

## Tisztelt Előfizetők és Olvasók!

A megújult *Magyar Kémiai Folyóirat* immár hetedik évfolyamának utolsó száma is napvilágot látott, s egyre inkább bízhatunk benne, hogy a lap átvészelte a megszűnésével fenyegető időszakot és tartósan sikerül életben tartanunk a hazai kémiai kutatás és tudományos munka, évszázadot jóval meghaladó hagyománnyal büszkélkedhető egyetlen orgánumát.

A szerkesztőség továbbra is mindent elkövetett, hogy sikerüljön megőrizni, sőt a lehetőségekhez mérten tovább emelni a folyóirat szakmai színvonalát, s ezzel megvalósítani a magunk elé tűzött fő céljainkat, azt, hogy hozzájárulhassunk a magyar kémiai szaknyelv ápolásához, folyamatos korszerűsítéséhez és tovább adásához a szakmai utánpótlás számára, továbbá azt is, hogy a magyar nyelven is publikáló, előadó vegyész kollégáink számára, akik a környező országokban más nyelven tanulták a kémiát, más nyelvet használnak mindennapi szakmai tevékenységükhöz, illetve más nyelven olvassák a szakirodalmat, eligazítást adhassunk a ma használt magyar szaknyelvről, szakkifejezésekről.

Folytattuk az akadémiai székfoglalók közlését, ebben az évben Dékány Imre és Hargittai Magdolna rendes tagok és Pukánszky Béla levelező tag előadásait tettük közzé. Megjelent múlt évben elindított új rovatunk soron következő írása, amely sorozatban külföldön élt/élő jeles, kiemelkedő tudományos eredményeket elért magyar kémikusok ismertetik szakmai pályafutásukat, kiemelkedő kutatási eredményeiket. Ezúttal, a 116. kötet 1. számában Rétey János, a Karlsruhe-i egyetem professzora foglalta össze szakmai pályafutása legfontosabb eredményeit, a 2. számában Mester Lászlóról, a Sorbonne professzorának életútjáról jelent meg munkatársa, Móczár Elemér professzor írása. A jövőben szeretnénk bemutatni a közelmúlt kiemelkedő hazai vegyész kutatóit is és ezt a sorozatot Pongor Gábor egyetemi docens írásával indítjuk, a 2010/4 számban, Kapuy Edéről, a kiváló kvantumkémikusról. Megemlékeztünk elhunyt kollégáinkról, Kugler Elviráról, lapunk egykori szerkesztőjéről, Zsádon Béláról, az ELTE professzoráról, a kémiai technológia kiváló oktatójáról és az alkaloid- és polimer-kémia kiemelkedő kutatójáról, Biczó Gézaról, az MTA KK kitűnő kvantumkémikusáról és Kapovits Istvánról, a kénvegyületek szerves kémiájának állami díjas professzoráról. Folytattuk a kiemelkedő hazai kutatóműhelyek eredményeit áttekintő sorozatunkat, s ezúttal a Szegedi Tudományegyetem Gyógyszertudományok Doktori Iskolája mutatkozott be a 2010/3 lapszámban, Prof. Fülöp Ferenc akadémikus vendégszerkesztésével, akinek közreműködését ezúton is szeretném megköszönni.

Ezúttal is szeretnék köszönetet mondani a benyújtott kéziratokat elbíráló valamennyi kollégánknak önzetlen és felelősségteljes munkájáért, felsorolva itt a 116. évfolyamban közzétett dolgozatok lektorait:

*Bakos József, Balogh Mária, Csámpai Antal, Dékány Imre, Felinger Attila, Gilányi Tibor, Hajós György, Hermeicz István, Hórvölgyi Zoltán, Huszthy Péter, Inczédy János, Kövér Katalin, Kremmer Tibor, Kuzsmann János, Láng Győző, Mátyus Péter, Mészáros Róbert, Nagy Géza, Nemes András, Németh Krisztina, Nógrádi Mihály, Pintér István, Skodáné Földes Rita, Sólyom Sándor, Somsák László, Tarczay György, Vékey Károly, Zrinyi Miklós.*

A szerkesztőség nevében köszönetem fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya anyagi támogatásáért, amellyel a folyóirat megjelenéséhez hozzájárultak, a közlemények szerzőinek és olvasóinknak, valamint a lap előfizetőinek a *Magyar Kémiai Folyóirat* iránti bizalmukért és elkötelezettségükért. Ismételten és külön nyomatékkal köszönöm a külföldi magyar pályatársaink számára kettős előfizetést vállaló kollégáinknak áldozatkészségüket.

Sohár Pál főszerkesztő

## In memoriam Kapovits István



**Kapovits István (1932-2010)**

Nincs szomorúbb annál, mint amikor egy szülő gyászolja gyermekét, a mester a tanítványát, amikor egy idősebb kolléga mond búcsúszavakat egy fiatalabbról. Az élet úgy hozta, hogy 83 éves koromra nekem jutott a feladat, írjak néhány emlékező sort a 78 éves korában elhunyt Kapovits Istvánról. A több mint fél évszázados kollégai-baráti kapcsolatunk hatalmaz fel erre, hiszen az 1956 utáni szomorú időkben a Bruckner-tanszéken együtt vágtunk bele az akkoriban újdonságnak számító kénorganikus kémiai kutatásokba, egy fiatal adjunktus egy még fiatalabb gyakorokkal, és alig néhány hónapja történt, hogy öreg emberként Ruff Ferencel együtt még meglátogathattuk egykori nagybeteg munkatársunkat. Az utolsó találkozón is igyekeztünk felidézni a múltat és jobb híján ezt tesszük most is.

Kapovits István 1932. december 4-én született Sopronhorpácson. Édesapja gazdálkodó az úgynevezett középparaszti rétegből, ami azt jelenti, hogy sem szegényparasztok, sem kulákok nem voltak. István volt a legidősebb gyerek, gondoskodtak továbbtanulásáról, a koszegi gimnáziumba írárták be. Öccse Imre gazdálkodó maradt, Mária húga egy jónevű orvoshoz ment férjhez, a legkisebb fiú, Ignác szintén értelmiségi pályára lépett, állatorvos lett. Távol a szülői háztól István a gimnáziumi éveiben kollégiumi lakó volt és az maradt akkor is, midőn 1951-ben felvették az ELTE vegyész szakára. A szorgalmas és tehetséges fiatalember kitűnt évfolyamtársai közül, nem volt szüksége arra a külső politikai támogatásra, amely akkoriban a munkás-paraszt származású fiatalokat megillette.

Szerves kémiai érdeklődése a végzős vegyészt arra ösztönözte, hogy szakdolgozatát a Bruckner-tanszéken készítse el, témavezetője Wein János adjunktus lett, akivel jól

egymásra találtak, hiszen mindketten ügyeskező kémikusok voltak, és szerették a preparatív-szintetikus munkát. De ennek az együtt-dolgozásnak hamarosan véget vetettek 1956 történelmi napjai. Az egyetemen Kapovits István egyike volt azoknak, akik az októberi forradalom eszméiért fegyvert ragadtak. Szerencsére ennek később nem voltak karriert kettőtörő következményei, megúsza a dolgot egy szigorú feddével. A forradalom leverése után István a tanszéken témavezető nélkül maradt, mivel az „osztályidegen” Wein János másik hét tanszéki kollégával egyetemben elhagyta az országot. A hirtelen támadt „kaderhiány” folytán fiatal korom ellenére én lettem szaklaboratóriumi témavezetője, és innen datálódik több évtizedes szakmai kapcsolatunk. A jól sikerült diplomamunka alapján Bruckner professzor 1957-ben javaslatot tett Kapovits István gyakornoki alkalmazására, amit szerencsére az akkor újjászerveződő kommunista vezetés nem kifogásolt, így lett ő negyven éven át az ELTE szerves kémiai tanszékének alkalmazottja és a kénorganikus kutatói team tagja.

Első öt, idegennyelvű közös dolgozatunk 1962-ben jelent meg (a bevezető kettő a Tetrahedron hasábjain) és a szulfiliminek képződési mechanizmusáról érkezett. Ennek alapján írta meg Kapovits István *Aliciklusos thioaethercarbonsavak előállítás és reakciója chloramin-T-vel* című egyetemi doktori dolgozatát, ami lehetőséget adott későbbi adjunktusi kinevezéséhez. A '60-as évek második felében Ruff Ferenc spektroszkópiai és Kálmán Alajos röntgen-diffrakciós szerkezetvizsgálataihoz Kapovits szolgáltatta a szintetikus hátteret, ami 10 dolgozat társszerzőségét jelentette. A szulfiliminek bázicitásáról és savkatalizált hidrolíziséről szóló későbbi mechanizmus-cikkekben (Tetrahedron, 1972, 1976) már Kapovits István az első szerző. Munkáink összegezését jelentette, hogy az amerikai Kharash professzor felkérésére 1976-ban review cikket közöltünk *Structure, stereochemistry and mechanism of formation of N-acylsulfilimines* címmel. Nem maradt el a hazai elismerés sem: az ELTE kénorganikus csoportja, melynek Kapovits is tagja volt, 1975-ben Akadémiai Díjban részesült.

Szakmai karrierje szempontjából ennél is lényegesebb, hogy 1971-ben Kapovits fontos felfedezést tett: a tioéter-karbonsavak vizsgálata során előállított egy stabilis vegyületet, melynek négyligandumos kénatomot tartalmazó szulfurán-szerkezetet tulajdonított. Ilyen struktúra létezését a legtöbb kutató akkoriban kétségbe vonta, de a felfedező hajthatatlan maradt. Mihelyt Kálmán Alajos röntgendiffrakciós vizsgálatai a feltételezett szerkezetet igazolták, azonnal előzetes közleményt jelentettek meg a J. Chem. Soc. Chem. Commun. hasábjain. Akkor még nem is sejtették, hogy ezzel darázs-fészekbe nyúltak. Nem tudták, hogy az Illinois Egyetemen J.C. Martin professzor már hosszabb ideje aciklusos szulfuránok előállításán fáradozik és velük egy időben publikálja első eredményeit a J. Am. Chem. Soc. folyóiratban. Tekintettel a vitathatatlan egyidejűsége, az amerikai professzornak osztoznia

kellett a magyarokkal az új vegyületcsalád felfedezésének dicsőségében.

A szulfurán-siker Kapovits életében az öröm mellett keserűség forrása is volt. Nehezen viselte el, hogy a technikai vizsgálatok elvégzéséért felelős társszerzője kihasználva jobb lehetőségeit a szulfurán-témát külföldön ő kommunikálja, és helyette ő levelez az amerikai Musher professzorral, aki 1969-ben egy elméleti Angewandte Chemie cikkben megjósolta a Kapovits-féle vegyület létezését és stabilitását. Érdekes azt is megemlíteni, hogy Kapovits István, amikor 1972-73-ban egy éven át a Texas A & M Egyetem vendégkutatója volt, meglátogatta J.C. Martin professzort, aki szívélyes fogadtatásban részesítette. A meglepő fordulat akkor következett be, amikor Martin meghívásunkra Budapestre látogatott. Látva tanszékünk igen szerény lehetőségeit, rájöhett arra, hogy vendéglátója nem lehet az ő hathatós konkurense a nemzetközi porondon, ezért a továbbiakban aránytalanul mellőzte a magyar fél eredményeinek méltatását. Ezek a negatívumok kisebb-nagyobb intenzitással sajnos állandóan nyomasztották Kapovits lelki világát és fokozták mellőzöttségi érzését. A kémiai közélet fondorlatai azonban nem szegték kutatói kedvét. A hazai lehetőségeket jól kihasználva szívós lelkesedéssel folytatta a spirozulfuránok vizsgálatát. Ő maga elsősorban szintézismódszerek kidolgozására koncentrált, a szerkezet és a stabilitás összefüggéseinek tisztázásához kooperációs partnereket keresett. Témavezetői munkáját immár közvetlen munkatársak is segítették, eleinte diplomamunkások, majd fiatalabb kollégák, közöttük Rábai József és Szabó Dénes, akik Kapovits-tanítványoknak tekinthetjük magukat. Szép számmal jelentek meg szulfurán-dolgozatok névűs külföldi folyóiratokban, igazolva a hazai kutatások eredményességét.

Az igazsághoz hozzátartozik, hogy Kapovits százszor jobban szeretett a laboratóriumban kreatív ötleteitől vezérelve dolgozni, semmint az elért eredményekről publikációkat írni. (Ennek munkatársai nem mindig örültek.) Előnyben részesítette a szűkszavú, csak a tények rövid összefoglalására irányuló előzetes közleményeket és a kongresszusi előadásokat. Hacsak lehetett a nemzetközi kénorganikus szimpóziumokra előadásokat vagy posztereket jelentett be: Liblice (1964), Lund (1972), Bangor (1974), Hamburg (1976), Portoroz (1978), Riga (1980), Bangor (1982) szimpóziumi közönsége soraiban láthatta őt, később a konferenciákra inkább csak a tanítványait küldte: Nijmegen (1986), Odense (1988), Caen (1992). Ő maga 1995-ben járt utójára külföldön, Furukawa japán professzor meghívásának tett eleget. Kapovits évtizedeken át rendszeres résztvevője volt a hazai vegyészkonferenciáknak is. Ennek köszönhető hazai ismertsége és az a hosszú ideig érvényben levő ipari kutatási szerződés, amelyet az ő szulfurán-témájával kapcsolatban kötött vele a Chinoin gyógyszergyár.

A laboratóriumban kívül talán csak a könyvtárban időzött szívesen. Igyekezett a témáját érintő kutatásokat részleteiben is megismerni, szenvedélye volt a naprakész irodalmazás. Ennek a „hobbinak” köszönhető, hogy felfigyelt a kén-oxigén kölcsönhatás – voltaképpen a molekulán belüli preferált kén-oxigén közelállás – jelenségére, mely az 1980-as évek elejétől a kénorganikus csoport egyik fontos kutatási területe lett. Az Elsevier kiadó felkérésére erről a témáról

*Nonbonded sulfur-oxygen interaction in organic sulfur compounds* címen Kapovits társszerzőségével összefoglaló cikk készült az Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances monográfia részére. Sajnos ő nem vállalta a hozzá közelebb álló szulfuránfejezet önálló megírását ebben a műben, így erre a feladatra a kiadó J.C. Martin egyik munkatársát kérte fel, aki viszont nem törekedett különösképpen arra, hogy a magyar kutatók úttörő érdemeit kidomborítsa.

Kapovits viszolygása a dolgozatírástól egyre inkább visszaütött tanszéki karrierjére. Bár már egy kazalra való tudományos eredménye volt, hosszú ideig nem lehetett rábeszélni arra, hogy állítsa össze kandidátusi disszertációját. Végül a '80-as évek közepén mégis elkészült a mű, melyet a Tudományos Minosító Bizottság olyan magas színvonalúnak tartott, hogy a szerzőt felszólították, némi kiegészítéssel adja be újra *Diaril-diaciloxispirozulfuránok* című dolgozatát, mégpedig a kandidátúra kihagyásával rögtön az akadémiai doktori fokozat elnyerésére. (Szerves kémiai körökben ez eddig csak Löw Miklóssal történt meg.) A sikeres védelem után megnyílt az út a professzori kinevezés előtt is, amire 1988-ban került sor. Egyébként olyan szakmai tekintélye volt, hogy 1984-ben tudományos fokozat nélkül is megbízták egy iraki vegyész, Kamal A. Mahmud kandidátusi munkájának irányításával: az *Investigations of Pummerer reaction* dolgozat cím jelzi, hogy Kapovits otthonosan mozgott a klasszikus szerves kémia olyan területein is, amelyek függetlenek a szulfuránkémiától.

A '80-as évek elején érdeklődése a spirozulfuránok sztereokémiája, különleges, abXab típusú kiralitása felé irányult. Ez részben sztereospecifikus szintéziseket, részben a racém formában megjelenő szulfuránok resolválását jelentette. A szintézisek terén az első lépéseket Kapovits doktorandusza, Huszthy Péter tette meg, aki később a műegyetem szerves kémiai tanszékének vezető professzora lett, az igazi sikereket ezen a téren azonban egy másik Kapovits-tanítvány, Szabó Dénes érte el a '90-es évek közepén. Ami a szulfuránok resolválását illeti: Bruckner professzor, aki sztereokémiai vizsgálatainkat mindvégig érdeklődéssel kísérte, már a '70-es években ajánlotta Kapovitsnak, hogy valamely királis tölteten (pl. laktózon) kísérje meg az elválasztást. Miután az első kísérletek negatív eredménnyel zárultak, ezt a vonalat elhanyagoltuk. Ami a Kapovits-csoportnak első nekifutásra nem sikerült, azt svéd kutatók korszerű metodikával két évtized múlva mégis megoldották. Mi viszont azzal vígasztalódtunk, hogy elvégeztük jó néhány spirozulfurán szétválasztását enantiomerekre és röntgendiffrakciós úton, valamint CD-technikával meghatároztuk abszolút konfigurációjukat. Ezek a sikeres vizsgálatok is hozzájárultak ahhoz, hogy a tanszéki kénorganikus team vezető kutatói, közöttük Kapovits István 1996-ban Széchenyi-díjat kaptak.

Egyetemi állásához híven Kapovits a kutatás mellett fontos feladatának tekintette az oktatást is. Elsősorban a vegyészhallgatók szerves kémiai laboratóriumi gyakorlatának vezetését vállalta szívesen, a hallgatók munkájának elősegítésére részt vett praktikumok írásában is. Ezen túlmenően az ő nevéhez fűződik a negyedéves, haladó vegyészhallgatók speciális preparatív szerves kémiai gyakorlatának szervezése és vezetése. Ugyanakkor

rendszeresen fogadott diplomamunkásokat és foglalkoztatott diákkörösöket is. Az ELTE 1993-ban megalakult kémiai doktori iskolájában irányító szerepet vállalt: a „Kémiai szintézis és reakciómechanizmus-kutatás” című alprogram vezetője lett, és ezt a tiszteit 1996-ig betöltötte.

A szakmai méltatás mellett jól esik a visszatekintés az együtt eltöltött ötven év hétköznapjaira is, az emlékezés az elmúlt ifjúságra. Felrémlik a fiatal Kapovits hórihorgas, kedvesen mosolygós alakja, aki egy-kettőre belopta magát a tanszéki vezetők és kollégák szívébe. Akkoriban derűt fakasztott a kezdő gyakornok sokszor elmesélt lovagias tette, mellyel aprótermetű, kissé kripli munkatársát, Szondi Tamást megvédte egy kiskörúti talponállóban: „na francba innen, mert ruci lesz” felkiáltással kergette el a Tamással szemtelenkedő huligánokat, és a nyomaték kedvéért lábával nagyot dobantott, mire azok ijedten távoztak. Legénykorában kedvelt résztvevője volt a tanszéki kirándulásoknak, dunai evezőstúráknak. Sokáig emlékezetes maradt az a jó hangulatú tíznapos bükki túra 1958 nyarán, melynek során hármásban, Medzihradszky Kálmán részvételével bejártuk a Bükkplató összes „köveit” a Tarkótól a Bélkőig, és így igyekeztünk feledni az '56 utáni idők megpróbáltatásait. Egy alkalommal az egyetemi kielbooton kettesben, kormányos nélkül merészkedtünk ki a sebesen áradó Dunára. Alig hagytuk el azonban a Római-parti csónakházat, a vészesen rohanó víz megfordította csónakunkat és hirtelen a part mellett szabályszerűen haladó csónaksor közepén találtuk magunkat, de ellenkező irányban. Ezt két idősebb amazon igencsak rossz néven vette, és szándékosságunkat feltételezve dühödten ránk kiabáltak: „Szemetek a Dunán”. Bár a „hajó” visszafordításával volt elég bajunk, István nem mulasztotta el a visszavágást: „Nyanyák, nem ismerkedünk”. Nagy ritkán Fradi-meccsre is kilátogatott, pedig nem volt Fradi-drukker, sőt egyáltalán semmiféle drukker. Nem csatlakozott ugyanis egyetlen csoporthoz, mozgalomhoz sem, nem lépett be semmiféle pártba, mindezek működését erős kritikával, mi több gyanakvással szemlélte. A „nem jó az uraságokkal ujjat húzni” óvatossága benne lehetett őseitől örökölt génjeiben, ez vezérelte talán abban is, hogy '56 után kerülte a konfrontációt a felettes hatalmakkal, sérelmeit inkább magába zárta, de nem felejtette.

Fiatalabb korában részese volt a társasági életnek is, Németh László leányainak baráti köréhez tartozott. Élettársat egy pesti polgárcsaládból választott, hosszas udvarlás után egy jónevu építész ugyancsak építész leányát, Hermány Juditot vette feleségül, A polgári rétegbe való beépülése ellenére paraszti származását a férj sohase tagadta meg, szüleit, rokonait rendszeresen látogatta Sopronhórpácon, legalábbis a sátoros ünnepeken. Kapovitsék házasságát bőséges gyermekáldáskísérte: Judit, István, Gergo, Géza és Réka volt a sorrend A Kapovits-házaspár valamennyiüknek meghitt otthon nyújtott szép budai környezetben, a Branyiszko utcában, majd tágasabban a Kút völgyi úton, és valamennyiüknek diplomát adott a kezébe, elősegítve

későbbi lakásszerzésüket is. Az építkezések terén szerzett tapasztalatait a szerves kémiai tanszék is hasznosította, évtizedeken át Kapovits volt az építkezési felelős, a lágymányosi telephelyre való átköltözés szervezője.

Egyetemi elfoglaltsága és családi kötelezettségei révén nem sok ideje maradt hobbikra. Mindazonáltal kitűnt olvasottságával, főként a filozófiai-politikai tartalmú irodalmat kedvelte, de a szépirodalom se volt idegen tőle. Nem egyszer meglepetést keltett tájékozottságával, amikor például egy társaságban közölte, hogy Bíró Lajosnak, egy kevésbé ismert Ady-kortárs írónak egyik novellájában előfordul egy Orbán Viktor nevé szerepe.

Azt mondják, hogy egy színésznek a pályája csúcspontján kell visszavonulni. Nem kizárt, hogy ez vonatkozhat a tudományos kutatókra is. Mindenesetre Kapovitsnak ebben a kérdésben nem kellett döntenie, helyette a sors intézkedett. Alig múlt el néhány hónap a Széchenyi-díj örömteli átvétele után, 1996 őszén erős fejfájásról, kettős látásról kezdett panaszkodni. A beható orvosi vizsgálat sürgős agymutétet javasolt, aminek idopontját azonnal ki is tűzték. Előtte egy nappal István átadta az ügyeket: kérte tőlem egy külföldre küldött publikáció levelezésének intézését, és vaskos dossziékban kezembe adta folyamatban levő tanszéki kutatásainak összefoglalásra és közlésre váró eredményeit. Másnap megtörtént az operáció, amelyet csakhamar egy második követett, immár életmentő jelleggel. Ezt sajnos csak részben lehetett jól előkészíteni, így az eredmény lesújtó volt: Kapovits Istvánnal többé nem lehetett szakmai kérdésekről tárgyalni. És ezután jött még 13 szenvedéssel teli esztendő, a feleség és a család tiszteletre méltó, heroikus küzdelme a beteg férj és apa, életéért, amiben hitük nagy segítséget nyújtott. A halál csak hosszú idő után végzett régóta kiszemelt áldozatával 2010. június 11-én.

Több mint egy évtizedes távolléte miatt Kapovits alakja a tanszéken – ahol negyven éven át megszokás nélkül dolgozott – egyre inkább homályba merült. A fiatalabb generáció talán már a nevét sem ismeri, az idősebbek szomorú beteglátogatásai is egyre inkább ritkultak. Az egykori szakmai nyáj szétszéledt, a tanítványok nem folytatták a mester ügyét, érdeklődésük a folyamatban levő vizsgálatok lezárása és az eredmények publikálása után a kénatomtól a fluoratom felé fordult. Sic transit gloria mundi, idézhetnénk a régi mondást. De Kapovits munkásságára mégsem ez jellemző. Aktív részese és formálója volt annak a kénorganikus kémiával kapcsolatos izgalmas szakmai kalandnak, amely az ELTE szerves kémiai tanszékén fél évszázadon át sikereiben gazdagon, dokumentáltan zajlott.

A Hermány-családnak Zebegényben, egy dombra felkúszó földterületen kies nyaralója van, Kapovitsék szerették a nyarakat ott tölteni. Kapovits halotti búcsúztatására is a zebegényi templomban került sor, és abban a temetőben nyugszik, melyet Szonyi István *Zebegényi temetés* című képéről ismerünk.

# Változatos szerkezetek\*

HARGITTAI Magdolna\*\*

MTA-BME Anyagszerkezeti és Modellezési Kutatócsoport

BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

Az alábbi összefoglalóban a levelező taggá választásom óta végzett munkánkról számolok be. Egy-két esetben, amikor az új eredmények szorosan kapcsolódnak korábbi munkákhoz, a teljesebb kép kedvéért a korábbi munkát is megemlítem.

## Bevezetés

A szervetlen kémia nagy kihívás a szerkezeti kémikus számára, többek között a lehető legváltozatosabb kötési viszonyai miatt, hiszen a teljesen ionostól a teljesen kovalensig és a gyenge kölcsönhatásokig minden változat előfordul vegyületei körében. Az elmúlt években a szervetlen rendszerek egyik jelentős csoportjával, a fémek halogenidjeivel foglalkoztam, melyek felölelik a periódusos rendszer minden fémének minden halogénnel alkotott vegyületét. Előadásomban a fém-halogenideken keresztül tárgyalom a szervetlen szerkezetek néhány általános jellegzetességét.<sup>1</sup>

Mint általában a szervetlen vegyületek többsége, a legtöbb fém-halogenid is közösleges körülmények között szilárd halmazállapotú. Erősen ionos jellegük miatt a fématomokat különböző koordinációban veszik körül a halogénatomok. Megemlítem, hogy a szerkezeti szervetlen kémiával kapcsolatos első Nobel-díjat, még 1913-ban, Alfred Werner kapta, aki felfedezte, hogy a szervetlen vegyületekben a fématomokat nagyobb számú más atom veszi körül, mint amennyit formálisan vegyértékük megengedne; általában vagy 4 egy tetraéder vagy 6 egy oktaéder csúcsainak megfelelően.

Az alumínium-halogenidek jól példázzák a fém-halogenidekre jellemző leggyakoribb kristályszerkezeteket. Az alumínium-trifluorid kristályában az alumínium iont 6 fluorid ion veszi körül, oktaéderes elrendezésben. A koordináció ugyanilyen az alumínium-triklorid esetében is, azzal a különbséggel, hogy az már rétegrácsos szerkezet. Nyilvánvaló, hogy egyikben sem lehet közvetlenül molekulákat felismerni. Végül az alumínium-tribromid azon ritka fém-halogenidek egyike, amelyeknek molekuláris kristályai vannak; dimer egységekből felépülve.

A szervetlen vegyületek kristályainak térrácsos vagy rétegrácsos felépítése miatt a fázisváltozás drasztikus szerkezeti változással jár együtt. Tekintsük például a rétegrácsos vas-trikloridot, amelyben a kloridionok hatos koordinációban veszik körül a vasiont. Viszonylag alacsony hőmérsékleten szublimál, dimer molekulákként. Ezek a dimer molekulák további néhány száz fokkal

magasabb hőmérsékleten disszociálnak monomer  $\text{FeCl}_3$  molekulákká. Számításaink azt mutatják, hogy a nagyobb gázfázisú oligomerek között azok a stabilisabbak, amelyek szerkezetében fellelhető a szerkezeti kapcsolat a kristályéval, tehát tekinthetők mintegy átmenetnek a kristályszerkezet felé.<sup>2</sup>

A már említett molekulakristályos alumínium-tribromidtól és a hozzá hasonló vegyületektől eltekintve, a legtöbb szervetlen vegyület, köztük a fém-halogenidek többségének esetében is, csak a gázfázisban beszélhetünk molekuláikról. Ezeket egyszerű képletek írják le, de az egyszerű képlet ebben az esetben megtévesztő, mert szerkezetük korántsem egyszerű. Erre azonban csak a legutóbbi időkben derült fény, köszönhetően a kísérleti és elméleti szerkezet-meghatározási módszerek rohamos fejlődésének. A nagy pontossággal meghatározott szerkezetek sokszor váratlan eredményekhez vezetnek, amelyek arra utalnak, hogy egyszerű összegképletük ellenére is ezek a molekulák bonyolultabb felépítésűek. Előadásom fő témája ezek a sok esetben váratlan szerkezetek.

## 1. Bizonytalan szerkezetek

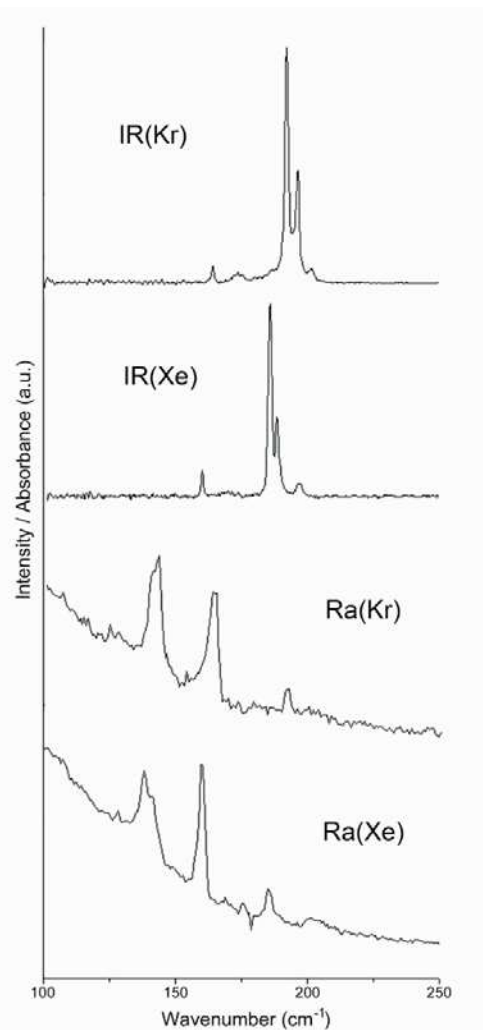
Nem ritka dolog a szervetlen molekulászerkezet kutatásban, hogy különböző módszerek különböző szerkezeteket állapítanak meg még viszonylag egyszerűnek tűnő molekulára is. Sok oka lehet ennek, így például a mérési módszerek alapjául szolgáló kölcsönhatások különbözősége, a kísérleti körülmények közötti eltérés, vagy bizonyos szerkezeti részletek, amelyekre nem minden módszer egyformán érzékeny. Itt a lantanida-trihalogenidekkel kapcsolatos szerkezeti érdekességeket említem meg a diszprózium-trihalogenidek példáján. Elektrodiffrakciós és különböző rezgési spektroszkópiai kísérletekkel vizsgáltuk őket, kiegészítve magas szintű kvantumkémiai számításokkal.<sup>3,4</sup>

Az irodalmi adatok ellentmondásosak abban, hogy ezeknek a molekuláknak az alakja sík vagy piramisos. Saját számításaink szerint, legalábbis a  $\text{DyCl}_3$ ,<sup>5</sup> a  $\text{DyBr}_3$ ,<sup>3</sup> és a  $\text{DyI}_3$ ,<sup>4</sup> síkbeliek. Rezgési spektroszkópiai adataink viszont ellentmondásosnak bizonyultak. Az 1. ábrán felül látható a  $\text{DyI}_3$  mátrix izolációs infravörös spektruma kétféle mátrixban (Kr és Xe). Ezekben megjelenik egy sáv  $160 \text{ cm}^{-1}$  körül, amely a szimmetrikus nyújtásnak felel meg. Ez a normálrezgés tiltott az infravörös spektrumban egy  $D_{3h}$  szimmetriájú molekulára, ezért megjelenéséből arra lehet következtetni, hogy a molekula piramisos,  $C_{3v}$  szimmetriájú. Az ábrán alul láthatóak az ugyanezen mátrixokban felvett Raman spektrumok is, amelyekben a várakozásnak megfelelően ugyancsak megjelenik az erős  $\nu_1$  szimmetrikus

\*A 2010. szeptember 21-én elhangzott székfoglaló előadás nyomán

\*\*Tel.:463-3407; fax: 463-4052; e-mail: hargittaim@mail.bme.hu.

nyújtási rezgés, ugyanott, ahol az infrában, ami azt bizonyítja, hogy az előbbi jellegzetesség valóban piramisos  $D_{3h}$  molekulához tartozik.

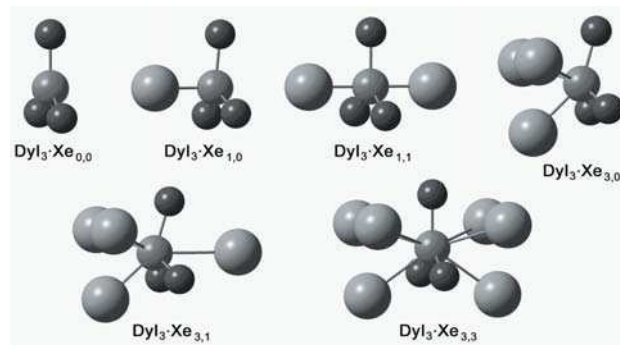


1. Ábra. A  $DyI_3$  mátrix izolációs spektrumai Kr és Xe mátrixokban.<sup>4</sup>

Ugyanakkor, a mátrix-izolációs Raman spektrumokban egy másik erős sáv is megjelenik  $140\text{ cm}^{-1}$  körül, amely a számított sík molekulához tartozó szimmetrikus nyújtási frekvenciának felel meg (lásd az 1. ábrán alul). Lehetséges akkor, hogy mind sík, mind pedig piramisos  $DyI_3$  molekulák léteznek a mátrixokban? Számításokat végeztünk a  $DyI_3$  molekula és különböző számú nemesgáz atomok által képzett komplexekre és azt találtuk, hogy ezek a komplexek meglehetősen stabilisak és ezért valószínű, hogy a mátrixban valóban létrejönnek. Azt találtuk, hogy amennyiben a nemesgáz atomok két oldalról szimmetrikusan kapcsolódnak a  $DyI_3$  molekulához az síkbéli marad, míg aszimmetrikus kapcsolódás esetén piramisossá válik. A 2. ábra mutat néhány ilyen komplex molekulát; stabilizációs energiáikat az ábraaláírásban adtuk meg. Ez a megfigyelés arra figyelmeztet, hogy a mátrix-izolációs spektroszkópiában nem szabad a mátrixként szolgáló nemesgáz atomokat teljesen közömbösnek tekinteni. Mátrixhatást már korábban is megfigyeltek; esetünkben az volt a különleges, hogy a mátrix anyagával létrejött komplexek képződése kétféle szerkezethez vezetett. Vizsgálatunk alapján érthető, hogy miért számolhattak be sokféle spektroszkópiai kísérlet

nyomán piramisos szerkezetekről egyébként síkbéli lantanida-trihalogenid molekulák esetében.

Továbbra is a lantanida vegyületeknél maradva, általánosan elfogadott az az elképzelés, hogy a lantanidákban a 4f pályák olyan mélyen helyezkednek el az elektronhéjban (a lantanidákban a vegyértékhéj a 6. héj), hogy nem gyakorolnak hatást a molekulaszervezetre. Mi is így találtuk ezt a monomer molekulákra, amelyek alapállapotú és különböző gerjesztett elektronállapotú molekuláiban a kötéshossz azonos. Ezért volt meglepő, hogy dimer molekuláik egyes kötéshosszai feltűnően, akár  $4^\circ$ -kal is, eltérhetnek az elektronállapottól függően—vagyis attól



2. Ábra. A  $DyI_3$  mátrix-izolációs rezgési spektroszkópiai vizsgálata során a nemesgáz mátrixban képződő komplexek néhány lehetséges szerkezete.<sup>4</sup> Stabilizációs energiák, első sor: 0, -29, -50, -45 kJ/mol; második sor: -53 és -51 kJ/mol (a különálló  $DyI_3$  egységek és az n darab nemesgáz atom összenergiájához viszonyítva).

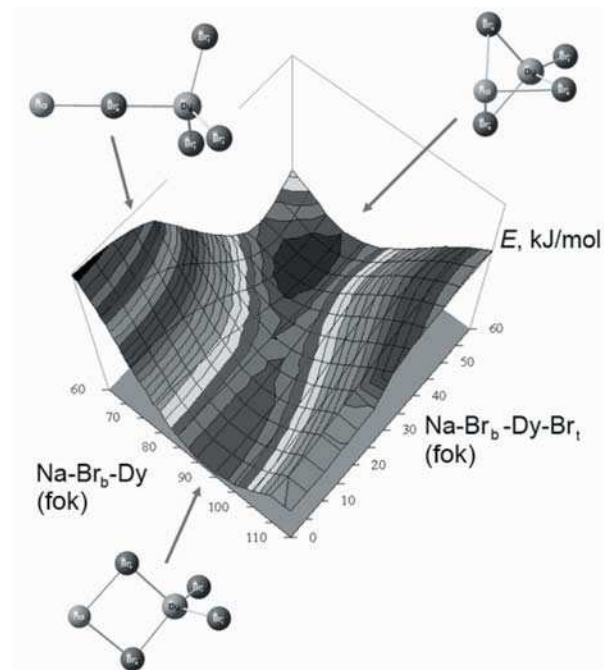
függően, hogy az elektronok hogyan osztoznak az üres 4f pályákon.<sup>3,4,5</sup> Úgy tűnik, hogy ez összefüggésbe hozható a 4f pályák alakjával; vagyis mégsem annyira közömbösek a 4f elektronok, mint ahogy azt eddig hittük—és képesek arra, hogy befolyásolják a viszonylag könnyen változtatható kötéshosszokat.

