

p-nitro-fenol - formaldehid gyanta alkalmazása optikai szén-dioxid érzékelőben

Készítette:
KINDNER ILDIKÓ
vegyész MSc
I. évfolyam

Témavezető:
DR. KOVÁCS BARNA
egyetemi docens

Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar
Kémia Intézet
Általános és Fizikai Kémiai Tanszék



Pécs
2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
3. Célkritizés.....	10
4. Kísérleti rész	11
4.1. Felhasznált vegyszerek.....	11
4.2. Fenol-formaldehid gyanták készítése.....	11
4.3. Érzékelő membránok készítése	12
4.4. Mérőműszerek, vizsgálati módszerek	13
5. Eredmények.....	15
5.1. Fenol-formaldehid gyanták vizsgálata	15
5.1.1. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározás.....	15
5.1.2. IR vizsgálatok.....	16
5.1.3. Termikus vizsgálatok.....	17
5.1.4. Üvegesedési hőmérséklet meghatározása.....	17
5.1.5. A pH függés meghatározása	18
5.2. A szén-dioxid érzékelő kémiája	21
5.3. A szén-dioxid érzékelőkkel végzett vizsgálatok	23
6. Összefoglalás.....	30
7. Felhasznált irodalom	31
8. Köszönetnyilvánítás	32
9. Függelék	33

1. Bevezetés

A kémiai érzékelők szelektivitásuk és széleskörű alkalmazhatóságuk alapján a figyelem középpontjában állnak. Ezek a szenzorok olyan analitikai eszközök, amelyek felismerik a kiválasztott molekulát a mintában, és koncentrációjával arányos jelet képesek adni. Két nagy csoportjuk az elektrokémiai és az optikai érzékelők.

Az optikai kémiai szén-dioxid érzékelők gyorsaságuk és reverzibilitásuk révén sokakat foglalkoztató témakör. Általában egy pH érzékeny sav-bázis indikátort tartalmaznak, amelynek egyik formája – a savas vagy a bázikus – általában optikailag semleges, és a mérés során abszorbanciáját vagy fluoreszcenciáját követik nyomon.

Manapság sokan alkalmazzák azt a módszert, hogy az indikátorhoz valamilyen kvaterner ammónium vegyületet adnak. Így ionpárt alakítanak ki, amelyben az indikátor bázikus formája szerepel. Illetve a reakció közben víz keletkezik.

Az optikai szén-dioxid érzékelők azon az elven működnek, hogy a szén-dioxid egyensúlyi reakcióban a vízzel reagálva szénsavat képez. A keletkező szénsav hidrogén-karbonát-ionra és protonra disszociál. A proton képes reakcióba lépni egy alkalmasan megválasztott indikátor bázikus formájával. Így az indikátor bázikus és a savas formájának aránya megváltozik, ami optikailag mérhető arányos jelet ad a szén-dioxid koncentrációjával.

A legtöbb így kialakított szén-dioxid szenzor problémája az, hogy érzékenyek a savas gőzökre. A jó működéshez sok komponens alkalmazására van szükség, így az elkészítés során minden komponenssel nőhet a hibalehetőségek száma. A szenzorokban a mért jel értéke csökken a szén-dioxid növekvő koncentrációjának hatására.

Munkánk során egy olyan új polimert készítettünk, ami önmagában optikai úton pH változás mérésére alkalmas, és ezen keresztül szén-dioxid szenzor készítéséhez használtuk fel. Az új polimert vizsgáltuk, minősítettük. Belső szűrő hatáson alapuló fluoreszcencia mérési elvét alkalmazó szén-dioxid szenzort készítettünk belőle, ami a növekvő szén-dioxid koncentráció hatására növekvő fluoreszcencia intenzitás jelet ad. Illetve a polimer felhasználásával csökkentettük a szén-dioxid szenzor készítéséhez szükséges komponensek számát.

2. Irodalmi áttekintés

Optikai kémiai érzékelők

A kémiai érzékelők arra alkalmasak, hogy összetett mintából általában egy komponenst meghatározzanak, és a meghatározandó minta koncentrációjával arányos jelet adjanak. Általában reverzibilisek, azonnal képesek jelet adni, és egy előzetes felmérés után gyors mérésre alkalmasak. Az optikai érzékelőket általában a mérendő anyag szerint szokták csoportosítani, ez alapján lehet gáz-, molekula-, ion- és bioszenzorok. Csoportosíthatják őket a mérő módszerük alapján is, a mért fizikai jel lehet reflexió, abszorpció, fluoreszcencia intenzitás, illetve élettartam, forgatóképesség, törésmutató, stb.

