomic line of metals dissolved in the electrolyte can be observed in the spectrum emitted by the ELCAD plasma. The intensity of these emitted atomic metal lines was found to depend on the solution pH, the pressure, the discharge current and the elements. These results were explained by that the M-OH complexes, leaving the electrolyte cathode due to the cathode sputtering, are mostly disrupted in the cathode dark space and the fractions produced in this way, are neutralizing in the cathode dark space. In the ELCAD experiments, a limit of detection of 0,06-1,5 mg l⁻¹ was obtained in determination of some metals (Zn,Cd,Cr,Cu,Ni,Pb). Using the capillary arrangement of the ELCAD, a subnanogram limit of detection was achieved for some metals (Zn,Cd,Cu,Pb). The main operating parameters of the ELCAD Waste Water Metal Monitor are presented.

Zsakó János professzor emlékezete

VÁRHELYI Csaba^a és LIPTAY György^b

^a*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár*

^b*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest*



Zsakó János
(1926–2001)

Ha valaki betéved a Székelykő alatt a torockói unitárius templomba, a kőpadlóba bevésvé találkozik Zsakó István nevével. Az 1848–59-es forradalom idején védte a kis magyar közösséget a végpusztulástól. Jókai Mór róla mintázta meg az „Egy az Isten” című regényének főhősét. Dédunokájával, Zsakó Jánossal együtt diákoskodtunk a vérzivataros II. világháború utáni években Kolozsváron, s dolgoztunk sok éven át a magyar tannyelvű Bolyai Egyetem didaktikai és tudományos tevékenységének kialakításában és fejlesztésében.

Zsakó János 1926. jan. 22-én született Kolozsváron. Középiskolai tanulmányait szülővárosában, a magyar nyelvterületen közismert Unitárius Kollégiumban végezte, kitűnő eredménnyel. 1944-ben beiratkozott és megkezdte tanulmányait a JózsefNádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen, majd háború után tanulmányait 1948-ig a Bolyai Tudományegyetem Természet-tudományi fakultásán folytatta. Itt szerez vegyész diplomát. Majd kiváló eredményei alapján tanszemélyzeti tag lett az egyre fejlődő magyar egyetemen (1950). Közben rövid idő alatt elkészíti doktori disszertációját Raluca Ripan akadémikus vezetésével a foszforsavak protolitikus egyensúlyával kapcsolatban.

Nem volt megelégedve a kémia karon szerzett matematikai ismeretanyagával, ezért az egyetem matematikai karán két éven át hallgatta a munkájához szükséges tárgyakat és vizsgázott is belőlük.

Ekkor volt Romániában egy olyan időszak, amikor a fiatal egyetemi tanszemélyzeti tagokat és kutatókat 1–3 évig tartó tanulmányútra a nyugati híres egyetemekre küldték. Zsakó Jánosról sem feledkeztek meg. Neki azonban Ázsiában, Alma-Atában, a Kazah Népköztársaságban jutott hely a fenti célra, 3–4 hónapi időtartamra.

Kiváló didaktikai és kutatói tevékenysége hamar kiváltotta a felsőbb egyetemi szervek elismerését, s egyre több fizikai-kémiai kurzust ad elő (kinetika, elektrokémia, termodinamika atom- és molekulaszervezet). 1955-ben adjunktussá léptetik elő. 1959-ben a Babeş- és Bolyai Egyetemek egyesítése után előadó tanárrá nevezik ki és a további évek során magyar és román nyelven adja elő a fizikai-kémia különböző ágainak tananyagát. 1990-ben professzori rangot ér el és doktorátus vezetői tisztséget is kap. Ilyen minőségben dolgozik tovább élete végéig.

Közben 1972–1976 között az algériai Constantine-ban vendégprofesszorként francia nyelven adja elő az egyetemen a már említett tananyagot.

1991-ben nyugdíjazták, de doktorátus vezetőként tovább tevékenykedik.

1992-ben a Budapesti Műszaki Egyetemen meghívott professzorként kvantum-kémiát ad elő két hónapon át.