## 2. „Mozgékony” molekulák

Mozgékonyak („floppy”) azokat a molekulákat nevezzük, amelyek könnyen változtatják alakjukat. Ezeknek a molekuláknak a körébe sok iparilag fontos rendszer tartozik. A lantanida-halogenideknek alkáli-halogenidekkel képzett komplexei gyakorlati szempontból azért fontosak, mert a fém-halogenid-lámpákban is képződnek a lámpa magas, esetleg több ezer fokos működési hőmérsékletén. A molekula alapegysége az  $LnX_4^-$  anion, amely körül az alkáli ion könnyen mozog, ezért többféle szerkezet is elképzelhető.<sup>6,7,8</sup> A 3. ábra egy ilyen molekula potenciális-energia felületét mutatja; ezen látszik, hogy a legkedvezőbb szerkezet az, amelyben az alkáli ion három halogénatomhoz kapcsolódik. Azonban a rendszer nagyon kis (kisebb, mint  $10\text{ kJ mol}^{-1}$ ) energia-befektetéssel átfordulhat a kétfogú szerkezetbe, amely szintén stabilis. Az a szerkezet azonban, amelyben az alkáli atom csak egy halogénhez kapcsolódik, nem stabilis.

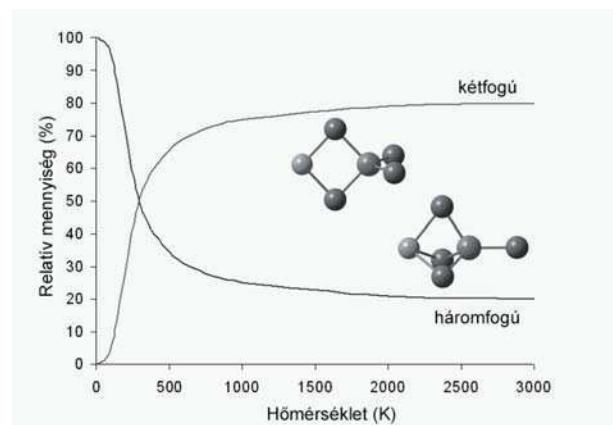
Megvizsgáltuk, vajon a lámpák magas hőmérsékletén melyik szerkezet a legstabilisabb és azt találtuk, hogy ez már nem a háromfogú szerkezet. A hőmérséklet növelésével viszonylag hamar a kétfogú szerkezet válik uralkodóvá és a gőzfázisban mintegy 80 %-ban ez van jelen, ahogy azt a

4. ábra illusztrálja. A magyarázat a két szerkezetet jellemző entrópia eltéréseben található.



3. Ábra. A NaDyBr<sub>4</sub> vegyes komplex potenciális-energia felülete a lehetséges szerkezetek helyének bejelölésével.

„Mozgékony molekulának” tekinthetők a stroncium-diklorid és a stroncium-dibromid is, mivel behajlításukhoz (vagy kiegyenesítésükhöz) nagyon kis energia is elégséges. Ezért nevezik a SrCl<sub>2</sub> és SrBr<sub>2</sub> molekulát gyakran „kvázilineárisnak”. A kvázilineáris elnevezést olyan molekulákra alkalmazzák, amelyekben a lineáris állapotnak megfelelő energiáját kisebb mint a molekula hajlítási frekvenciája vagy nagyjából azzal azonos mértékű; ezért a valódi alapállapot igen nehezen észlelhető. Elektron-

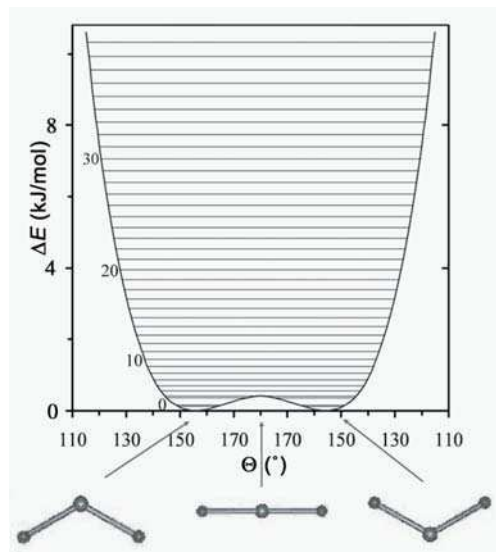


4. Ábra. A NaDyBr<sub>4</sub> komplex szerkezetének változása a hőmérséklettel.<sup>1</sup>

diffrakcióval vizsgáltuk mindkét molekulát,<sup>9,10</sup> és a SrCl<sub>2</sub>-t magas szintű kvantumkémiai számításokkal is. Az 5. ábra a molekula láthatóan erősen anharmonikus hajlítási potenciálfüggvényét mutatja be.

A SrCl<sub>2</sub> elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklete 1500(50) K volt. Ezen a hőmérsékleten a molekulák többsége hajlított, ezért ilyen esetben a kísérlet a sokféle „hajlítottságú” molekula

átlagát észleli. Ugyanakkor, a számítások szempontjából is nehéz feladatot jelent egy ilyen változékony rendszer, mert a nagyon kis energiakülönbségek miatt a számítás eredménye erősen módszer- és bázis-függő.



5. Ábra. A SrCl<sub>2</sub> molekula hajlítási potenciális-energia felülete (MP2//4f3g1h/ccpV5Z).<sup>9</sup>

Végül, a kísérlet és a számítások együttes alkalmazásával sikerült megbízhatóan meghatározni a molekula szerkezetét és a kétféle módszer eredményei—természetesen azonos fizikai tartalomra konvertálva—egyeznek. Az egyensúlyi Sr–Cl kötőhossz 2.606 Å a sűrűségfüggvény számításból és 2.607(13) Å a kísérletből. A kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötőhossz 2.625(10) Å, és az ugyancsak kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötésszög pedig 142(4)° a kísérletből és 145° a számításból. A magas szintű számítások alapján a SrCl<sub>2</sub> molekula egyensúlyi állapotában is hajlított, 153.5(2.6)°-os kötésszöggel.<sup>9</sup>

### 3. A Jahn-Teller hatás

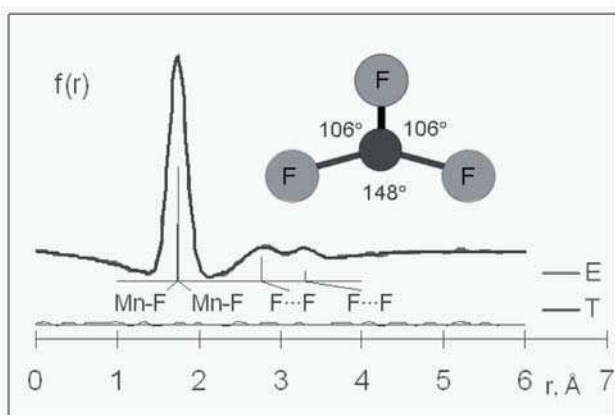
A Jahn-Teller effektus eredeti megfogalmazása szerint egy nem lineáris, szimmetrikus, elfajult elektronállapotú molekula nem stabilis és ezért kisebb szimmetriájú szerkezetté torzul, miáltal az elfajultság megszűnik.<sup>11,12,13</sup> Úgy is leírhatjuk ezt, hogy ha egy nagyon szimmetrikus molekulának vannak részlegesen betöltött elfajult elektronpályái, akkor az elektronháj szimmetriája kisebb, mint a magkonfiguráció szimmetriája. Emiatt a rendszer nincs egyensúlyban és ezért a magok kimozdulnak a nagy szimmetriájú állapotból; kisebb energiájú állapotba kerülnek és a rendszer ily módon stabilizálódik.<sup>14,15</sup>

A réz-klorid és a mangán-trifluorid kristályai a Jahn-Teller effektus tipikus példái. Mindkettőben a fémiont hatos koordinációban veszik körül a halogenid ionok, de nem egyforma távolságban, mint ahogy ezt egy szabályos oktaédres elrendezésben várnánk, mert a hat halogenid ion közül két egymással szemközti halogenid ion jóval távolabb van, mint a másik négy, tehát a szerkezet tetragonálisan megnyúlt, D<sub>4h</sub> szimmetriájú. Gázfázisú elektrondiffrakcióval és kvantumkémiai számításokkal meghatároztuk a mangán-trifluorid molekulaszervezetét.<sup>16</sup>

Megállapítottuk, hogy a  $\text{MnF}_3$  szabad molekuláiban is történik Jahn–Teller torzulás, és ennek következtében a molekula a várható legnagyobb ( $D_{3h}$ ) szimmetria helyett csak  $C_{2v}$  szimmetriájú. Mindez szépen látszik a molekula ún. radiális eloszlásán (a gőzben levő molekulák atom-atom távolságainak valószínűségi sűrűségeloszlásán, 6. ábra): a F...F nem-kötő távolságnak megfelelő csúcs felhasad, annak következtében, hogy a molekula szögei a  $120^\circ$ -hoz képest erősen torzulnak (két  $106^\circ$ -os és egy  $148^\circ$ -os szög); emellett a Mn–F kötések is felhasadnak egy rövidebb és két hosszabb kötésre. A szimmetria-csökkenés stabilizálja a molekulát.

A Jahn–Teller hatás fellépését bizonyos csoportelméleti megfontolásokkal valószínűsíthetjük. Az effektus valójában nem más, mint a molekula elektron hullámfüggvényének és rezgési hullámfüggvényének a csatolása és ezért kivételt képez az egyébként általánosan érvényesülő Born–Oppenheimer közelítés alól.<sup>17</sup> A csoportelméleti megfontolások szerint a torzulás csak akkor lehetséges, ha a molekula alap elektronállapota szimmetriájának önmagával képzett direkt szorzata felbontásakor kapunk olyan irreducibilis reprezentációkat, amelyek azonosak a molekula valamelyik normál-rezgésének a szimmetriájával. A  $\text{MnF}_3$  esetében könnyen levezethető, hogy az a közös irreducibilis reprezentáció, amely elvezethető a geometria torzulásához,  $e'$  szimmetriájú, és a megfelelő rezgés olyan torzuláshoz vezet, amely a molekula  $D_{3h}$  szimmetriáját  $C_{2v}$  szimmetriára csökkenti.

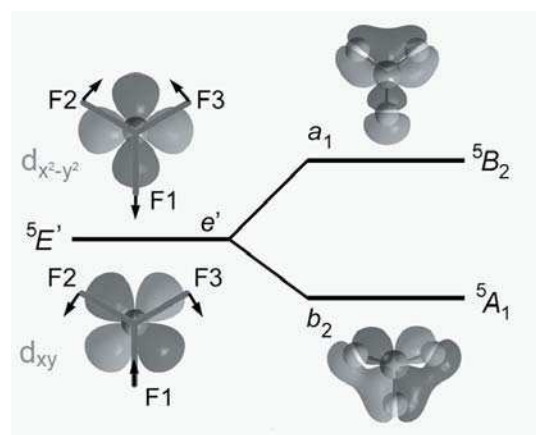
Más módon is beláthatjuk a Jahn–Teller torzulás okát, ahogy ezt itt a  $\text{MnF}_3$  példájával illusztrálom (7. ábra).<sup>14</sup> A torzulatlan szerkezetben egy elektron van egy kétszeresen elfajult  $\delta$  pályán és attól függően, hogy a két idetartozó pálya (a  $d_{xy}$  és a  $d_{x^2-y^2}$ ) közül melyikre kerül az elektron, más szerkezet várható. Ha az elektron a  $d_{xy}$  pályán van (lásd a 7. ábra alsó részén), ennek a pályának a



6. Ábra. A  $\text{MnF}_3$  molekula elektrondiffrakciós radiális eloszlásgörbéje.<sup>16</sup> A görbe egyértelműen illusztrálja azt, hogy a Jahn–Teller hatás következtében a molekulában a F...F távolságok felhasadnak.

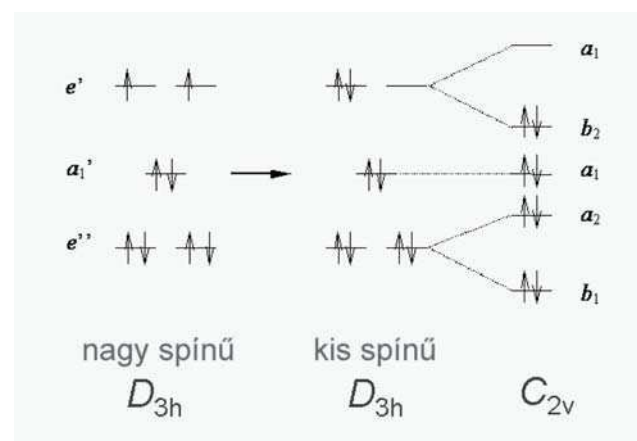
töltéssűrűsége és az erősen negatívan töltött fluorid ionok taszítják egymást, aminek következtében a két érintett kötés, a Mn–F2 és a Mn–F3 kötés, megnyúlik és a köztük levő szög kinyílik, míg a harmadik, a Mn–F1 kötés, kissé megrövidül. Ez elvezet a  $C_{2v}$  szimmetriájú  $^5A_1$  alapállapothoz, ahogy az ábrán látható. Ugyanakkor, ha az elektron a  $d_{x^2-y^2}$  pályán van (7. ábrán felül), a fent említett elektrosztatikus taszítás miatt a MnF2 és a Mn–F3 kötés közti szög bezárul és a kötések rövidülnek, míg az ebben az esetben kedvezőtlen helyzetű

Mn–F1 kötés megnyúlik. Ennek a változatnak az  $^5B_2$  átmeneti állapot felel meg.



7. Ábra. A Jahn–Teller hatás illusztrálása a  $\text{MnF}_3$  molekula példáján.<sup>14</sup>

Erős és az előbbihez hasonló jellegű Jahn–Teller hatást figyeltünk meg az arany- és az ezüst-trihalogenidekben is.<sup>18,19,20,21</sup> Érdekes különbség van azonban a  $\text{MnF}_3$  és a 11. csoport trihalogenidjei között, ami elektronszerkezetük különbözőségére vezethető vissza. A mangán-trifluoridnak 4, míg az arany és ezüst-trihalogenideknek 8  $d$  elektronja van. Ezért, amíg a  $\text{MnF}_3$ -ban egyértelműen várható a pályafelhasadás, ez kevésbé egyértelmű a 11. csoport elemeinél. Ahogy a 8. ábra mutatja, az utóbbinál a Hund-szabállyal összhangban nagy spinű  $D_{3h}$  szerkezet várható és ennél az elektroneloszlásnál nem számíthatunk Jahn–Teller torzulásra, hiszen az nem okozna energia nyereséget. Ezekben a szerkezetekben Jahn–Teller torzulás csak a kis spinű szerkezetre várható, ami viszont magasabb energiájú, mint a nagy spinű szerkezet. Számításaink viszont azt mutatták, hogy a Jahn–Teller torzulás nyújtotta energianyereség olyan nagy, hogy ez bőven „fedezze” a spin párosodást és még így is energianyereség következik be. Ezt az érdekes jelenséget Jahn–Teller hatás által kiváltott „spin crossover”-nek, spin-váltásnak nevezzük.

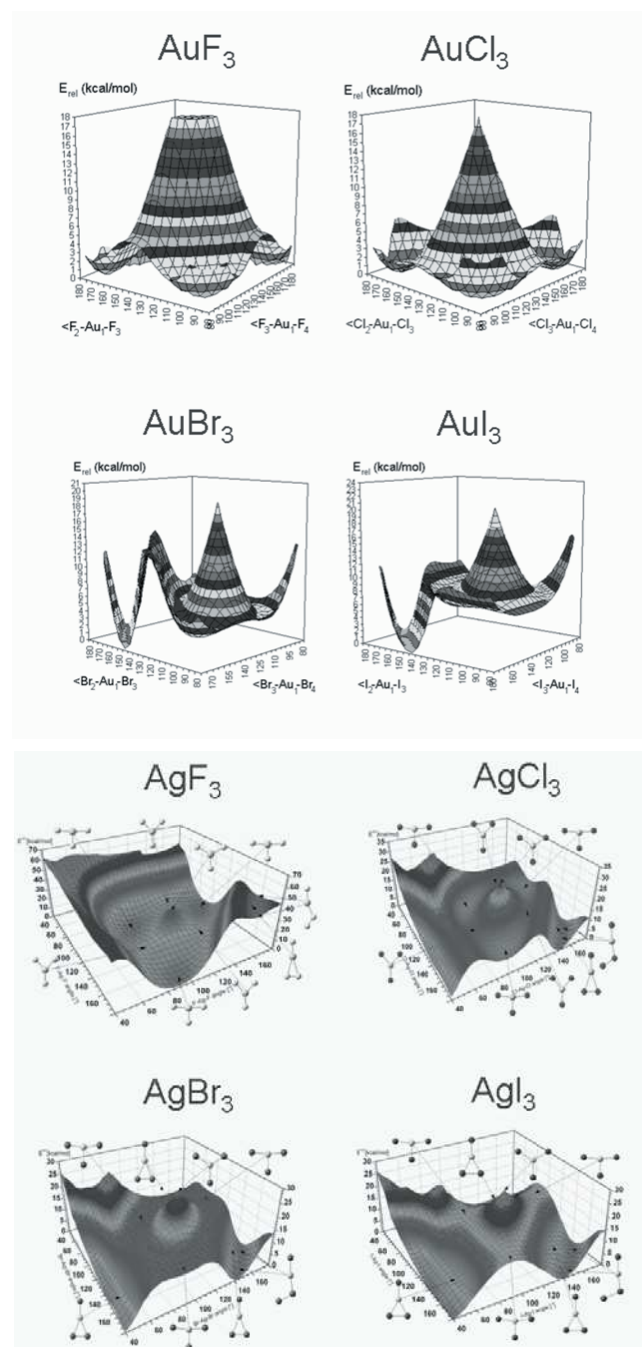


8. Ábra. Az arany  $d$  elektronpályáinak betöltöttsége az arany-trihalogenidjeiben.

Kiszámítottuk az arany- és ezüst-trihalogenidek teljes potenciális-energia felületét.<sup>20,21</sup> Ezeket a 9. ábra mutatja. Az  $\text{AgF}_3$  és különösen az  $\text{AuF}_3$  és  $\text{AuCl}_3$  esetében tipikus, ún. mexikói kalap alakú potenciálfelületet kapunk, amely jól érzékelteti, hogy a nagy-szimmetriájú  $D_{3h}$  szerkezet nagyon



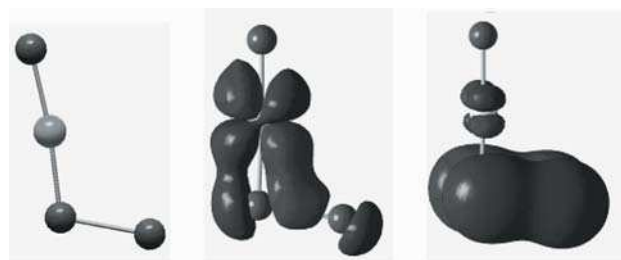
magasan helyezkedik el és a minimum szerkezetnek három egyforma mélységű völgy felel meg, köztük kissé nagyobb és egyforma energiájú átmeneti szerkezetekkel. Az  $\text{AuF}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$  és  $\text{AgF}_3$  esetében ez az átmeneti szerkezeteknek megfelelő gát elég magas ahhoz, hogy egy kísérlet külön érzékelhesse a minimum szerkezeteket. Ezt a viszonylag ritka jelenséget *statikus Jahn–Teller hatásnak* nevezzük. Ha a gát a minimumok között alacsony és a rendszer ezért könnyen átfordul, dinamikus Jahn–Teller hatásról beszélünk és ilyen esetben egy kísérlet nagy valószínűséggel csak a szerkezetek átlagát érzékeli, ami elképzelhető, hogy a torzulatlan nagy szimmetriájú szerkezetnek felel meg. Ezért is voltunk különösen szerencsések a  $\text{MnF}_3$  molekulával, amelyben elektrondiffrakciós kísérletünkkel egyértelműen kimutathattuk a statikus Jahn–Teller hatást.



9. Ábra. Az  $\text{AuX}_3$  és  $\text{AgX}_3$  molekulák potenciális-energia felületei.<sup>20,21</sup>

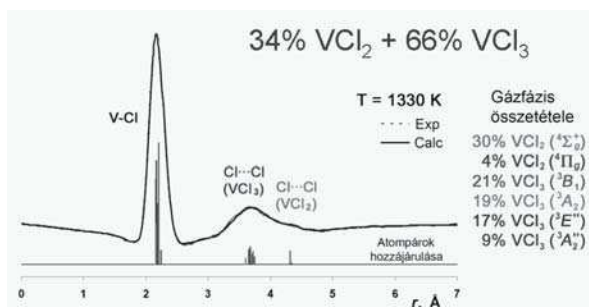
Az  $\text{AuBr}_3$  és az  $\text{AuI}_3$  molekulákban, valamint az  $\text{AuF}_3$  kivételével az összes ezüst-trihalogenid esetében egy újabb, eddig ismeretlen szerkezethez tartozó minimumot találtunk a potenciális-energia felületen. Ez a minimum a Jahn–Teller felületen kívül van és mélyebb, mint annak bármelyik pontja (lásd 9. ábra). Az arany-tribromid esetében magas energiagát választja el ezt a minimumot a Jahn–Teller felülettől, míg az arany-trijodidnál energiagát leküzdése nélkül el lehet ide jutni és ugyanez érvényes a három ezüst-trihalogenidre is.

Amely minimumnak megfelelő szerkezetet a 10. ábra mutatja; ez a molekula valójában a nemesfém-monohalogenid és egy halogén molekula donor-akceptor komplexe. A szintén bemutatott két molekulapálya jól illusztrálja a valóságos trihalogenidektől eltérő kötésviszonyokat. A termodinamikai számítások az  $\text{AgI}\cdot\text{I}_2$  és  $\text{AuI}\cdot\text{I}_2$  molekulákat stabilisnak mutatják.<sup>20,21</sup> A jód molekula gyakran képez donor-akceptor komplexeket, amelyekben általában akceptorként szerepel, gondoljunk csak a trifenilfoszfínnal alkotott komplexére. Itt azonban más a helyzet. Számításaink egyértelműen azt mutatják, hogy ebben a rendszerben a jód a donor és az AuI vagy AgI molekula az akceptor.



10. Ábra. Az  $\text{AgI}\cdot\text{I}_2$  és  $\text{AuI}\cdot\text{I}_2$  molekulák szerkezete és két molekulapályája.<sup>20,21</sup>

Visszatérve a Jahn–Teller hatásra; megvizsgáltuk a vanádium-halogenideket is.<sup>22</sup> Eredetileg a  $\text{VCl}_2$  vizsgálatával foglalkoztunk, de annak elpárologtatásakor kiderült, hogy a vegyület a magas, 1060 K hőmérsékleten részben elbomlott  $\text{VCl}_3$ -ra és klórra. A bonyolult gőzösszetétel miatt az elektrondiffrakciós kísérlet alapján egyedül lehetetlen lenne megbízhatóan meghatározni a molekulák szerkezetét. Ezért kvantumkémiai számításokat végeztünk mind a di-, mind a trihalogenidre. A  $\text{VCl}_2$ -ben három, a  $\text{VCl}_3$ -ban mindössze két elektron van a 10 elektront befogadni képes 3d pályán. Ez az egyik oka annak, hogy a különböző elektronállapotok között nagyon kicsi az energiakülönbség. Multireferenciás számításaink ezt igazolták is, különösen a  $\text{VCl}_3$ -ra. Ezért arra kellett számítanunk, hogy a gőzfázisban az alapállapotú molekulák mellett többféle gerjesztett elektronállapotú molekula is jelen van. Valóban, ahogy a 11. ábrán a radiális eloszlási görbe mutatja, négyféle  $\text{VCl}_3$  és kétféle  $\text{VCl}_2$  molekula jelenléte várható a gőzben. Nyilvánvaló, hogy ilyen sokféle és nagyon hasonló atom-atom távolságokat tartalmazó molekulára csak átlagszerkezetet lehetne a kísérletből meghatározni. Ugyanakkor, bizonyos paramétereket, így például a különböző molekulák kötéshosszainak a különbségét, átvéve a számításból az analízis jó egyezést eredményezett a kísérleti és elméleti eloszlások között, ami alátámasztja a többféle módszer együttes alkalmazásának az előnyeit különösen bonyolult rendszerek esetében.



11. Ábra. A  $VCl_2$  elpárologtatásakor képződő gőz összetétele az elektrondiffrakciós vizsgálat és kvantumkémiai számítások alapján.<sup>22</sup>

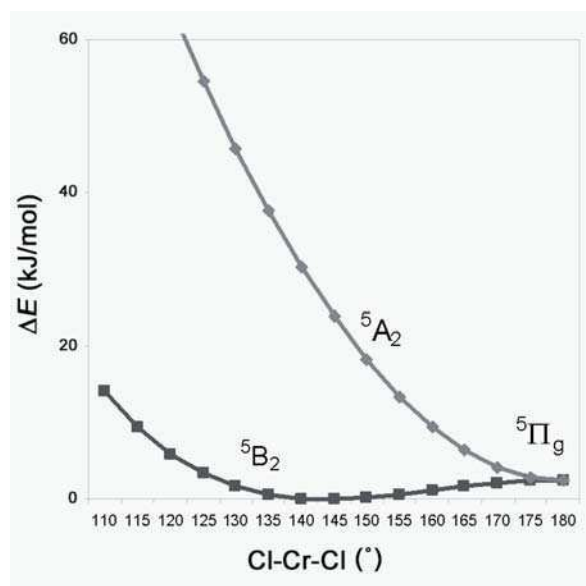
#### 4. Renner–Teller hatás

A Renner–Teller hatás szorosan kapcsolódik a Jahn–Teller hatáshoz.<sup>14,15</sup> Az utóbbi jellemzésekor mindig megemlítjük, hogy „nem-lineáris molekulákra” érvényes. Könnyű belátni, hogy miért van ez a megkötés. Tekintsünk egy lineáris háromatomos molekulát, mint amilyen például a  $CrCl_2$ . Ebben a króm d elektron konfigurációja  $d^4$ , a lehetséges elektronállapotok közül a  $\Pi$  elektronállapotban várhatnánk Jahn–Teller hatást. Az egyetlen normálrezgés, amely csökkentheti a molekula szimmetriáját, a degenerált  $\pi$  szimmetriájú hajlítás. Azonban, a csoportelmélet szabályai szerint nincs lehetőség torzulásra, mivel nincs megfelelő— $\pi$  szimmetriájú—irreducibilis reprezentáció a  $\Pi$  elektronállapotnak önmagával való direkt szorzatában. Ezért az elektron-rezgési kölcsönhatásban a lineáris tag eltűnik. Ugyanakkor, ez nem jelenti azt, hogy nem lehetnek akár jelentős négyzetes tagok; és ha igen, bekövetkezhet torzulás—és ez a Renner–Teller hatás. Egyszerű megfontolásokkal is könnyű ezt belátni. A  $\Pi$  elektronállapotban egy elektron van egy elfajult  $\pi$  pályán; ami ebben az esetben vagy a  $d_{xz}$  vagy a  $d_{yz}$  pálya. Egy lineáris háromatomos molekula esetében a molekula szimmetriáját a hajlítási rezgés csökkentheti, amely egy kétszeresen degenerált rezgés. Nyilvánvaló, hogy ha abban a síkban próbáljuk a molekulát behajlítani, amelyben az elektron van, ez nehezebb lesz, és nem ugyanakkora energiát igényel, mint az arra merőleges síkban—amelyikben a  $d$  pálya üres. Ezáltal a hajlítási rezgés többé már nem elfajult és a molekula behajlik, szimmetriája csökken.

A Renner–Teller hatás természeténél fogva gyengébb, mint a Jahn–Teller hatás és ezért sokszor csak dinamikus jellegű és ezáltal kísérleti módszerekkel nehezen érzékelhető. Szerencsések voltunk, hogy két rendszerben is ki tudtuk mutatni. A  $CrF_2$  molekulára végzett kvantumkémiai számításaink igazolták a Renner–Teller hatás fellépését, amennyiben a lineáris  $\Pi$  elektronállapot nem a legstabilisabb szerkezet.<sup>23</sup> Szétválak két nem-elfajult szimmetriájú szerkezetre, amelyek közül a  $140\text{--}150^\circ$ -os kötésszögű  ${}^5B_2$  elektronállapot valamivel stabilisabb, mint a  $\Pi$  állapot. Ugyanakkor, az energiakülönbség a lineáris és a hajlított szerkezet között olyan kicsi és módszerfüggő, hogy nincs esély arra, hogy kísérlettel a minimum-energiához tartozó szerkezetet meghatározhassuk. Ezek mellett a szerkezetek mellett még egy másik szerkezet is közel van energetikailag, ezért annak a jelenlétére is számítani kell az elektrondiffrakciós kísérlet körülményei között. A számított bonyolult összetételnek megfelelő modell kiválóan egyezik a kísérleti eloszlással, de ez nem tekinthető bizonyítéknak,

csak annyit mondhatunk, hogy a számítások által javasolt szerkezetek és gőzösszetétel összhangban van a kísérleti megfigyelésekkel.

A króm-diklorid valamivel szerencsésebb eset.<sup>24</sup> Itt a különböző szintű számítások egyértelműen jelzik a Renner–Teller torzulást (lásd 12. ábra), a számított kötésszög  $147^\circ$ . Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis szintén bizonyította, hogy a  $CrCl_2$  molekula hajlított, amennyiben a lineáris molekulára számított modell nem egyezik a kísérleti eloszlásokkal (a kísérleti adatok szerint a kötésszög  $149(9)^\circ$ ). A számított és kísérleti kötéshosszak is jól egyeznek, az egyensúlyi kötéshossz a számításból  $2.193 \text{ \AA}$ , a kísérletből pedig  $2.196(20) \text{ \AA}$ , míg a hőmérsékletre átlagolt kötéshossz  $2.214(13) \text{ \AA}$ .

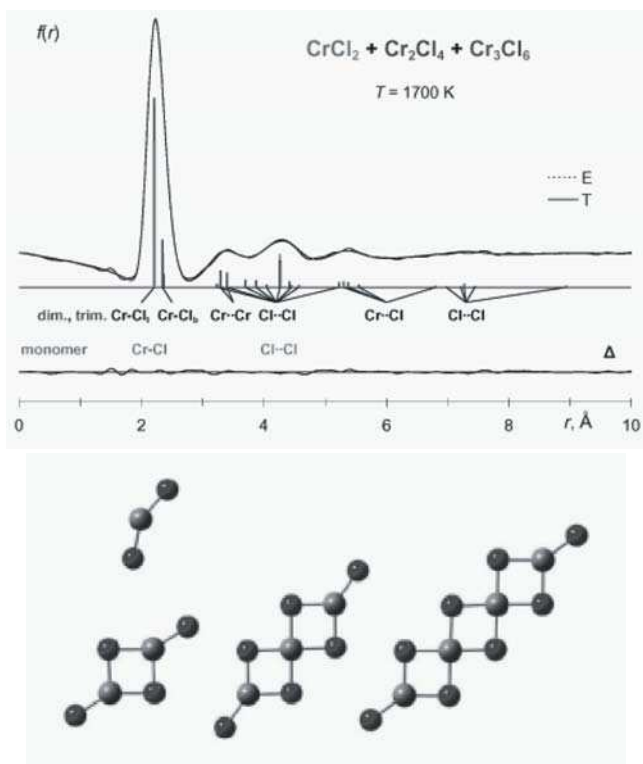


12. Ábra. A  $CrCl_2$  molekula Renner–Teller torzulását mutató potenciálgörbéje.<sup>24</sup>

A króm-diklorid elektrondiffrakciós kísérletének analízise szerint a gőzben többféle molekula van jelen, a monomer mellett dimerek és trimerek is (lásd 13. ábra). A dimer két-halógen-hidas szerkezet, amely a várható  $D_{2h}$  szimmetria helyett kisebb,  $C_{2v}$  szimmetriájú, feltehetően az ún. pszeudo-Jahn–Teller hatás következtében. Erről a jelenségről akkor beszélünk, ha egy molekula két elektronállapota kerül közel egymáshoz és azok keverednek. A trimer molekulára végzett számításaink szokatlan szerkezethez vezettek, a megszokott hatos gyűrű helyett két négyes gyűrű összekapcsolódásával alakul ki a szerkezet. Ez a négyes gyűrűkből álló egység szerepel ezután a nagyobb oligomerekben és végül a króm-diklorid kristályrácsában is, amely ilyen négyes-gyűrűs láncokból épül fel. Így a monomer molekulától kezdve a kristályig a kapcsolat egyértelmű. A kristály, éppen a láncszerkezet miatt, amint az várható, Jahn–Teller hatást mutat. Ezáltal a króm-diklorid rendszer egészen különleges annyiban, hogy az összes elektron-rezgési kölcsönhatás megjelenik benne: a Renner–Teller hatás (monomer molekula), a pszeudo-Jahn–Teller hatás (dimer) és végül a Jahn–Teller hatás (kristály). Még egy érdekességet érdemes megemlíteni: a dimerektől kezdve a kristályszerkezetig, a króm-atomok 4 azonos spinű d elektronjának iránya a szomszédos króm atomokon ellentétes, antiferromágneses csatolást mutatva.

## 5. Relativisztikus hatás

Három módon jelentkezik a relativisztikus hatás a molekulákban; az s pályák összehúzódásában, a d pályák kiterjedésében és a spin-pálya-csatolásban. Az elektron tömegének relativisztikus növekedése folytán az 1s pálya—és az ortogonalitás következtében az összes többi héj s pályája is—összehúzódik, ez az elsődleges effektus. Az s pályák, összehúzódásuk következtében, közelebb kerülnek a maghoz, ezáltal jobban árnyékolják a magtöltést, ami arra vezet, hogy a d, és kisebb mértékben az f pályák is



13. Ábra. (fent): A  $\text{CrCl}_3$  gőzében levő molekulák radiális eloszlásgörbéje és (lent) a monomer és kisebb oligomerek szerkezete.<sup>24</sup>

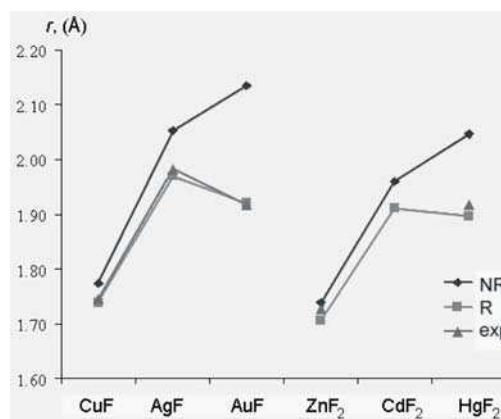
lazulnak, energetikailag destabilizálódnak, és kiterjednek—ez a másodlagos hatás. Végül a harmadik következmény a spin-pálya-csatolás.

Természetesen, nincs szó valóságos összehúzódásról és kiterjedésről, hiszen a valóságban nem-relativisztikus atom nem létezik. Amiről itt szó van az csak a nem-relativisztikus Schrödinger-féle és a relativisztikus Dirac-féle *leírás különbsége*; tehát az egyszerűsített nem-tökéletes leíráshoz képest beszélhetünk csak az s-pályák összehúzódásáról és a d-pályák kiterjedéséről.

Talán a legnyilvánvalóbb jelentkezése a jelenségnek az arany sárga színe, ami annak a következménye, hogy az aranyban az 5d-6s átmenet sokkal kisebb energiájú, mint az ezüstben a 4d-5s átmenet. Relativisztikus hatás nélkül az arany ugyanúgy szürke-szürkésfehér lenne, mint az ezüst. Hasonlóan, a higany halmazállapota is a 6s héj összehúzódásának tulajdonítható.

Molekulák szerkezetében a relativisztikus hatás legegyszerűbb megnyilvánulása a kötések rövidülése a

nem-relativisztikus elképzeléshez képest. A periódusos rendszer oszlopaiban lefelé haladva azt várjuk, hogy az atomok méretnövekedésével együtt azok kötőhossza is nő különböző molekuláikban. A 14. ábra a 11. és 12. csoport mono- és dihalogenidjeiben mutatja a kötőhossz változását. A réztől az ezüstig valóban nő a kötőhossz. Ugyanez történik az ezüst és az arany viszonyában, ha nem-relativisztikus számításokat végzünk. Azonban a relativisztikus számítások más mutatnak—és ezek egyeznek meg a kísérleti értékekkel. A jelenség hasonló a 12. csoportban is, ha nem is ennyire erősen jelentkezik (az arany különleges helyet foglal el a legnagyobb mérvű relativisztikus hatással; az effektus nő a 4f [lantanida kontrakció] és az 5d pályák [3. átmeneti-fém-sor kontrakció] feltöltődésével, ami az aranytól fejeződik be).