Megkülönböztethetjük őket az alapján is, hogy a szelektív érzékelést lehetővé tevő komponensek a membrán belsejében vagy felületén helyezkednek el, így tömbfázisú és felületi optikai szenzorokról beszélhetünk. A tömbfázisú optikai szenzoroknál a meghatározni kívánt molekuláknak be kell lépniük a membránba. A mérendő optikai jel akkor válik állandóvá, ha egyensúly alakul ki a membrán és a minta között, ezért elméletileg ezek a membránok lassabbak a felületi szenzorokhoz képest.

A felületi optikai érzékelők aktív komponenseit többféleképpen immobilizálják a megfelelő mátrixban vagy a hordozó felületére. Ez történhet adszorpcióval, kovalens kötés kialakításával, lipofil ionpár formában vagy úgy, hogy vízzoldható komponenseket lipofil oldallánccal látnak el [1]. A kémiai komponenseket leggyakrabban egy alkalmasan megválasztott polimer mátrixban rögzítik. A szenzor végső formáját kialakíthatjuk üveglemezen, műanyagon vagy fóliadarabon, optikai szálakon vagy kapillárisokban [2].

A szenzorok kutatása és fejlesztése közben előnyös, ha az érzékelő réteget, az érzékelőt egy üveglemez vagy fólia felületén alakítjuk ki, mert ez könnyen behelyezhető a szokásos laboratóriumi műszerekbe. Ehhez leggyakrabban az úgy nevezett spin coating membránkészítési módszert használják. Ennek lényege, hogy a bevonandó hordozót egy aljzathoz rögzítik, amely a függőleges tengely körül forog, ami merőleges a bevonandó felületre. A bevonás során egy pipettából a szenzor komponenseket tartalmazó elegy megfelelő térfogatát a forgó hordozóra juttatjuk. A forgás következtében homogén réteg alakul ki az oldószer elpárolgása után. A bevonat vastagsága különböző mértékű lehet, függ a folyadék reológiai paramétereitől, a szögsebességtől, a viszkozitás és az oldószer párolgási arányától, és az oldott anyag egységnyi térfogatú tömegétől. Teljesen automatizált rendszereket is bevezettek már [3].



1. ábra A spin coating/bevonási eljárás szakaszai.

Optikai kémiai szén-dioxid szenzorok

Ammónia, oxigén és szén-dioxid mérésére használnak általában optikai kémiai gázszenzorokat. Környezetvédelem szempontból a kén-dioxid érzékeny szenzorok egyre jelentősebbek, hiszen ez a gáz az elsődleges levegőszennyező komponens. Fő forrása az ipar, és jelentősen hozzájárul a szmogok és a savas esők kialakulásához [4]. Igen fontosak az optikai kémiai gázszenzorok a klinikai felhasználásban, hiszen már olyan élő ember ereiben működő optikai szén-dioxid szenzort is kifejlesztettek, amely 25 órányi teljesítményre képes. Ezek alkalmazása létfontosságú lehet [5,6]. Az élelmiszeripar területén is igen keresetté váltak az optikai szén-dioxid szenzorok, mivel a csomagoláson belül megnövekedett szén-dioxid szint elsődleges mutatója a csomagolt élelmiszerek romlottságát. Így az „intelligens csomagolások” lehetővé teszik, hogy tájékozódjunk az élelmiszerek minőségéről. [7].

Az összes elektrokémiai és a legtöbb optikai szén-dioxid szenzor működése azon a reakción alapul, hogy a szén-dioxid a vízzel reagálva szénsavat képez, amely disszociál és ennek következtében az oldat pH-ja megváltozik. Severinghaus és Bradley vezette be ezt a módszert, amely képes oldott szén-dioxidot detektálni úgy, hogy a pufferbe egy pH érzékeny üvegelektrodot merítenek és a szenzort a gáztértől egy membránnal választják el. Az optikai szenzoroknál a puffer pH-jának változása egy alkalmas indikátor abszorpciójának vagy fluoreszcenciájának változását idézi elő [2,8].

A gáz-áteresztő polimer nemcsak a puffert és az indikátort választja el a mintától, hanem egyúttal akadály a mintát vagy a puffert alkotó ionok számára is. Így a szenzort érzéketlenné teszi a minta oldat pH-jának változására. Ezeknek az érzékelőknek viszonylag magas a kémiai és a mechanikai stabilitása, olcsók, és könnyen gyárthatóak. Mivel a víz reagensként szerepel, az érzékelő nem száradhat ki működés közben és használat előtt gondosan kondicionálni kell. Ellenkező esetben különbségek adódhatnak a minta és a belső puffer ozmolaritása között [2].