2000-ben 75. születésnapját a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán ünnepelték meg külön ülés keretében.

Munkatársainak jó része magyar és román kutatókból, diplomamunkájukat készítő hallgatókból került ki. Voltak azonban angol professzorok is több dolgozatának társszerzői. 30 éven át együttműködött a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem termoanalitikai problémákkal foglalkozó oktatóival és kutatóival. Így például Liptay György és Pokol György nevét említhetjük. Ez a gyümölcsöző együttműködés nagyszámú, nemzetközileg is értékelt dolgozatot eredményezett.

Sokoldalú tudományos tevékenysége során a következő fizikai-kémiai területágakban dolgozott:

1. Homogén- és heterogén rendszerek nemizoterm kinetikája (új kinetikai elméletek, új számítási módszerek, komplexvegyületek termikus bomlásának tanulmányozása, a kinetikus kompenzációs effektus alkalmazása). Nagyszámú dolgozata jelent meg a különböző Co-amin és Co-dioximin komplexek termikus bomlásának kinetikai vizsgálatára vonatkozólag.

^ae-mail: varhelyi46@yahoo.com

^be-mail: liptay.g@mail.bme.hu

A kobalt (III) vegyes komplexek könnyen keletkeznek etiléndiaminnal: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{AB}]\text{X}$, illetve α -dioximokkal: $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{AB}]^n$ oxidációs reakciók, illetve szubsztitúciós folyamatok során vizes alkoholos oldatokban. Általában jól kristályosodó termékek, melyek könnyen tanulmányozhatók szilárd halmazállapotban különböző termoanalitikai módszerekkel: TG, DTA, DTG, tömegspekrometriai vizsgálatokkal. Zsakó és munkatársai főleg a dehidratációs- illetve dezaminációs folyamatokat tanulmányozták. Például:

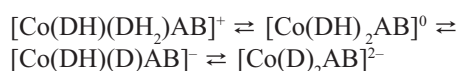


Erre a vegyfolyamatra dolgozta ki saját kinetikai elméletét, ami nagy nemzetközi visszhangot váltott ki [1–6, 27]. Az itt elért eredményei alapján a Journal of Thermal Analysis, Budapest, szerkesztőségének tagjává választották 1971-ben.

1993-ban a Román Tudományos Akadémia Termikus Analízis és kalorimetria szakosztályának alelnöke lett.

2. Vegyes cisz- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Xamin}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{DioxH})_2\text{AB}]^n$ és cisz, transz- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{X}_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ komplexek ligandcsere reakcióinak (főleg akválódás) kinetikai vizsgálata oldatokban. (en = etiléndiamin, DioxH_2 = különböző alifás, aromás, aliciklikus és heterociklikus α -dioximok: $\text{R}_1-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}(=\text{NOH})-\text{R}_2$; $\text{R}_1=\text{R}_2$ és $\text{R}_1\neq\text{R}_2$) [3]. A kinetikai mérések során a hidrolízis következtében szabaddá váló halogéneket (Cl^- , Br^- , I^-) AgNO_3 potenciometrikus titrálással, illetve másodfajú Ag/AgX elektródok felhasználásával határozták meg. Az NO_2^- iont spektrofotometriásan az Gries–Illovsay reagenssel: sulfanilsav + α -naftilamin mérték [7–16].

Protolitikus egyensúlyok tanulmányozása UV–VIS spektrumok alapján. A szabad monoximok és dioximok, valamint a különféle oktaédes $\text{Co}(\text{III})$ -dioximok UV színekében 3–4 sáv jelentkezik, melyek magassága változik a pH-val. A ΔUV értékek felhasználásával új számítási módszert dolgozott ki a savassági állandók, valamint a komplexekben kötött H-atomok protolitikus egyensúlyi állandóinak kiszámítására. Így például az alábbi reakcióssorra:



DH_2 = dioxim, DH^- , D^{2-} = egyszer, illetve kétszer deprotonált dioxim [17].

Kötéserősség változása FTIR-spektrumok vizsgálata segítségével [18].