14. Ábra. A Cu-Ag-Au és a Zn-Cd-Hg sorban a kötőhosszak változása. NR: nem-relativisztikus számítás, R: relativisztikus számítás, exp: kísérlet

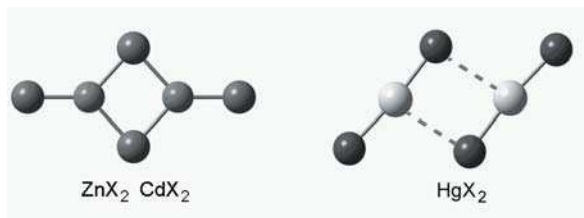
Néhány egyéb példa a relativisztikus hatás geometriai jelentkezésére: elektrondiffrakcióval és kvantumkémiai számításokkal is meghatároztuk az arany trihalogenidek dimerjeinek szerkezetét,<sup>18,19,20</sup> amelyek felépítése a 15. ábrán látható; két halogén-hidas sík szerkezet. Ez eltér a fém-trihalogenidekre általában jellemző két torzult tetraéder összekapcsolódásával létrejövő szerkezettől és az eltérést a relativisztikus hatással magyarázhatjuk. A hatás következtében az arany 6s héja összehúzódik, az 5d héj viszont kitágul és így a kettő közeledik egymáshoz, miáltal az 5d pályák a vegyértékhéj részévé válnak. Ezt az ún. NBO (Natural Bond Orbital vagy természetes kötés pálya) vizsgálatunk is alátámasztotta. A d pályák alakja jobban kedvez a sík elrendződésnek, mint a tetraédesnek.



15. Ábra. Az arany-tifluorid és -triklorid dimerjeinek szerkezete és a d-pályák kötésben való részvételének illusztrálása egy molekulapályával.<sup>18,19</sup>

A higany-dihalogenidek dimerjei is „szokatlan” szerkezetűek. Hasonló dimerek általában  $D_{2h}$  szimmetriájú molekulák, ahogy a  $\text{Zn}_2\text{X}_4$  és  $\text{Cd}_2\text{X}_4$  szerkezetek mutatják (16. ábra).<sup>25</sup> A higany-dihalogenidek dimerjei ugyanakkor  $C_{2h}$  szimmetriájúak, viszonylag gyenge kölcsönhatással (16. ábra). Ennek is a relativisztikus hatás az oka; a

higany elektronegativitása jóval nagyobb, mint a cinké és a kadmiumé, ezért kötése nagyobb mértékben kovalens jellegűek, ugyancsak rövidebbek és erősebbek, a monomerjeik pedig sokkal merevebbek, mint a cink- és kadmium-dihalogenidek esetében. Ennek következtében kevésbé hajlamosak arra, hogy dimereket képezzenek. Ugyanezen okok miatt nem alkotnak ionos kristályrácsot (kivéve a higany-difluoridot) és a fém-halogenideknél meglehetősen ritka molekuláráccsal kristályosodnak.<sup>25</sup>



16. Ábra. A cink- és kadmium-dihalogenidek és a higany-dihalogenidek dimerjeinek szerkezete.<sup>25</sup>

### Befejező gondolatok

Kutatásaink alap kutatások. Ugyanakkor, munkánk egyáltalán nem csak önmagáért való tevékenység. A fém-halogenid gőzöknek igen szerteágazó szerepe van különböző ipari folyamatokban. Sok helyen szerepelnek, közvetlenül (lámpaipar, halogén metallurgia, kémiai gőz transzport) vagy közvetve, mint köztes vagy melléktermékek (pl. fémek viselkedése halogének jelenlétében, égési folyamatokban). Bármelyik esetről is van szó, a gőzben jelenlevő vagy ott képződő molekulák szerkezetének és termodinamikai viselkedésének ismerete fontos és eredményeinket a gyakorlatban is alkalmazzák.

Előadásomban változatos molekulaszervezetekről beszéltem. Az itt szereplő hatások között vannak olyanok, mint például a relativisztikus hatás, amelyek jelentősen befolyásolják a molekulageometriát. Mások, mint a Renner–Teller hatás, vagy sokszor még a Jahn–Teller hatás is, sokkal finomabb változásra vezetnek az egyébként várható szerkezethez képest. Kérdezhetnénk; miért érdekes vagy érdemes egyáltalán ilyen kismértékű szerkezeti változásokkal foglalkozni? Csak egy példát említek röviden annak illusztrálására, hogy ezek a kis szerkezeti változások is mennyire fontos következményekkel járhatnak. A Jahn–Teller hatást felfedezésékor szerkezeti „különcségek” tekintették, és hosszú évekig alig jelentek meg róla közlemények. Később is főleg csak kismolekulákban, a vártnál bonyolultabb spektrumok magyarázatára, vagy az átmenetifém vegyületek kristályaiban a vártnál alacsonyabb szimmetriájú szerkezetek magyarázatára alkalmazták. Mindez gyökeresen megváltozott az 1980-as években, amikor Alexander Müller és Georg Bednorz felfedezték a magashőmérsékeli szupravezetést bizonyos kuprátokban—és rámutattak arra, hogy a jelenséget a Jahn–Teller effektus okozza. A felfedezés jelentőségét mi sem mutatja jobban, mint az, hogy a Nobel-díjak történetében ritka esetként, a felfedezés után egy évvel már Nobel-díjjal tüntették ki a két felfedezőt.<sup>26</sup>

### Köszönetnyilvánítás

A modern szerkezetkutatás elképzelhetetlen tudományos együttműködések nélkül. A különböző szerkezetvizsgálati módszerek a molekulák más és más tulajdonságairól adnak információt, ezért hatékonyan kiegészítik egymást. Csak akkor tudjuk a molekulák szerkezetét és az azokat meghatározó természeti törvényeket megismerni és megérteni, ha minél több módszert alkalmazunk egyidejűleg. Megköszönöm munkatársaim és diákjaim lelkes és odaadó munkáját. Az elmúlt hat évben végzett munkánkban való részvételéért köszönetet mondok különösen Varga Zoltánnak és Kolonits Ferencnek, valamint a következő munkatársaimnak itthon és külföldön: Donald Kelling, Peter Groen, Roald Hoffmann, Jancsó Gábor, Giuseppe Lanza, Joel Liebman, Hans-Christian Müller-Rösing, Neizer Zita, Kirk Peterson, Axel Schulz, Peter Schwerdtfeger és Brian Vest. Megköszönöm Hargittai István tanácsait és azokat az izgalmas és nagy kihívást jelentő, gyakran a közvetlen kutatómunkánkon kívüli projekteket, amelyek egész életünket végigkísérik. Köszönöm a Magyar Tudományos Akadémiának és az OTKA-nak kutatásaink támogatását.

### Hivatkozások

- Hargittai, M. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 453-462.
- Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1039-1045.
- Groen, C. P.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Peterson, K. A.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4143-4153.
- Varga, Z.; Groen, C. P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6221-6230.
- Lanza, G.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 14.
- Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2006**, *17*, 225-233.
- Liebman, J. F.; Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 269-271.
- Groen, C.P.; Kovacs, A.; Varga, Z.; Hargittai, M. In preparation.
- Varga, Z.; Lanza, G.; Minichino, C.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 8345-8357.
- Hargittai, M.; Kolonits, M.; Knausz, D.; Hargittai, I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8980-8985.
- Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1937**, *161*, 220-235.
- Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect*; Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- Bersuker, I. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067-1114.
- Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 21-30.
- Hargittai, M.; Hargittai, I. *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 537-540.
- Hargittai, M.; Reffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C. J.; Heully, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9042-9048.
- Hargittai, M.; Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist, 3rd Edition*; Springer, London, 2009.
- Reffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapotke, T. M.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3127-3134.
- Hargittai, M.; Schulz, A.; Reffy, B.; Kolonits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1449-1458.
- Schulz, A.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3657-3670.
- Müller-Rösing, H. C.; Schulz, A.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8133-8145.
- Varga, Z.; Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2816-2821.

23. Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 143-147.
24. Vest, B.; Varga, Z.; Hargittai, M.; Hermann, A.; Schwerdtfeger, P. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 5130-5143.
25. Donald, K. J.; Hargittai, M.; Hoffmann, R. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 158-177.
26. Bednorz, J. G.; Müller, K. A. *In Nobel Lectures, Physics 1981-1990*; Frangmyr, T., Ekspang, G., Eds.; World Scientific Co.: Singapore, **1993**.

### Structural diversity

There is immense structural diversity in inorganic chemistry even if only the gas-phase is considered, where even highly ionic substances appear as individual molecules. The present summary focuses on a special class of inorganic substances, the metal halides.

It often happens that different techniques determine different shapes for even such simple molecules as metal trihalides. Thus, for example, the shape of lanthanide trihalide molecules (except for the fluorides) is planar from gas-electron diffraction and high-level computations; but is often determined to be pyramidal in matrix-isolation vibrational spectroscopic studies. This is due to the interaction between the deposited specimen and the atoms of the inert gas matrix. For  $\text{DyI}_3$ , we found that complex molecules, some with planar others with pyramidal  $\text{DyI}_3$ , may be formed in the matrix.

Metal halide molecules, especially at high temperatures, often exhibit markedly large-amplitude motions. Examples are some alkaline earth dihalides, such as  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{SrBr}_2$ , and complexes of lanthanide halides with alkali halides.

The Jahn–Teller effect is a relatively subtle effect, resulting in lower symmetry structures than expected based on simple structural models. The halides of transition metals often exhibit considerable Jahn–Teller effects, with large angular deformations. Manganese trifluoride and the lighter trihalides of gold and silver are examples. The heavier trihalides of gold and silver are not stable as monomeric trihalide structures; they appear as donor-acceptor molecules formed between the metal monohalide and a halogen molecule, such as  $\text{AuI}_2$ , with an L-shape structure.

Both vanadium and chromium halides have a complex vapor composition and some of them exhibit unexpected structures. The evaporation of  $\text{VCl}_2$  resulted in a vapor consisting of different vanadium dichloride and trichloride species in different electronic states.  $\text{VCl}_2$  is linear, while  $\text{VCl}_3$  has a Jahn–Teller distorted structure. For the chromium dihalides, both  $\text{CrF}_2$  and  $\text{CrCl}_2$  are bent due to the manifestation of the Renner–Teller effect. Chromium dichloride is a unique system in that all vibronic interactions appear in one or another of its structures—the Renner–Teller effect in the monomeric molecule, the pseudo-Jahn–Teller effect in their dimers, and the Jahn–Teller effect in their crystals. Antiferromagnetic behavior characterizes the oligomers and the crystalline state of chromium dichloride.

Relativistic effects can be the origin for some unexpected molecular geometries of certain heavy metals. The planar shape of the gold trihalide dimers, such as  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , or the weakly bound nature of the mercury dihalide dimers, can be ascribed to relativistic effects just as the fact that the crystal structures of the heavier mercury dihalides consist of monomeric  $\text{HgX}_2$  molecules.

Our research is basic research whose results, however, may find practical applications. Metal halide vapors appear in several industrial processes, including the processes in metal halide lamps, halogen metallurgy, and chemical vapor deposition. They might also be unwanted side-products of processes such as combustion or during any process where metals and halogen vapors might meet. Data on the structures and thermodynamic properties of the participating molecules and the knowledge of the possible chemical reactions taking place in such processes should be important. Even information about seemingly minor effects such as the Jahn–Teller effect might be important as it was demonstrated in the discovery of high-temperature super-conductivity.

# Az enantiomerszelektív kapilláris elektroforézis technika áttekintése

JUVANCZ Zoltán,<sup>a\*</sup> IVÁNYI Róbert<sup>b</sup> és BODÁNE KENDROVICS Rita<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Óbudai Egyetem RKK., Környezetmérnöki Int., Doberdó u. 6, 1034 Budapest,

<sup>b</sup>Cyclolab Kft. Illatos út 7, 1097 Budapest

## 1. Bevezetés

Az enantiomer szelektív analízisek mára alapvető követelménnyé váltak az iparban (gyógyszer, agrokémia, kozmetika, élelmiszer) és a környezetvédelemben.<sup>1-7</sup> Az enantiomer szelektív kapilláris elektroforézis (ChCE) technika rendkívüli előnyöket kínál az analitikai enantiomer elválasztásokban, ezért ezen a területen az utóbbi években gyors fejlődés történt. Ebben a témában már megjelent egy könyv,<sup>8</sup> számos könyvrészlet és áttekintő közlemény.<sup>9-11</sup> Az Electrophoresis folyóirat két évente teljes különszámban foglalkozik az enantiomer-szelektív elválasztásokkal. Más kiadványok (pl. J. Chromatogr., Chromatographia) királis különszámait szintén bő terjedelemben foglalkoznak ezzel a témával.

Az elektroforézis folyamatai önmagukban nem elegendők az enantiomer párok elválasztására. Az elektroforézis körülményei között végrehajtott enantiomer elválasztásokban a többszörösen megismétlődő megoszlási folyamatok is mindig szerepet játszanak, ezért ezek bizonyos mértékig kromatográfiának is tekinthetők.<sup>8,12</sup> Sok közlemény a pufferben oldott királis szelektort pseudo-állófázisnak nevezi, mert az enantiomerek vándorlási sebessége különböző szabad formában vagy diasztereomer asszociátumként. A kapilláris elektroforézis körülményei között végrehajtott királis elválasztások besorolása és nevezéktana ma még nem egységes. Ebben a közleményben az enantiomer-szelektív, kromatográfiával kombinált kapilláris elektroforézisre az ChCE rövidítést használjuk, hogy megkülönböztetést tegyünk a csak elektroforetikus folyamatokat használó kapilláris elektroforézistől (CZE) és a tényleges állófázist használó elektrokinetikus kromatográfiától (CEC).

A jelen közleményben a szerzők bemutatják a ChCE technika alaptörvényeit, a leggyakrabban alkalmazott szelektorait, fejlődési irányait és különleges megvalósítási formáit. A cikkben leírtakat számos esetben a szerzők saját tapasztalatai és eredményei is alátámasztják.

A cikk nem foglalkozik azokkal a királis elválasztásokkal, amelyeknél az állófázis makroszkopikusan elkülönül a mozgófázistól,<sup>13</sup> azaz az elektrokinetikus kromatográfiával (CEC).

## 2. Elméleti alapok

A ChCE megoszlási folyamatai nem két fizikailag makroszkopikusan elkülönült fázis között zajlanak. A királis

szelektor oldott vagy micella formában található az elektrolyt pufferben.<sup>8,12</sup>

A két enantiomer mozgékonyágának különbségét a következő egyenlettel lehet kifejezni:<sup>14</sup>

$$\Delta\mu = \frac{[c](\mu_f - \mu_c)(K_s - K_R)}{1 + [c](K_R + K_s) + (1 + K_R K_s)[c^2]} \quad (1)$$

a  $\Delta\mu$  a két enantiomer mozgékonyágának különbsége;  $[c]$  a királis szelektor koncentrációja;  $\mu_f$  és  $\mu_c$  a szabad és a kölcsönhatásban lévő enantiomerek mozgékonyága;  $K_s$  és  $K_R$  az S és az R enantiomerek egyensúlyi állandója a királis szelektorttal.

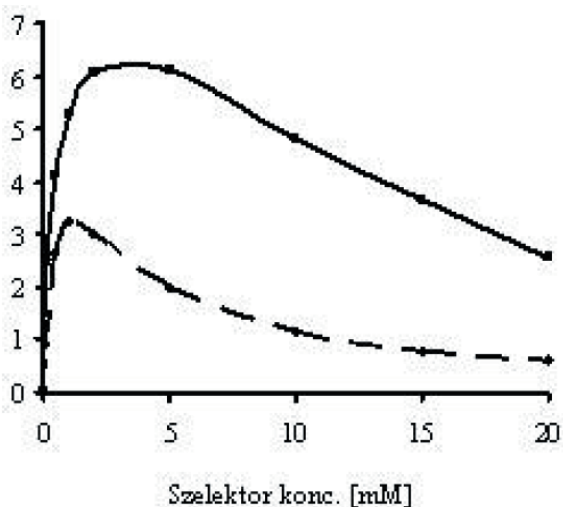
A fenti egyenlet feltételezi, hogy a két enantiomer mozgékonyága azonos állapotban (szabad vagy asszociált) megegyezik ( $\mu_s = \mu_R$ ).

Az 1. egyenlet rávilágít arra, hogy az elválasztáshoz nem elegendő a két enantiomer egyensúlyi állandójának egymástól való eltérése ( $K_s \neq K_R$ ). Az elválasztáshoz szükséges még az enantiomerek mozgékonyágának különbsége szabad és diasztereomer asszociátumuk formájában ( $\mu_f \neq \mu_c$ ). Ez a feltétel azzal a következménnyel jár, hogy semleges királis szelektorttal nem lehet elválasztani semleges molekulákat ChCE-ben. Amennyiben az enantiomerek mind szabad, mind asszociált formában semlegesek, vándorlási sebességük megegyezik az elektroosmotikus áramlás (EOF) sebességével, azaz nincs elválasztás, függetlenül attól, hogy mekkora a különbség a két enantiomer egyensúlyi állandója között. Semleges enantiomereket semleges szelektorttal elválasztani csak segéd ionos adalék (pl. micellaképző) alkalmazásával lehet.<sup>15</sup>

Az 1. egyenlet továbbá rámutat arra is, hogy az enantiomerek elválasztása annál nagyobb, minél nagyobb különbséget mutat mozgékonyáguk szabad és asszociált állapotban. Ez a magyarázata annak, hogy a szelektorok és a minták ellentétes töltése előnyös az elválasztás szempontjából. Ilyen párosításban a szelektor kis koncentrációja is elegendő az eredményes elválasztáshoz.<sup>11,16-21</sup> Végtelen nagyságú elválasztás érhető el ellentétes töltésű szelektorttal és mintával a szelektor bizonyos koncentrációjánál, ha az EOF elhanyagolható.<sup>16</sup> A szelektorhoz erősebben kötődő enantiomer vándorlása megállítható, ha vándorlási sebessége egyenlő, de ellentétes irányú szabad és asszociált állapotban. Ekkor csak a gyengébben kötődő enantiomer mozdul el a minta töltésének megfelelő irányba.

\*Tel.: 1666 5946, e-mail: juvancz.zoltan@rkk.uni-obuda.hu

Az 1. egyenletből az is kiolvasható, hogy a két izomer mozgékonyosságának különbsége maximumot mutat a szelektor koncentrációjának függvényében, ami számos esetben kísérletileg bizonyított<sup>14,21</sup> (1. ábra).



1. Ábra. *Cis*-permetrinsav enantiomerek mozgékonyági különbség adatai (♦,  $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) és felbontási értékei (■) a 6-monodezoxi-6-mono(1-metil-2-hidroxi)etilamino-ciklodextrin szelektor koncentrációjának függvényében. Körülmeány: 50/58,5 cm x 0,050 mm kvarc kapilláris; 50 mM foszfát puffer; pH 6,0; feszültség, 30 kV; hőm., 25°C; detektor, 214 nm.

A fenti kísérleti körülmények között a *cis*-permetrinsav enantiomerek mozgékonyági különbségeinek maximuma  $3,24 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  érték, amihez 1 mM 6-monodezoxi-6-mono(1-metil-2-hidroxi)etilamino-ciklodextrin szelektor szükséges. A felbontási értékek maximuma 6,13 amit 5 mM szelektorral lehet elérni. Az 1. ábra jól példázza, hogy a  $\Delta\mu$  és a felbontás ( $R_s$ ) maximuma gyakran nem az azonos szelektor koncentrációnál található. Ezt a túltelítési és az elektrodiszperziós folyamatok okozzák.

Az 1. egyenlet mutatja, hogy a mobilitás különbség nagyságát nem az egyensúlyi állandók ( $K_s$  és  $K_r$ ), azaz a kölcsönhatások abszolút nagysága határozza meg, hanem ezek aránya. A kölcsönhatások abszolút nagysága azt határozza meg, hogy a maximum milyen szelektor koncentrációnál észlelhető. Minél nagyobbak a kölcsönhatások, annál kisebb szelektor koncentráció szükséges a maximum eléréséhez. Ez is az oka annak, hogy a  $\Delta\mu$  maximuma a szelektor kis koncentrációjánál jelentkezik a mintával ellentétes töltésű szelektorok esetén. Egy másik következmény, hogy az akirális adalékok megváltoztatják a szelektor optimális koncentrációját.<sup>8</sup>

A ChCE gyakorlatában több kifejezés is használatos a szelektivitás jellemzésére. A cikkben a szeparálás jellemzésére nem csak a  $\Delta\mu$  és az elválasztás ( $R_s$ ) értékeit alkalmazzuk, hanem az effektív szelektivitás ( $\alpha_{\text{eff}}$ ) kifejezést is. Az  $\alpha_{\text{eff}}$  érték, mely a két enantiomer migrációs idejének hányadosa,<sup>8</sup> ami fizikai értelemben nem azonos a kromatográfiában megszokott szelektivitás fogalommal, mert a migrációs időket több paraméter (pl. EOF) is befolyásolja.

### 3. A ChCE előnyei a királis analízisben

A ChCE a következő előnyöket kínálja a királis analízisben:

- Nagy hatékonyság
- Rövid analízis idő
- Alacsony analízis hőmérséklet
- Több enantiomer pár aránya is meghatározható egy analízis alatt
- Könnyű a „kis csúcs elöl” elvet megvalósítani, ami nagy enantiomer felesleg esetén fontos
- Poláris, ionos, nem-illékony minták analízisére kiváló módszer
- Csekély a módszer minta szükséglete
- Elenyésző vegyszerfelhasználás
- Nagy mennyiségű mátrix mellett is pontos meghatározások lehetségesek egyszerűsített minta-előkészítéssel
- A detektorok széles lineáris tartománnyal rendelkeznek
- Jól kapcsolható on-line módon a pozitív anyag-meghatározó tömegspektrométerhez (MS).

A nagy hatékonyságú elválasztások azzal az előnnyel is járnak, hogy már 0,1 kJ/M energia különbség ( $\alpha = 1,01$ ) is elegendő az enantiomerek alapvonal-elválasztáshoz.<sup>22</sup> A ChCE gyakorlatában megszokott rendkívül nagy hatékonyság elérését nem csak az áramlás U profilja teszi lehetővé, hanem ehhez a szelektor oldott állapota is nagyban hozzájárul, mivel így az állófázisban nincs anyagátadási ellenállás. Nincs szükség a minta keresztirányú diffúziójára a „mozgófázisban” sem ahhoz, hogy a szelektorral kölcsönhatás megtörténjen. Az utóbbira bizonyíték, hogy sokkal nagyobb hatékonyságú elválasztásokat lehet elérni fehérje és makrociklusos antibiotikumok felhasználása során a ChCE technikával, mint HPLC-s állófázissal. A cikk szerzői gyakran tapasztaltak 500 000 elméleti tányérszám feletti értékeket mindössze 50 cm hasznos kapilláris hosszon.<sup>21</sup> Az így elért hatékonyság lehetővé tette az ibuprofén enantiomerek alapvonal elválasztását annak ellenére, hogy csak  $\alpha_{\text{eff}}=1.009$  szelektivitási érték.<sup>19</sup>

A ChCE gyakorlata során tapasztalt rendkívül gyors analízisek szintén a háttér pufferben oldott szelektoroknak köszönhetőek. Az irodalom fél percnél rövidebb tökéletes elválasztásokról is beszámol.<sup>23</sup> Rendkívül gyors elemzések érhetőek el, ha az oszlopba a detektor oldalon injektálunk, mert ilyenkor az injektálás és detektálás távolsága csak 5-7 cm.<sup>24,25</sup> Az elválasztások sebessége növelhető kisebb átmérőjű kapillárisok használatával, mivel ezek kisebb áramot és jobb hőelvezetést kínálnak.<sup>26</sup> Az alacsony vezetőképességű szerves pufferek szintén nagyobb feszültségek alkalmazását teszik lehetővé.<sup>8</sup> További analízis sebességnövekedést eredményez a chip technológia bevezetése.<sup>27</sup>

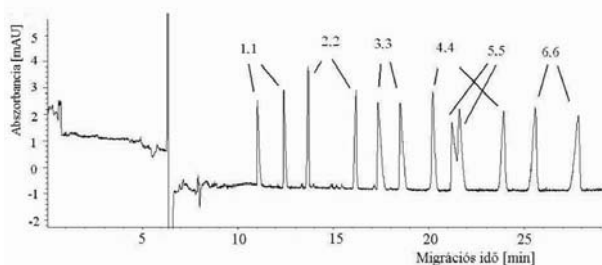
A ChCE alacsony analízis hőmérsékletei elősegítik az enantiomerek jó elválasztását. Két csúcs szelektivitási tényezője termodinamikailag a következő módon írható le:<sup>22</sup>

$$\ln\alpha = \frac{-\Delta_{RS}(\Delta G)}{RT} = \frac{\Delta_{RS}(\Delta H)}{RT} - \frac{\Delta_{RS}(\Delta S)}{R} \quad (2)$$

ahol a  $\Delta_{RS}(\Delta H)$ ,  $\Delta_{RS}(\Delta S)$  és  $\Delta_{RS}(\Delta G)$  sorra az enantiomer pár tagjai közötti entalpia, entrópia és szabadenergia

változások különbsége a két fázis közötti átmenet során. A 2. egyenletről látható, hogy az entalpia tag szerepe emelkedő hőmérséklettel exponenciálisan csökken. Ez összhangban van azzal a kromatográfiás tapasztalattal, hogy csökkenő elemzési hőmérséklettel a szelektivitási tényező exponenciálisan nő.

Az ChCE során az analízisek kedvezően alacsony hőmérsékleten (15-25 °C) végezhetőek a kapillárisok jó hűtőképesége és az intenzív hűtés miatt. A többszörösen töltött szelektorokkal is rendszerint 20 kV feszültség alkalmazható a hatékonyság és a szelektivitás romlása nélkül, azaz a Joule hő hőmérséklet emelő hatása elhanyagolható.<sup>18-21</sup> Ezeket a szelektorokat kis koncentrációban alkalmazzák, mivel az erős kölcsönhatások miatt kis koncentráció értéknél van a  $\Delta\mu$  maximuma. Természetesen alacsony vezetőképességű szerves pufferadalekok még magasabb feszültségek alkalmazását teszik lehetővé.<sup>8</sup> A ChCE számos enantiomer pár elválasztását teszi lehetővé egy analízis alatt, ahogy ezt a 2. ábra is szemlélteti.<sup>19</sup>



**2. Ábra.** Hat piroxicam sztereoizomerének szimultán elválasztása. Körülmények: 50/58,5 cm x 0,050 mm fused-silica kapilláris; szelektor, 15 mM heptakis(2,3-di-O-metil)-hexakis(6-O-metil)-6-monoamino-6-monodezoxi- $\beta$ -ciklodextrin; puffer, 40 mM bórsav, ecetsav és foszforsav (1:2:2); pH, 6,5; feszültség, 30 kV; detektálás, 202 nm; hőm., 25°C. Jelölések: S(-)/R(+)-transz-deltametinsav (1), S(-)/R(+)-cisz-deltametinsav (2), S(-)/R(+)-transz-permetinsav (3), S(-)/R(+)-cisz-permetinsav (4), S(-)/R(+)-transz-krizantémsav (5), S(-)/R(+)-cisz-krizantémsav (6)<sup>19</sup>.

A 2. ábrán bemutatott szelektor koncentrációja kompromisszum eredménye. A *transz*-krizantémsav enantiomerjeinek alapvonal elválasztása is lehetséges 17,5 mM szelektorral, de ekkor az analízis idő meghaladja az egy órát.

A több enantiomer egymás melletti analízise a gyártási ellenőrzések<sup>18,19,28</sup> során és a metabolizmus kutatásban is rendkívül hasznos, mivel nem csak az anyavegyületek enantiomer arányára ad választ, hanem a metabolitok és a melléktermékek arányára is.<sup>29,30</sup>

A ChCE nagy hatékonysága és az alkalmazható szelektorok széles köre miatt kitűnő lehetőséget nyújt a nagy enantiomerfelesleg pontos meghatározására. Emellett a technika az enantiomerek migrációs sorrendjének megváltoztatására is jóval több módszert kínál, mint más kromatográfiás eljárások.<sup>8,11</sup> A kromatográfiában általános elv, hogy nagy enantiomer felesleg esetén (>99%) a minor csúcstól elöljáró elúciója vagy migrációja előnyös.<sup>22,26,31</sup> A nagy mennyiségben jelenlévő izomer csúcsa ugyanis rendszerint "tailinges" (hátrafelé elnyúlt), amit túlerhelési, adszorpciós és áramlási egyenetlenségek okoznak. A nagy

csúcstailinge teljesen elfedheti a második kis csúcst, vagy területét meghamisíthatja. A migrációs sorrend megváltoztatása lehetőséget ad az enantiomerek arányának pontos megadására attól függetlenül, hogy melyik izomer van nagy feleslegben.

A migrációs sorrend megváltoztatására a következő paraméterek előjelváltásával van lehetőség: migrációk iránya, migrációs különbségek és az egyensúlyi állandók különbsége.<sup>8</sup>

Az EOF megszüntetése vagy megfordítása az eredetihez képest fordított migrációs sorrendet eredményezhet, de ebben az esetben az injektálás is ellentétes póluson történik.<sup>32</sup> Ezt a kapilláris borításával, vagy kationos detergens alkalmazásával lehet elérni. Hasonló eredményre vezet, ha az EOF-nál nagyobb, ellentétes irányú, nyomás indukált áramlást alkalmazunk pufferben.<sup>33</sup> A háttérpuffer pH-jának megváltozása a királis felismerés cserélődése nélkül is eredményezheti a migrációs sorrend átfordulását.<sup>32,34</sup> Ebben az esetben a minta vagy a szelektor töltésének változása módosítja ezek egymáshoz képesti mobilitását, és így az enantiomerek migrációs sorrendje is átfordulhat. Hasonló hatást válthat ki a nagy mozgékonyaságú, erős kölcsönhatással rendelkező szelektor koncentrációjának növelése.<sup>35</sup>

A háttér puffer pH-jának megváltoztatása azonban a királis felismerés módosulását is eredményezheti, ami az enantiomerek vándorlási sorrendjének megfordulását okozza.<sup>34</sup> Az a szerkezet változás, ami a királis felismerést megváltoztatja, történhet akár a szelektorban akár a minta molekulákban. Hasonló eredményre vezethet, ha vizes közegű pufferről szervesre váltunk.

A szakirodalom a szelektorok megváltoztatásával elért enantiomerek vándorlási sorrendjének megfordulásáról számol be leggyakrabban.<sup>8,11,18,36-41</sup> A legegyszerűbb eset, amikor a szelektor (pl. kámfoszulfonsav) mindkét enantiomerje rendelkezésre áll.<sup>41</sup> A különböző szelektorok okozta migráció sorrend megfordulását nehéz elméleti alapon megjósolni, inkább a „próba szerencse” módszer vezet eredményre. Gyakran kis szerkezeti különbségek vezetnek az enantiomerek vándorlási sorrendjének megfordulásához. A ciklodextrin (CD) különböző mértékű szulfát szubsztitúciója is okozhatja az enantiomerek migrációs sorrendjének megfordulását.<sup>43</sup> A CD foszfátok eltérő gyűrűmérete megváltoztatja a metoprolol enantiomerek migrációs sorrendjét.<sup>18</sup> A tocinidnél pedig az ionos szubsztitúciójú  $\beta$ -CD-k (foszfát, karboxil-metil) eredményeztek fordított migrációt a metilezettekhez képest.<sup>38</sup>

A kromatográfiás módok változtatása is eredményezheti az enantiomerek sorrendjének változását. A változás alapja, hogy a pufferban oldott királis szelektor helyett (ChCE), valódi állófázisban (GC) történik a királis felismerés.<sup>19</sup>

A ChCE eljárás kitűnően alkalmazható poláris, ionos molekulák (pl. savak, aminok) nyomnyi mennyiségű analíziséhez. Az ilyen típusú enantiomerek a HPLC és GC analízise adszorpciójuk miatt problémás, ami sok esetben csak származékképzéssel küszöbölhető ki. Ennél a technikánál azonban puffer adalékokkal vagy a kapilláris borításával az adszorpció kiküszöbölhető.



Az alkalmazott eljárás mintaszüksége rendkívül csekély, nanoliter nagyságrendű. A szakirodalom beszámol egyetlen sejt vagy esőcsepp többszöri analizéséről. A chippek bevezetésével az analizisek mintaszüksége tovább csökkenthető.<sup>42</sup>

A ChCE vegyszerhasználata a HPLC-hez képest elenyésző. Néhány 10 milliliter puffer elég egy egész napi munkához. A puffer szelektor tartalma is általában csak 1-50 mM. Ez a kis anyagigény lehetővé teszi a rendkívül drága szelektorok (pl. ionos ciklodextrinek, koronaéterek, antibiotikumok) használatát. Meg kell azonban jegyezni, hogy az analizisek alatt a pufferek összetétele és szintje megváltozik, ezért a puffereket rendszeresen cserélni (replanishment) kell.

A nagy felbontóképesség lehetővé teszi az enantiomerek vizsgálatát nagymennyiségű mátrix mellett.<sup>29,30,43,44</sup> A technika egyik hatalmas előnye, hogy kevesebb minta-előkészítést igényel, mint a kromatográfiai technikák. A komponensek minta-előkészítés nélkül, közvetlenül is analizálhatók, mert minden egyes analízis után a feltapadt mátrix anyagok az oszlopról gyorsan kimoshatóak. Mosófolyadéknak akár mólos koncentrációjú savas vagy lúgos oldatot is lehet használni a rendszer károsodása nélkül.

Ezeknél az analiziseknél a komponensek területét az elválasztás miatt egymástól függetlenül mérjük, ami lehetőséget kínál akár 5 nagyságrendnyi különbség pontos meghatározására.<sup>26,45</sup> A gyakran alkalmazott on-column detektálás elkerüli a csatlakozóknál keletkező csúcshéledést.

Számos királis szelektor (fehérjék, antibiotikumok, alkaloidok) nagy UV abszorbanciát mutat. Ezek az elektrolitban oldva zavarhatják a minták detektálását, aminek kiküszöbölésére vezeték be az ellenáramú technikát.<sup>46,47</sup> Ebben az eljárásban az elválasztások ellentétes töltésű szelektorral és enantiomerrel hajthatók végre borított oszlopokon (EOF  $\approx$  0). Az elemzés megkezdése előtt a szelektor oldatával részben megtöltik az oszlopot, majd ezt követően injektálják be a mintát. Az analízis folyamán az oszlop végei olyan elektrolittal töltött edényekbe érnek, amelyek nem tartalmazzák az UV-aktív, vagy a tömegspektrometriás mérést zavaró szelektort. Ebben az elrendezésben a szelektor vándorlási iránya az injektálási pont felé irányul, míg az enantiomereké ezzel ellentétes. Így elérhető, hogy a szelektort tartalmazó elektrolit már eltávozik a detektor ablakból mire a minta komponensei odaérnek. Természetesen a szeparáció úthossza kisebb, mint az injekciós pont és a detektor távolsága, de a felhasznált királis szelektorok nagy szelektivitása miatt a rövidebb elválasztási úthossz is elegendő. Kutatók beszámoltak arról, hogy néhány mm hosszúságú szelektort tartalmazó elektrolit is elég volt alapvonal-felbontáshoz.<sup>47</sup>

A ChCE kis térfogatára miatt jól kapcsolható tömegspektrométerhez.<sup>8,48</sup> A nagy molekulájú, több töltéssel rendelkező szelektorok zavaró hatását kiküszöböli az ellenáramú technika. Meg kell azonban jegyezni, hogy a CE/MS kapcsolások még nem számítanak rutin módszernek. A lézerral indukált fluoreszcens detektorok (LIF) használata előnyös kapilláris elektroforézisben a quenching hatást csökkentő kis oszlopátmérő miatt.<sup>8,49</sup> A cirkuláris dikroizmus

spektrométer is alkalmazható on-line kapcsolásban.

#### 4. A ChCE hátrányai a királis analizisben

Az eljárás számos előnye mellett néhány előnytelen tulajdonsággal is rendelkezik:

- Érzékenysége mérsékelt UV detektálással
- Az elektrodiszperzió kiküszöbölésére ügyelni kell a mintával ellentétesen, többször töltött szelektorok esetén
- A migrációs idővel normalizálni kell a csúcsok területét
- Migrációs időknél és a csúcsterületeknek viszonylag nagy a szórása.