Az optikai szén-dioxid gázszenzorok esetében egy alternatív megközelítés, amikor ionpárt alakítanak ki, ami egy pH érzékeny indikátor anion formájából és egy szerves kvaterner ammónium kationjából áll. Az így készített szenzorokat „száraz” vagy „műanyag” (plastic) érzékelőknek nevezik. Az ionpár révén az indikátor és a kvaterner ammónium-hidroxid lipofil

polimerben oldható, és így vékony érzékelők kialakítására van lehetőség. Ezek a szenzorok általában gyorsak, de a kis pufferkapacitás miatt érzékenyek a savas gőzökre, amik élettartalmukat lerövidíthetik és megnehezíthetik a tárolásukat. Ezt a nehézséget általában feleslegben alkalmazott kvaterner ammónium-hidroxiddal javítják [2,6,8,9,10].

Optikai szenzorok esetén a mérés során a pH érzékeny indikátor abszorbanciájának vagy fluoreszcenciájának változását követik nyomon. A legtöbb pH érzékeny fluoreszcens indikátor bázikus formája általában jobb kvantumhasznosítási tényezővel emittál, mint a savas forma, ezért a reverzibilisen működő szén-dioxid szenzor relatív fluoreszcencia intenzitása csökken a növekedő szén-dioxid gáz koncentrációjára [11].

Indikátorok

A szén-dioxid szenzorok érzékenysége kapcsolódik az indikátor pH-jának egyensúlyi állandójához (pK_a), és az őt körülvevő puffer kapacitásához [12]. Általában elmondható a szenzor érzékenysége annál nagyobb, minél nagyobb az indikátor pK_a értéke. Értelmszerűen a szenzorrétegben keletkező szénsavnak képesnek kell lennie az indikátor protonálására. Mivel a szénsav pK_a -ja 6.35, így optikai szenzor készítésére olyan indikátorok jöhetnek szóba, amelyek pK_a értéke ezt meghaladja.

Szén-dioxid mérésére optikai szenzort fejlesztettek ki a módosított atmoszférás csomagolásokhoz (MAP) [12]. Ez a 1-hidroxi-3,6,8-pirén-triszulfonát (HPTS) fluoreszcens indikátoron alapszik, amit egy hidrofób szilika (ormosil) mátrixban immobilizáltak. Belső pufferrendszerként cetil-trimetil-ammónium-hidroxidot (CTA-OH) alkalmaztak. A fluoreszcencia intenzitása helyett fázismérésen alapuló eszközzel élettartamot mértek (DLR). A szenzormembránok hosszú távú stabilitását vizsgálták. A szenzor hét hónapon keresztül stabil volt, és kiváló teljesítményű standard referencia-módszernek bizonyult a szén-dioxid elemzésére. A klorid- és a pH érzékenységet a fenti időtartam alatt elhanyagolhatónak találták.

Az első generációs optikai szén-dioxid érzékelők vizes hidrogén-karbonát puffert tartalmaztak, majd később a helyükre léptek a szilárd érzékelő membránok. A szilárd-típusú szén-dioxid érzékelők nem klasszikus vizes pufferrendszert tartalmaznak, hanem kvaterner ammónium-hidroxidot, többnyire tetraoktil-ammónium-hidroxidot (TOA-OH), a hidrofób membránban.

MacCraith és munkatársai [12] azt vizsgálták, hogy a különböző kvaterner ammónium ionok mérete és alakja hogyan befolyásolja a szén-dioxid szenzor érzékenységét. A méretükben és alakjukban jelentősen különböző tetra-butil-ammónium-hidroxid (TBA-OH), CTA-OH és TOA-OH bázisokkal és HPTS fluoreszcencia indikátorral készítették membránokat és

összehasonlították analitikai tulajdonságaikat. Eredményük szerint a kisméretű TBA-OH hatására jelentősen növekedett a dinamikus tartomány a TOA-OH-hoz képest. A válaszügy és visszaterési idgyre azt találták, hogy kb. kétszer olyan hosszú, mint azt korábban a TOA-OH membránoknál tapasztalták. A CTA-OH membránok meglepetést okoztak, mivel nemcsak megnövelték a dinamikus tartományt a TOA-OH és a TBA-OH-hoz képest, hanem a válaszügy és a visszaterési idgy is lényegesen rövidebbnek adódott.

Wolfbeis és munkatársai [9] krezol vgyörös indikátort és tetraoktil-ammónium-hidroxidot (TOA-OH) alkalmaztak, hogy az optikai szén-dioxid szenzor érzékenységyét tanulmányozzák. A komponenseket etil-cellulóz polimerben immobilizálták. Az ionpár mennyiségégyhez képest jelentős 1:4-1:50 feleslegben alkalmaztak TOA-OH-t. Azt tapasztalták, hogy a szenzor érzékenysége növekszik a TOA-OH koncentráció növelésekor.