3. Jelentős eredményeket ért el a felületi- és különböző fázisok közötti jelenségek fizikai-kémiájának tanulmányozása során. Tanulmányai jelentek meg Tomoia-Cotișel Maria és Chifu Emil professzorok közreműködésével folyadék/folyadék és folyadék/gáz fázisok közötti szupramolekuláris képződmények kialakulására vonatkozólag. E jelenségnek egyre nagyobb jelentősége van a bio-gyógyászatban, gyógyszerkémiaiában, a kozmetikában és a mikroelektronikában. E téren megjelent

munkájuk: „A vékony filmek fizikai és kémiai sajátosságai” címmel. E közleményt fel lehet használni a folyadékok úrkutatási technológiájában, valamint a biológiai folyamatok sejtfelületi jelenségeinek modellezésére [19–25]. Utóbbi munkájuk elismeréseként a szerzők megkapták a Román Tudományos Akadémia „Gheorghe Spacu” díját (1983).

Megjelent dolgozatainak száma 275.

Idézettségi indexe több mint 1500-at mutat.

Az 1-es számú dolgozatát 200-nál többen idézték, de sok olyan közleménye is megjelent, melyekre 30–35-ön is utalnak publikációikban.

Megjelent tankönyveinek, egyetemi jegyzeteinek, népszerűsítő műveinek száma 7. Különösen értékeli a románul sajtó alá rendezett „Atomok és molekulák szerkezete” közel 700 oldalas tankönyvét.

A szakmai munkáin kívül megjelent néhány cikke a természettudományok filozófiai problémáiról a „Korunk”, valamint a „Revista de filozofie” című folyóiratokban.

1990-től főszerkesztője volt az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság „Firka” című folyóirat fizikai-kémia és informatika részlegének (középiskolások számára).

Csendes, végtelenül szerény, kiváló szellemi tulajdonságokkal megáldott egyénisége, hallatlan munkabírása sok barátot, munkatársat szerzett neki. Hosszú életútja során mindig idegenkedett az időrabló adminisztratív munkától. Sokszor felsőhajtott, ha megzavarták semmitmondó gyűlésekkel, óvakodott a szakmán kívüli megbízatásoktól. Csak akkor volt mindig nyugodt, ha nem kellett zajos környezetben időznie. Fialalabb korában még halk zene mellett dolgozott. Meglepetem néha olykor is, midőn a zenegép meghibásodott és ugyanazt hallgatta hosszabb időn keresztül. Ez nem zavarta a munkájában.

Magánéletében is példás családi életet élt. Felesége, Magdolna biztosította az alkotó munka számára szükséges nyugodt otthoni légkört. Több évtizeden keresztül nehéz anyagi körülmények között neveltek fel nyolc gyermeket. Életük alkonyát bearanyozta a sors, beutazták a fél világot, Thaiföldtől kezdve az afrikai arab országokat, Amerikát s csaknem egész Európát. Ennek állított szép emléket Magdolna nyomtatásban is megjelent többkötetnyi útinaplója, mely ma is felkelti az utazni vágyó érdeklődését. („A Szamosparttól a Szaharáig”, Kolozsvár, Tinivár Lap- és Könyvkiadó KFT1997, „A Maghreb gyöngye”, ugyanott, 1999, „Karthagótól Asszuánig”, 2000). Szabadidejükben élénk kultúréletet éltek. Megtekintették a kolozsvári Állami Magyar Színház és Opera minden előadását. Sok kiállítást és rendezvényt látogattak.

Szerény, kedves egyéniségét őrizni fogjuk emlékeink között, s igyekeznünk erősíteni az ifjú kutatókban, hogy bármely természettudományi szakma művelése nemcsak sok-sok munkát, odaadást követel, hanem sok örömet is kínál cserében, amiket nem pótol az anyagi jólét, se a könnyebb élet.