A kis oszlopátmérő miatt az UV on-column detektálásnál az optikai úthossz kicsi, ezért a nyomelemzésekre a technika alapelrendezésben csak mérsékelt alkalmas. Buborék és Z cellák alkalmazása is csak kis mértékben javítja az érzékenységet, de a megnövekedett cellatér fogat miatt csökken a felbontás. Az injektálásnál történt különböző koncentrációs eljárások (pl. stacking, izotahorézis), azonban akár három nagyságrenddel is megnövelhetik az érzékenységet a hatékonyság romlása nélkül.<sup>23</sup>

A ChCE gyakorlatában ellentétesen töltött szelektor és minta esetén az elektrodiszperzió drasztikusan leronthatja az elválasztás hatékonyságát. Ezt azonban ki lehet küszöbölni a háttér elektrolit és a minta vezetőképességének összehangolásával.<sup>50</sup>

Koncentráció érzékeny detektálás esetén az elektroferogramok mennyiségi értékelésénél a csúcsok területét korrigálni kell a vándorlási idővel. Az elektroforézisben ugyanis a csúcsok nem azonos sebességgel haladnak el a detektor előtt, ezért a kisebb sebességű csúcsok nagyobb jelet adnak.<sup>37</sup>

A ChCE gyakorlatában a beinjektált minta mennyisége, homogenitása, valamint a migrációs idők a kromatográfiában megszokotthoz képest jelentős szórást mutatnak, amit kompenzálni lehet injektálási standarddal. A migrációs időket és a csúcsterületeket normalizálni kell az injektálási standardra, így az elválasztások validálhatóvá válnak.<sup>37</sup>

#### 5. A ChCE gyakorlatában használt királis szelektorok

Az előző fejezet bemutatta, hogy a ChCE eljárás szelektor szükséglete rendkívül csekély és az ellenáramú technikával nagy UV abszorbanciájú, vagy MS kiértékelést zavaró szelektorokat is lehet alkalmazni. A fentiek miatt a ChCE a szelektorok sokkal szélesebb spektrumát használhatja, mint a HPLC vagy GC.

A királis szelektorok felosztása a következő:

- Ciklodextrinek (CD-k)
- Antibiotikumok
- Királis micellaképzők
- Egyéb szelektorok (pl. fehérjék, korona éterek, ionpárpépzők).

A ChCE az esetek több mint felében ciklodextrin királis szelektort használ. Ezt a CD-k széles szelektivitási

köre, stabilitásuk, aránylag olcsó árak és mérsékelt UV abszorpciójuk indokolja.<sup>8,11,31,51,52</sup> A CD-k előnyei közül az sem elhanyagolható, hogy az apoláros anyagok oldódását nagyban elősegítik poláris, vizes pufferekben.<sup>15,51</sup>

Ezeknek a szelektoroknak a nagy hatékonyságú technikákban (pl. ChCE, GC) van hangsúlyozott szerepük, mivel a ciklodextrinek általában alacsony szelektivitást mutatnak, továbbá rendkívül széles szelektivitási spektrummal rendelkeznek a következők miatt:

A CD molekulában lévő királis centrumok nem egyformák. Egy cukoregységen belül az aszimmetria centrumok kémiai környezete különböző (primer, szekunder glikozidos hidroxidok), még a natív CD-k esetében is. Egy CD alakja, főleg a származékoké nem szabályos kúp, hanem csavart, torzult alakzat, változó kötőhosszakkal és kötőszögekkel. Az aszimmetria centrumok elrendeződése nem ismétlődik cukoregységekenként, hanem egységenként más és más a gyűrű torzulása miatt. A fentiek értelmében a  $\beta$ -CD 35-fajta királis felismerési hellyel rendelkezik. A cukoregységek különbözősége adja a CD szelektorok szelektivitási spektrumának többletét a lineáris szaharidokhoz képest.

Egy CD molekula királis felismerési köre tovább szélesedik a szubsztituensek bevitelével. A szubsztituens csoportok újabb kölcsönhatási módokat kínálnak és a csoportok térigénye tovább torzítja a CD alakját. A többfajta funkció csoporttal helyettesített CD a szubsztituenstől függően más és más kölcsönhatással rendelkezik. Ráadásul a szubsztitúciós csoportokkal (pl. (*S*)-(2-hidroxi)propil) további királis centrumokat lehet egy CD molekulába juttatni.

A legtöbb származék, főleg a ChCE területén, statisztikusan szubsztituált termék. Ez azt jelenti, hogy ezek a származékok kémiaiilag nem egységesek, hanem eltérő szubsztitúciós fokú és szubsztituens-elrendezésű vegyületek halmazai. A halmaz tagjai pedig különböznek egymástól királis felismerési tulajdonságaikban.<sup>39,51,53</sup> Másrészt viszont a statisztikusan szubsztituált CD-származékok szelektivitása változhat a gyártótól és sarzstól függően is. Ez a bizonytalanság az utóbbi időben a szabályosan szubsztituált, egységes termékek (un. „single isomer”) bevezetését vonta maga után.<sup>19-21,54</sup> Ezek azonban az enantiomerek szűkebb körével szemben mutatnak királis felismerést, mint a statisztikusan helyettesítettek.

Egy CD királis felismerő képességét tovább bővíti, hogy alakját meg tudja változtatni a kölcsönhatásoktól függően („induced-fit”). Az alakváltozás következtében a szelektorok olyan enantiomerekkel is királis felismerő kölcsönhatást tudnak kialakítani, amelyekkel eredeti alakjukban nem.

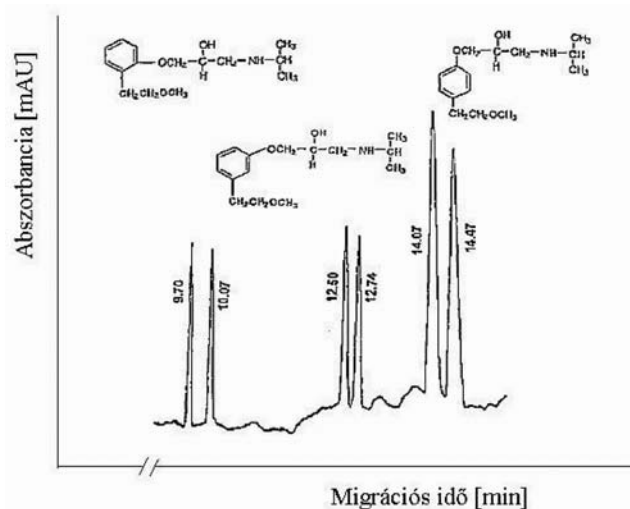
Kezdetben a ciklodextrinek közül a  $\beta$ -CD-t alkalmazták a ChCE gyakorlatában leginkább. A natív CD-k mérsékelt oldhatósága és korlátozott királis felismerési köre miatt használatuk ma már háttérbe szorult. Jelenleg inkább, mint szelektor kombináció alkotórészeként, összehasonlítási alapként, vagy nem vizes pufferek adalékaként alkalmazzák.<sup>55</sup>

A metilezett ciklodextrinek királis felismerési köre szélesebb, oldhatóságuk és oldóképességük jobb, mint a natívaké.<sup>8,51-53</sup>

A metilezett CD származékok közül egyesek statisztikusan szubsztituáltak, míg mások egységes termékek. Az utóbbi időben a nem-ionos CD-k közül ezeket alkalmazzák leggyakrabban.

Az (*S*)-(2-hidroxi)propil származékok szintén elterjedt nem-ionos királis szelektorok, de statisztikus szubsztitútságuk miatt használatuk kissé visszaszorult.<sup>15,32</sup>

A szulfo-szubsztituált ciklodextrinek jelenleg a leggyakrabban használt ionos CD származékok.<sup>8,11,17,26,39,40,47</sup> A szulfo-csoport kapcsolódhat közvetlenül (szulfát) vagy különböző hosszúságú alkiláncon keresztül (szulfon) a CD gyűrűhöz. Ezen származékok szelektivitása nagyban függ a szubsztitúció fokától és módjától. Érdemes megemlíteni, hogy az enantiomerek vándorlási sorrendjének megfordulását is megfigyelték a CD-szulfát szubsztitúciós fokától függően.<sup>39</sup> Az eredmények jobb reprodukálhatósága érdekében több fajta, egységes (single isomer), hét szulfát-csoporttal szubsztituált termék is megjelent a ChCE irodalmában.<sup>54</sup> A szulfo-szubsztituált CD származékok rendkívül nagy elválasztó képességgel rendelkező királis szelektorok. Gyakran 1 mM alatti koncentrációban alapvonal-elválasztást eredményeznek. Ilyen szelektor rövid, néhány milliméter hosszú sávja is elég lehet az elválasztáshoz.<sup>47</sup> Nagy vezetőképességük miatt ezeket a származékokat 10 mM fölötti koncentrációban ritkán alkalmazzák. A szulfo származékok használatakor szerves adalékok alkalmazása javasolt, továbbá a magasan szubsztituált termékeknel ügyelni kell az elektrodiszperzió kiküszöbölésére.<sup>50</sup>



3. Ábra. A metoprolol és *orto* és *meta* melléktermékeinek királis elválasztása. Körülmények: 30/35 cm x 0,050 mm fused-silica kapilláris; szelektor, 15 mM karboximetil- $\alpha$ -ciklodextrin; puffer, 100 mM foszfát; pH, 4,9; feszültség, 25 kV; detektálás, 214 nm; hőm., 15°C.<sup>58</sup>

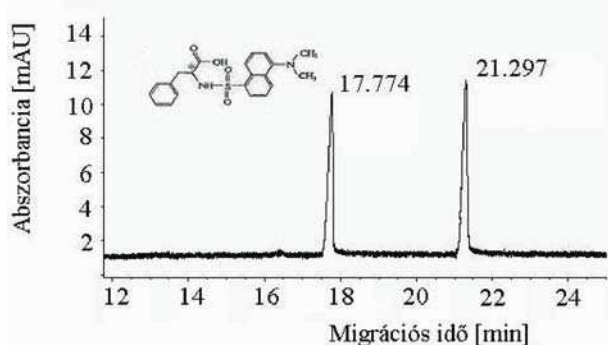
A karboxil-csoporttal szubsztituált CD származékok is gyakran használt ionizálható királis szelektorok.<sup>38,56-58</sup> A karboxil származék vezetőképessége mérsékelt, ezért az elektrodiszperzió és a Joule féle hőképződés kisebb problémát jelent használatukkor. Ezek mind statisztikusan szubsztituált származékok, ezért szelektivitásuk nagyban függ a gyártótól és gyártási sarzstól. Ezek a szelektorok széles szelektivitási spektrummal rendelkeznek, ahogy ezt a 3. ábra is szemlélteti,<sup>58</sup> hogy a ciklodextrinek nem csak az enantiomerek elválasztására, hanem más izomerekére

is alkalmasak. A karboxi szubsztituált CD-k alacsony pH tartományban (2-3) semlegesek, ezért pH-tól függően többfajta királis felismerésük is lehet.

A ciklodextrin foszfátok egyre népszerűbb szelektorok, melyeket főleg bázikus mintákra alkalmaznak.<sup>18,42,61,62</sup> Ezek is széles szelektivitási spektrummal rendelkező keverékek, melyek szelektivitása töltésük számának függvényében változhat.<sup>57</sup> Az erősebben kötődő enantiomerek esetén kisebb szelektorkoncentrációt vagy szerves adalékot érdemes alkalmazni a jobb elválasztás érdekében. Egyes enantiomerek a ciklodextrin foszfátok gyűrűméretétől függően változtatják migrációs sorrendjüket.<sup>18,58</sup>

Számos, bázikus funkciós csoporttal statisztikusan szubsztituált ciklodextrin próbáltak savas enantiomerek királis elválasztására,<sup>8,35</sup> de az áttörést a „single isomer” termékek jelentették.<sup>19-21</sup> Az erősen bázikus ciklodextrinek az oszlop falához tapadva hatással lehetnek az EOF nagyságára, akár az irányát is megváltoztathatják.

Az egyik legsikeresebb vegyület a heptakisz(2,3-di-O-metil)-hexakis(6-O-metil)-6-mono-amino-6-monodezoxi-ciklodextrin elválasztóképességét jól szemlélteti a 2. és 4. ábra.



4. Ábra. Phenilalanin danzil származékának királis elválasztása.

Körülmények: 50/58,5 cm x 0,050 mm fused-silica kapilláris; szelektor, 7 mM heptakis(2,3-di-O-metil)-hexakis(6-O-metil)-6-monoamino-6-monodezoxi- $\beta$ -ciklodextrin; puffer, 40 mM bórsav, ecetsav és foszforsav (1:2:2); pH 5,0; feszültség, 20 kV; detektálás, 202 nm; hőm., 25°C.<sup>19</sup>

A szelektor 0-40 mM tartományában stabil, katódos irányul EOF-t eredményez a hatékonyság romlása nélkül. A szelektor nem csak savak, hanem semleges és bázikus molekulák királis elválasztására is alkalmas akár 30 kV feszültségen is. A szelektorral elérhető nagy hatékonyság demonstrálásának kedvéért a 4. ábra bemutatja egy fenilalanin danzil származékára elvégzett optimalizálás eredményét.<sup>19</sup> A 4. ábra kiváló felbontást ( $R_s$ : 15,3) mutat, ami a nagy hatékonyságnak és szelektivitásnak köszönhető.

A hétszer aminált heptakisz-(2,3,-dimetil-6-amino-6-dezoxi)- $\beta$ -ciklodextrin szintén hatásos szelektor.<sup>59</sup> Ez erősen bázikus, emiatt már 1 mM-os oldatával anódos, fordított EOF mérhető. Az ágens nagy szelektivitást mutat a savas enantiomerekkel szemben, amit jól példáz, hogy 0,5 mM oldata ibuprofénra alapvonal elválasztást eredményezett.

Az izomer-tiszta 6-monodezoxi-6-mono(hidroxi)alkilamino-CD-k szisztematikus tanulmányozása kimutatta, hogy

az amino-CD szelektivitásával összehasonlítva az egy hidroxialkil szubsztituens az amin csoporton megnöveli a szelektivitást, de kettő már csökkenti.

Két CD szelektor kombinációja az egymástól független használatukhoz képest minőségi javulást és időnyereséget okozhat.<sup>60</sup> Általában egy ionos és egy semleges CD kombinációját alkalmazzák. Nem szükséges, hogy mindkét CD királis felismerést mutasson a vizsgált enantiomerekkel szemben.<sup>8,15</sup> Ekkor a semleges CD az enantiomer szelektív, míg az ionos csak az EOF sebességétől eltérő vándorlásért felelős. Ciklodextrinekét más típusú szelektorral vagy micellaképzővel kombinálva is többször alkalmazták.

A makrociklikus antibiotikumok használata a királis ChCE legdinamikusabban fejlődő ága.<sup>23,61-63</sup> Az ilyen szelektorok gyakran rendkívül nagy szelektivitásúak. Teicoplanin 1,2 mM-os oldatával például  $R_s = 38$  értéket lehetett elérni. A makrociklikus antibiotikumok széles királis felismerési körrel rendelkeznek, mivel a molekulák számos aszimmetria centrumot (pl. vancomicin 18) és csavart gyűrűrendszert tartalmaznak. A molekulák többféle funkciós csoportja is tág teret enged a különféle kölcsönhatásokra. Szelektivitásukat és egyes tagjaik stabilitását nagyban befolyásolja a háttér puffer pH értéke. A rifamicin kivételével a makrociklusos antibiotikumokat kis (0,1-5 mM) koncentrációban alkalmazzák. Ezeket a szelektorokat általában szerves adalékokkal együtt használják, hogy elkerüljék a szelektor molekulák aggregációját és gátolják adszorpciójukat az oszlop falán. Az elválasztások rendszerint ellenáramú technikával történnek a makrociklusos antibiotikumok nagy UV- aktivitása miatt.

A makrociklusos antibiotikumok legelterjedtebben használt képviselője a vancomicin, amit savas enantiomerek elválasztására használnak.<sup>63</sup> Erre használják még a teicoplanint, a ristocetint, az avoparcint és az eremomicint is. A bázikus enantiomerek elválasztására a rifamicin molekulák alkalmasak.

A micellaképző királis szelektorok lehetnek szintetikusan előállítottak (pl. alkilglikozidok, aklil-aminósavak), vagy természetben előfordulóak (pl. epesavak).<sup>8,15</sup> Az ionos és semleges micellaképzők alkalmazásáról egyaránt beszámol az irodalom.<sup>8</sup> Használatukat sokszor a hidrofób molekulák vizes közegű jó oldása indokolja. Gyakran használatuk biztosítja, hogy a semleges molekulák migrációja -micella komplexben- nem azonos az EOF-el.

A fehérjéket a jobb anyagátadás miatt nagyobb hatékonysággal lehet használni a ChCE gyakorlatában, mint HPLC-s állófázisként.<sup>8,64</sup> A csúcsok alakja és tányérszáma sokkal jobb ezzel a technikával. Ezen szelektorokat rendszerint akrilammal borított oszlopokban használják, így elkerülhető a szelektor felületi adszorpciója. A borítás egyúttal lehetővé teszi az ellenáramú technika alkalmazását, amit szelektor magas UV adszorbanációjára indokol.

Számos más szelektort is kipróbáltak (pl. lineáris dextrinek, ion-pár képzők, korona éterek, ligandcserés szelektorok, kalixirének, tartarátok), de ezek használata nem terjedt el széles körben a ChCE gyakorlatában.

## 6. A ChCE analízis módszer kidolgozásának alapelvei

A jó ChCE módszer kidolgozására számos recept található az irodalomban, de biztos módszer nem lehetséges.<sup>8,9,37,65</sup> Az első mérések előtt tisztázni kell a szelektor és a minták pK értékeit, és UV abszorpcióját. Így biztosítani lehet, hogy a minta ne az EOF sebességével vándoroljon, és a detektálásnak megfelelő legyen a hullámhossza, vagy ellenáramú technika alkalmazása javasolt. Amennyiben a minta és a szelektor ellentétes töltésű érdemes három pH értéket kipróbálni (mind két partner ionos, a minta ionos a szelektor semleges és a minta semleges a szelektor ionos). Kezdeti szakaszban statisztikusan szubsztituált termékek használata javasolt, majd a validálás során áttérés a single-isomer termékekre, ha mindkettő beszerezhető.

Kezdeti műszer paramétereknek a következők javasoltak: 50 cm (effektív kapillaris hossz) x 0,050 mm fused-silica kapillaris; szelektor, 10 mM; puffer, 40 mM bórsav, ecetsav és foszforsav (1:2:2); feszültség, 20 kV; hőm., 20°C. Amennyiben  $R_s > 0,8$  felbontást észlelünk, a módszert érdemes tovább finomítani, a szelektor koncentrációnak, pH, szerves adalékok és az ionerősség változtatásával. Az  $R_s < 0,8$  értéknél szelektort kell váltani.

Bázikus és semleges anyagokra először karboximetil CD-k, utána szulfoszubsztituált CD-k, végül CD foszfátok kipróbálása javasolt. Savas és semleges anyagokra heptakis(2,3-di-O-metil)-hexakis(6-O-metil)-6-monoamino-6-monodezoxi- $\beta$ -CD alkalmazása javasolt. Töltéssel rendelkező mintáknál a statisztikusan metilezett ciklodextrinet is érdemes kipróbálni alacsony áruk miatt. Amennyiben a CD-k használata nem vezet eredményre, akkor vancomicin vagy a rifamicin antibiotikumok kipróbálása javasolt.

A ChCE körében számos validált mérést végeztek, amely a módszer használhatóságát bizonyítja GLP körülmények között.<sup>37</sup>

## 7. Következtetések

A királszelektív ChCE egyesíti magában a kromatográfia és a CE előnyeit. Nagy hatékonyságú, gyors módszer. A technika elsősorban különböző ciklodextrin szelektorokat alkalmaz, de más ágensek rendkívül széles köre is használható. Elsősorban ionos enantiomerek analízisében nyit új lehetőséget, de az apoláris vegyületek elválasztása sem jelent problémát. Várhatóan ez a módszer fogja kitenni néhány éven belül a királszelektív analízisek túlnyomó részét, ha a meglévő érzékenységi problémákat a technika kiküszöböli.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők megköszönik Jicsinszky Lászlónak és Karin E. Markidesnek, hogy a közlemény háttérül szolgáló publikációk létrejöttéhez hozzájárultak. A közlemény az NKTH-OTKA No. NI-688863 és OTKA K72861 projektek támogatásával készült.

## Hivatkozások

1. Department of Health and Human Service of USA Food and Drug Administration's: Policy Statement for the Development of New Stereoisomeric Drugs, Fed. Regist. **1992**, *57*, 2 May, pp 102.
2. Batra, S.; Seth, M. A.; Bhaduri, P. *Chirality and Future Drug Design, In Progress Drug Research*, Jucker, E., Ed.; Birhauser Verlag **1994**; Vol. 41, pp 191–248.
3. Kallenborn, R.; Hühnerfuss, H. *Chiral Environmental Pollutants*, Springer, **2001**.
4. König, W. A.; Hochmuth, D. H. *J. Chromatogr. Sci.* **2004**, *42*, 423–439.
5. Martinez A. B.; Crego A. L.; Gonzalez M. J.; Marina M. L. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 1157–1165.
6. Ali, I.; Aboul-Enein, H. Y. *Chiral Pollutants*, Wiley, **2004**.
7. Garrison, W. A. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 18–23.
8. Chankvetadze, B. *Capillary Electrophoresis in Chiral Analysis*, Wiley, **1997**.
9. Wrenn, S. A. C. *The Separation of Enantiomers by Capillary Electrophoresis, in Chromatographia Suppl.* **2001**, *54*, S7–92.
10. Simó C; Rizzi. A.; Barbas C.; Cifuentes A. *Electrophoresis* **2005**, *26*, 1432–1441.
11. Chankvetadze, B. *Electrophoresis* **2009**, *30*, S211–S221.
12. Terabe, S.; Ozaki, H.; Otsuka, K.; Ando, T. *J. Chromatogr.* **1985**, *332*, 211–217.
13. Wistuba D. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 941–952.
14. Wrenn, S. A. C.; Rowe, R. C. *J. Chromatogr.* **1992**, *603*, 235–241.
15. Lantz, A. W.; Rozhkov, R. V.; Larock, R. C.; Armstrong, D. W. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2727–2734.
16. Rudaz S.; Calleri E.; Geiser L.; Cherkaoui S.; Prat J.; Veuthey J. L. *Electrophoresis* **2003**, *24*, 2633–2641.
17. Servais A. C.; Rousseau A.; Fillet M.; Lomsadze K.; Salgado A.; Crommen J.; Chankvetadze, B. *Electrophoresis* **2010**, *31*, 1467–1474.
18. Juvancz, Z.; Markides, K. E.; Jicsinszky, L. *J. Microcol. Sep.* **1997**, *9*, 581–589.
19. Iványi, R.; Jicsinszky, L.; Juvancz, Z. *Chromatographia* **2001**, *53*, 166–172.
20. Iványi, R.; Jicsinszky, L.; Juvancz, Z. *Electrophoresis* **2001**, *22*, 3232–3236.
21. Iványi, R.; Jicsinszky, L.; Juvancz, Z.; Roos, N.; Otta, K.; Szejtli, J. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2675–2686.
22. Schurig, V. *J. Chromatogr.* **1994**, *666*, 111–129.
23. Guzman, N. A.; Majors, R. E. *LC/GC Europe* **2001**, *14*, 288–299.
24. Aumatell, A.; Guttman, A. *J. Chromatogr. A* **1995**, *717*, 229–234.
25. Perrin, C.; Heyden, Y. V.; Maftouh, M.; Massart, D. L. *Electrophoresis* **2001**, *22*, 3203–3215.
26. Nussbaum, M. A. *Electrophoresis* **1999**, *20*, 2664–2669.
27. Nagl S.; Schulze P.; Ludwig M.; Belder D. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 2765–2772.
28. Rodriguez S.A.; Jerfy M.; Saraceno R. *Chromatographia* **2006**, *64*, 369–374.
29. Borges K. B.; Pupo M. T.; Bonato P. S. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 3910–3917.
30. Szökő, É.; Tábi, T.; Borbás, T.; Dalmadi, B.; Tihanyi, K.; Magyar, K. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2866–2875.
31. Juvancz, Z.; Bodáné Kendrovics R.; Iványi R.; Szenthe L. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 1701–1712.
32. Magnusson, J.; Wan, H.; Blomberg, L. G. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 3013–3019.
33. Chankvetadze, B.; Burjanadze, N.; Bergenthal, D.; Blaschke, G. *Electrophoresis* **1999**, *20*, 2680–2685.
34. Sabah, S.; Scriba G. J. *Chromatogr. A* **1999**, *833*, 261–266.
35. Schulte, G.; Chankvetadze, B.; Blaschke, G. *J. Chromatogr. A* **1997**, *771*, 259–266.

36. Horimai, T.; Ohara, M.; Ichinose, M. *J. Chromatogr. A* **1997**, *760*, 235–244.
37. Altria, K. D. Analysis of Pharmaceuticals by Capillary Electrophoresis, *Chromatographia CE Series* **1998**.
38. Juvancz, Z.; Markides, K. E.; Jicsinszky, L.; Iványi, R. *J. Microcol. Sep.* **2001**, *13*, 62–68.
39. Lurie, I.S.; Odenal N. D.; McKibben, T. D.; Casale, J. F. *Electrophoresis* **1998**, *19*, 2918–2925.
40. Lin, C. E.; Lin, S. L.; Fang, I. J.; Liao, W. S.; Chen, C. C. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2786–2794.
41. Bjornsdottir, I.; Hansen, S. H.; Terabe, S. *J. Chromatogr. A* **1996**, *745*, 37–44.
42. Verpoorte E. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 677–712.
43. Hadley, M. R.; Camilleri, P.; Hutt, A. J. *Electrophoresis* **2000**, *21*, 1953–1976.
44. Majid E.; Male K. B.; Tzeng Y.-M.; Omamoghio J. O.; Glennon J. D.; Luong J. H.T. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 1967–1975.
45. Nishi, N. *Electrophoresis* **1999**, *19*, 3237–3258.
46. Hedeland, M.; Isaksson, R.; Petterson, C. *J. Chromatogr. A* **1998**, *807*, 297–305.
47. Rudaz, S.; LeSaux, T.; Prat, J.; Garell P.; Veuthey, J. L. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 261–2771.
48. Giuffrida A.; Leon C.; Cucinotta V.; Cifuenres A. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 1734–1742.
49. Chankvetadze, B.; Burjandze N.; Blaschke, G. *Electrophoresis* **2001**, *22*, 3281–3285.
50. Williams, R. L.; Vigh, Gy. *J. Chromatogr. A* **1996**, *730*, 273–280.
51. Juvancz, Z.; Szejtli, J. *Trac* **2002**, *21*, 379–388.
52. Fanali, S. *Electrophoresis* **2009**, *30*, S203–S210.
53. Szemán, J.; Ganzler, K.; Salgó, A. *J. Chromatogr. A* **1996**, *728*, 423–431.
54. Busby B. M.; Maldonado O.; Vigh, Gy. *J. chromatogr. A* **2003**, *990*, 63–73.
55. Valkó I. E.; Sirén H.; Riekkola M.-L. *J. Chromatography A* **1996**, *737*, 263–272.
56. Schmitt, U.; Ertan, M.; Holzgrabe, U. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 2801–2807.
57. Juvancz, Z.; Markides, K. E.; Jicsinszky, L. *Electrophoresis* **1997**, *18*, 1002–1006.
58. Juvancz, Z.; Markides, K. E.; Jicsinszky, L. *J. Microcol. Sep.* **1999**, *11*, 716–722.
59. Iványi R. Ph.D. tézisek, ELTE, **2007**.
60. Dubsy P.; Svobodová J.; Tesarova E.; Gas B. *Electrophoresis* **2010**, *31*, 1435–1441.
61. Armstrong, D.W.; Tang, Y.; Chen, S.; Zhou, Y.; Bagwill, C.; Chen, J. R. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1473–1484.
62. Prokhorova A. F.; Shapovalova E. N.; Shapak A. V.; Staeoerov S. M.; Shpigun O. A. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 3674–3677.
63. Aboul-Enein, H. Y.; Ali, I. *Chromatographia* **2000**, *52*, 679–691.
64. Chu B.-L.; Lin J.-M.; Wang Z.; Guo B. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 2845–2852.
65. Juvancz, Z., Seres, G. *Chiral selective chromatographic analysis, in CRC Handbook of Optical Resolutions via Diastereomeric Salt Formation*; Kozma D. Ed.; CRC, **2001**.
66. Nevado J. J. B.; Penalvo G. C.; Sanchez J. C. J.; Mochon M.C.; Dorado R.M. R.; Navarro M. V. *Electrophoresis* **2009**, *30*, 2940–2946.

### Chiral selective capillary electrophoresis (ChCE)

Chiral selective determinations have become essential requirements of up to date analyses in various branches of industry (e.g. pharmaceutical, agro, food and cosmetic). The capillary electrophoresis offers unique advantages in the analytical scale enantiomer selective separations.

Electrophoretic processes alone are not enough to separate chiral molecules. Partition (chromatographic) processes are also necessary for chiral separations in electrophoresis. In this paper, the ChCE abbreviation is used for chiral selective capillary electrophoresis to distinguish it from CZE and CEC. CZE uses only electrophoretic processes, and CEC has a real stationary phase.

The mobility difference of two enantiomers ( $\Delta\mu$ ) can be expressed with the Eq. 1., where  $[c]$  is the concentration of the chiral selector,  $\mu_f$  and  $\mu_{c_s}$  are the mobility of analyses in free and complex (diastereomeric associated) forms,  $K_S$  and  $K_R$  are stability (partition) constants of enantiomers with chiral selectors. The separation comes from the migration speed difference between the free and associated states of the enantiomers, if  $K_S$  is not equal with  $K_R$ . The migration difference has an optimum in the function of concentration of chiral selectors (Fig. 1.). This equation also shows that, the oppositely charged selectors and analytes produce big mobility differences. Eq. 1 also suggests that the neutral enantiomers can not be separated with neutral selectors, because migration speeds of enantiomers are equal to EOF in both free and associated forms.

ChCE offers several advantages in chiral selective analyses:

- High efficiency (> 100 000 theoretical plate)
- Fast analyses
- Low analysis temperatures
- Enantiomer ratio of several analytes can be established during one analysis

- Several ways for changing migration orders of enantiomers
- Excellent for polar ionized molecules, but suitable for the apolar neutrals enantiomers too
- Very low sample requirement (~nl)
- Small buffer consumption (10-20 ml/day)
- No or minute sample pretreatment even from biological matrices
- Detectors with broad linear range even in the case of high enantiomer excess (> 99.9)
- On-line coupling with mass spectrometer

For example, the high efficiency of ChCE made it possible to achieve baseline resolutions for enantiomers of ibuprofen, although their selectivity ( $\alpha_{\text{eff}}$ ) was only 1.009.

Fig.2. demonstrates the advantages of ChCE: high efficiency, selectivity and ability to separate several enantiomer pairs during one analysis.

The disturbing high UV activity of the selector can be eliminated by partially filling or the counter migration technique.

ChCE has bigger deviation of migration times and peak areas than those usually accustomed in chromatographic practice. However, using the internal standard and normalization method, these disadvantages can be minimized.

ChCE applies a lot more types of chiral selectors than other techniques.

Cyclodextrins (CDs) are the most frequently used chiral selectors in CE, because they show very broad selectivity spectra. The high efficiency of ChCE suits well moderate selectivity values and broad selectivity spectra of CDs. Most of the derivatives of CD

are statistically substituted products. The members of such CD products differ from each other in their substitution degrees and substitution patterns having different selectivity features. Uniform derivatives (single-isomer) of CDs have also been introduced to solve the selectivity deviation of statistically substituted products. The single-isomers, however, have narrower selectivity spectra than statistically derivatized ones. CDs act not only as chiral selectors but also ortho, meta, para selectors (Fig. 3.) and solubizers.

The neutral CDs (natives, methylated, (*S*)-(2-hidroxy)propylated) are used for ionized enantiomers. The sulphate, carboxyl, phosphate CD derivatives are good for the separation of basic and neutral chiral molecules. Various amines containing CD derivatives are excellent for the separation of acidic and neutral enantiomers (Fig. 4.). The mixtures of ionic and neutral CDs can

have synergetic separation effects offering shorter analysis times and better resolutions.

The use of macrocyclic antibiotics is the most dynamically developing branch of ChCE. Every<sup>2</sup> member of them has several functional groups, and twisted cyclic parts resulting in high separation power. Even  $R_s$  value of 38 was achieved using only 1.2 mM Teicoplanin.

Several chiral ionic and neutral surfactants have been introduced into ChCE, working among micellar electrokinetic chromatography (MEKC) conditions. They are natural (bile acids) or synthetic alkyl substituted chiral compounds (sugars, amino acids).

ChCE is an excellent, reliable method with validated analyses. It will soon substitute HPLC in the majority of chiral separations.

# Nem egyensúlyi jelenségek a kolloidok világában. I.

BÁRÁNY Sándor\*

Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

## 1. Bevezetés

A diszperz rendszerek önmagukban nem egyensúlyi rendszerek, amelyek aggregáció, szedimentáció vagy pl. emulziócsappék összefolyása következtében egy termodinamikailag stabil(abb) állapot felé közelednek. Ugyanakkor a kolloidkémia három fontos területe, nevezetesen az elektromos kettősréteg szerkezetét, az elektrokinetikai jelenségeket és az elektromos felületi erőket leíró elméletek sok tekintetben párhuzamosan és egymáshoz kapcsolódva lettek kifejlesztve az elektromos kettősréteg (EKR) egyensúlyi állapotát feltételező koncepció alapján. A DLVO elmélet is az aggregáció pillanatában az EKR egyensúlyi állapotát tételezi fel. Ez az ún. termodinamikai koncepció.

Az EKR egyensúlyi állapota bármilyen hidrodinamikai erő vagy külső elektromos tér hatására létrejött ion-fluxus (áramlás) következtében megbomlik és nem-egyensúlyi állapotba kerül. A kettősréteg egyensúlyát megbontó ion-fluxust előidézheti a határfelülethez viszonyított bármilyen folyadék-mozgás is, pl. a részecskék Brown-féle mozgása vagy szedimentációja. Tehát az EKR nem-egyensúlyi állapotba kerülhet akár külső makroszkopikus hatás hiánya esetében is. A nem-egyensúlyi EKR leírására az elsősorban S. Dukhin és V. Shilov (1974-1980) által kifejlesztett elektrokémiai makrokinetika koncepciója alkalmas.<sup>1-6</sup> Ez az új megközelítés lehetőséget nyújtott nemcsak egyes már ismert, de meg nem magyarázott jelenség értelmezésére, hanem számos új, az EKR nem-egyensúlyi állapota által előidézett kolloidkémiai és elektromos felületi jelenség megijósolására, illetve identifikálására. Ezeket a jelenségeket nem egyensúlyi elektromos felületi jelenségeknek (NEFJ) nevezhetjük.<sup>6,7</sup> Az egyensúlyi felületi erők elméletével párhuzamosan Dukhin,<sup>7,8</sup> valamint Dukhin és Lyklema<sup>9,10</sup> kifejlesztették a nem egyensúlyi felület erők elméletét, illetve az elektromos kettősrétegek kölcsönhatása dinamikájának elméletét.