Egy közelmúltban megjelent munka [13] olyan optikai szén-dioxid szenzort mutat be, amiben a HPTS indikátort TOA-OH-val egyúgyt alkil- és perfluoralkil, hibrid xerogélen immobilizáltak. A kísérleti eredmények azt mutatják, a HPTS festék fluoreszcencia intenzitása csökken, miközben a gázfázisú szén-dioxid koncentrációgyt növelik.

Capitán-Vallvey és munkatársai [14] a munkájukban egy foszforeszkáló szén-dioxid érzékelgy membránt alakították ki, ami a belső szűry hatásán alapul. pH indikátorként az α -naftoltaleint kombinálták a hosszú lumineszcencia élettartalmú platina oktaetil-porfirinnel, ezután a két indikátort TOA-OH-val egyúgyt immobilizálták polimer membránokban. Az optikai jelváltozást az ún. belső szűry hatással lehet értelmezni. Eszerint a pH érzékeny indikátor protonált vagy deprotonált formájának elnyelése megegyezik vagy átfed a fluoreszkáló indikátor abszorpciós spektrumával. Így a pH változás hatására bekövetkező abszorpció-változás miatt a fluoreszkáló indikátort több vagy kevesebb gerjesztgy foton éri. Ennek következtében a mérhető fluoreszcencia intenzitás a pH és ezen keresztül a szén-dioxid koncentrációgyval lesz arányos. Az indikátorok egyúgytáshoz viszonyított koncentrációgya nagyon fontos tényező, amin keresztül lehetőség van a belső szűry hatással mgyködgy szenzor membrán érzékenységyének beállítására.

Természetes a szén-dioxid gázy koncentrációgyának mérésére, hagyományos IR spektroszkópiái mgyréseket is használnak. Így például Basu és munkatársai [15] egy keskeny csatornában kialakított áramlási térben mgyrik a vízggy és a szén-dioxid gázok koncentrációgyt IR spektroszkópia korszerű változatával. Hangolható lézer diódás abszorpciós spektroszkópiát kombináltak, hullámhossz modulációs spektroszkópiával, fényforrásként nagy frekvencián modulált lézert alkalmaztak. Ez a mérés alkalmas volt a szén-dioxid koncentráció mérésére, a nagy nyomáson és magas hőmérsékleten mgyködgy PEM üzemanyag cellákban, ahol a polimer alapú szén-dioxid szenzorok nem mgyködnek. Az elnyelési vonal-alakzatok a vízggy és a szén-

dioxid parciális nyomásával mutatnak szoros kapcsolatot, kivéve az alacsonyabb gőznyomás régiókban.

A szén-dioxid szenzorokhoz alkalmazott polimerek

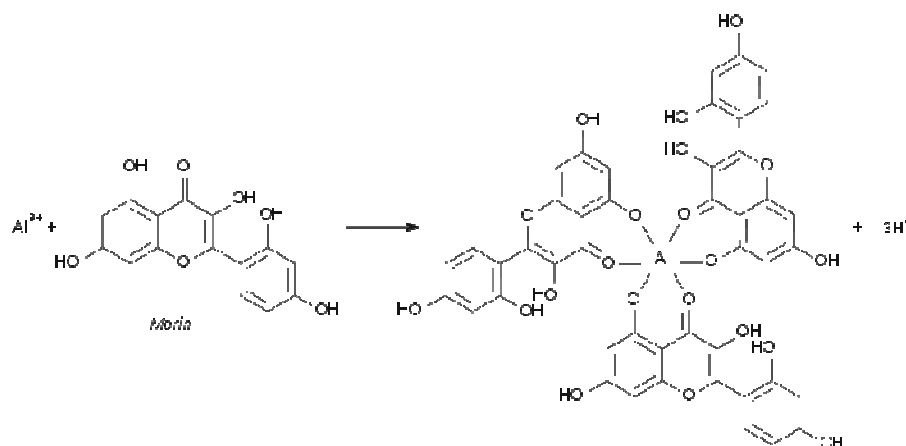
Az előbbieken bemutatott közleményekben különböző közegeket/polimereket használtak az indikátor és a puffer rendszer rögzítésére, így pl. szilikont, etil-cellulózt, lágyított PVC-t és különböző ormosil géleket. A polimer megválasztása is lényeges, hiszen a polimer tulajdonságai befolyásolhatják a szén-dioxid szenzor érzékenységet [2]. Az optikai érzékelők indikátor molekuláit rendszerint vékony, néhány 10 mikrométer vastag polimer rétegben rögzítik. A polimer polaritása befolyásolja az indikátor adott közegben érvényes protonálódási egyensúlyát, és így a szenzor érzékenységet.

Az optikai kémiai érzékelők egyik kulcskérdése a megfelelő festék kiválasztása.