Válogatott tanulmányok:

- Zsakó, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2106–2411.
- Zsakó, J. La forme théorique des courbes thermogravimétriques, *J. Chim. Phys.*, *1969*, *66*, 1041–1047.
- Zsakó, J. The kinetic compensation effect, *J. Thermal Anal.* **1976**, *9*, 101–108.
- Várhelyi, Cs.; Zsakó, J.; Liptay G.; Finta, Z. On the dioximine complexes of transition metals LXXXVIII., TG and DTA study of the thermal decomposition of some complexes: $M[Co(DH)_2XY]$ and $[Co(DH)_2(H_2O)X]$, *J. Thermal Anal.* **1987**, *32*, 785–795.
- Zsakó, J.; Sömasekharan, K. N. Critical remarks „on the compensation effect” *J. Thermal Anal.* **1987**, *32*, 1277–1281.
- Zsakó, J.; Szilágyi, I.; Somay, Á.; Várhelyi, Cs.; Kerekes, K. Kinetic analysis of TG, DTA. XXXVI., Influence of procedural variables upon the apparent kinetic parameters of the thermal deamination, *J. Thermal Anal. Cal.* **2002**, *69*, 125–133.
- Várhelyi, Cs.; Zsakó, J.; Finta, Z. Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes XL., The hydrogen-dinitro-bis-1,2-cyclopentanedion-dioximato-cobalt (III) complex acid and its aqution in acid solutions, *J. inorg. nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2583–2593.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs.; Finta, Z.; Kiss-Jakab, J. Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Aquotisierungskinetik des Nitro-aquo-bis-dimethylglyoximato-kobalt (III)-Nichteletrolytes, *Ztschft. Naturforschung* **1975**, *30 b*, 393–398.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs.; Gănescu, I.; Zöldi, L. Solvolysé des $[Cr(NCS)_4(p\text{-Toulidin})_2]$ -Ions in Athanol-Wasser Mischungen, *Monatshefte f. Chem. (Wien)* **1968**, *99*, 2235–2243.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs.; Dobocan, D. Solvolytic aqution of some cis-Chloro-amino-bis-ethylenediamino-Co(III) complexes, *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **1969**, *31*, 1459–1465.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs.; Maxim, E. J. Cinétique et mécanisme de l'ion $[Co(en)_2Cl(aniline)]^{2+}$, *Revue de Chimie Minérale (Paris)* **1973**, *10*, 681–688.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs. $[Co(en)_2AX]^{n+} \{co(DH)_2XY\}^{n-}$ típusú halogeno-komplexek akválódási kinetikája, *Magyar Kém. Folyóirat* **1994**, *6*, 257–264.
- Zsakó, J.; Demeter-Vodnár, J.; Báldea, I.; Várhelyi, Cs. Hg(II) Assisted Aqution of cis- $[Co(en)_2Br(\gamma\text{-picolie})_2]^{2+}$, *Revue Roumaine Chim.* **1986**, *31*, 443–449.
- Zsakó, J.; Finta, Z.; Várhelyi, Cs. Basic hydrolysis of the Selenocyanato-bis-dimethylglyoximato-aquocobalt (III) nonelectrolite, *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **1973**, *35*, 2839–2847.
- Zsakó, J.; Finta, Z.; Várhelyi, Cs. Aqution of the complexes $Na[Co(DH)_2(NO_2)_2(H_2O)]$ in basic solutions, *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **1972**, *34*, 2887–2894.
- Finta, Z.; Zsakó, J.; Várhelyi, Cs. Die Solvolysé des $[Co(DH)_2I_2]$ —Ions in Wasser-Dimethylformamid-Mischungen, *Z. physik. Chemie (Leipzig)* **1969**, *242*, 200–214.
- Várhelyi, Cs jr.; Nagy, G.; Zsakó, J.; Várhelyi, Cs.; Kovács, A.; Liptay, Gy. Study on the protolytic equalibria in the solutions of mixed chelates of the type $[Co(Diox.H)_2AB]^{n+}$ *Periodica Polytechnica, Chem. Eng. (Budapest)* **2000**, *42*, 111.
- Zsakó, J.; Máté, J.; Kästner-Marian, M.; Várhelyi, Cs. Vibration Bands of the NO_2^- – Group in some Nitrobis-(Dimethylglyoximato)-Cobalt (III)-Complexes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1984**, *117*, 323–333.
- Tomoaia-Cotişel, M.; Zsakó, J.; Chifu, E.; Quinn, P. J. Influence of electrolytes on the monolayer properties of saturated galactolipids at air-water interface, *Chem. Phys. Lipids* **1983**, *34*, 55–64.
- Zsakó, J.; Tomoaia-Cotişel, M.; Chifu, E. Insoluble mixed monolayers I., Phase equilibria at the collapse of binary monolayers at gas/liquid interfaces, *I. Colloid Interface Sci.* **1984**, *102*, 186–205.
- Zsakó, J.; Tomoaia-Cotişel, M.; Chifu, E.; Albu, I.; Mocanu, A.; Frangopol, P. T. Protolytic equilibria in surface solutions of stearic acid, procain and benzoic acid at the air/water interface, *Rev. Roumaine Chim.* **1990**, *35*, 867–877.
- Tomoaia-Cotişel, M.; Zsakó, J.; Chifu, E.; Cadenhead, D. A. Relaxation phenomena in apocarotenoid monolayers, *Langmuir* **1990**, *6*, 191–197.
- Zsakó, J.; Tomoaia-Cotişel, M.; Chifu, E. Insoluble mixed monolayers V., Molecular associations in binary films. The regular association approach., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146*, 353–362.
- Zsakó, J.; Tomoaia-Cotişel, M.; Chifu, E.; Mocanu, A.; Frangopol, P.T. Procain interactions with phospholipids monolayers at the air/water interface, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 5–9.
- Tomoaia-Cotişel, M.; Mocanu, A.; Tomoaia, G.; Zsakó, J.; Yupsanis, T. Supramolecular complexes of stearic acid and desferal in monolayer membranes, *J. Colloid Surf. Chem.* **2001**, *4*, 5–12.
- Tomoaia-Cotişel, M.; Tomoaia, G.; Zsakó, J.; Mocanu, A.; Albu, J. The influence of the anesthetic procaine on phospholipid membranes, some implication in anesthesia, *J. Colloid Surf. Chem.* **2001**, *4*, 13–25.
- Zsakó, J.; Brandt-Petrik, E.; Liptay, G.; Várhelyi, Cs.; Kinetic analysis of thermogravimetric data XI. Thermal decomposition of some metal dithionates, *J. Thermal Anal.* **1977**, *12*, 421–428.