A NEFJ kísérleti vizsgálata lehetőséget nyújt a felületi jelenségek jobb megértéséhez, illetve a felület pontosabb jellemzéséhez, mint például a klasszikus elektrokinetikai mérések, azaz az EKR egyensúlyi állapotát feltételező állapot alapján. Példaképpen itt megemlíthető a kolloidrészecskék felületi töltésének problémája. Hosszú ideig a részecskék töltését a mért elektrokinetikai potenciálból számították,<sup>11</sup> ez az ún. elektrokinetikai töltés  $\sigma_s$ , melynek értéke a legtöbb rendszerben a valóságban a más módszerekkel mért felületi töltéssűrűségnek csak kis hányada (1-10 %).<sup>7,11-13</sup> A nem-egyensúlyi EKR koncepciója alapján kifejlesztett, felületi vezetőképességet leíró Dukhin-féle elmélet lehetővé tette az egész diffúz kettősrétegben lokalizált, mozgékony töltésének

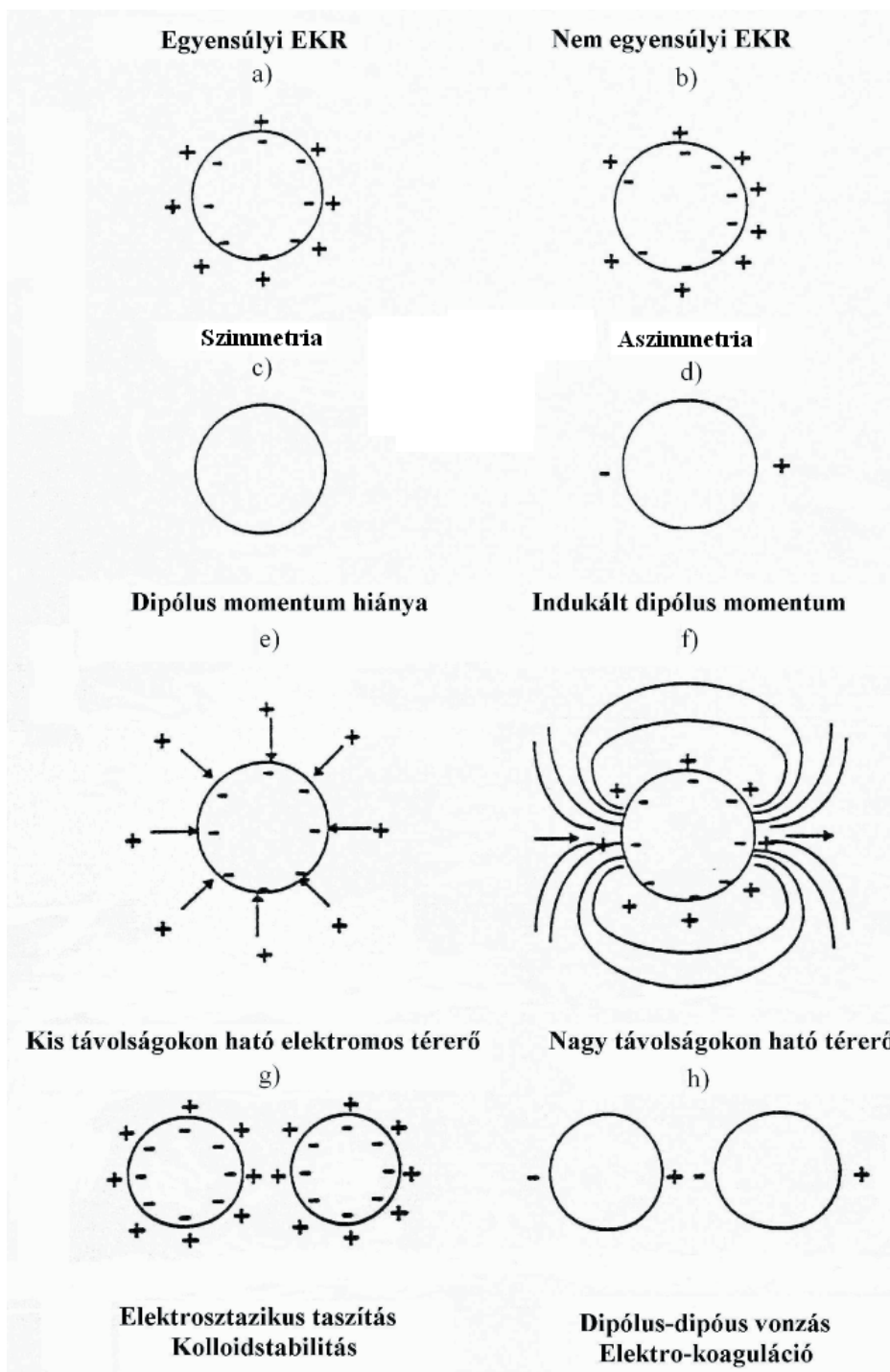
$\sigma_m$  meghatározását.<sup>11-13</sup> Számos munkában kimutatták,<sup>7, 11-13</sup> hogy általában  $\sigma_s \ll \sigma_m$ . Ugyanakkor az  $\sigma_m$  értéke közelít a felületi funkcionális csoportok potenciometrikus vagy konduktometriális titrálásából számolt felületi töltéssűrűség  $\sigma_0$  értékéhez.<sup>7, 11-13</sup>

Az alábbiakban a nem-egyensúlyi elektromos kettősréteg rövid jellemzése mellett, ismertetem az EKR polarizációjának mechanizmusát, a részecskék indukált dipólusa megjelenésének feltételeit, egy sor elméletileg megijósolt és kísérletileg megfigyelt új nem-egyensúlyi elektromos felületi jelenséget, valamint a nem-egyensúlyi felületi erők létrejöttének feltételeit és hatásmechanizmusát. Kicsit részletesebben tárgyalom az általunk is vizsgált, illetve felfedezett nem-lineáris és ún. „szupergyors” elektroforézis törvényszerűségeit és ezek elméleti értelmezését.

## 2. Kolloidrészecskék nem-egyensúlyi kettősrétegének általános jellemzése

Vegyük először szemügyre az egyensúlyi és nem-egyensúlyi kettősréteg közötti minőségi különbségeket<sup>1,4,7,14</sup>. Az egyensúlyi kettősréteg szferikusan szimmetrikus (1 a. ábra). Bármilyen külső (elektromos tér, hidrodinamikai erők) hatásra ez a szimmetria megbomlik, és a kettősréteg deformálódik. Pl. a külső elektromos tér az ellenionokat és koionokat a határfelület mentén mozgásba hozza (1 b. ábra). Ez a részecske egyik felületrészén pozitív-ion többlet, a szemben lévő oldalon pedig ezek hiányához vezet. Ennek következtében a részecske, mint egész, dipólussá válik (1 d. ábra), ellentétben az egyensúlyi EKR-el rendelkező részecskével, amelynek nincs dipólusmomentuma (1 c. ábra). A dipólusmomentum megjelenése megváltoztatja az elektromos teret a részecske felületénél. Az egyensúlyi kettősrétegre jellemző, ennek határain belül lokalizált, kis távolságon ható elektromos tér helyett (1 e. ábra) a nem-egyensúlyi EKR határait jelentősen meghaladó tartományban elektromos tér jön létre (long-range electric forces), lásd 1 f. ábrát. Az EKR deformációjával egyidejűleg a kettősréteg határain túl megváltozik az elektrolit-koncentráció és létrejön az ún. indukált töltés és diffúziós réteg. Az EKR eltérése az egyensúlyi állapottól megváltoztatja a részecske hidrodinamikai (erő)terét is. Ha két egyensúlyi kettősréteggel rendelkező részecske közelít egymáshoz, a kettősréteg ionfelhőinek átfedése taszítást eredményez (1 g. ábra). A nem-egyensúlyi EKR-ben keletkezett indukált dipólusok a részecskék között dipólus-dipólus vonzási erők megjelenését és ún. elektrokoagulációt eredményezhetnek (1 h. ábra).

\*Tel/ Fax: 46-565110, E-mail: akmsab@gold.uni-miskolc.hu. A MTA Kolloidkémiai munkabizottsága ülésén 2009. októberében elhangzott előadás bővített változata



1. Ábra.

A nem egyensúlyi kettősréteg manifesztációjának egy másik ismert jelensége a heterokoaguláció egyik fajtája, nevezetesen az ugyanolyan töltéselőjellel, de különböző felületi potenciállal rendelkező részecskék vonzása.

### 3. Kolloid részecskék indukált dipólmomentuma

Mint említettem, a kettősréteg egyensúlyi állapota megszűnik bármely olyan tényező hatására, amely a kettősrétegben az ionok áramlását idézi elő. Az ionok tangenciális áramlása megbontja az EKR egyensúlyi állapotát, és

ennek hatására a kettősréteg egy szférikusan szimmetrikus állapotból, amelynek nincs dipólmomentuma, átmegy egy aszimmetrikus, deformált formációba, amelyre az ionok nem-szimmetrikus eloszlása és ennek következtében dipólmomentum megjelenése jellemző (1.d. ábra).

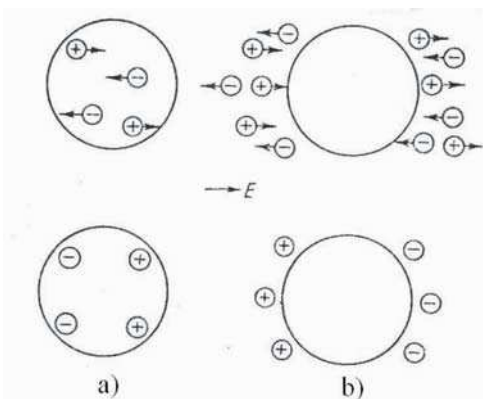
Az EKR ionjai és a környező külső elektrolit ionjai közötti stacioner csere az áramvonalak térbeli eloszlásának változását idézi elő, és a kettősréteg határain túl, a részecskék méretével összemérhető távolságokon, jelentős erősségű áram jön létre. Ez az ún. nagy távolságokon ható áram (long-range electric field), ellentétben az egyensúlyi kettősréteg határain belül



lokalizált, rövid távon ható árammal (short-range electric field). Az utóbbi akkor jelentős, ha az EKR reciproka Debye sugárral jellemzett vastagsága ( $\kappa^{-1}$ ) lényegesebb kisebb a részecske méreténél ( $\kappa a \gg 1$ ). Az EKR-ben az ionok stacioner tangenciális áramlását az ionoknak (töltéseknek) az oldatból való áramlása biztosítja a részecske bal fél-gömbjének irányába (1. f. ábra). Ennek megfelelően az egyik fél-gömb felületén generált áramvonalak az oldat belsejébe irányulnak, míg a másik fél-gömb felületét az oldat felől érik el. Ennek következtében a nagy távolságokon megjelenő áram-erővonalak dipólust hoznak létre. A dipólmomentum jellemzi az EKR polarizációra való hajlamát. Tehát egy gömb alakú részecske nem-egyensúlyi kettősrétege leírható (értelmezhető) úgy is, mint egy szimmetrikus EKR és egy indukált dipólus szuperpozíciója (1.e ábra).

Dukhin és tsaj<sup>1,2,15-17</sup> megkülönböztetik a dipólmomentum  $d_0$  „töltés-nélküli” (az EKR töltésétől független) és  $d_p$  az EKR töltéséhez kapcsolódó komponenseit.

A jelenség megértéséhez vegyük szemügyre a legegyszerűbb esetet, egy nemvezető közegben lévő vezető részecske elektromos térben megvalósuló polarizációját (2. ábra).



2. Ábra. Vezető (a) és nemvezető (b) részecskék dipólmomentuma képződésének mechanizmusa külső elektromos térben  
A dipólusok a tér irányába (a), ill. ezzel ellentétesen (b) orientálódnak.

A külső tér hatására a részecskék belsejében a pozitív és negatív töltések ellentétes irányban kezdenek migrálni, majd megállnak a nem vezető közeg határánál, polarizálva ily módon a részecskét. Ezen ún. migrációs polarizáció során a polarizált töltés térerőssége, melynek iránya ellentétes a külső tér irányával, növekszik. Ez a növekedés addig tart, amíg a külső tér-erősséget nem kompenzálja a polarizált töltések elektromos tere. Ily módon stacioner állapotban a vezető részecskében áramlás már nem valósul meg. Diszperz rendszerekben gyakrabban találkozunk az ellentétes esettel, amikor a részecske nemvezető, de a közeg vezet. Itt is dipólmomentumot a töltések migrációja hozza létre, de ez a részecskét körülvevő közegben valósul meg. Mint a 2. ábrán látható, az elektromos térrel egy irányban mozgó kationok a részecske bal oldalán, míg az ellentétes irányban migráló anionok a részecske jobb oldalán halmozódnak fel, dipólust létrehozva a nemvezető részecske felülettéri részében. A töltések stacioner eloszlása a külső tér normális komponensének a felületen felhalmozott töltések által létrehozott elektromos tér általi kompenzálása

feltételnél valósul meg. A fenti szerzők<sup>1,2,15-17</sup> kimutatták, hogy nemvezető gömb alakú részecskék indukált dipólmomentuma egyenesen arányos a külső elektromos tér  $E$  gradiensével, a részecskék a sugarának köbével és függ a  $k_s$  felületi vezetés és a  $K$  közeg vezetése  $k_s / Ka$  arányától, valamint a közeg  $\varepsilon$  permittivitásától:

$$d = d_0 + d_p = a^3 \cdot E \cdot \left( -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \left[ \frac{k_s}{Ka} \right] \cdot \left[ 1 + \frac{k_s}{Ka} \right] \right) = a^3 \cdot E \cdot \left( -\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot \text{Rel}}{2} \cdot [1 + \text{Rel}] \right) \quad (1)$$

ahol  $d_0$  a dipólmomentum „töltésnélküli” komponense (a gömbölyű zárójel első tagja) és  $d_p$  a közeg töltéseinek felületen való felhalmozódásából eredő indukált dipólmomentum. Látható, hogy a felületi vezetés hatása az indukált dipólmomentumra az

$$\text{Rel} = \frac{k_s}{Ka} \quad (2)$$

dimenzió nélküli paraméteren keresztül fejezhető ki<sup>15-17</sup>, amit Lyklema<sup>18</sup> javaslatára manapság *Dukhin* - számnak (*Du*) neveznek. Mint a fenti szerzők kimutatták, a  $\text{Rel}(Du)$  paraméter az EKR Stern- potenciáljának is függvénye  $\text{Rel} = [\exp(\psi_s/2 - 1)]/ka$  és jellemzi a kettősréteg polarizációra való hajlamát. Itt  $a$ -a gömb alakú részecske sugara vagy a pálcika alakú részecske rövid tengelye,  $\kappa$ - a reciproka Debye sugár és  $\psi$  a dimenzió nélküli Stern-potenciál,  $\psi_s = ze\psi / kT$ .

A (1) képletből következik, hogy kis  $\text{Rel}$  értékeknél a dipólmomentum „töltés” komponense kicsi, a részecske úgy polarizálódik, mint egy nemvezető részecske, ellentétesen a külső elektromos tér irányával.  $\text{Rel} > 1/2$  értékeknél a dipólmomentum „töltés” komponense a meghatározó és a részecske polarizációja egybeesik a külső tér irányával ( $d > 0$ ). Egy meghatározott  $\text{Rel}$  értéknél a dipólmomentum egyenlő a nullával, ez az ún. izopolarizált állapot, amit a  $\text{Rel}_{iso}$  értékkel jellemezhetünk. Ha a (1) képletben a zárójelben lévő tagot nullával tesszük egyenlővé, majd az egyenletet a  $\text{Rel}$  -re vonatkoztatva oldjuk meg, azt kapjuk, hogy  $\text{Rel}_{iso} = 1/2$ . Ez azt jelenti, hogy  $\text{Rel} < \text{Rel}_{iso}$  feltételnél az indukált dipólmomentum a külső térben úgy orientálódik, mint a töltésnélküli nemvezető részecske, azaz a térrel ellentétes irányban, míg  $\text{Rel} > \text{Rel}_{iso}$  feltételnél pedig oly módon, mint egy erősen töltött részecske- egybeesően a külső tér irányával.

A külső elektromos térrel ellentétes orientáltságú indukált dipólmomentum megjelenése fékezi (csökkenti) a részecskék elektroforetikus sebességét. A legtöbb esetben ezzel magyarázható a  $\zeta$ -potenciál maximumot mutató függése a közegben lévő 1-1 elektrolit koncentrációjától ( $Cel$ )<sup>13</sup> Az elektrolit-koncentráció csökkenésével ( $\text{Rel}$  értéke növekszik) az indukált dipólmomentum növekszik, s ez a részecskék mozgékonyságának a csökkenéséhez vezet. Ezzel magyarázható a  $\zeta(Cel)$  görbék maximum előtti csökkenése (felfutó szakasza).

A  $Du$ -szám értéke meghatározható a diszperzió elektromos vezetésének vagy dielektromos állandója (permittivitása) kis frekvenciákon történő szórásának a diszpergált

fázis térfogati törtjének függéséből<sup>13,17,19</sup> (lásd alább). Diszpergált részecskék dipólmomentuma meghatározható pl. elektrooptikai mérések alapján is. Az ellipszis vagy nyújtott alakú részecskék polarizációja nagymértékben függ a részecske külső elektromos térben felvett orientációjától. Ennek megfelelően megkülönböztetjük a dipólmomentum hosszanti ( $d_{\parallel}$ ) és merőleges ( $d_{\perp}$ ) komponensét:<sup>17</sup>

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + \frac{4n}{E} \left( \frac{d_{\parallel} I}{3} + \frac{2d_{\perp} I}{3} \right) = 1 + 4n \left( \frac{I}{3} + \frac{2I}{3} \right) \quad (3)$$

ahol  $\gamma^{\parallel}$  és  $\gamma^{\perp}$  - a részecskék hosszanti és merőleges polarizálhatósága,  $\bar{K}$ - a diszperzió elektromos vezetése. A hosszanti és merőleges indukált dipólmomentum különbözőségéből ered az elektroforézis anizotrópiája (l. alább).

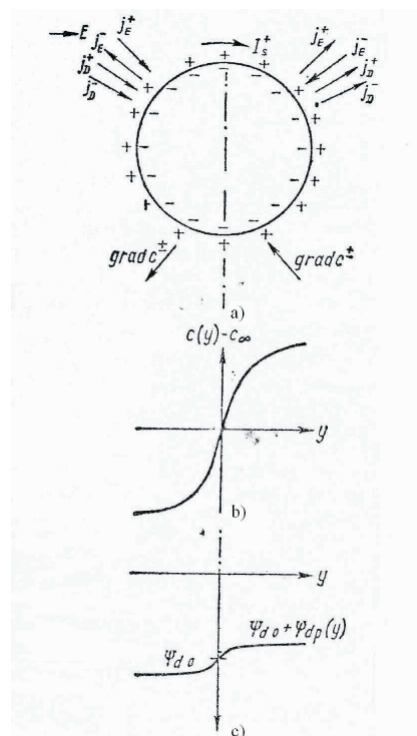
#### 4. Az elektromos kettősréteg koncentrációs polarizációja

Az elektromos tér hatására létrejött ion-áramlás a kettősrétegben a felület mentén főleg az ellenionok által valósul meg. Ugyanakkor az elektrolit belsejében az elektromigráció által mindkét előjelű ion ekvivalens mennyiségben vándorol. Az anionok és kationok diszperziós közegben megvalósuló elektromigrációs fluxusa  $j^{\pm}/j^{\pm}$  és a felületi fluxus közötti különbség megnöveli az elektrolit-koncentráció gradienst és vele együtt a polarizációs (elektromos) teret.<sup>4,11,16,17</sup> Az elektrolit koncentrációjában változás az EKR határain túl a felülettől számított olyan távolságokon jön létre, amelyek összemérhetők a részecske mérettel. A lokális egyensúly elvével összhangban a sokkal kisebb méretű régiók szerkezete egyensúlyi állapotban lévőnek tekinthető. Ez azt jelenti, hogy az EKR a környező elektrolittal lokális egyensúlyban lévőnek tekinthető, ha a kettősréteg vastagsága lényegesen kisebb, mint a részecske mérete, azaz  $\kappa a \gg 1$ , ahol  $\kappa a$  - a reciproka Debye sugár és a részecske rádiuszának a szorzata.

Ennek következménye, hogy az elektromigrációs és diffúziós áramok normális komponensei csaknem teljes mértékben kompenzálódnak és az ion-koncentráció Boltzmann-féle eloszlása, amely szigorúan érvényes az egyensúlyi kettősrétegben, megközelítőleg érvényes a polarizált vékony kettősrétegben is. Az elektrolit-koncentráció felület mentén való növekedésével, az EKR diffúz része zsugorodik, ami változatlan felületi töltéssűrűség mellett a Stern-potenciál csökkenéséhez vezet. Ez azt jelenti, hogy a kettősrétegben bekövetkező potenciálesés a részecske különböző felületrészein változó, nem állandó. Az elektromos kettősréteg polarizációja mechanizmusának megértéséhez a 3. ábra nyújt segítséget. Vegyünk szemügyre egy negatív töltésű részecskét balról jobbra irányuló külső elektromos térben ( $E$ ). Ebben az esetben a kationok tangenciális áramlása a felület mentén a részecske bal felétől a jobb felé irányban valósul meg, és ezek fluxusa jelentősen meghaladja az ellentétes irányba mozgó anionok fluxusát. A kationok az oldat belsejéből az elektromigráció révén a részecske bal feléhez áramlanak ( $j_E^+$  - a kationok elektromigrációs fluxusa), majd a jobb feléről visszatérnek az oldatba. Az anionok oldatbeli ( $j_E^-$ ) fluxusa olymértékben kisebb a kationok oldatbeli fluxusától, amilyen mértékben ezek felület-menti fluxusai térnek el egymástól. A kettősréteg határán túl az oldat minden

térrészében a kationok és anionok koncentrációja egyenlő, ezért a kationok és anionok diffúziós fluxusai ( $j_D^+$  és  $j_D^-$ ) megegyeznek mind nagyságukban, mind irányukban.

A kettősréteg polarizációja pótlólagos/másodlagos elektromos tér megjelenéséhez vezet, amely lényegesen megváltoztatja az elektroforézis sebességét, illetve ennek nagysága a részecskeméret és forma függvényévé válik (l. alább).



**3. Ábra.** Az ion-koncentráció változása egy szférikus részecske EKR tartományán kívül eső felületén külső elektromos tér hatására (a), valamint az elektrolit-koncentráció (b) és Stern-potenciál (c) változása a részecske-felület mentén az EKR polarizációja során. Jelölések:  $j_D^+$  és  $j_D^-$  a kationok és anionok diffúziós áramai,  $j_E^+$  és  $j_E^-$  a kationok és anionok elektromigrációs áramai. Dukhin<sup>17</sup> nyomán.

#### 5. Nem-egyensúlyi felületi jelenségek példái és rövid jellemzésük

Az utóbbi néhány évtizedben a kolloidok elektrokémiai makrokinetikáján alapuló megközelítés lehetővé tette:

1. a nem-egyensúlyi EKR koncepciójának alkalmazását az elektrokinetikai jelenségek klasszikus elméletének továbbfejlesztésére, illetve a kettősréteg paramétereinek pontos(abb) meghatározására,
2. egy sor új felületi jelenség megjósolását, felfedezését és ezek elméleti értelmezését,
3. a részecskék közötti kölcsönhatása dinamikájának jobb megértését és a lassú koaguláció elméletének pontosítását.

A nem-egyensúlyi elektromos kettősréteg makrokinetikai elmélete által megjósolt vagy értelmezett új elektromos felületi jelenségek és folyamatok felsorolását és ennek összehasonlítását a klasszikus termodinamika alapján értelmezett jelenségekkel az 1. Táblázat tartalmazza.<sup>7, 14</sup> Látható, hogy a Dukhin S. és iskolája által kifejlesztett

új elmélet nemcsak a jelenségek sokkal szélesebb spektrumát magyarázza, hanem számos fontos jelenséget és törvényszerűséget is megjósol, amelyek a jóslások alapján

lettek később kísérletileg felfedezve (pl. dielektroforézis, dipoloforézis, szupergyors elektroozmózis és elektroforézis stb.).

**1. Táblázat.** A kolloidok elektrokémiai termodinamikája és makrokinetikája alapján értelmezett felületi jelenségek.

A kolloidok elektrokémiai termodinamikája	A kolloidok elektrokémiai makrokinetikája
1. A felület elektrokémiaja Egyensúlyi elektromos kettősréteg (EKR)	1. Nem-egyensúlyi kettősréteg A részecskék indukált dipólmomentuma
2. Klasszikus elektrokinetikai jelenségek Elektro-ozmózis Elektroforézis Áramlási potenciál Dorn effektus Vibrációs potenciál Elektro- viszkozus effektus	2a. Klasszikus elektrokinetikai jelenségek az EKR nem-egyensúlyi feltételeinél Az EKR egyensúlya megbomlásának hatása az elektroforézisre, elektro-ozmózisra, áramlási potenciálra, Dorn effektusra, vibrációs potenciálra  2b. Új elektrokinetikai jelenségek Diffúzióforézis Kapilláris ozmózis Reverzibilis kapilláris ozmózis Elektrodifúzióforézis Elektroforézis anizotrópiája
	3. Nem-egyensúlyi elektromos felületi jelenségek 3a. Lineáris Felületi vezetőképesség Elektroforézis anizotrópiája Alacsony frekvenciájú dielektromos diszperzió Kapilláris ozmózis Reverzibilis kapilláris ozmózis 3b. Nem-lineáris Orientáció elektromos térben és elektrooptikai jelenségek Gömb alakú részecskék rotációja elektromostérben Dipoloforézis Ionoforézis Dielektroforézis Aperiodikus elektroforézis Nem-lineáris elektroforézis nagy Peclet számoknál Elektroviszkózus effektusok Kettes típusú (szupergyors) elektroozmózis és elektroforézis
4. Egyensúlyi felületi erők A DLVO elmélet	4. Nem-egyensúlyi felületi erők Diffúzióforetikus kölcsönhatások Elektrokoaguláció Koloidrészecskék kölcsönhatásának dinamikája lassú koaguláció feltételeknél Az elektromos szűrés elmélete Mikroszűrés elmélete

Vegyünk szemügyre néhányat a megjósolt vagy elméletileg értelmezett (magyarázott) új elektromos felületi jelenségekből.

**Elektroforézis anizotrópiája** - a nem szférikus részecskék elektroforetikus mozgékonyágban mutatkozó különbségek, ha a részecskék különbözőképpen (párhuzamosan vagy merőlegesen) orientálódnak a külső elektromos térben. Gömb alakú részecskék rotációja (forgása) elektromos térben – ezt a polarizált töltések hozzák létre, melyeket elektromos

térben egy akadály, adott esetben részecske, körül vándorló elektrolit-ionjai generálnak.

**Dipoloforézis** – állandó vagy indukált dipólus momentummal rendelkező diszpergált részecskék nem homogén elektromos térben való vándorlása.

**Diffúzióforézis** – diszpergált részecskék, biológiai sejtek vagy makro-ionok vándorlása az elektrolit vagy molekuláris oldat koncentráció-gradiensének hatására.

**Dielektroforézis** - az elektromos tér homogén és nem-homogén komponense által egyidejűleg polarizált részecskék vándorlása.

**Ionoforézis v. elektrodifúzióforézis** - diszpergált részecskék vándorlása elektroforetikus és diffúzióforetikus erők együttes hatása alatt.

**Elektromos töltés nélküli részecskék elektroforézise** - az elektród nem homogén elektromos tere által indukált töltéssel rendelkező részecskék mozgása.

**Elektrooptikai jelenségek** - a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak a külső elektromos tér hatására bekövetkezett változásai.

**Szedimentációs potenciál** - ülepedő részecskék vagy felúszó emulziócepppek, ill. buborékok polarizációja következtében megjelenő potenciálesés.

**Membrán jelenségek.** A nem-egyensúlyi felületi jelenségek makrokinetikai elmélete alapján lehetségessé vált az elektromos töltéssel rendelkező membránokon megvalósuló reverzibilis ozmózis és kapilláris ozmózis közötti összefüggések feltárása, ha a pórusméretek összemérhetők az elektromos kettősréteg vastagságával.<sup>24</sup>

A NEFJ elméletének módszerei alkalmasak a reverzibilis ozmózis egyes jelenségei, elsősorban az ún. alacsony nyomású reverzibilis ozmózis leírására.

Az összefoglalóm második részében részletesebben ismertetek egy néhány elméletileg jól kifejlesztett és megalapozott, valamint a gyakorlatban is alkalmazást nyert nem-egyensúlyi felületi jelenséget.

### Irodalom

- Derjaguin, B.V., Dukhin, S. S, Shilov, V. N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *13*, 141-168.
- Dukhin, S.S., Shilov, V. N. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, John Wiley: New York and Toronto, **1974**.
- Dukhin, S. S. Diffusion-Electrical Theory of Electrophoresis, *XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Moscow, **1965**, A72, 68-75.
- Dukhin S.S., in: *Issledovaniya v oblasti povernostnykh sil* (B. V. Derjaguin, ed.), Nauka: Moscow, **1967**, 335-352; in *Research in Surface Forces* (B. V. Derjaguin ed.), Vol. III, Plenum Press: New York, **1971**, 312-341.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Kolloidn. Zhurnal.* **1969**, *31*, 706-712.
- Shilov V.N., Dukhin, S. S.. *Kolloidn. Zhurnal.* **1970**, *32*, 117-122.
- Dukhin, S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1993**, *44*, 1-24.
- Dukhin, S.S. in *Research in Surface Forces* (B. V. Derjaguin, Ed.), Consult Bureau: New York, **1963**, Vol 1, 27-34.
- Dukhin, S.S., Lyklema, J. *Langmuir*, **1987**, *3*, 94-102.
- Dukhin, S.S., Lyklema, J. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1990**, *90*, 261-272.
- Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V. Electrokinetic Phenomena, in *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, Ed.), Vol. 7, Wiley: New York and Toronto, **1974**.
- Dukhin, S.S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *61*, 17-31.
- Barany, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 45-78.
- Mishchuk, N.A. *Khimiya i Tekhnologiya Vodi.*, **1998**, *20*, No 2, 128-135.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *13*, 153-172.
- Dukhin, S.S., Shilov, V.N. in: *Surfactant Science Serie* (A.V. Delgado, Ed.), V. 106 "Interfacial electrokinetics and electrophoresis", Marcel Dekker: N.Y.- Basel, **2001**, 55-86.
- Dukhin, S.S. *Electric Conductivity and Electrokinetic Properties of Disperse Systems*, Naukova Dumka Pub.: Kiev, **1975** (orosz nyelven)..
- Lyklema, J. *Fundamentals of Colloid Chemistry*, vol.II. Academic Press: London-San Diego-New York, etc., **1995**, Chapter 4.
- Bárány S. *Kémiai Közlemények*, **1989**, *70*, 237-254.
- Overbeek, J. Th. G. *Kolloidchem. Beih.* **1943**, *59*, 287-299.
- Booth, F. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 955-967.
- Shilov, V.N., Eremova, Yu.Ya. *Kolloidn. Zhurnal*, **1995**, *57*, 255-261.
- Grosse, C., Pedrosa, S., Shilov, V. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *220*, 31-40.
- Dukhin, S.S., Sidorova, M.P., Jaroschuk, A. E. *Membrane Chemistry and Reverse Osmosis*, Khimija: Leningrad, **1991** (orosz nyelven).

### Non-equilibrium phenomena in the world of colloids I.

This review paper is devoted to a short description and discussion of a fast developing, novel branch of colloid chemistry, namely, non-equilibrium surface phenomena caused by non-equilibrium state of the electric double layer (EDL). The non-equilibrium state is arisen as a result of action of electric, electromagnetic, gravitation or hydrodynamic fields (fluid flow). A general description of non-equilibrium double layers of colloid particles is given. The mechanism of formation and methods of determination of induced dipole moments of colloidal particles in an external electric field is considered. The dipole characterizes the polarization of the double layer.. Dukhin S. et al. distinguish the „charge-free” component (that is independent of the EDL charge) and the „charge” component (which is connected with the double layer structure)

of the dipole moment. The effect of the surface conductivity on the dipole moment (and polarization of the EDL) can be expressed through the dimensionless *Rel* parameter (Duknin number) =  $k_s / Ka$ , where  $k_s$  is the surface conductivity,  $K$  is the conductivity of the medium and  $a$  is the particle radius. The polarization of particles at different *Rel* values is considered. The mechanism of concentration polarization of the EDL in an electric field is discussed. In the last section examples of non-equilibrium surface phenomena (such as anisotropy of electrophoresis, rotation of particles in electric field, electrophoresis of particles without electric charge, diffusio-phoresis and ionophoresis, dipolophoresis and dielectrophoresis), their short characterization and comparison with equilibrium surface phenomena are given.

# Nem egyensúlyi jelenségek a kolloidok világában. II.

BÁRÁNY Sándor\*

Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

Az összefoglalóm első részében<sup>1</sup> ismertettem a nem-egyensúlyi felületi jelenségek (NEFJ) képződésének feltételeit és mechanizmusát, ezek példáit és rövid jellemzését. Tárgyaltam a NEFJ összefüggését az elektromos kettősréteg polarizációjával és a kolloidrészecskék indukált dipólus momentumával. Az alábbiakban részletesen vizsgálom egy sor elméletileg megijósolt vagy újonnan értelmezett nem-egyensúlyi felületi jelenség létrejöttének feltételeit, az általuk előidézett folyamatok jellemzőit, és ezek függését a rendszer, illetve az alkalmazott külső elektromos, mágneses vagy elektromágneses tér paramétereitől. Ismertetem a nem-egyensúlyi felületi jelenségek lehetséges alkalmazásait kolloidkémiai kutatásokban vagy gyakorlati célokból. A cikkem tartalma elsősorban irodalmi adatok összefoglalására vonatkozik, de megtalálható benne a saját kutatási eredmények tárgyalása is.

## 1. Az elektroforézis anizotrópiája

Az elektroforézis anizotrópiája a  $\kappa b \gg 1$  ( $\kappa$ - reciproka Debye sugár,  $b$ - henger vagy tű alakú részecske rövid tengelyének sugara) feltétel hiánya esetén, illetve a  $Du = \kappa^2 / \kappa b \ll 1$  feltétel megléte esetén jön létre<sup>2</sup>. Henry és Gorin<sup>2</sup> (1931) kimutatták, hogy az  $U$  elektroforetikus sebességet leíró klasszikus összefüggésben

$$U = \varepsilon \zeta f E / \pi \eta \quad (1)$$

a  $f$  koefficiens értéke  $1/4$ , ha a nyújtott részecske párhuzamosan orientálódik az elektromos tér irányában és  $1/4$ -től  $1/8$ -ig csökken a  $\kappa b$  csökkenésével kb. 1000-tól kb. 0,01 -ig a részecskék merőleges orientációja esetében. A fenti egyenletben  $\varepsilon$ - a közeg permittivitása,  $\zeta$ -a részecske elektrokinetikai potenciálja,  $E$ - a külső elektromos tér gradiense,  $\eta$ -a közeg viszkozitása.

Az elektroforézis nemcsak a külső áramnak a részecskékre gyakorolt hatására, hanem a kettősréteg polarizációja során indukált áram következtében jön létre. Másképpen szólva, az elektroforézis - az indukált dipólusmomentumok által is generált jelenség. Mivel, mint láttuk,<sup>1</sup> a térben párhuzamosan  $d_{\parallel}$  és merőlegesen  $d_{\perp}$  orientált dipólus momentumok nem egyformák, ezek hatása az elektroforetikus sebességre is különböző, tehát az a sebesség különbözik a részecskéknél a tér irányához viszonyított hosszanti vagy merőleges orientációja esetén.

Kísérletileg a fenti elméleti elképzeléseket Malarenko<sup>3</sup> tesztelte, mikroelektroforézis módszerrel mérve hosszú üvegszálak és chrizotil- azbeszt  $U_{\parallel}$  és  $U_{\perp}$  értékeit. Kimutatta, hogy kis ionerősségeknél az igen hosszú részecskék  $U_{\parallel}$

értéke független a részecske-hossztól és kb. másfélszer nagyobb, mint az ugyanolyan körülményeknél mért  $U_{\perp}$  értékek.

## 2. Dielektromos állandó (permittivitás) kis frekvenciákon történő szórása

A nem-egyensúlyi EKR makrokinetikai elmélete alapján értelmezhető a diszperziók permittivitása alacsony frekvenciákon történő diszperziója.<sup>4-6</sup> A jelenség megértéséhez vegyük szemügyre egy nemvezető közegben lévő vezető részecske elektromos térben megvalósuló polarizációját (1. összefoglalóm első részében<sup>1</sup> a 2. ábrát). A külső tér hatására a pozitív és negatív töltések ellentétes irányban kezdenek migrálni, majd megállnak a nem vezető közeg határánál, polarizálva ily módon a részecskét. Ezen ún. migrációs polarizáció során a polarizált töltés térerőssége, melynek iránya ellentétes a külső tér irányával, növekszik. Ez a növekedés addig tart, amíg a külső tér-erősséget nem kompenzálja a polarizált töltések elektromos tere. Ily módon stacioner állapotban a vezető részecskében áramlás már nem valósul meg. Nemvezető részecskéknél a vezetés annál kisebb, minél nagyobb a részecske dielektromos állandója. A vezetőknél megfigyelt sztatikus elektromos tér megszűnése ideális dielektromos részecskéknél csak ezek végtelenül nagy permittivitása esetében valósul meg. A részecskében létrejött áram időbeni hanyatlása a nagy- és kisfrekvenciájú váltóáramú külső elektromos térben különbözőképpen valósul meg. Célszerű megkülönböztetni a kis-és nagy frekvenciák határértékeit oly módon, hogy az első esetben a váltakozó tér időtartama (periódusa) lényegesen nagyobb legyen, mint a részecskében generált elektromos tér csillapodásának ideje, illetve fordítva a második esetben.