Az áttekintett irodalmak tanulmányozása során felmerült, hogy nem lehetne-e olyan szenzort készíteni, ahol a polimer egyben indikátorként is működik. Mivel a fenolszármazékokból kondenzációval polimerek készíthetők, tanulmányoztuk, hogy melyik származék lehet alkalmas szén-dioxid szenzor készítésére.

A p-nitro-fenol (pNPh) egy sárgás színű, egyhajlású, oszlopos kristályokból álló szilárd anyag. A fenol nitrálásával állítják elő alacsony hőmérsékleten. Vízben, alkoholokban, éterekben oldható, erősen mérgező anyag. Lúgokban sárga színnel fenoláttá oldódik. Ez alapján régebben indikátorként használták laboratóriumokban, ugyanis savas formája színtelen vagy halványsárga színű. A pK értéke 7.26 vizes közegben, a majdnem színtelen savas forma, elnyelési maximuma 360-380 nm az UV-tartomány határára esik. Ezzel szemben a deprotonált, bázikus formájának elnyelési maximuma 410-430 nm-nél van, ennek köszönhető élénksárga színe is. Ma már nem alkalmazzák, mert az intenzívebb színváltozást hozó indikátorok terjedtek el.

Mivel a pNPh fluoreszcenciájáról nem találtunk irodalmi adatot, egy fluoreszcencia mérésen alapuló szenzorhoz alkalmas lumineszkáló indikátort kerestünk. Közismert, hogy az alumínium-ion enyhén savas etanolos közegben képes reagálni a morinnal (3,5,7,20,40-pentahidroxi-flavon). A jellegzetes, zöld fluoreszcenciát mutató komplexet eredményező reakciót alumínium-ion kimutatására alkalmazzák.



2. ábra Az 1:3 arányú alumínium-morin komplex szerkezete.

Jamaluddin Ahmed és munkatársai [16] módszert dolgoztak ki az alumíniumnak morinnal való meghatározására. A keletkező komplexnek 421 nm-n elnyelési maximuma van. A módszert sikeresen alkalmazták hitelesített anyagmintákon, környezeti vizekben, biológiai mintákon, a talajon és bonyolult szintetikus keverékeken.

Az alumínium-morin egy mélysárga komplex, amelynek sztöchiometriai összetétele lehet 1:1, 1:2, 1:3 vagy akár 2:3 (alumínium: morin). A reakció azonnali, szobahőmérsékleten elvégezhető, és a keletkező komplex azonnal felhasználható. Az alumínium-morin gerjesztési maximuma 425 nm-en található és emissziós maximuma 495-500 nm tartományban van. Az alumínium-morin komplex elnyelési maximuma majdnem 100%-ban átfed a pNPh bázikus formájának elnyelési spektrumával, így alkalmasnak tűnik belső szűrő hatáson alapuló szenzor fluoreszcenciás indikátorának [16-20].

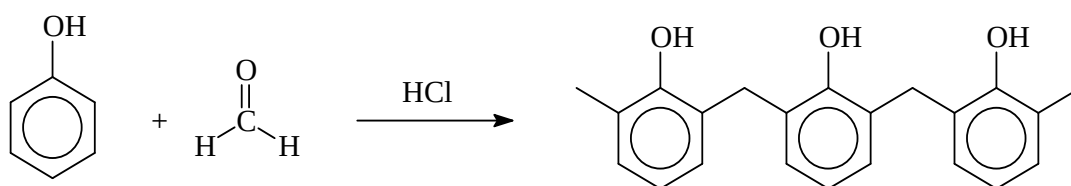
A fenol-formaldehid gyanták

Már 1872-ben Baeyer beszámolt arról, hogy a fenolok és a formaldehidek reakciói gyantás anyagokat eredményeznek. A legrégebb óta ismert fenolos gyanták még mindig igen sok ipari alkalmazásban jelen vannak, pl. autóipar, számítástechnika, úrkutatás. A fenol gyantákat általában polikondenzációs reakcióval állítják elő, ahol a fenol valamilyen aldehiddel reagál, tipikusan a formaldehiddel, és melléktermékként víz keletkezik. De szubsztituált fenolokat és magasabb szénatomszámú aldehideket is használnak, hogy speciális tulajdonságú fenolgyantákat állítsanak elő. A fenolgyanták nagy számban állnak rendelkezésre, mind a fenol-aldehid arányon, mind a hőmérsékleten és a katalizátoron lehet módosítani. Két nagy osztályba sorolják őket: a resol és a novolak gyanták.

Resol gyantákat tipikusan fenolból és molárisan több formaldehidből állítják elő lúgos katalizátorral (fenol:formaldehid=1:1.1). A reakciót úgy szabályozzák, hogy ne alakuljon ki

térhálós gyanta, hogy további hő hatására egy háromdimenziós, keresztkötéseket tartalmazó oldhatatlan, megolvaszthatatlan polimert hozzanak létre, amit bakelitként ismerünk.