Könyvek:

- Zsakó, J.; Tomoaia-Cotişel, M. *Simetria și structura moleculelor*, Presa Universitara Clujeană: Cluj-Napoca, **1998**, 259.
- Andrei, Z.; Zador, L.; Gavrilă, E.; Zsakó, J.; Boboş, L. D.; Mureşan, C.; Bugan, I. *Lucrări practice de termodinamică și structură chimică*, Litografia Universităţii Babeş-Bolyai: Cluj-Napoca, **1995**, 192.
- Felszeghy, Ó.; Ábrahám, S.; Makkay, F.; Makkay, K.; Vodnár, J.; Zsakó, J. *Kémiai kislexikon*, Kriterion Könyvkiadó: Bukarest, **1980**, 2 kötet, 1038.
- Zsakó, J. *Chimie fizică, Structura atomilor și moleculelor*, Editura Didactică și Pedagogică: Bucureşti, **1973**, 687.
- Oniciu, L.; Zsakó, J. *Chimie Fizică*, Vol. 2. Stările de agregare și termodinamică chimică, Editura Tehnică: Bucureşti, **1968**, 420.
- Zsakó J., *Az elemek története*, Tudományos Könyvkiadó: Bukarest, Első kiadás **1959**, 254, Második átdolgozott kiadás **1964**, 295.
- Zsakó, J.; Várhelyi, Cs. *Az atomok és molekulák világa*, Tudományos Könyvkiadó: Bukarest, **1959**, 390.

A megemlékezés szerzői:

Várhelyi Csaba a kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetem nyugalmazott tiszteletbeli professzora. Született 1925. szept. 26-án Kézdivásárhelyen (Tg. Secuiesc), Románia.
Liptay György, c. egyetemi tanár a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen. Született Budapesten, 1932-ben.