Nagy frekvenciákon az elektromos tér periódusa olyan kicsi (rövid), hogy az EKR határain túli koncentráció-változások az idő rövidségének következtében nem jöhetnek létre. Ebben az esetben a dipólusmomentum értéke Dukhin szerint a következő összefüggésből számítható<sup>2,7</sup>:

$$d = d_0 + d_p = a^3 \cdot E \cdot \left( -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{Re}l}{[1 + \text{Re}l]} \right) \quad (2)$$

ahol:  $d$  a töltéssel rendelkező kolloid- részecske indukált dipólusmomentumának töltés-nélküli ( $d_0$ ) és töltése révén ( $d_p$ ) létrejött komponense. A jelöléseket lásd a cikkem első részében.<sup>1</sup>

Kis frekvenciáknál, amikor a váltóáram periódusa olyan nagy (hosszú), hogy a kettősréteg határain túl az elektrolit koncentráció- eloszlás egyensúlyi állapota beáll, a részecske dipólusmomentuma olyan értéket ér el, mint egyenáram

\*Tel/ Fax: 46-565110, E-mail: akmsab@gold.uni-miskolc.hu

esetében. Ez az alábbi egyenlettel írható le:<sup>2,7</sup>

$$d = a^3 \cdot E \cdot \left( -\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot \text{Re}l}{[1 + 4 \text{Re}l]} \right) \quad (2)$$

Tehát a váltóáram frekvenciájának növelésével a dipólmomentum diszperziója figyelhető meg annak következtében, hogy az elektromos tér periódusának csökkenésével egyre kisebb mértékben valósul meg az EKR határain túli koncentráció-változás.

A fenti szerzők<sup>4,7</sup> kimutatták, hogy az EKR koncentrációs polarizációjának relaxációs ideje  $\tau_c = a^2/2D$ , ahol  $a$ - a részecske sugara,  $D$ - az ellenionok diffúziós állandója. Tehát a  $\tau_c$  annak az időtartamnak felel meg, amely alatt a diffúzió hatására befejeződik a koncentráció-profil képződése a részecske méretének megfelelő távolságokon.

Összegezve a fenti elméleti eszmefuttatást, kiemelem, hogy az EKR polarizációja által előidézett lokális koncentráció-változások befolyásolják a felületi áramot és az indukált dipólmomentumot. Ez a polarizáció kis frekvenciáknál jelentős, amikor a dipólus is frekvencia-függő. Az elmélet<sup>4</sup> a részecskék számával arányosan növekvő permittivitás érték és a részecskék  $\psi_1$  Stern- potenciálja között az alábbi leegyszerűsített összefüggést adja meg:

$$\Delta \epsilon = (\epsilon - \epsilon_0) = \frac{9}{4} \cdot \rho \epsilon \cdot \left[ \frac{\exp(z \cdot \psi_1)}{\left( 1 + \frac{2}{\kappa a} \cdot \left\{ \frac{\exp(z \cdot \psi_1)}{2} \right\} \right)^2} \right] \quad v \rightarrow 0 \quad (4)$$

ahol  $\epsilon$  és  $\epsilon_0$  a diszperzió és a közeg permittivitása,  $\rho$ - a diszpergált fázis térfogati törte,  $\kappa$ - a reciproka Debye-sugár és részecske-sugár szorzata,  $v$ - az elektromos tér frekvenciája. Látható, hogy a szuszpenzió permittivitása kis frekvenciákon mért szórásából meghatározható a kettősréteg Stern- potenciáljának értéke. A jelenséget leíró pontosabb összefüggést Lyklema adja meg<sup>8</sup>. A szerző és társai<sup>9</sup> ezüst-jodid szuszpenziókon különböző szilárd anyag töménységeknél mérték a szuszpenzió permittivitásának frekvencia-függését. A mérési adatokból számolt  $\psi_1$  - potenciál értéke  $\kappa a = 20$ -nál  $42$  mV, ami megközelíti a felületi töltéssűrűségből számolt felületi potenciál, valamint a mért elektrokinetika potenciál értékét<sup>10</sup>.

A fent leírt, ma már „klasszikusnak” tekinthető elméleti modell<sup>4</sup> a külső tér hatására az EKR diffúz részében bekövetkező polarizációs folyamatokat veszi figyelembe. A későbbi modellek már figyelembe veszik a Stern- rétegben lokalizált ionok mozgékonyágát is.<sup>11-14</sup>

### 3. Elektrooptikai jelenségek

A nem-egyensúlyi kettősréteg tulajdonságairól és az általa előidézett effektusokról értékes információt nyerhetünk az ún. elektrooptikai jelenségek vizsgálata alapján.<sup>2,15</sup> Ilyen jelenségeknek nevezzük a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak a külső elektromos tér hatására bekövetkezett változásait. Ezeket a változásokat a kolloid részecskék kettősrétegének az elektromos térben megvalósuló deformációja és ezáltal az indukált

dipólmomentum megjelenése okozzák. Nem túl erős elektromos terekben az indukált dipólmomentum értéke egyenesen arányos a térerősséggel:

$$d = \gamma E, \quad (5)$$

ahol  $\gamma$  – a részecske polarizálhatósága, amely függ a részecske tulajdonságaitól és a polarizáció mechanizmusától,  $E$ - a külső elektromos tér erőssége.

Ismeretes,<sup>2,15</sup> hogy a külső elektromos térben a dipólusok egy preferált módon orientálódnak, hosszú tengelyükkel a tér irányában. A részecskék (dipólusok) ettől eltérő orientációja esetében a külső tér hatására a részecske forogni kezd, közelítve a legstabilabb orientáció állapota felé. Ez az ún. elektro-orientációs effektus, az elektrooptikai jelenségek egyik fajtája. Meg kell jegyezni, hogy a polarizált részecskék orientációja nemcsak a külső tér és polarizált töltések kölcsönhatásának következménye, hanem összefüggésben van a  $\zeta$ -potenciál változásaival is az EKR koncentrációs polarizációjának eredményeként.

Az elektromos tér hatására létrejött indukált dipólmomentum egyrészt előidézi a részecskék orientációját, de erős terekben lényegesen befolyásolja ezek kölcsönhatását is olyan távolságokon, melyek többszörösen meghaladják a részecskék méretét. Egyforma részecskék indukált dipólmomentumai a külső elektromos térben hasonlóképpen orientálódnak, ennek következtében az elektrokoaguláció során a külső tér irányába orientált láncszerű aggregátumok képződnek. A dipólus-dipólusvonzás következtében a részecskék olyan távolságokra közelítik meg egymást, melyeken a vonzóerőket kompenzálják a kettősrétegek átfedésekor létrejött taszítóerők. Az adott rendszerre érvényes fontosabb paraméterekre mindig létezik egy meghatározott felület-közötti távolság, melyen megvalósul a vonzó- és taszítóerők egyensúlya. Ennek a távolságnak egy, a részecskék között ható meghatározott nagyságú vonzóerő felel meg, melyet az elektrokoagulációs kötés energiájának is nevezhetünk. Ha ennek az energiának nagysága meghaladja a  $10$ - $15$  kT értéket, akkor az aggregátum „életideje”, azaz ameddig a hőmozgás hatására szét nem esik, eléggé nagy, és a szuszpenzió jelentős mértékben aggregált, azaz anizotróp állapotban van. Az elektromos tér deformálja a folyadék-cseppeket, ti. az EKR polarizációja következtében a polarizált kettősréteg szerkezete a csepp, különböző felületrészein különbözőképpen változik meg, ami a felület mentén a kapilláris erők változásait idézi elő.

Mint említettem, az elektrooptikai jelenségek alatt a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak az elektromos tér hatására bekövetkező változásait értjük. A rendszerben megjelent anizotropia megváltoztatja a szórt fény intenzitását, illetve új optikai jelenségeket, pl. kettős fénytörést vagy dichroizmust idéz elő. A diszperzió optikai tulajdonságai az elektromos tér hatására azért változnak meg, mert ezek a tulajdonságok függenek a részecskék orientációjától, ill. ezek méretétől és alakjától. Felsorolok néhány lehetőséget és eredményt az elektrooptikai jelenségek alkalmazásáról.

Az elektrooptika két módszert is ajánl a diszpergált részecskék geometriai alakjának meghatározására.<sup>2,15</sup> Az elektrooptikai effektus ( $a$ ) időbeni csillapodásának

függvényéből számítható a részecske rotációs diffúziójának koefficiense ( $D$ ), illetve ennek spektruma is polidiszperz rendszerekben:

$$a = a_0 e^{-6Dt} \quad (6)$$

Ezekből az adatokból könnyen számíthatók a részecskék vagy makromolekulák méretei, pl. egy sor baktérium, vírus, bentonit, kaolinit, oxidok, gyémántrészecske, számos polimer molekula mérete és dipólus momentuma.

A második, kevésbé univerzális módszer a stacioner elektrooptikai effektus értékének meghatározásán alapszik, ha a részecskék teljes mértékben orientálódnak elektromos térben. Ezt optikailag izotróp részecskék fényszórásának mérésével lehet megvalósítani, melyekre érvényes a Raleigh-Debye-Hans - féle közelítés.

Elektromos térben megvalósuló fényszórásos vizsgálatok alapján hatékony eljárásokat dolgoztak ki diszpergált részecskék és különböző biológiai objektumok (vírusok, baktériumok, DNS, membránok) méretének, alakjának, transzlációs és rotációs diffúziós állandójának, ill. aggregáció- mértékének vizsgálatára.<sup>2,15</sup>

#### 4. Kapilláris ozmózis és diffúzió –forézis

A kapilláris ozmózis és diffúzió-forézis az elektroozmózishoz és elektroforézishez hasonló jelenségek.

**Diffúzió-forézis** – a részecskéknek az oldatban létrehozott koncentráció-gradiens által kiváltott vándorlása.<sup>7,16</sup> A térfogati koncentráció-változás előidézi a részecske EKR külső határán az ionok koncentrációjának változását, ami kapilláris- ozmótikus csúszást hoz létre. Hasonlóan ahhoz, ahogy az elektroozmótikus csúszás előidézi a részecskék vándorlását, azaz elektroforézist, éppen úgy a kapilláris-ozmótikus csúszás is mozgásba hozza a részecskéket. Ezt a jelenséget nevezte Derjaguin diffúzió-forézisnek. Ennek iránya ellentétes a kapilláris-ozmótikus csúszás irányával éppen úgy, mint a klasszikus elektroforézis és elektroozmózis esetében. A jelenség gyakorlati alkalmazást nyert festékrétegek felvitelében különböző felületekre.

**A kapilláris ozmózis**<sup>17,18</sup> megértéséhez vegyünk szemügyre egy rendszert, melyben egy nagypórusú ion-áteresztő membrán két különböző töménységű elektrolit-oldatot választ el és a koncentráció-különbség állandósága a membrán két oldalán biztosítja van. Mivel az anionok és kationok diffúziós állandói eltérnek, az általuk létrehozott diffúziós áramok és ennek megfelelően a töltés áramok is különböznek, ami potenciálesést hoz létre. Ez az ún. diffúziós vagy membrán potenciál. A létrejött elektromos tér iránya és erőssége olyan, hogy a gyorsabban mozgó ionok sebessége csökken, a lassabban mozgóké pedig növekszik. Ez idővel a membránon áthaladó anionok és kationok fluxusának kiegyenlítéséhez vezet. Az említett elektromos tér mozgásba hozza a folyadékot, azaz elektroozmótikus folyást hoz létre, amelynek a sebessége arányos az ionok koncentráció arányának logaritmusával és az ionok diffúziós állandók különbségével a membránban. Dukhin és Derjaguin<sup>17</sup> kimutatták, hogy az anionok és

kationok diffúziós állandóinak egyenlősége, azaz az elektroozmózis esetén is megvalósulhat a folyadék áramlása a membránon keresztül. Ezt az EKR polarizációja biztosítja a részecske felület mentén létrejött koncentráció-különbség következtében.

#### 5. Aperiodikus elektroforézis

A nem-lineáris elektroforézis mérésének nehézsége abban rejlik, hogy nem túl erős elektromos terekben a nem-lineáris komponens csak kis hányada a lineáris elektroforézis értékének. Ezen nehézség elkerülésének egyik hatékony eszköze az aperiodikus elektroforézis, melyet teljes mértékben az elektroforézis nem-lineáris komponense határoz meg, kiiktatva a lineáris komponens szerepét<sup>19,20</sup>. Az aperiodikus elektroforézisben előjelet-változtató, elsősorban  $\Pi$ - alakú elektromos impulzusokat alkalmaznak. Ha a tér amplitúdójának ( $E$ ) és az impulzus időhosszának ( $T$ ) szorzata két impulzus esetében egyenlő

$$E_1 T_1 = E_2 T_2 \quad (7)$$

akkor az elektroforézis lineáris komponense csak a részecskék rezgésében nyilvánul meg. Ugyanakkor az erősebb tér impulzusának (az erős impulzus) hatására az  $ef$  nem-lineáris komponense a részecskéket mozgásba hozza és ezek a  $T$  idő alatt aperiodikusán elmozdulnak.

Kontus, Dukhin és Vidov<sup>20</sup> különböző méretű részecskéket tartalmazó latex- szuszpenziókban mérték a részecskék aperiodikus elektroforézisét 0-1000 V/cm erősségű terekben 5-50 Hz frekvenciájú  $\Pi$ - alakú elektromos impulzusok alkalmazásával. Az nem-lineáris elektroforézis sebessége 100 V/cm felett a térerősséggel ugrásszerűen növekszik, kb. a  $E^{3/2}$  törvény szerint, jó összhangban az EKR diffúzió része nem-lineáris koncentrációs polarizációjának Dukhin-Mishchuk féle elméletével.<sup>21</sup>

#### 6. Nem-lineáris elektroforézis

A nem-egyensúlyi kettősréteg makrokinetikai elmélete alkalmazásának látványos eredménye az ún. szupergyors elektroforézis és elektroozmózis jelenségek elméleti megjósolása, majd kísérleti törvényszerűségeinek értelmezése, valamint a kettősréteg erős terekben való viselkedése és a nem-lineáris elektrokinetikai elektroforézis elméletének kidolgozása. Mivel jómagam is részese voltam ezeknek a kutatásoknak, kicsit részletesebben szólok róluk.

Mi<sup>22-28</sup> kétféle nem-lineáris elektroforézist különböztetünk meg. Az első a külső elektromos tér és a tér által indukált ion-töltések kölcsönhatása hozza létre olyan feltételeknél, amikor az elektromos tér által indukált elektrolit-koncentráció változások elhanyagolhatók az egyensúlyi koncentráció nagyságához képest. A második, az ún. „szupergyors elektroforézis” vagy „kettes típusú elektroforézis”, amit az erős elektromos tér és maga a tér által indukált másodlagos ionréteg (ellenionokból képzett térfogati töltés) közötti kölcsönhatás eredményez. Vegyük szemügyre ezt a kétféle nem-lineáris elektroforézist.

### 6.1. „Klasszikus” nem-lineáris elektroforézis

Az említett első típusú elektroforézist nevezhetjük klasszikus nem-lineáris elektroforézisnek is, amit az erős elektromos tér és a „klasszikus” EKR diffúz része töltéseinek kölcsönhatása hoz létre.

Az elektroforézis lineáris, ha a részecskék vándorlási sebessége egyenesen arányos a külső tér feszültségével. Csak gyenge elektromos terekben (néhány V/cm) figyelhető meg. A térerősség növekedésével a lineáris függőségtől való eltérés egyre erősebb, ami az elektromos kettősréteggel kölcsönhatásban lévő külső tér torzulásának eredménye. E torzulást a kettősréteg diffúz és sűrű (Stern) részének elektromos térben bekövetkező deformációja, valamint pótlólagos, ún. polarizációs töltések felszabadulása okozza (l. fent). A térerősség növekedésével a polarizált töltések sűrűsége növekszik, míg az egyensúlyi töltések sűrűsége állandó marad. Ebben az esetben a nem-lineáris erők szerepe, melyek a nem-egyensúlyi erőter és a polarizált töltések kölcsönhatásának következtében jön létre, egyre nő, tehát a nem-lineáris  $ef$  részese a lineáris elektroforézis hátterén megnövekszik. Ez a felismerés vezetett el minket ahhoz, hogy a nem-lineáris elektroforézist alkalmazzuk az EKR finom szerkezetének vizsgálatára, a Stern-réteg viselkedésének megismerésére. A nem-lineáris elektroforézis a kettősréteg azon paramétereit iránt érzékeny, melyek meghatározzák az EKR labilitását, képességét deformálódni a külső elektromos térben.

#### 6.1.1. A nem-lineáris elektroforézis új elmélete

Az alábbiakban röviden ismertetem a nem-lineáris elektroforézis új elméletének<sup>25,27,28</sup> lényeges elemeit. A részecskék *elektroforetikus* ( $ef$ ) sebessége arányos a külső elektromos tér erősségével, általános esetben:

$$V_{ef} = \mu_{ef} E^n \quad (8)$$

Gyenge elektromos terekben lineáris elektroforézis figyelhető meg, ahol  $n=1$ . A térerősségtől független  $ef$  mobilitás  $\mu_{ef}$  ( $=V/E$ ) az elektromos kettősréteg paramétereinek, elsősorban a felületi vezetőképesség és  $\zeta$ -potenciál értékének, valamint a környező elektrolit koncentrációjának és viszkozitásának függvénye. A  $\mu_{ef}$  számítása az elektroforézis elméletének célja. Dukhin és Semenikhin<sup>29</sup> egy analitikai összefüggést vezettek le az említett paraméter számítására vékony kettősrétegek esetére. Elméletükben az EKR csak diffúz rétegének polarizációját vették figyelembe.

Az  $E$  növekedésével a térerősségtől függő nem-lineáris effektusok egyre nagyobb szerepet kapnak, ami a fenti függvény kitévőjének növekedésében jelentkezik, azaz a (8) egyenletben az  $E$  kitevője  $n>1$ . Szimmetria megfontolások alapján könnyű kimutatni, hogy a  $V_{ef}$  csak az  $E$  páratlan hatványainak függvénye, a páros hatványok hiányoznak. Ez abból következik, hogy a külső elektromos tér irányának megváltozása csak az  $ef$  irányának változásához vezet, de nem változtatja meg az  $ef$  sebességének abszolút értékét. Tehát:

$$V_{ef} = \mu_{(1)} E + \mu_{(3)} E^3 \quad (9)$$

ahol a  $\mu_{(1)}$  és  $\mu_{(3)}$  koefficiensek függetlenek a térerősségtől.

A „kőbös” elektroforézist jellemző  $\mu_{(3)}$  számítására alkalmas összefüggést vezettünk le, amely vékony EKR és szimmetrikus  $z^+ = z^- = I$  elektrolit esetében érvényes (részletesebben lásd<sup>25</sup>). A problémát sorozatos közelítés módszerével oldottuk meg, felhasználva a (kis)  $E$  paraméter hatványa szerint haladó sorba fejtést. Első lépésben figyelembe vettük a külső tér hatását az EKR ionjainak eloszlására, ami az elektrolit-koncentráció és elektromos potenciál egyensúlyi eloszlástól való eltéréséhez vezet (ezek az eltérések  $\sim E$ ), majd számoltunk a tér által indukált potenciál- és koncentráció-változások egymásra való hatásával ( $\sim E^2$ ). Eredmény: a részecske EKR egészének eltérése az elektromosan neutrálístól.

A részecske „nettó” töltésének képződése a környező elektrolit-oldatban a külső elektromos tér és ennek a töltésnek a kölcsönhatásából létrejött hajtóerő megjelenéséhez vezet. Ez a nem-lineáris elektroforézis részese a térerősség harmadik hatványával) jelentős növekedésével párosul. Az a körülmény, hogy a nem-lineáris elektroforézis fent leírt komponense az erős tér hatására megjelent „nettó erő” következménye, megkülönbözteti ezt a lineáris elektroforézistől, amely a tér hatására az EKR hasadása során bekövetkező „csúszás” eredménye, zéró „nettó” erő feltételnél. Kimutattuk<sup>25</sup>, hogy a nem-lineáris elektroforézis „erő” komponense leírható a részecskék  $\zeta$ -potenciáljának figyelembe vétele nélkül (ami a klasszikus, standard modell fő paramétere), de figyelembe véve az EKR polarizációra való képességét jellemző ún. Dukhin paramétert (l. fent). Szimmetrikus elektrolit és  $D^+ = D^-$  ( $D$  - az ionok diffúziós koefficiensei) feltételnél az egyszerűsített végső összefüggés az alábbi<sup>25</sup>:

$$\mu_{eph}^3 = -a^2 z^+ z^- \frac{e}{3kT} \epsilon_m \frac{Du}{1 + 2Du} \quad (10)$$

ahol  $a$  - a részecske sugara,  $z^+$  és  $z^-$  - a kationok és anionok töltése,  $\epsilon_m$  - a közeg permittivitása,  $Du$  - a Dukhin szám.

A (10) egyenlet gömb alakú, vékony elektromos kettősréteggel rendelkező részecskék „kőbös” elektroforetikus mozgékonyágát adja meg szimmetrikus elektrolit-oldatokban a  $Du$ -szám függvényében, függetlenül a vékony EKR egyéb paramétereitől. Látható, hogy a „kőbös” nem-lineáris elektroforézis - ellentétben a klasszikus elektroforézissel - egyenesen arányos a részecskék sugarának négyzetével, az elektromos tér gradiensek köbével, de független a részecskék  $\zeta$ -potenciáljának értékétől.

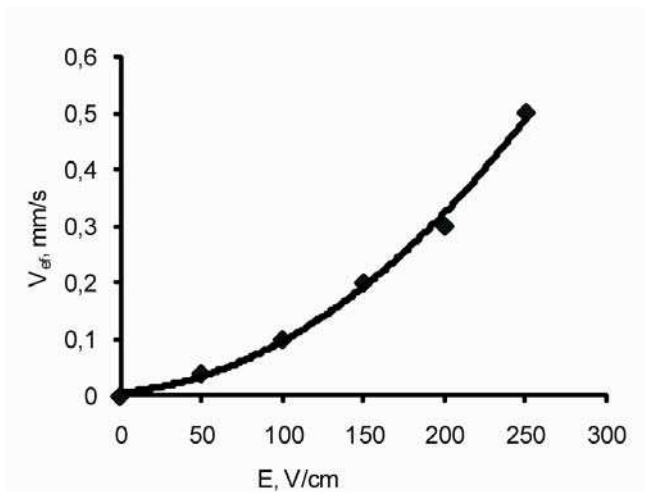
#### 6.1.2. Kísérleti eredmények

Az általunk<sup>23-27</sup> kifejlesztett képelemző rendszer és módszer segítségével részletesen vizsgáltuk homodiszperz polisztirol ( $d=30\mu\text{m}$ ) részecskék,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (átlag  $d=250\mu\text{m}$ ) és grafit részecskék (kb.  $30 \times 50 \mu\text{m}$  átmérőjű) szedimentációval frakcionált mintáinak, valamint *Saccharomyces Cerevisiae* élesztősejtek elektroforézisét a térerősség, a részecskeméret és az elektrolit-koncentráció függvényében<sup>25-28</sup>. Az ionerősséget KCl oldatokkal állítottuk be. Néhány jellegzetes eredményt a 1-3 ábrákon mutatok be. A kapott eredmények közös vonása a  $V_{ef}(E)$  függvények kezdeti szakaszaiban megfigyelhető lineáris növekedés, melyet az  $ef$  sebesség 100-200 V/cm térerősségeknél bekövetkező meredekebb emelkedése követ. Ez azt jelenti, hogy 100-200



V/cm-nél erősebb terekben jelentős nem-lineáris effektusok figyelhetők meg. Ezekben az (erős) elektromos terekben a részecskék elektroforetikus sebessége igen jelentős, mm/sec nagyságrendű, jó összhangban az kidolgozott elmélet<sup>25</sup> előrejelzésével (erős terekben  $V_{ef} \sim E^3$ ). Az  $ef$  sebességnek a térerősség növekedésével bekövetkező hirtelen növekedése különböző gradienseknél figyelhető meg: kb. 100 V/cm a polisztirol részecskéknél mind desztillált vízben, mind elektrolit-oldatokban és kb. 200 V/cm grafit részecskék, ill. élesztősejtek esetében.

A kifejlesztett elméletet mennyiségileg polisztirol részecskék elektroforézise mérési alapján teszteltük. Az  $ef$  sebesség kísérleti értékeit desztillált vízben (és 5 mmol/l KCl oldatban<sup>25</sup>) 1. ábra pontjai mutatják, míg a folytonos vonal a fenti elmélet által számított görbét jelenti. Az utóbbi  $Du=0,194$  értéknek felel meg. Látható az elméleti és kísérleti értékek közötti jó összhang. Megállapítható továbbá, hogy a részecske-méret növekedésével a részecskék  $ef$  sebessége jelentősen növekszik (3. ábra), éles ellentétben az elektroforézis klasszikus Smoluchowsky-féle elméletének következtetéseivel (amely szerint a  $V_{ef}$  független a részecskék méretétől és alakjától), de jó összhangban az általunk kifejlesztett elmélettel ( $V_{ef} \sim a^2$ ).

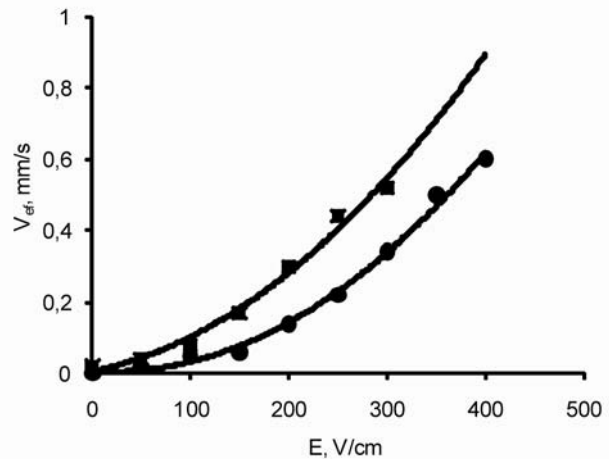


1. Ábra. Polisztirol részecskék ( $d=30 \mu\text{m}$ ) elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér gradiensétől desztillált vízben. Vonal - elmélet, pontok - kísérleti eredmények.

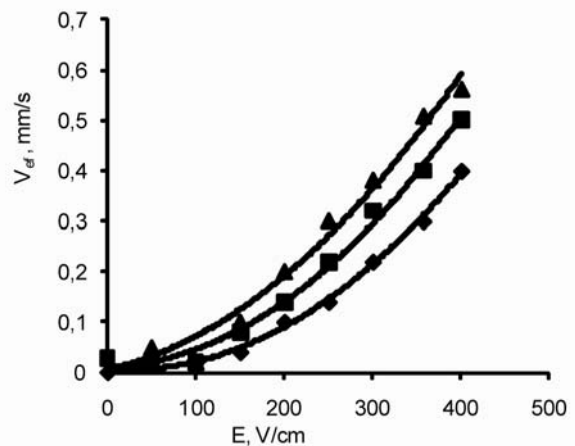
Fontos megfigyelésünk továbbá, hogy nagy molekulatömegű nem-ionos polimerek – pl. polietilén-oxid, polivinil-pirrolidon- adszorpciója nem változtatja meg lényegesen (csak kismértékben csökkenti) a részecskék elektroforetikus sebességét és a  $V_{ef}(E)$  görbék felfutásának jellege és meredeksége is változatlan<sup>26-28</sup> (2. és 3. ábrák). Ez a viselkedés szögesen eltér a polimert-tartalmazó részecskék viselkedésétől gyenge elektromos terekben, melyekben a polimer-adszorpció növekedésével az elektrokinetikus sebesség (és  $\zeta$ -potenciál) drámai csökkenése figyelhető meg a hasadási sík oldal felé való eltolódása következtében<sup>30,31</sup>. Ugyanakkor ezek az eredmények jó összhangban vannak a kifejlesztett új elmélet következtetéseivel, melyek szerint az  $ef$  mozgékonytér erősen elektromos terekben elsősorban a részecskék felületi vezetése és a kettősréteg polarizációra való hajlama, nem pedig az elektrokinetikus potenciál értéke határozza meg.

## 6. 2. A „szupergyors” elektroforézis

Az utóbbi két évtized elméleti és kísérleti kutatásai arról tanúskodnak, hogy a klasszikus elektromos kettősréteg mellett bizonyos feltételeknél a részecske-felület környékén erős elektromos terekben egy másodlagos ionfelhő is képződhet, ami nem más, mint az EKR határain túl elhelyezkedő óriási térfogati töltés.<sup>24,28,32-35</sup> E töltés létrejöttének feltételei, hogy: 1. a részecskék vezetők legyenek, 2. a részecske vezetése unipoláris jellegű legyen, azaz hogy



2. Ábra. Grafitrészecskék (átlag  $d=50 \mu\text{m}$ ) elektroforetikus sebességének függése a térerősségtől desztillált vízben (felső görbe) és 1,0 mg.m<sup>-2</sup> adszorbeált PEO-t tartalmazó részecskék esetén (alsó görbe).



3. Ábra. Különböző méretű és 1 mg.m<sup>-2</sup> adszorbeált PEO-t ( $M=3 \times 10^6$ ) tartalmazó polisztirol részecskék ( $d=30 \mu\text{m}$ ) elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér gradiensétől. Részecskeméret:  $d=22 \mu\text{m}$  (alsó görbe),  $d=30 \mu\text{m}$  (középső görbe) és  $d=55 \mu\text{m}$  (felső görbe).

csak egyfajta típusú ionokat vagy elektronokat vezessen, 3. a részecskék vezetése ( $K_p$ ) meghaladja a közeg vezetését ( $K_c$ ); 4. erős elektromos tér megléte, amely szükséges a jelentős térfogati töltés létrehozására a koncentrációs polarizáció következtében.

### 6.2.1. Elmélet

Dukhin és Mishchuk<sup>32-35</sup> elemezték, hogy jön létre a „tér fogati töltés” egy unipoláris vezetéssel rendelkező

felület, pl. ioncserélő membrán környékén. Elektromos térben az ionok egyensúlyi eloszlása a rendszerben megbomlik annak következtében, hogy az elektromos áram unipoláros vezetőkben csak az ellenionok migrációja révén jöhet létre. A felület környékét ellentétes irányban elhagyó ko-ionokat nem pótolják mások, mert ezek az ionok nem diffundálnak a szilárd fázisban. Ennek következtében az ellenionok koncentrációja jelentősen meghaladja a ko-ionok koncentrációját, ami egy nettó (ellenionokból álló) térfogati töltés képződéséhez vezet (részletesebben lásd <sup>22,28</sup> publikációinkat).

Gömb alakú ioncserélő részecske esetében a térfogati töltés az elektromos mező nemcsak merőleges, hanem tangenciális komponensének hatására is létrejön. Az utóbbi mozgásba hozza a térfogati töltést tartalmazó felületi folyadékréteget, azaz elektrooszmotikus csúszást eredményez. A fenti szerzők<sup>33,34</sup> kimutatták, hogy ennek a csúszásnak a mértéke számítható a klasszikus Smoluchowsky egyenlet alapján, ha a zéta- potenciált behelyettesítjük a térfogati töltést tartalmazó rétegre eső potenciálessel. Ez a potenciálesség nagyjából  $2Ea$ , ahol  $E$ - a külső tér erőssége és  $a$  a részecskesugár. Ez azt jelenti, hogy a térfogati töltés megjelenése megnövelheti az elektrooszmózis, illetve vele reciproka elektroforézis sebességét  $2Ea/\zeta$ -szer, ami egy-két nagyságrendet is kitehet.

Egy ionos vezetéssel rendelkező részecske/granulátum szupergyors elektroforézise az alábbi összefüggéssel írható le:<sup>23,24,36,37</sup>

$$V_{ef} \approx \frac{8}{27} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta} \cdot 2Ea \quad (11)$$

ahol  $\varepsilon$  - a közeg dielektromos permittivitása és  $\eta$  - a viszkozitása.

Látható, hogy ionos vezetőségű részecskék elektroforetikus sebessége erős elektromos terekben arányos a térfősség négyzetével és a részecske sugarával, ellentétben a gyenge terekben megfigyelhető törvényszerűséggel ( $V_{ef}$  arányos a térfősséggel és független a részecskék nagyságától és méretétől).

Elektromos vezetéssel rendelkező fém vagy félvezető részecskék esetében a helyzet bonyolultabb, mert a részecske szembenálló felületrészei környékén elektromos térben különböző töltésjelű térfogati töltések jönnek létre. Ennek oka az, hogy a fémrészecske szembenálló felületein különböző elektrokémiai reakciók játszódnak le, ennek következtében különböző töltésjelű ionok vándorolnak a felülethez. Azon a felületrészen, ahol a fémről „leszakad” elektronok az oldatból folyamatosan érkező kationokat redukálják, egy kationos térfogati töltés képződik, míg a másik felületrészen, ahol az anionok „leadják” az elektronokat egy anionos térfogati töltés jön létre. Általános esetben a részecskék különböző felületrészen képződő indukált térfogati töltések nem egyformák, nem szimmetrikusak és ennél fogva különböző sebességű elektrooszmotikus csúszást, illetve elektroforetikus mozgást eredményeznek. A kationos és anionos térfogati töltések aszimmetriája, nem szimmetrikus elektrooszmotikus csúszást eredményez, ezek különbsége hozza mozgásba a részecske-közeli folyadékréteget, illetve magát a részecskét.

Elméletileg kimutattuk, hogy elektromos vezetéssel rendelkező részecskék elektroforetikus sebessége az alábbi egyenlettel írható le:<sup>23,24,36</sup>

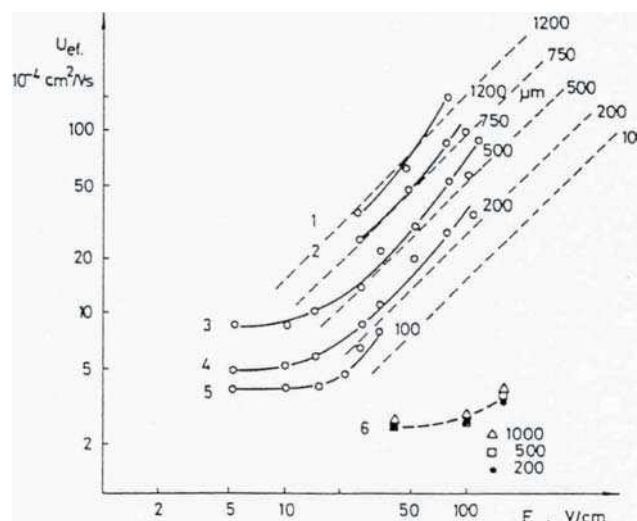
$$V_{ef} \approx \frac{4}{27} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta a} \cdot (2Ea - \Phi_d)^2 \cdot (2 \cdot \gamma - 1) \quad (12)$$

ahol  $\Phi_d$  -a közeg elektrolitjának bomlásfeszültsége,  $\gamma$  - egy koefficiens, amely a részecske egyik oldalára eső  $2Ea - \Phi_d$  potenciálességgel jellemzi. Tehát erős elektromos terekben a kettes típusú elektroforézis feltételeinél a fém-, illetve félvezető részecskék  $ef$  sebessége- hasonlóan az ionvezető részecskékhez- egyenesen arányos a részecskék sugarával és a térfősség négyzetével.

## 6. 2. 2. Kísérleti eredmények

A kidolgozott elmélet kísérleti bizonyítását csak egy néhány eredménnyel illusztrálom. Kimutattuk,<sup>23,24, 28,36-39</sup> hogy:

(1) nagyméretű unipoláris ionos vezetéssel rendelkező kationos és anionos ioncserélő gyanta szemcsék ( $d=50-500 \mu\text{m}$ ) vagy szálak (legnagyobb hossz  $l=100-1200 \mu\text{m}$ ) elektroforetikus sebessége erős elektromos terekben ( $50-1000 \text{ V/cm}$ ) gigantikus, teljesen szokatlan értékeket ér el, néhány tíz mm/sec vagy akár cm/sec nagyságokat (példa- 4.ábra). Látható, hogy gyenge elektromos terekben ( $<100 \text{ V/cm}$ ) az ioncserélő szálak  $ef$  mozgékonyasága ( $U=V_{ef}/E$ ) független a térfősségtől, míg erősebb terekben a részecskemérettel és az elektromos tér gradiensevel jelentősen (kb. egyenesen arányosan az  $E$  értékével) növekszik. Az utóbbi azt jelenti, hogy  $V_{ef} \sim E^2$ , kitűnő összhangban a „szupergyors elektroforézis” fent ismertetett elmélete következtetéseivel.

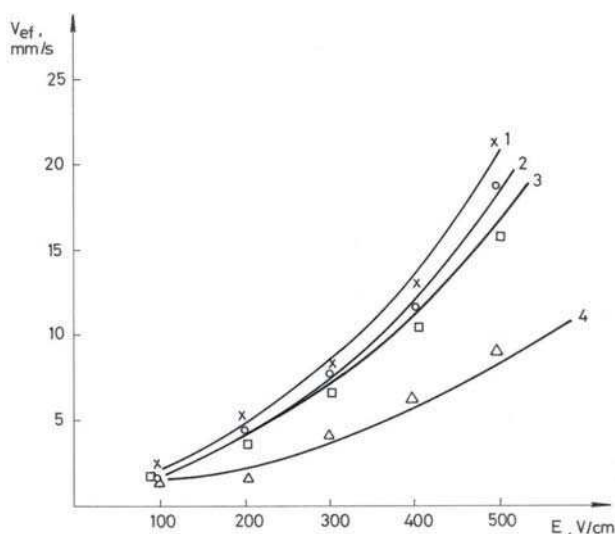


4. Ábra. Különböző hosszúságú (feltüntetve a görbék mellett) PAN kation-cserélő gyanta-szálak (1-5), valamint nemvezető polifenilén-isoftálamid (6) elektroforetikus mozgékonyaságának függése a külső elektromos tér gradienseitől. Pontok- kísérleti eredmények, szaggatott vonal-elméleti összefüggés.