A novolak gyantákat formaldehidből és molárisan több fenolból állítják elő egy savas katalizátorral (fenol:formaldehid = 1:0.8-0.96). Itt a formaldehidnek a tényleges funkcionalitása mindig kettő, míg a fenolnak megközelítőleg legfeljebb kettő. Az erős ásványi savak (pl. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) és szerves savak (pl. oxálsav) is alkalmasak katalizátornak, és a reakcióterméke egy lineáris szerkezetű, hőre lágyuló polimer. Amit meg lehet olvasztani, de a hő maga nem elég ahhoz, hogy a polimer térhálósodjon [21-23].



3. ábra A novolak előállítási reakciója.

3. Célkitűzés

Munkánk során célul tűztük ki:

- olyan új polimer készítését, amely önmagában optikai úton történő pH változás mérésére alkalmas, és ezen keresztül szén-dioxid szenzor készítését teszi lehetővé.
- a polimer vizsgálatát és minősítését.
- abszorbanca mérésen alapuló szén-dioxid szenzor készítését az új polimer felhasználásával.
- belső szűrő hatáson alapuló a fluoreszcencia mérési elvét alkalmazó szén-dioxid szenzor készítését és vizsgálatát.

4. Kísérleti rész

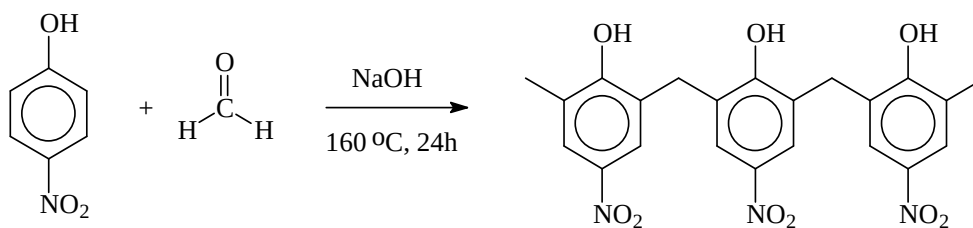
4. 1. Felhasznált vegyszerek

A fenol a Finomvegyszer Szövetkezet (Budapest) gyártmány. A formaldehid a Chemapol (Prága, Cseh Köztársaság) készítménye volt. A sósav oldat és a tetrahidrofurán (THF) oldat a Carlo Erba gyártmányai, amelyeket a Reanal (Budapest) forgalmazza. Az abszolút etanol, az ecetsav, a szilárd nátrium-hidroxid és a salétromsav Fluka gyártmányú volt. Az argon és a széndioxid a Linde Gáz (Répcelak) cég terméke. A p-nitro-fenol, az alumínium-nitrát, a 96%-os etanol és a DDMA-Br (didodecil-dimetil-ammonium-bromid) a Reanal (Budapest) gyártmánya. A morin a Loba Feinchemie (Fischamend, Ausztria) készítménye volt. Az ezüst-oxid készítéséhez felhasznált ezüst-nitrát (AgNO_3) Panreac Quimica S.A. (Barcelona) terméke. A poliuretán tecoflex a Thermedics Inc. (Woburn, Massachusetts, USA) gyártmánya volt.

4. 2. Fenol-formaldehid gyanták készítése

Novolak készítése: 100 ml-s csiszolatos gömblombikba 30.0 g fenolt, 18.7 ml 38% formalint és 8 ml 20% sósavoldatot öntöttem (fenol:formaldehid=1:0,8). A lombik nyílását csiszolatos visszafolyós hűtővel zártam le. Tartalmát 30°C-ra melegítettem fel, mivel a reakció exoterm, ezért nem igényelt további melegítést. Lassan 55°C-ra, majd hirtelen 110 °C-ra emelkedett a hőmérséklete. A vizes fázist leöntöttem, a kondenzátumot víz alatt tartottam, hogy ne oxidálódjon a levegő oxigénjének hatására. Ragacsos anyagot nyertem, ami alkoholban oldódik. A tisztítása során kb. 0.6 g novolakot 6 ml abszolút etanolban feloldottam, oldódását ultrahangos kezeléssel gyorsítottam. Majd a kapott oldatot nagymennyiségű desztillált vízbe lassan belecsepegtettem, amelyet folyamatosan kevertettem. Szűrőpapíron szűrtem, vízzel mostam és levegőn szárítottam.