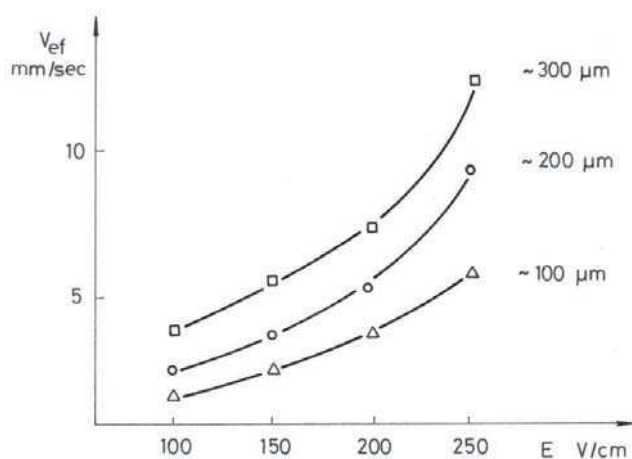
(2) nagyméretű fém- (Al/Mg ötvözet), illetve félvezető (grafit, aktív szén, pirit és molibdénit) részecskék elektroforetikus sebessége erős terekben ( $100-500 \text{ V/cm}$ ) eléri a  $200 \text{ mm/s}$  értéket (5. és 6. ábra), ami csaknem két nagyságrenddel nagyobb, mint a nemvezető részecskék „klasszikus”  $ef$  sebessége kis feszültségű terekben ( $\mu\text{m/s}$ ).

Ezekben a szuszpenziókban is a részecskék  $ef$  sebessége növekszik a részecskemérettel és gyorsan nő a külső elektromos tér feszültségével. Ez a növekedés sokkal meredekebb, mint a Smoluchowski elmélet által megjósolt lineáris összefüggés. Számos szuszpenzióban a részecskeméret és elektroforetikus sebesség közötti összefüggés lineáris, mint pl. molibdénit részecskék esetében  $E=200$  V/cm erősségű térben<sup>28</sup>

(3) kis, jellegzetesen  $10^{-3}$  M alatti töménységű elektrolit oldatokban a részecskék  $ef$  sebessége erős terekben gyakorlatilag független a közeg elektrolit koncentrációjától; de a részecske és közeg elektromos vezetése arányának ( $K_p/K_e$ ) függvénye, összhangban a kifejlesztett elmélet követelményeivel (l. fent).



5. Ábra. 300  $\mu\text{m}$  átlag-átmérőjű pirit részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől 1 (1), 10 (2), 100 (3) és 500 (4) mmol/l KCl oldatban.



6. Ábra. 100 (1), 200 (2) és 300  $\mu\text{m}$  átlag-átmérőjű molibdénit részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől desztillált vízben

**Összegezve** a nem-lineáris elektroforézis terén végzett kísérleti vizsgálataink eredményeit, megállapítható, hogy mind „csupasz”, mind adszorbeált nem-ionos polimert tartalmazó nemvezető részecskék/sejtek  $ef$  sebessége kb. 100 vagy 200 V/cm feszültségig a térerősséggel lineárisan növekszik. Erősebb elektromos terekben jelentős nem-

lineáris effektusokat figyeltünk meg: az elektroforézis gyorsulása, jó összhangban a kifejlesztett elmélettel, a  $V_{ef} \sim E^3$  összefüggéssel írható le. Unipoláris ionos és elektromos vezetőségű, ill. félvezető szemcsék/részecskék  $ef$  sebessége a külső tér erősségével nagyjából a  $V_{ef} \sim E^2$  törvény szerint, a részecskemérettel pedig lineárisan növekszik, de független az oldat ionerősségétől. Ezek a tendenciák éles ellentétben vannak a dielektromos részecskék elektroforézisére kifejlesztett Smoluchowsky elmélettel, de összhangban vannak a „szuper gyors” elektroforézis Dukhin-Mishchuk-féle elméletével.

## 7. Elektromos felületi vezetés

A nem-egyensúlyi kettősréteg elmélete alkalmazásának egyik látványosan sikeres és egyre szélesebb körben alkalmazott területe a diszpergált részecskék felületi vezetésének meghatározása és hatásának vizsgálata a kettősréteg polarizációjára, a részecskék elektroforetikus mozgékonyására, orientációjára, rotációjára, optikai viselkedésére elektromos terekben (elektrooptikai effektusok). Ezeket a problémákat részben fent, részletesebben pedig a<sup>10,39</sup> közleményeimben tárgyaltam. Itt csak megemlítem, hogy a diszperzió relatív vezetőségének (a diszperzió és közeg vezetőségének aránya) a diszpergált fázis térfogati törtjétől való függéséből meghatározható az EKR polarizációra való hajlamát jellemző *Rel* faktor (*Du* szám), az EKR polarizációjakor keletkező dipólmomentum, a részecskék fajlagos felületi vezetése és a Stern- potenciál értéke, azaz az EKR szerkezetét és kolloidstabilitást meghatározó legfontosabb paraméterek.<sup>2,7,8,10,40,41</sup> Polimer nélküli és polimert tartalmazó diszperziók felületi vezetőségének a részecskék térfogati törtjétől való függései összehasonlításából értékes információt nyerhetünk az adszorbeált polimer-rétegek vastagságát, illetve szerkezetét illetően.<sup>41</sup>

Az összefoglalóban csak ízelítőt adhattam a kolloidkémia egyik modern, gyorsan fejlődő, izgalmas és sokat ígérő területéről. Helyszűke miatt a nem-egyensúlyi felületi erők szerepét a cikksorozat harmadik részében fogom majd ismertetni. Az irodalmi hivatkozások elsősorban az adott elméletet, koncepciót kidolgozó szerző(k)re, azok eredeti cikkeire vonatkoznak. A Dukhin S. és iskolájára, valamint az orosz (szovjet) „Kolloidny Zhurnal”-ra való hivatkozások dominanciája ezt a hozzáállást tükrözi. A szerző eredetiben olvasta/használta ezeket a publikációkat, de megjegyzi, hogy ezek autentikus angol nyelvű változata („Colloid Journal” címen) az irodalomban könnyen fellelhető.

## Irodalom

1. Bárány S. *Magyar Kémiai Folyóirat*, jelen szám.
2. *Electrooptics of colloids* (Dukhin, S.S. Ed.) Naukova Dumka Kiadó: Kijev, 1977, 1-200 (orosz nyelven).
3. Malarenko, V.V. In: *Poverhnostnye javlenija v dispersnih sistemah*, v. 2, Naukova Dumka Kiadó: Kijev, 1972, 90-97.
4. Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, John Wiley: New York and Toronto, 1974.
5. Shilov, V.N., Dukhin, S.S.: *Kolloidn. Zhurnal*. 1970, 32,293-299.
6. Lyklema, J., Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1983, 1, 143-151.

7. Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V. *Electrokinetic Phenomena*, in: *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, ed.), Vol. 7, Wiley: New York and Toronto, **1974**.
8. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol.II. Academic Press: London-San Diego-New York, etc. , **1995**, Chapter 4.
9. Chelidze, T.L., Shilov, V.N., Baran A.A., *Kolloidn. Zhurnal.* **1972**, *34*, 791-793.
10. Bárány, S. *Kémiai Közlemények*, **1989**, *70*, 237-254.
11. Lyklema, J., Springer, M.M., Shilov, V.N. et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *198*, No 1, 19-26.
12. Zukoski, C.F., Saville, D.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 322-331.
13. Midmore, B.R., O'Brien, R.W. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 486-495.
14. Rasilov, I.A., Pendze, H., Lyklema, J., Dukhin S.S., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1994**, *56*, 824-832.
15. Stoylov S.P. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1971**, v.3, 45-110.
16. Dukhin S.S., Derjaguin B.V. *Elektroforez*, Nauka: Moszkva, **1976**. (orosz nyelven)
17. Dukhin S.S., Derjaguin B.V. *Dokladi Akademii Nauk SSSR*, **1964**, *159*, 636-640.
18. Sasidhar V., Ruckenstein E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, *82*, 439-457.
19. Dukhin S.S., Vidibida A.K., Dukhin A.S. *Kolloidn. Zhurnal.* **1987**, *49*, 853-859.
20. Kontush S.M., Dukhin S.S., Vidov O.I., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1944**, v.56, 654-660.
21. Dukhin S.S., Mishchuk N.A., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1988**, v.50, 237-242, v. 50. 1111-1117.
22. Barany A.A., Babich, Ya.A., Tarovsky, A.A., Mishchuk, N.A. *Colloids Surf. A.* **1992**, *68*, 141-151.
23. Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1988**, *75*, 45-78.
24. Barany, S., Mishchuk, N., Prieve, D. *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *207*, 240-250.
25. Shilov, V.N., Barany, S., Grosse, K. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *104*, 159-173.
26. Barany, S., Madai, F., Shilov, V. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, *128*, 14-20.
27. Barany S., Shilov V., Madai F. *Colloids Surf. A.*, **2007**, *300*, 353-358.
28. Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, *147-148*, 36-43.
29. Dukhin, S.S., Semenikhin, N.M. *Kolloidn. Zhurnal.* **1970**, *32*, 366-372.
30. Koopal, L.K., Lyklema, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 895-905.
31. Bárány S. Polimerek diszperz rendszerekben, *A Kémia újabb eredményei*. Bp.:Akadémiai Kiadó, 88. Köt., **2000**, 1-162.
32. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal.* **1987**, *49*, 1197-1203.
33. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal.* **1989**, *51*, 659-665.
34. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal* **1990**, *52*, 452-457.
35. Mishchuk N.A., Dukhin S.S. *Kolloidn. Zhurnal.* **1990**, *52*, 497-502.
36. Bárány S., Babich Ya., Mishchuk N.A. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **1991**, *97*, 173-179.
37. Mishchuk N.A., Tarovskii A.A., Barany S., Madai F. *Colloid J.* **1997**, *59*, 508-513.
38. Mishchuk, N.A., Barany, S., Madai, F. *Colloids Surf. A*, **1998**, *140*, 43-49.
39. Bárány S., Mishchuk N.A., Tarovskii A., Madai F. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **1997**, *103*, 76-83.
40. Bárány S. *Magyar Kémiai Folyóirat-Közlemények*, **2005**, *111*, 105-109.
41. Bárány S., Dukhin S.S. *Colloids Surf. A*, **2001**, *192*, 307-316.

## Non-equilibrium phenomena in the world of colloids. II

This paper is a continuation of part I of my review article devoted to general description of a new fast developing and promising branch of modern colloid chemistry, namely the role of non-equilibrium phenomena in the behaviour of colloids caused by non-equilibrium state of the electrical double layer. In this part examples of non-equilibrium electro-surface phenomena are given such as: 1. anisotropy of electrophoresis that is caused by different orientation of rod-like or needle-like particles in electric fields; 2. low-frequency dielectric dispersion of suspensions that enables to determine the dipole moment and Stern-potential of particles; 3. electrooptic phenomena that is a result of changes in the optical properties of dispersions under influence of the external electric field and which are suitable for determination of shape, size and dipole moments of particles, microorganisms and macromolecules; 4. capillary osmosis (transport of ions through a membrane with macropores providing the concentration difference between opposite sides of the membrane is kept constant) and diffusio-phoresis (transport of dispersed particles or biological cells under the influence of the gradient of concentration of ions or molecular solutes); 5. aperiodic electrophoresis that allows in strong fields to separate the non-linear component of the electrophoresis using sign-changing  $\Pi$ -shape electric pulses; 6. non-linear electrophoresis and 7. electrical surface conductivity.

A more detailed analysis of non-linear electrophoresis is presented based in particular on my own (with co-authors) theoretical and experimental results. Two kinds of non-linear electrokinetic electrophoresis that can be detected in strong electric fields (several hundred V/cm) are considered. The first ("classical" non-linear  $ef$ ) is due to the interaction of the outer field ( $E$ ) with field-induced ionic charges in the electric double layer (EDL) under conditions,

when field-induced variations of electrolyte concentration remain to be small comparatively to its equilibrium value. According to the theory developed, the non-linear component of the electrophoretic velocity for dielectric particles is proportional to the cubic power of the applied field strength (cubic electrophoresis) and to the second power of the particles radius; it is independent of the zeta-potential but is determined by the surface conductivity of particles. The theory was verified by measurements of the  $ef$  velocity of non-conducting polystyrene, aluminium-oxide and graphite particles as well as *Saccharomice cerevisiae* yeast cells as a function of the electric field strength, particle size, electrolyte concentration and the adsorbed polymer amount. The second type of non-linear electrophoresis, the so-called „superfast electrophoresis” is connected with the interaction of a strong field with a secondary diffuse layer of counterions (space charge) that is induced outside the primary (classical) diffuse EDL by the external field itself because of concentration polarization. The Dukhin-Mishchuk theory of “superfast electrophoresis” predicts quadratic dependence of the electrophoretic velocity of unipolar (ionically or electronically) conducting particles on the field gradient and linear dependence on the particles size in strong electric fields. These are in sharp contrast to the laws of classical electrophoresis (no dependence of  $V_{ef}$  on the particle's size and linear dependence on the electric field gradient). The  $ef$  velocity of unipolar ion-type conducting (ion-exchanger particles and fibres), electron-type conducting (magnesium and Mg/Al alloy) and semiconductor particles (graphite, activated carbon, pyrite, molybdenite) increases significantly with the electric field ( $V_{ef} \sim E^2$ ) and the particles size but is almost independent of the ionic strength. These trends are inconsistent with Smoluchowski's equation for dielectric particles, but are consistent with the theory of superfast electrophoresis.

# Elektroanalitikai stripping analízis bizmutfilm elektródok alkalmazásával: a fémanalízis új iránya

TORMA Ferenc és TÓTH Klára\*

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest

## 1. Bevezetés

Környezeti és biológiai minták, valamint élelmiszerek toxikus fémtartalmának egyre kisebb koncentrációban történő kvantitatív meghatározása, valamint speciációjának vizsgálata az analitikai kémia kiemelt fontosságú feladata. E célra leginkább az elem-specifikus atomspektroszkópia, a különböző elektroanalitikai eljárások, valamint a neutronaktivációs analízis használatosak. Az elektroanalitikai mérés technikák közül a stripping technikát tartják bizonyos elemekre az egyik legérzékenyebb nyomanalitikai módszernek. A módszer rendkívül jó kimutatási határa a mérendő komponensek állandó felületű elektródon, kontrollált körülmények mellett történő hatékony dúsításának, majd a dúsított termék korszerű elektroanalitikai módszerrel vagy kémiai reakció útján történő visszaoldásának (meghatározásának) a kombinációjával érhető el. A stripping technika további előnye, hogy speciesz szelektív, és a fémek összkoncentrációja mellett információt ad arról is, hogy a fémek milyen specieszek formájában, milyen eloszlásban vannak jelen a mintában.

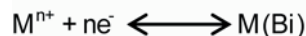
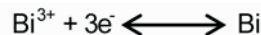
Az elmúlt két évtizedben a stripping analízis alkalmazási köre jelentősen bővült a technika újabb változatainak, az adszorpciós (adszorptív) és potenciometriás stripping elemzési eljárások bevezetésének köszönhetően, melyek a dúsítás módjában, illetve a dúsított anyag (termék) visszaoldása (stripping lépés) során alkalmazott technikákban különböznek. A dúsítás történhet ellenőrzött potenciálon végzett elektrolízissel amalgám vagy szilárd fázis formájában, illetve adszorpcióval; míg a stripping lépés során leggyakrabban differenciál impulzus vagy négyzöghullám voltametriás technikát, illetve kronopotenciometriát alkalmaznak. A stripping technika sikeres alkalmazása szempontjából a munkaelektrod (mérőelektrod) helyes megválasztása döntő fontosságú. Az ideális munkaelektrod biztosítja a mérendő komponensek hatékony dúsítását, az elektród felületének reprodukálható megújíthatóságát, és a kis maradékáramot széles potenciáltartományban.

A századfordulóig a függő higanycepp és a higanyfilm elektródot használták általánosan a különböző stripping technikák munkaelektrodjaként.<sup>1-3</sup> A higany elektródanyagként való alkalmazása ideális; a kistérfogatú elektródok kitűnő érzékenységet biztosítanak az amalgámképző fémek mérésénél, a Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Hg elektród-folyamat hidrogénnél pozitívabb standard-potenciálja pedig lehetővé teszi az elektródfelület egyszerű elektrokémiai úton történő megújítását. A higany kitűnő stripping voltametriás tulajdonsága ellenére egészségkárosító

hatása miatt egyre inkább nőtt az igény olyan új, a higanyhoz hasonló tulajdonságú alternatív elektródanyagok iránt, melyek kevésbé toxikusak. A higany egészségkárosító hatása miatti aggodalmat erősítette a mintavétel helyén történő környezetanalitikai és a decentralizált klinikai fémanalízisek iránti igények növekedése is. Mivel a higany helyettesítésére használt szilárd elektródok (szén, arany, ezüst vagy irídium elektródok) összességében nem mutattak a higanyhoz hasonló kedvező stripping voltametriás tulajdonságokat, nagy áttörést jelentett a Joseph Wang és munkatársai által 2000-ben publikált bizmutfilm elektród, mint a higanyelektrodok új, ígéretes alternatívája.<sup>4</sup> Az új típusú elektród felkeltette az elektroanalitikus közösség érdeklődését és az elmúlt tíz évben nagyszámú közlemény jelent meg az elektród fejlesztésével és nyomanalitikai alkalmazásával kapcsolatban. Közleményünkben a bizmutfilm elektród fejlesztésére irányuló eredményeket, voltametriás tulajdonságait, és különböző fémanalitikai alkalmazásait foglaljuk össze.

## 2. Bizmutfilm elektródok kialakítása és jellemzése

A bizmut a higanyval ellentétben egy környezetbarát, igen kis toxicitású elem. A „zöld” elektródanyag különösen fontos az egyszerű használatos (eldobható) fémion szenzorok fejlesztése és rutinszerű használata szempontjából. A bizmutfilm mindazon alapelektrodokon (szubsztrátokon) kialakítható állandó potenciálon végzett elektrolízissel, mint a higany. Kedvező stripping voltametriás viselkedése ötvözetképző tulajdonságában rejlik, hasonlóan a higanyelektrodhoz, ahol az amalgámképzés játszik döntő szerepet:

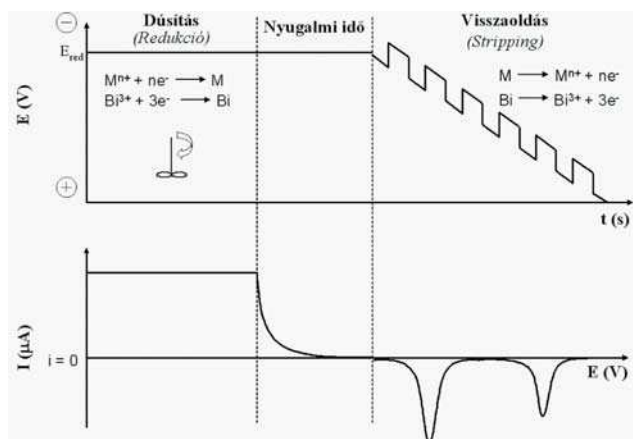


(M<sup>n+</sup>: a meghatározandó fémion)

A bizmutfilm bevonat kialakításának módja kritikus, mivel a film morfológiája befolyásolja az elektród, illetve az alkalmazott voltametriás módszer kimutatási alsó határát, szelektivitását és reprodukálhatóságát. A bizmutfilm szerkezetét az előállítás több paramétere befolyásolja, melyek közül az egyik legfontosabb a filmleválasztó elektrolitoldat összetétele. Bizmut(III)-ion forrásként általában Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O-ot, BiCl<sub>3</sub>-ot vagy bizmut-halogenokomplexeiket használnak, és mivel a nem-komplexált bizmutionok semleges, illetve lúgos közegben

\* Főszerző. Tel.: 463-2273; fax: 463-3408; e-mail: ktoth@mail.bme.hu

könnyen hidrolizálnak, a bizmutfilm leválasztása általában gyengén savas oldatban történik.<sup>5</sup> A gyakorlatban három módszer terjedt el a szilárd elektródok bizmutfilmmel való módosítására. Az egyik leggyakrabban használt eljárás az *in situ* filmleválasztás, melyet elsősorban az anódos stripping analíziseknél alkalmaznak. Ebben az esetben a bizmutfilm leválasztása a magában a mintaoldatban a mérendő fémek dúsításával párhuzamosan katódos redukcióval történik, ha a mérendő komponensek mellé előzetesen jól disszociáló Bi(III)-sót adnak (1. ábra).

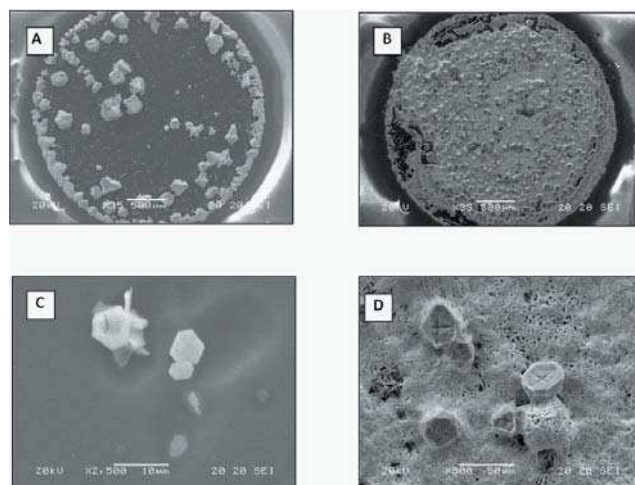


1. Ábra. Az *in situ* bizmutfilm leválasztással kombinált anódos stripping voltammetriás módszer (ASV) munka-, ill. válaszfüggvénye.

Általánosan elfogadott gyakorlati szabály, hogy a mintaoldat bizmution-koncentrációja minimum tízszer nagyobb kell hogy legyen, mint a mérendő ionok várható koncentrációja. A filmleválasztás körülményeit, a leválasztási potenciált és az elektrolízis időt e módszer esetében az aktuális fémanalízis által megkívánt paraméterek határozzák meg. Az egyes stripping mérések befejeztével az alapelektrod felülete elektrokémiai úton egyszerűen megújítható a bizmut oldódási potenciáljánál (-0.25 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) pozitívabb, állandó feszültség alkalmazásával. A gyakorlatban ezért az anódos stripping mérést olyan potenciál értéknél célszerű befejezni, ahol már a bizmutfilm is oxidálódott és a bizmut oxidációs csúcsa is megjelent a voltammogramon.

A második módszer esetében, melyet főként adszorpciós stripping méréseknél alkalmaznak, a bizmutfilm kialakítása a fémanalízist megelőzően történik (*ex situ* leválasztás). A publikált film-leválasztási módszerek változatosak. A bizmutfilmet általában egy kb. 5-200 mg/l Bi(III)-ionokat tartalmazó savas elektrolitoldatban állandó keverési vagy elektródforgatási sebesség mellett, -0.5 és -1.2 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) közötti tartományba eső potenciálon választják le, míg az elektrolízis idő 1 és 8 perc között változhat. Szisztematikus elektrokémiai és mikroszkópos vizsgálatok alapján kidolgozták a bizmutfilm-leválasztás körülményeit bizmut-bromokomplexből is. Azt találták, hogy üveges szénelektrodon kiváló minőségű film választható le -0.28 V potenciálon (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) 20 s elektrolízisidő mellett olyan elektrolit oldatban, mely 0.2 M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-ot, 1 M HCl-at és 0.5 M LiBr-ot tartalmaz. Az ilyen tömény bizmution koncentráció és kevésbé negatív potenciál mellett a bizmutfilm leválasztás nyugvó oldatban is reprodukálható módon megvalósítható.<sup>5,6</sup>

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok (SEM) rámutattak arra, hogy a bizmutfilm nem homogén az alapelektrod felületén, és szerkezetét döntően befolyásolja az alapelektrod anyagi minősége és az elektrolízis körülményei.<sup>7-10</sup> Megállapítható volt, hogy üveges szénelektrodon azonos összetételű elektrolitoldatban (0.2 M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1 M HCl és 0.5 M LiBr) viszonylag nagy negatív potenciálon (-1.00, illetve -1.40 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) apróbb, tömör és eltérő kristályszerkezetű bizmutfilm képződik, mely nem bizonyult stabilnak, könnyen levált az alapelektrod felületéről. Ezzel szemben kevésbé negatív potenciálon (-0.28 V vagy 0,25 V vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) a bizmutionok kisebb leválási sebességéből adódóan azonos kristályszerkezetű és nagyobb méretű kristályok képződtek, melyek tapadási tulajdonsága kedvezőbb (2. ábra). Ez utóbbi módon leválasztott bizmutfilm elektródok kiváló analitikai jellemzőit a szerzők nikkel- és kobaltionok adszorptív stripping voltammetriás és peszticidek katódos voltammetriás meghatározása kapcsán demonstrálták.<sup>6,11</sup>



2. Ábra. SEM felvételek a különböző potenciálon leválasztott bizmutfilm elektródokról. A) potenciál: -250 mV, nagyítás: 35x-ös; B) potenciál: -1000 mV, nagyítás: 35x-ös; C) potenciál: -250 mV, nagyítás: 2500x-ös; D) potenciál -1000mV, nagyítás: 2500x-ös. Az elektrolitoldat összetétele: 0.2 M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1 mol/l HCl és 0.5 mol/l LiBr.

A harmadik filmkialakítási módszer az alapelektrod tömbfázisának bizmut prekuzorral (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dal) való módosításán alapszik, melyet Vytras és munkatársai írtak le.<sup>12</sup> Az elektródfelületi bizmutfilm kialakítását a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kb. -1.0 V-on (vs. Ag/AgCl) történő redukciójával valósították meg. A bizmutfilm elektródok ilyen módon történő előállításuk egyszerű, de csak szénpaszta alapelektrodok esetében alkalmazható. Flechsig és munkatársai kombinálták a bizmutfilm és az elektromosan fűtött elektródok előnyeit. Megfigyelték, hogy az ólom-, kadmium- és a cinkionok stripping válaszjelei jelentősen (10-16-szorosra) növekedtek, ha a szénpaszta elektródra történő dúsítás közben a munkaelektrodot váltóárammal fűtötték miközben a maradékáram gyakorlatilag nem változott.<sup>13</sup> E tény kedvezően befolyásolta az analitikai módszer kimutatási határát.

Az esetek többségében a bizmutfilm hordozójaként különböző minőségű és geometriájú szénelektrodot választanak, melyek közül az üveges szénelektrod terjedt el széles körben. A makroméretű elektródok (Ø

4, 5 mm) mellett sikerrel oldották meg a bizmutfilm leválasztást különböző anyagi minőségű (C és Au) mikroelektrodokon és szitanyomtatással előállított planáris elektrodokon is. A mikroelektrodok alkalmazása esetén lehetőség nyílik kis térfogatú mintaoldatok analizisére és stripping voltammetriás alkalmazásuk esetén kedvező, hogy nem igénylik a mintaoldat keverését a dúsítási lépés során.<sup>4,14-16</sup> Egyszer használatos fémion szenzorok alakíthatók ki bizmutfilm és olcsó alapelektrodok, mint pl. szitanyomtatással előállított planáris (ún. screen printed) szénelektrod, vagy grafit „ceruzabél” kombinációjával. A bizmutfilmmel módosított screen printed szénelektrodok analitikai teljesítőképességét ólom-szennyezők 10-100 ppb tartományban történő anódos stripping voltammetriás meghatározása során demonstrálták.<sup>17</sup> Grafit ceruzabél alapú bizmutfilm elektróddal Economou és munkatársai csapvíz ólom- és cinktartalmát határozták meg sikerrel.<sup>14</sup> Nehézfémek *on-line* monitorálására olyan szenzor chip-et alakítottak ki, mely munkaelektrodként mikrofabrikációval előállított bizmutfilm elektródot, integrált Ag/AgCl másodfajú referencia elektródot és arany segédelektrodot tartalmazott.<sup>15</sup> A környezetbarát bizmutfilmmel módosított, miniaturizált szenzorok rendkívül ígéretesek, mint egyszer használatos érzékelők fémszennyezők decentralizált, helyszíni tesztelésére, valamint biológiai minták analizisére.

A bizmutfilm elektród polarizációs tartománya -1.20 V és -0.20 V között van (vs. Ag/AgCl, 0.1 M acetát puffer; pH 4.50). Ez a közel 1 V kiterjedésű polarizálhatósági tartomány 5-6 fémion szimultán stripping voltammetriás meghatározását teszi lehetővé. A katódos polarizálhatósági határt a hidrogén túlfeszültsége, míg az anódos a bizmut oldódása határozza meg.

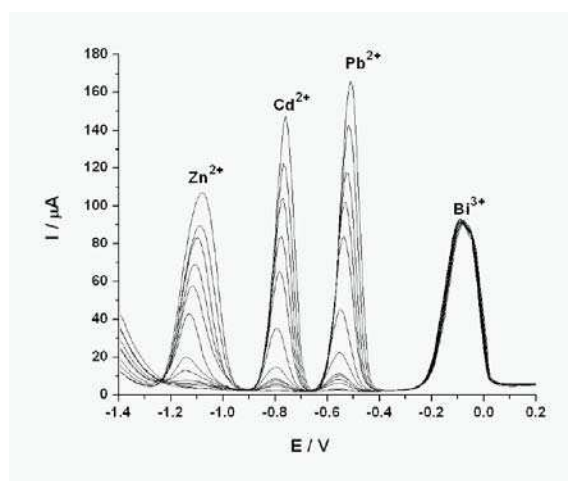
A higany munkaelektrodot alkalmazó stripping voltammetriás méréseknél jelentős hibaforrás lehet, ha a mintaoldat nincs megfelelően oxigén-mentesítve. A higanyelektroddal ellentétben a bizmutfilm elektrodok nagy előnye, hogy kevésbé érzékenyek az oxigénzavarásra, és voltammetriás alkalmazásuk esetén általában nem szükséges a mintaoldat előzetes oxigénmentesítését elvégezni (kivéve a potenciometriás stripping analízis), ami jelentősen lerövidíti az analízisidőt és egyszerűsíti az analízisek menetét. Ez különösen előnyös a folyamatos *on line*, valamint *on site*, azaz a mintavétel helyén történő méréseknél.

### 3. A bizmutfilm elektrodok stripping voltammetriás alkalmazásának módozatai

#### 3.1. Anódos stripping voltammetria (ASV)

A módszer elnevezése (ASV) a munkaelektrodon katódos redukcióval dúsított fémek meghatározására (visszaoldására) használt voltammetriás módszer nevére utal. Az analitikai lépésben (a stripping lépésben) a dúsított fémeket pozitív irányban növekvő feszültségprogram segítségével, leggyakrabban differenciál impulzus voltammetriás vagy négyszög hullám voltammetriás technikával visszaoxidálják (1. ábra). Általánosan elmondható, hogy azok a fémek határozhatók meg bizmutfilm elektródon, melyek leválasztási potenciálja negatívabb a bizmuténál (pl. Zn, Ga, Cd, In, Tl, Sn, Pb). Ezek a fémek nem befolyásolják a bizmutfilm

oldódására jellemző voltammetriás jelet, mivel bináris ötvözetet képezve dúsulnak a bizmutfilm elektródon és a visszaoldásuk során torzítatlan voltammetriás válaszjelek regisztrálhatók. Az éles csúcsalakú jelek jó felbontást eredményeznek, ami több fém ppb koncentrációtartományban történő szimultán meghatározását teszi lehetővé (3. ábra).<sup>4</sup> J. Wang és munkatársai a rézionok stripping voltammetriás meghatározása kapcsán rámutattak arra, hogy bizonyos esetben lehetséges bizmutelektrodot alkalmazó stripping módszerrel mérni olyan ionokat is, melyek leválasztási potenciálja pozitívabb, mint a bizmut oldódási potenciálja. Megállapították, hogy a rézkoncentráció növelésével a réz stripping jele lineárisan nő, ugyanakkor a bizmutfilm oldódására jellemző stripping jel hasonlóképpen csökken. A bizmutjel várakozástól eltérő csökkenése arra utal, hogy a réz- és a bizmutionok versengenek az elektródfelületi kötőhelyekért a dúsítási lépés során (kompetitíven válnak le az elektródra).<sup>18</sup>



3. Ábra. Nafion/2,2'-bipiridillel módosított bizmutfilm elektróddal felvett anódos stripping voltammetriás kalibráció. Paraméterek: frekvencia: 50 Hz, potenciál amplitúdó: 50 mV, potenciállépés: 8 mV, dúsítási potenciál: -1.4V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl), elektrolízisidő: 2 perc, érzékenység:  $10^{-5} \text{ AV}^{-1}$ . Koncentrációtartomány (ppb): 0,0036-0,50  $\text{Cd}^{2+}$ , 0,0012-0,50  $\text{Pb}^{2+}$  és 0,029-2,0  $\text{Zn}^{2+}$ .

A fémek higanyfilm elektróddal végzett stripping analízisének problémát okozhat az együtt leválasztott fémamalgámok közötti reakció, az ún. intermetallikus vegyületek (intermetallumok) képződése, mely az oldott amalgámok koncentrációjának függvénye. Az intermetallumok képződése befolyásolhatja a koncentráció arányos analitikai jel kialakulását, a módszer lineáris koncentrációtartományát, illetve szelektivitását. Inter-metallumok képződésével a bizmutfilm elektródnál is számolni kell, mint például a réz- és cinkionok együttes meghatározásakor. Ez a zavaró hatás kiküszöbölhető a mintaoldathoz nagy feleslegben adott olyan nem-mérendő, intermetallumot képző fémionnal, mint a galliumion, mely stabilabb vegyületet képez a rézzel, mint a cink.<sup>18-20</sup>

A stripping mérések szelektivitását a mérendő fémek leválási potenciáljának a különbsége és koncentráció-aránya, valamint a visszaoldásnál használt voltammetriás technika szelektivitása határozza meg. Előnyös a visszaoldásnál a differenciál impulzus és négyszög hullám voltammetriás technikák alkalmazása, mert e technikákkal regisztrált csúcsalakú válaszjelek biztosítják a jelek

közötti legjobb felbontást. Másfelől bizmutfilm elektród alkalmazásával bizonyos esetben olyan fémek stripping elemzése is megvalósítható, mely a stripping jelek átfedése miatt higanyfilm elektródon nem realizálható. Erre példa a tallium ASV meghatározása kadmium és ólom jelenlétében, mely általános probléma higanyfilm elektródon, a tallium és kadmium válaszjelek átfedése miatt.<sup>4</sup> Mivel a bizmutfilm elektródon a kadmiumionok negatívabb potenciálon válnak le (-0.79 V vs. Ag/AgCl), mint higanyfilm elektródon (-0.70 V vs. Ag/AgCl), ezért a stripping jelek jól elkülönülnek (szétválnak) egymástól, mely lehetővé teszi a három fém egymás jelenlétében történő, párhuzamos meghatározását.