p-nitro-fenol – formaldehid (PPNPh) gyanta készítése: 3.5 g p-nitro-fenolt (pNPh) dörzsmozsárban elporítottam, majd egy mágnessel együtt 100 ml-s csiszolatos gömblombikba helyeztem. A lombikot csiszolatos visszafolyós hűtővel zártam le. A tartalmat olajfürdőn melegítettem folyamatos mágneses kevertetés közben. A pNPh 112-115°C között megolvadt, a visszafolyós hűtőn keresztül hozzáadagoltam 3 ml 38% formalint és 750 μl 0.4 g/ml töménységű nátrium-hidroxid oldatot. A hőmérsékletet 110°C és 120°C között tartva a szintézist 24 órán keresztül folytattam. A felső vizes fázis leöntöttem. Mézszerű, nyúlós, sötét narancssárga színű anyagot kaptam. Dialízissal tisztítottam, majd szárítószekrényben 60°C-on szárítottam. Élénksárga színű, szemcsés anyaghoz jutottam.



4. ábra A pNPh – formaldehid gyanta előállítási reakciója.

4. 3. Érzékelő membránok készítése

Alumínium-morin komplexek készítése: Feloldottam 6.729 g szilárd $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -t 10 ml desztillált vízben. 0.3381 g morint 100 ml 95% etanolban oldottam fel, és 1 M-s ecetsav oldatot használva egy kétponton kalibrált pH-mérővel (pH 730 InoLab Set műszer) beállítottam pH 4-s értékre az oldat pH-ját. A kapott morin oldat 50 ml-t mágneses keverőre tettem, és az alumínium-nitrát oldat hozzáadása után 10 percig kevertettem, miközben alufóliával le volt fedve. Ezt kétszer végeztem el, hogy az oldatokban az Al:morin arány 1:2, illetve 1:3 legyen. Rotációs desztilláló készüléken melegítés nélkül, a vákuum segítségével bepároltam az oldatot. A keletkezett szilárd anyagot fénytől óvtam és hűtőben tároltam.

Az alumínium-morin komplexeket a szakirodalom alapján készítettük, és az elvégzett IR vizsgálatok, valamint az abszorbancia és fluoreszcencia spektrumok alapján az előállított vegyületek alumínium-morin komplexek, de az elemanalízis eredményei nem álltak rendelkezésre a dolgozat megírásakor.

Ezüst-oxid készítése: 8.0 g ezüst-nitrátot 80 g desztillált vízben feloldottam és meleg, (kb. 80°C) 1.84 g nátrium-hidroxid/80 g desztillált víz töménységű nátrium-hidroxid oldatot adtam hozzá. A keletkező Ag_2O -t háromszor meleg vízzel átmostam. A víz leöntése után kb. ötszörös térfogatú abszolút etanolt öntöttem hozzá. Szűrőpapíron leszűrtem és még kétszer abszolút etanollal mostam, 6 órán keresztül 60°C-os szárítószekrényben szárítottam.

0,5 M DDMA-OH (didodecil-dimetil-ammonium-hidroxid) oldat készítése: 2.0 ml száraz metanolban 0.464 g (2 mmol) Ag_2O -t és 0.463 g (1 mmol) DDMA-Br-ot oldottam fel. Sötét üvegben, jól lezárva 1 napig mágneses keverőn kevertettem. A szűrlet 0,5 mol/dm³ koncentrációjú DDMA-OH oldat lett, ami hűtőben tartva sokáig felhasználható.

Britton-Robinson pufferoldatok készítése: „A” komponens: 2.4 ml 96%-s ecetsavat, 2.4 ml 85%-s foszforsavat és 2.47 g bórsavat mértem össze egy 1 l-s mérőlombikba, majd jelre töltöttem. „B” komponens: 100 ml-s mérőlombikba 0.8 g nátrium-hidroxidot mértem be, majd a lombikot jelre töltöttem. A komponensek elkészítése után a pufferoldatokat egy kétponton kalibrált pH-mérőn (pH 730 InoLab Set műszer) az adott pH értékekre állítottam be.

5% tecoflex oldat készítése: 0.5 g tecoflexhez 9.5 g THF-t adtam, majd egy napon keresztül mágneses keverővel kevertettem.

Szenzor készítés: A fentiekben leírt oldatokból és elkészített szilárd komponensekből elegyeket készítettem (1. táblázat) . Az elegyek pár percnyi homogenizálás után használhatóak voltak, és a rétegeket 20×26 mm-s fénymásolófólia darabokra alakítottam ki.

Jelölés	Indikátor	Indikátor [mg]	V (5% tecoflex) [μl]	V (0,5 M DDMA-OH) [μl]	m (Al-morin 1:2) [mg]
A1	<i>pNPh</i>	1.46	400	42	-
A2	<i>PPNPh</i>	1.56	400	63	-
F1	<i>pNPh</i>	5.00	400	200	2
F2	<i>PPNPh</i>	5.05	400	200	2

1. táblázat. A szén-dioxid szenzorok összetétele.