Érdeemes megemlíteni, hogy a bizmutfilmet alkotó bizmut oxidációs áramcsúcsa belső standardként is használható az ASV mérési eredmények értékelésénél, mivel a mérendő komponensek és a bizmutfilm leválasztási körülményei azonosak. A bizmut belső standardként való alkalmazása leegyszerűsíti az analitikai eljárást, mert ezáltal elkerülhető az időigényes kalibrációs és standard addíciós eljárások alkalmazása és korrekcióba lehet venni az egymást követő mérések során fellépő pontatlanságokat (anyagtranszport, az elektród effektív felületének vagy más voltammetriás paraméternek a megváltozását). A mérési módszerbe beépített belső standard alapján történő értékelés lehetősége egyedülálló nem csak az elektroanalitikában, hanem az analitikai kémiában is.<sup>21</sup>

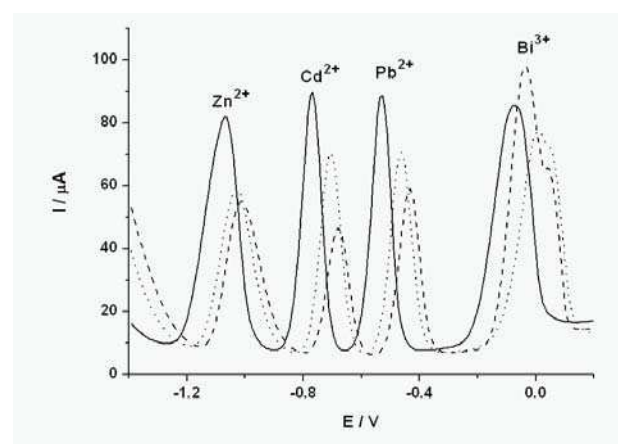
### 3.1.1. Módosított bizmutfilm elektródok

A fémek anódos stripping elemzésénél problémát jelent a felületaktív anyagok jelenléte a munkaelektrod felületére történő adszorpciójuk miatt. A felületaktív anyagok adszorpciója befolyásolhatja úgy a dúsítási, mint a stripping lépést, és ezáltal a fémmeghatározás pontosságát. A higanyfilm elektródokkal analóg módon a bizmutfilm elektródok stripping analitikai alkalmazásánál is számolni kell a felületaktív makromolekulák zavaró hatásával, melynek mértéke a felületaktív molekula jellegétől és a meghatározandó fém anyagi minőségétől függ.<sup>22,23</sup> A bizmutfilm felületi károsodása kiküszöbölhető védő polimerfilmek, pl. Nafion-film alkalmazásával, növelve ezzel az analitikai fémmeghatározások megbízhatóságát.<sup>24</sup> A Nafion egy kereskedelmi forgalomban kapható perfluorozott szulfonsav alapú kationcserélő, melyet az amerikai DuPont cég az 1960-as években fejlesztett ki.<sup>25,26</sup> A Nafion polimer kémiailag és termikusan inert, nem elektroaktív és vízben oldhatatlan, ezért különösen alkalmas elektródok módosítására. Szerkezetéről azt feltételezik, hogy egymással összekapcsolt hidrophil ionos klaszterek hálózatából áll, melyek a polimer hidrofób fluoretilén tömbfázisában helyezkednek el.<sup>27,28</sup> A kationcserélő tulajdonságú polimerfilm alkalmas kationok nagyon híg oldatokból történő extrakciójára (dúsítására), és így ígéretesek a stripping voltammetriás mérések érzékenységének növelésére,<sup>25,29</sup> valamint megakadályozzák az anionos felületaktív anyagok dúsulását az elektród felületén. Nafionnal módosított bizmutfilm elektródok stripping voltammetriás alkalmazása esetében egyszerre használhatók ki a bizmut-, és a polimerfilm nyújtotta előnyök a fémek dúsítási szakaszában, valamint az elektródfelületén létrehozott polimerfilm növeli a bizmutfilm stabilitását. A polimerfilm rétegvastagságát ugyanakkor körültekintően

kell megválasztani, mivel SEM mérések igazolták, hogy a túl vastag film megrepedezhet, ami elősegíti a visszaoldási lépés során oxidálódott fémionok kioldódását a filmből, lecsökkentve ezáltal a négyoszóghullám technikát alkalmazó stripping mérés érzékenységét.<sup>30</sup> Economou és munkatársai Nafionnal bevont bizmutfilm elektródra épülő stripping analízissel vizelet-, ill. borminták fémion-tartalmát határozták meg sikerrel, ami a módosítatlan bizmutfilm elektród alkalmazása esetén lehetetlen lett volna a mintákban előforduló felületaktív anyagok zavaró hatása miatt.<sup>30</sup>

A bizmutfilmmel módosított alapelektrodok felületének megújítása (regenerálása) egyszerűen megvalósítható elektrokémiai úton, az elektródnak a bizmutfilm oldódási potenciáljánál pozitívabb potenciálra történő polarizálásával. A polimerfilmmel módosított elektródok esetében azonban már sokkal nagyobb figyelmet igényel az egymást követő mérések közti elektródregenerálás (tisztítás), mivel előfordulhat, hogy a stripping lépésben oxidált fémionok egy része az elektrokémiai regenerálás során nem tud kioldódni a módosító rétegből. Heinemann és munkatársai viszonylag időigényes sósav oldatos kezelést javasoltak Nafionnal módosított elektródok regenerálására, de ennél hatékonyabbnak bizonyult az EDTA oldatos regenerálás.<sup>26</sup>

A szakirodalomban számos közlemény számol be polimerfilmmel módosított bizmutfilm elektródok analitikai alkalmazásáról, nehézfémek legkülönbözőbb mintákból (ivóvíz, emberi haj, növényminták, vér, gyógyszer) rendkívül kis koncentrációban történő meghatározásáról<sup>31-34</sup> (1. táblázat).



4. Ábra. Különbözőképpen módosított szénüveg elektróddal felvett anódos stripping voltammetriás (ASV) válaszgörbék ( $C_{Pb, Cd}$ : 1.6  $\mu$ M,  $C_{Zn}$ : 6.4  $\mu$ M,  $C_{Bi}$ : 4.78  $\mu$ M). Bizmutfilm elektród (---), Nafionnal módosított bizmutfilm elektród (···), 2,2'-bipiridil/Nafion módosított bizmutfilm elektród (—). A mérési paraméterek megegyeznek a 3. ábrán megadottakkal.

Kutatócsoportunk komplexképzővel módosított bizmutfilm elektródok kialakításával és stripping voltammetriás tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik.<sup>35</sup> E célból vékony Nafion-film segítségével különböző semleges szerves komplexképző molekulákat rögzítettünk szénüveg elektródok felületén. A bizmutfilm 2,2'-dipiridil tartalmazó Nafion-filmmel való módosítása jelentősen növelte a stripping voltammetriás analízisek érzékenységét és szelektivitását. Megfigyelhető volt, hogy azonos kísérleti paraméterek mellett a koncentrációfüggő stripping válaszjelek csúcspotenciál értékei a komplexképzőt is



tartalmazó polimerfilm módosítás esetén negatív irányba tolódtak el a módosítatlan bizmutfilm elektródokon mért értékekhez képest, ami jelzi a fémkomplexek jelenlétét a filmben (4. ábra).

A módosított bizmutfilmet alkalmazó anódos stripping voltammetriás módszerrel nanomólos koncentráció-tartományban sikerült cink-, kadmium- és ólomionokat szimultán meghatározni (kimutatási határ: 0.56 ppb  $Zn^{2+}$ , 0.12 ppb  $Cd^{2+}$  és 0.07 ppb  $Pb^{2+}$ ). A kidolgozott módszert kiterjesztettük nehézfémek élelmiszerekben történő meghatározására és a stripping voltammetriás eredményeinket ICP-MS módszerrel validáltuk.

### 3.2. Katódos stripping voltammetria (CSV)

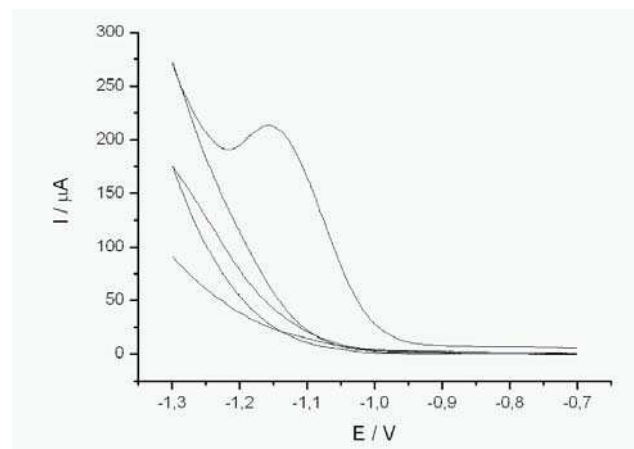
A módszer főleg vegyértékváltó fémek meghatározására, valamint anionok mérésére alkalmas, melyek a munkaelektrodon oldhatatlan vegyület formájában dúsulnak. E mérési elvet kihasználva lehetett pl. halogenid-ionokat rosszul oldódó merkuro-halogenidek formájában dúsítani függő higanycsepp vagy higanyfilm elektródon. A csapadékfilm leoldható az elektród felületéről negatív (katódos) irányban növekvő feszültségprogram segítségével, és a higany(I)-ionok redukciós áramát regisztráljuk, melyek a mennyiségi mérés alapjául szolgálnak.<sup>36</sup>

Elsők között a 2-nitrofenol és inszekticidek mérésén keresztül mutatták meg, hogy az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród alkalmas katódos elektrokémiai meghatározásokra,<sup>11,37</sup> majd az arzén és antimon példáján az elektród katódos stripping voltammetriás alkalmazhatóságát demonstrálták.<sup>38-39</sup>

### 3.3. Adsorptív stripping voltammetria (AdSV)

Az adsorptív stripping módszer (AdSV) lehetőséget kínál elektrokémiailag nem dúsítható komponensek (pl. nikkelt, kobalt) meghatározására. A módszer analitikai előnye, mely a nem-elektrokémiai dúsításból adódik, a rendkívül jó szelektivitás és stripping módszerben rejlő nagy érzékenység. Ebben az esetben a meghatározandó fémionok dúsítása szelektív kémiai kölcsönhatáson (kemisorpción, ioncserén vagy komplexképzésen) alapszik, melynek megvalósítása két eltérő módon történhet. Az adsorptív mérések egyik lehetséges változata szerint a nyomnyi mennyiségű fémeket, az analitikai gyakorlatban használatos szelektív, szerves komplexképzőkkel alkotott komplexeik formájában adszorpcióval dúsítják a munkaelektrod felületén, majd a komplexekből a fémkationt redukálva regisztrálható stripping válasz jelek szolgálnak a kvantitatív meghatározás alapjául.<sup>40</sup> Elsőként J. Wang és munkatársai határoztak meg ezzel a módszerrel nyomnyi mennyiségű nikkelt rendkívül alacsony, 0.8 ppb kimutatási határral dimetil-glioxim komplexképző segítségével.<sup>41</sup> Természetesen ebben az esetben *ex situ* módon előállított bizmutfilm elektród szolgált munkaelektrodként, és a fémkomplex elektródfelületen való dúsítása adott munkaelektrod potenciál mellett történt. Az AdSV mérések kritikus pontja az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród stabilitása, mivel a film levegőn könnyen oxidálódhat, és a képződött oxid-, ill. bázisos bizmut-oxid nagy maradékáramot eredményez. A felületi réteg összetételének változása könnyen azonosítható az

alapelektrolitban jelentkező irreverzibilis katódos redukciós csúcs alapján. Ezen felületi oxid réteg eltávolítható több egymást követő ciklikus voltammogram felvételével (5. ábra).



5. Ábra. Ciklikus voltammogram. Alapelektrolit: 0.1 M ammonia puffer (pH 9.2); polarizációs sebesség: 25 mV/s; kiindulási potenciál érték: -700 mV

A nikkelt mellett kobalt, urán, molibdén és vas mérésére dolgoztak ki komplexképzők alkalmazásával adsorptív stripping voltammetriás módszert.<sup>42-47</sup> Napjainkban pedig már olyan miniatürizált szenzor chipet is kialakítottak kobaltionok adsorptív stripping voltammetriás meghatározására, melyben bizmutfilm elektród szolgál munkaelektrodként.<sup>48</sup>

Az adsorptív stripping mérés érzékenysége növelhető, ha az adszorpciós lépést katalitikus folyamattal kombináljuk (katalitikus adsorptív stripping voltammetria, CADSV). A katalitikus hatás az oldathoz adott oxidálószer (pl. nitritionok) segítségével valósítható meg, mely az elektródfelületen redukált fémeket visszaoxidálja, így a fémionok ismételt redukciója révén nő a redukciós áram, azaz az analitikai jel.<sup>49-52</sup> Kobalt, platina, molibdén, vas, ón és bromátionok katalitikus adsorptív stripping mérését higany munkaelektrod alkalmazásával valósították meg,<sup>53,54</sup> míg az *ex situ* leválasztott bizmutfilm elektród ilyen irányú alkalmazhatóságát kobalt, vanádium, króm és szelén kvantitatív meghatározása kapcsán demonstrálták sikerrel.<sup>55-58</sup>

Az adsorptív stripping technika megvalósítható kémiailag módosított elektródok alkalmazásával is. A voltammetriás elektródok módosítására nagy szelektivitású szupramolekulák; koronaéterek és kalixarének előnyösen használhatók. E célból a koronaétereket Nafionban,<sup>59</sup> a kalixaréneket PVC-ben,<sup>60</sup> szénpasztában<sup>61</sup> és Nafionban<sup>62</sup> immobilizálták. A kémiailag módosított elektródok alkalmazása esetén a komplexképzés nem a mintaoldatban, hanem a módosított elektród felületén történik. A koronaéterrel, valamint kalixarénnel módosított higany- és szénelektrodokkal nehézfémeket határoztak meg sikerrel. Kutatócsoportunknak sikerült olyan ólomion szelektív adsorptív stripping módszert kidolgozni, amely egyszerre képes kiaknázni a kalixarén molekula szelektív komplexképző tulajdonságát a bizmutfilm elektródban rejlő kedvező voltammetriás tulajdonságokkal együtt. Mindezt egy kiváló ólomion szelektivitású, originális kalixarén molekulával értük el, melyet vékony Nafion filmben

1. Táblázat. A bizmutfilm elektród néhány stripping voltammetriás alkalmazása

Mérendő fémionok	Alkalmazott technika	Elektród	Mátrix	Kimutatási határ (ppb)	Hivatkozás
Pb, Cd	ASV	in situ BiFCPE	csapvíz, tengervíz	1.0 (Cd) 0.8 (Pb)	[16]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	csapvíz, vizelet, fehérbor	0.1 (Pb, Cd) 0.4 (Zn)	[30]
Pb, Cd, Zn	ASV	2,2'-bipyridyl / NCBiFE	csapvíz, gyógyvíz, fehérbor	0.1 (Pb) 0.1 (Cd) 0.6 (Zn)	[35]
Pb, Zn	ASV	NCBiFE	csapvíz, haj minta	0.2 (Pb) 0.7 (Zn)	[31]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	növényi minta	0.2 (Cd, Pb) 0.3 (Zn)	[32]
Pb, Cd, Zn	ASV	NCBiFE	vérminta	0.1 (Pb) 0.1 (Cd) 0.9 (Zn)	[33]
Sb(III), Sb(V)	CSV	in situ BiFE	folyóvíz, tengervíz	0.2	[39]
Co	AdSV	ex situ BiFE	csapvíz, ivóvíz	0.01	[43]
U	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.3	[44]
Mo	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.2	[45]
Fe	AdSV	ex situ BiFE	tengervíz	0.1	[46]
V	CAdSV	ex situ BiFE	talajvíz	0.2	[56]
Cr	CAdSV	ex situ BiFE	folyóvíz	0.02	[57]
Se	CAdSV	ex situ BiFE	ásványvíz	0.02	[58]
Pb	AdSV	BiFE	csapvíz, esővíz	0.02	[63]
Pb, Cd, Zn	PSA	BiFE	víz- és vérminta	0.1 (Pb) 0.5 (Cd) 0.5 (Zn)	[68]

BiFE: bizmutfilm elektród

BiFCPE: szénpaszta bizmutfilm elektród

NCBiFE: Nafionnal módosított bizmutfilm elektród

immobilizálva vittünk fel szénüveg elektród felületére. A nyitott áramkörnél történő fémion dúsítást követően a stripping mérés mintaoldat cserét követően, vezető sót és bizmutionokat tartalmazó voltammetriás oldatban történt, ahol az előzőleg szelektíven komplexált ólomionok redukciójával szimultán választottuk le a bizmutfilmet.<sup>63</sup> Az analitikai jelet a fémek négyszög hullám voltammetriás módszerrel történő oxidációja szolgáltatta. A módszerrel lehetőség nyílt ólomionok szelektív és érzékeny ( $LOD_{Pb} = 0.02$  ppb) mérésére olyan összetett mintamátrixban is, melyben az ólomion koncentrációjához képest más nehézfémek, mint a cink-, réz- és kadmiumionok nagy feleslegben voltak jelen. E módszer azért is jelentős, mivel az anódos stripping technika ilyen mérési körülmények mellett a zavaró fémionok kiszélesedő stripping csúcsainak átfedése miatt nem alkalmas az ólomionok kis koncentrációban történő mérésére.

### 3.4. Potenciometriás stripping analízis (PSA)

E módszer lényege, hogy az alkalmasan megválasztott munkaelektrodra állandó potenciálú elektrolízissel leválasztott fémek megfelelő kémiai oxidálószerekkel ( $O_2$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Hg^{2+}$  és  $Fe^{3+}$ ) vagy állandó áramerősséggel a fémek minőségétől függő potenciálon leoldódnak. Analitikai függvényként (válaszfüggvényként) a munkaelektrod potenciálját (lépcső alakú válaszjel), vagy a potenciál idő szerinti deriváltját (csúcs alakú válaszjel) regisztrálják az idő függvényében. Az egyes fémek oldódásához tartozó potenciálérték a fémek minőségére jellemző, a leoldódás időtartama pedig a koncentrációval arányos, ill. a potenciál idő szerint derivált görbék esetében a csúcsmagasságok, csúcsterületek arányosak a koncentrációval.<sup>64-66</sup> A visszaoldás körülményei befolyásolják a leoldási idő és a meghatározandó komponens oldatbeli koncentrációja közötti függvénykapcsolat linearitását, mely csak abban az esetben áll fenn, ha gondoskodunk az oxidáció sebességének állandóságáról. Ez egyfelől jól definiált, jól reprodukálható anyagtranszport sebességgel, másfelől megfelelően megválasztott oldószer koncentrációval érhető el. A PSA módszernek több előnye is van az anódos stripping voltammetriával szemben, pl. az analitikai jel független a munkaelektrod felületétől, a mérések elvégezhetők alacsony ionerősségű oldatokban is, alacsonyabb a maradékáram, illetve egyszerűbb a műszerezettség. A higanyelektrod mellett a bizmutfilm elektródot is sikerrel alkalmazták állandó áramerősséggel,<sup>67</sup> illetve az oldatban lévő bizmutionokat, mint oxidálószert alkalmazó potenciometriás stripping analízisekre.<sup>68, 69</sup>

### 4. Összefoglalás

A kitűnő érzékenységgel és reprodukálhatósággal köszönhetően a bizmutfilm elektródok a voltammetriás nyomanalítika hatékony eszközeivé váltak. A korábban e célra használt higanyhoz, mint elektródanyaghoz képest a bizmut alacsony toxicitású elem, ezért alkalmazásával lehetőség nyílt környezeti minták fémtartalmának a mintavételezés helyén történő mérésére, valamint a stripping meghatározások, a potenciometriás stripping mérések kivételével, oldott oxigén jelenlétében történő kivitelezésére. A bizmutfilm leválasztása a voltammetriában leggyakrabban alkalmazott alapelektrodokon egyszerűen megvalósítható,

illetve az érzékenység és szelektivitás növelése céljából felülete különböző polimerfilm bevonatokkal módosítható. Elsőként mutattuk meg, hogy komplexképzőt tartalmazó polimerfilm módosítással a bizmutfilm elektródok anódos stripping voltammetriás érzékenysége és szelektivitása jelentősen növelhető, továbbá ólomionok meghatározására egy olyan új adszorptív stripping módszert dolgoztunk ki, mely a bizmutfilm elektród érzékenysége mellett az elektródfelületen rögzített kalix[4]arén molekuláknak köszönhetően nagyfokú fémion szelektivitását is mutatott. A bizmutfilm elektród sokirányú stripping voltammetriás alkalmazását összefoglalóan az 1. táblázatban mutatjuk meg.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok Irodának a kutatás pénzügyi támogatásáért (T46403) és Dr. Kádár Mihálynak, az idézett közleményeink társszerzőjének

### Hivatkozások

1. Wang, J. *Stripping Analysis*, VCH Publishers: Deerfield Beach, **1985**.
2. Florence, J. *Electroanal. Chem.* **1970**, *27*, 273.
3. Economou, A.; Fielden, P. R. *Analyst* **2003**, *128*, 205-212.
4. Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3218-3222.
5. Economou, A. *Trends in Anal. Chem.* **2005**, *24*, 4.
6. Krollicka, A.; Bobrowski, A. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 99-104.
7. Cordoba de Torresi, S. I.; Carlos, I. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 11-16.
8. Yang, M.; Hu, Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *583*, 46-55.
9. Svancara, I.; Baldrianova, L.; Vleck, M.; Metelka, R.; Vytras, K. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 120-126.
10. Hutton, E. A.; Ogorevc, B.; Hocevar, S. B. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *537*, 285-292..
11. Guzsavany, V.; Kadar, M.; Gaal, F.; Bjelica, L.; Toth, K. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1363-1371.
12. Krollicka, A.; Svancara, I.; Metelka, R.; Kalcher, K.; Vytras, K. et al. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 193-196.
13. Flechsig, G. U.; Korbout, O.; Hocevar, S. B.; Wang, S. J. et al. *Electroanalysis* **2002**, *3*, 192-196.
14. Demetriades, D.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *519*, 167-172.
15. Zou, Z.; Jang, A.; Macknight, E.; Wu, P. M. et al. *Sensors and Actuators B* **2008**, *134*, 18-24.
16. Svancara, I.; Baldrianova, L.; Economou, A.; Ogorevc, B.; Vytras, K. et al. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 177-185.
17. Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 13-16.
18. Wang, J.; Lu, J.; Kirgöz, Ü. A.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *434*, 29.
19. Copeland, T. R.; Osteryoung, R. A.; Skogerboe, R. K. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 2093-2097.
20. Prior, C.; Lenehan, C. E.; Walker, G. S. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 2486-2489.
21. Wang, J.; Kirgöz, Ü. A.; Lu, J. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 703-706.
22. Dam, M. E. R.; Thomsen, K. N.; Pickup, P. G.; Schroden, K. H. *Electroanalysis* **1995**, *7*, 70-78.
23. Maria, E. R.; Schroder, H. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 1040-1050.

24. Wang, J.; Deo, R. P.; Thongngamdee, S.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1153-1156.
25. Wang, J. *Voltammetry following nonelectrolic preconcentration in Electroanalytical Chem.* Vol. 16 New York **1989**, 1-88.
26. Hu, Z.; Seliskar, C. J.; Heineman, W. R. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *369*, 93-101.
27. Rubatat, L.; Rollet, A. L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050-4055.
28. Rubatat, L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7772-7783.
29. Szentirmay, M. N.; Martin, C. R. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1898-1902.
30. Kefala, G.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A. *Analyst* **2004**, *129*, 1082-1090.
31. Kefala, G.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A.; Sofoniou, M. *Talanta* **2003**, *61*, 603-610.
32. Xu, H.; Zeng, L.; Huang, D.; Xian, Y.; Jin, L. *Food Chemistry* **2008**, *109*, 834-839.
33. Liu, B.; Lu, L.; Wang, M.; Zi, Y. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2363-2369.
34. Nigovic, B.; Simunic, B.; Hocevar, S. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5678-5683.
35. Torma, F.; Kadar, M.; Toth, K.; Tatar, E. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *619*, 173-182.
36. Willard, H. H.; Merrit, L. L.; Dean, A. J.; Settle, A. F. *Voltammetric techniques Ch. 23 in instrumental Methods of Analysis, 7th edition*, Wadsworth Publishing Company: Belmont, **1988**, 697-731.
37. Hutton, E. A.; Ogorevc, B.; Hocevar, S. B.; Weldon, F.; Smyth, M. R.; Wang, J. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 707-711.
38. Jiajie, L.; Nagaosa, Y. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *593*, 1-6.
39. Zong, P.; Nagaosa, Y. *Microchimica Acta* **2009**, *166*, 139-144.
40. Baldwin, R. P.; Christensen, J. K.; Kryger, L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1790-1798.
41. Wang, J.; Lu, J. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 390-393.
42. Guo, H.; Li, Y.; Xiao, P.; He, N. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *534*, 143-147.
43. Korolczuk, M.; Moroziewicz, A.; Grabarczyk, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1678-1682.
44. Lin, L.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y. et al. *Anal. Chim. Acta.* **2005**, *535*, 9-13.
45. Wang, J.; Thongngamdee, S.; Lu, D. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 59-63.
46. Segura, R.; Toral, M. I.; Arancibia, V. *Talanta* **2008**, *75*, 973-977.
47. Beltagi, A. M.; Ghoneim, M. M. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 627-636.
48. Kokkinos, C.; Economou, A.; Koupparis, M. *Talanta* **2009**, *77*, 1137-1142.
49. Bobrowski, A. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2178.
50. Bobrowski, A.; Bond, A. M. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 975.
51. Bobrowski, A.; Zarebski, J. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1171.
- Baldrianova, L.; Svancara, I.; Economou, A.; Sotiropoulos, S. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *580*, 24-31.
52. Czae, M.; Wang, J. *Talanta* **1999**, *50*, 921-928.
53. Wang, J.; Serra, B.; Ly, S. Y.; Lu, J.; Pingarron, J. M. *Talanta* **2001**, *54*, 147-151.
54. Wang, J.; Czae, M.; Lu, J.; Vuki, M. *Microchemical Journal* **1999**, *62*, 121-127.
55. Krollicka, A.; Bobrowski, A.; Kalcher, K.; Mocak, J.; Svancara, I.; Vytras, K. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1859-1863.
56. Wang, J.; Lu, D.; Thongngamdee, S.; Lu, Y.; Sadik, O. A. *Talanta* **2006**, *69*, 914-917.
57. Lin, L.; Lawrence, N. S.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y. *Talanta* **2005**, *65*, 144-148.
58. Long, J.; Nagaosa, Y. *Analytical Sciences* **2007**, *23*, 1343-1346.
59. Chen, Z.; Pourabedi, Z.; Hibbert, D. B. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 964-968.
60. Lu, J.; He, X.; Zeng, X.; Wan, Q.; Zhang, Z. *Talanta* **2003**, *59*, 553-560.
61. Arrigan, D.W.M.; Svehla, Gy. *Electroanalysis* **1994**, *6*, 97-106.
62. Honeychurch, K.C.; Hart, J.P.; Cowell, D.C.; Arrigan, D.W.M. *Sensors and Actuators B* **2001**, *77*, 642-652.
63. Torma, F.; Grun, A.; Bitter, I.; Toth, K. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1961-1969.
64. Jagner, D.; Graneli, A. *Anal. Chim. Acta* **1976**, *83*, 19.
65. Feher, Zs.; Pungor, E. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1983**, *89*, 1-7.
66. Feher, Zs.; Pungor, E.; Náráy, M. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1984**, *90*, 361-366.
67. Hocevar, S.B.; Wang, J.; Deo, R.P.; Ogorevc, B. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 112-115.
68. Li, J.P.; Peng, T.H.; Zhang, X.J. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2002**, *30*, 1092-1095.
69. Vytras, K.; Svancara, I.; Metelka, R. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1359-1364.

### Electroanalytical stripping analysis using bismuth-film electrodes: the new trend in the metal-analysis

One of the most important tasks in analytical chemistry is the determination of heavy metals in environmental and biological samples at lower and lower concentration levels. For this purpose, several spectroscopic and electroanalytical methods have been developed and successfully employed. Among electroanalytical methods stripping analytical techniques are especially suitable for the determination of trace metals owing to their high sensitivity, simplicity and low cost. A further advantage of stripping techniques lays in the opportunity for metal speciation analysis. Until recently hanging mercury drop or mercury film electrodes have been commonly employed as working electrode in stripping analysis due to their excellent sensitivity, reproducibility and surface

renewability. Based on the favorable voltammetric properties of the environmentally-friendly bismuth film electrode, first reported in 2000, bismuth can serve as an alternative electrode material to mercury. This article reviews the preparation and the fundamental analytical properties of the bismuth electrodes. Selected examples compiled demonstrate the successful application of this novel type of electrode for the determination of heavy metals in a variety of samples (tap water, human hair, vegetables, blood, pharmaceuticals). Due to low toxicity and the possibility for trace analysis in the presence of dissolved oxygen, bismuth film electrodes hold a future for the on-site analysis of environmental samples and for clinical metal testing.

## Kapuy Ede (1928–1999)

PONGOR Gábor\*

*ELTE TTK Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék*



Kapuy Ede 1928. szeptember 21.-én született Győrött. Családi indíttatása a papi hivatás választására készíthette volna. Erre többek között nagybátyja ösztönözhetett, aki a helyi Czuczor Gergely Bencés Gimnázium pap-tanára volt. Így nem meglepő, hogy Kapuy Ede a Czuczor gimnáziumot végezte el.

A középiskola befejezése után – szülei javaslata ellenére – más pályát választott: beiratkozott a Pázmány Péter Tudományegyetem vegyész szakára. 1952-ben diplomázott az Eötvös Loránd Tudományegyetem (az egyetem neve időközben megváltozott) vegyész szakán.

Kapuy Ede első tudományos fokozatát (a kandidátusi címet) a fizika területén szerezte, Gombás Pál professzor intézetében, a Budapesti Műszaki Egyetemen. 1958-ban csatlakozott a Gombás Pál által vezetett Elméleti Fizikai Kutatócsoporthoz (utóbbi később az MTA Kvantumelméleti Kutatócsoportjának nevezték át). Kapuy Ede 1971-ben szerezte meg a fizikai tudományok doktora címet. Ezt követően előbb tudományos főmunkatárssá, majd 1977-től kezdődően a fizika professzorává nevezték ki. 1983-tól a szegedi József Attila Tudományegyetem tanszékvezető egyetemi tanára volt az Elméleti Fizika Tanszéken.

Kapuy Ede az MTA Fizikai Tudományok Osztálya Atom- és Molekulafizikai Bizottságának tagja, valamint a Magyar Kémikusok Társasága Kvantumkémiai Szakcsoportjának

elnöke volt. Ugyancsak tagja volt a World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC) nemzetközi tudományos szervezetnek. 1981 és 1985 között a Journal of Molecular Structure (Theochem) nemzetközi szakfolyóirat szerkesztőbizottsági tagja.

Kapuy Ede fő hozzájárulása a kvantumkémia fejlődéséhez a szeparált elektron-pár elmélet kifejlesztése volt, amelyen a késői 50-es és korai 60-as években dolgozott. Érdeklődése ezután a lokalizált bázisú perturbáció-számítás eljárásai felé fordult. Ez utóbbi területen elért sikerét mutatja az a tény, hogy a szakirodalom az ún. Kapuy-féle partíció alapuló, lokalizált molekulapályák bázisán végzett nagy pontosságú perturbációs eljárást KMP2 számításnak nevezi, ahol a „K” betű a Kapuy névre utal. 66 közlemény szerzője angol nyelvű nemzetközi, és 13 közleményé magyar nyelvű folyóiratokban. Négy szakkönyvnek szerzője vagy társszerzője, köztük a magyar nyelven talán legkiválóbb munkájának („Az atomok és molekulák kvantumelmélete”, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, Török Ferenc társszerzőségével), mely az Akadémiai Kiadó nivódíjában is részesült, s amely a nemzetközi szakirodalom területén is méltó elismerést szerezhetett volna, ha angol nyelvű fordítása elkészül. Vendégprofesszora volt Anglia, Németország és Kanada vezető egyetemeinek. A kvantumkémia területén rendezett nemzetközi konferenciák szervezőbizottságában gyakran vett részt.

Kapuy Ede tudományos érdeklődése nem szorítkozott saját, szűkebb értelemben vett szakterületére, a kvantumfizikára, illetve a kvantumkémiára. Tudása a fizika egész területén meglepően széles volt. Olvasottságát csak rendkívüli emlékezőképessége múlta felül: ha kijelentette, hogy nem olvasott semmit egy speciális problémáról, szükségtelen volt a szakirodalom áttekintése. Másrészt, ha olvasott valamit az adott területről, képes volt megjelölni a folyóirat nevét és a publikáció évét is (vagy a könyv címét és lelhelyét a könyvtárban).

Kapuy Ede kedvenc időtöltése a történelem és a földrajz volt. Ezekben a tudományterületeken is olyan figyelemreméltó tudást szerzett, hogy – szakmabeliek által is – elismert szakértőnek tartották.

Végezetül álljon itt egy idézet Kapuy Edétől: „A múltban a kvantumkémikusok azt tekintették fő feladatuknak, hogy olyan közelítő módszereket dolgozzanak ki, amelyekkel pontosan mérhető fizikai mennyiségek jól reprodukálhatók. Az új módszerek ellenőrzésére természetesen mindig szükség lesz, de a fő feladat egyre inkább az, hogy olyan (elvileg mérhető) fizikai mennyiségeket számítsunk ki, amelyek gyakorlatilag nem hozzáférhetőek (pl. rövid

\* Dr. Pongor Gábor egyetemi docens, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A, pongor@chem.elte.hu

élettartamú képződmények tulajdonságai). Egyre inkább a gazdaságosság dönti el, hogy egy adott fizikai mennyiséget számítással, vagy méréssel határoznak-e meg.” (Kapuy Ede: „Molekulák elektronszerkezetének kvantum mechanikai vizsgálata”, Magyar Kémikusok Egyesülete – Fizikai-Kémiai Szakosztálya, Budapest, 1969, VI. old.). Az eltelt, mintegy négy évtized nagymértékben igazolta Kapuy Ede jóslatát.

#### Kapuy Ede jelentősebb publikációi:

1. Kapuy, E.; Török, F. *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1975**.
2. Kapuy, E. "Diamagnetic susceptibility of perturbed systems", *Acta Phys. Hung.* **1959**, *9*, 475.
3. Kapuy, E. "Configurational interaction for wave functions built up from orthogonal two-electron orbitals", *Acta Phys. Hung.* **1961**, *12*, 351.
4. Kapuy, E. "Configurational interaction for wave functions built up from orthogonal many-electron group orbitals", *Acta Phys. Hung.* **1961**, *13*, 345.
5. Kapuy, E. "On a localised group model for N-electron systems", *Physics Letters* **1962**, *1*, 205.
6. Kapuy, E. "On the Connection between the Alternant Molecular Orbital Method and the Separated-Pair Theory", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1965**, *3*, 379-383.
7. Kapuy, E. "Applicability of Almost Strongly Orthogonal Geminals in Many-Electron Wavefunctions", *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 956-962.
8. Kapuy, E. "Extension of the Separated Pair Theory", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1966**, *6*, 281-291.
9. Kapuy, E.; March, N.H. "Two-body orbitals for one-dimensional Fermion gas with application to repulsive-function interactions", *J. Math. Phys.* **1967**, *8*, 1915.
10. Kapuy, E. "Application of the Extended Separate Pair Theory to the  $\pi$ -Electron of Trans-Butadiene without ZDO Approximation", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1968**, *12*, 397-404.
11. Kapuy, E. "Calculation of the  $\pi$ -Electron Correlation Energy of Butadiene Using the Extended Separated Pair Theory", *Chem. Phys. Letters* **1969**, *3*, 43-44.
12. Kapuy, E.; Kozmutza, C.; Stephens, M.E. "Moment Characterization of Localized Orbitals", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1976**, *43*, 175-184.
13. Daudel, R.; Stephens, M.E.; Kapuy, E.; Kozmutza, C. "Limits on the Localized Interpretation of Molecular Orbital Wavefunctions", *Chem. Phys. Letters* **1976**, *40*, 194-198.
14. Kapuy, E.; Szondy, T. "Determination of Molecular Properties by the Method of Moments", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1976**, *42*, 261-271.
15. Daudel, R.; Kapuy, E.; Kozmutza, C.; Goddard, J.D.; Csizmadia, I.G. "Theory of Lone Pairs. A Relationship between Orbital Energy Contributions and the Second Moments of Localized Orbitals in Ten-Electron Hydrides", *Chem. Phys. Letters* **1976**, *44*, 197.
16. Kapuy, E. "A Rigorous Justification of the Electron Pair Concept in Organic Chemistry" (in: "Progress in Theoretical Organic Chemistry", Ed. by I.G. Csizmadia), Vol. 2, Elsevier: Amsterdam, **1977**, pp. 546-555.
17. Strausz, O.P.; Kozmutza, C.; Kapuy, E.; Robb, M.A.; Theodorukopoulos, G.; Csizmadia, I. "Vertical Proton Affinities of  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  in Their Ground Singlet, Excited Triplet and Ionized Doublet States", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1978**, *48*, 215-221.
18. Kapuy, E.; Kozmutza, C.; Ozoróczy, Zs.; Pipek, J. "Dependence on the Geometry and on the Basis Set of Localized Orbital Energy and Moment contributions. I. Energy quantities.", *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1979**, *46*, 333-340.
19. Kapuy, E.; Kozmutza, C.; Ozoróczy, Zs.; Pipek, J. "Dependence on the Geometry and on the Basis Set of Localized Orbital Energy and Moment contributions. II. Interaction energies.", *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1979**, *47*, 303-312.
20. Daudel, R.; Kapuy, E.; Kozmutza, C.; Stephens, M.E. "Transferability of Some Properties of Molecular Orbitals 1. Energy Quantities", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1979**, *53*, 147-157.
21. Kapuy, E.; Csépes, Z.; Kozmutza, C. "Application of the Many-Body perturbation Theory by Using Localized Orbitals", *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 981-990.
22. Kapuy, E.; Bartha, F.; Bogár, F.; Csépes, Z.; Kozmutza, C. *Int. J. Quant. Chem.* **1990**, *38*, 139.
23. Kapuy, E.; Bogár, F.; Kozmutza, C. *J. Mol. Struct.* **1993**, *297*, 365.
24. Kapuy, E.; Bogár, F.; Tfirst, E. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *52*, 127.