A fólia darabokat először THF-fel mostam, majd egy állandó, 300 fordulat/perc sebességgel forgató asztalkára rögzítettem (spin-coating device). Az A1 és A2 szenzorok esetén automata pipetta segítségével először 350 μl THF-t vittem fel a forgó fólia felületére, majd 20 μl elegyet. A F1, illetve F2 szenzorok esetén először 500 μl THF-t injektáltam, majd 30, illetve 40 μl elegyet. Az így elkészített rétegeket 1-2 órán keresztül hagytam száradni. Majd egy műanyag petricsészébe tettem, cseppentettem mellé pár csepp vizet, és lefedve minimum egy óráig hagytam, hogy a réteg vizet vegyen fel. Ezután végeztem a kalibrációs méréseket.

4. 4. Mérőműszerek, vizsgálati módszerek

A pH függés meghatározásához végzett mérések

A Specord 210 Plus két-utas spektrofotométerrel vizsgáltam a minták abszorpciójának pH függését. A mintákból 2 mg/ml-s THF oldószeres oldatokat készítettem. A mérések során Britton-Robinson puffer megfelelő pH-jú oldatát használtam. A mérések megkezdésekor a két küvettába először 2000 μl THF-t, majd 500 μl desztillált vizet pipettáztam és a műszerbe helyezve felvettem az alapvonalat. Ezután a mintaoldali küvettába belepipettáztam a mintát, majd a THF-t, és végül a megfelelő pH-jú pufferoldatot. A küvettát lezártam, homogenizáltam, és utána felvettem az elegy abszorbancia spektrumát. A 2. táblázatban az elegyösszetételek láthatók:

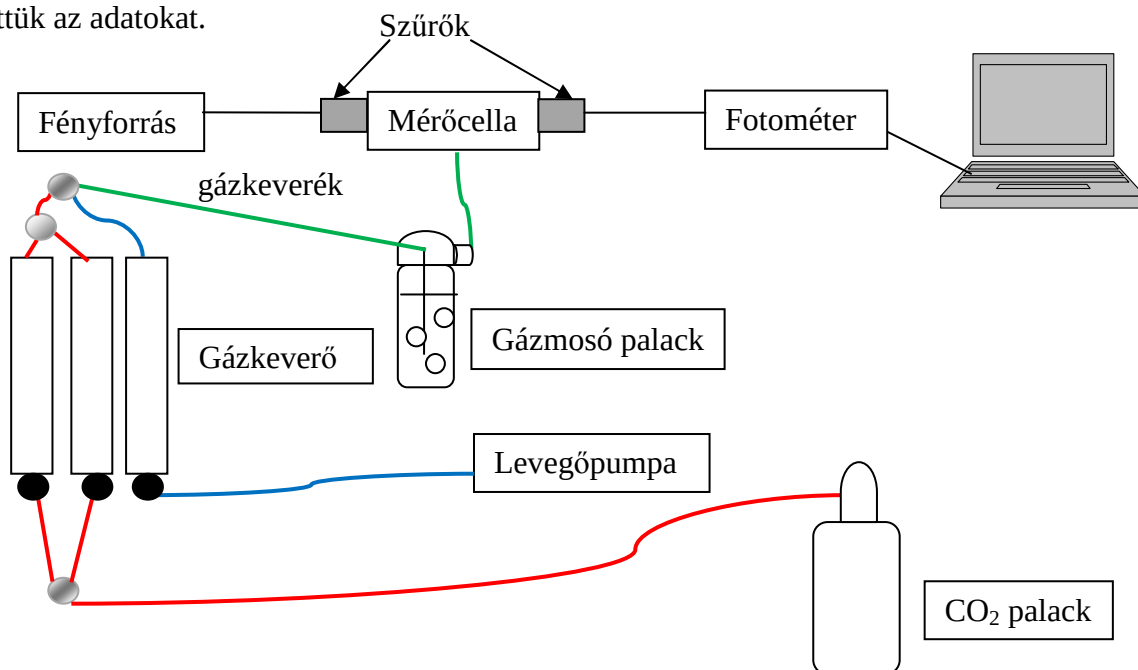
Minta	V (minta) [μ l]	V (THF) [μ l]	V (puffer) [μ l]
<i>pNPh</i>	15	1985	500
<i>NN</i>	15	1985	500
<i>PPNP</i>	25	1975	500

2. táblázat A pH függés meghatározásához végzett mérések elegyeinek összetétele

A szenzorok vizsgálatához használt mérési elrendezés

Az abszorbancia méréseknél fényforrásként Avantes Xe-2000 xenon lámpát használtam, a fényt egy 50 mikron átmérőjű szálon vezettem el a mérőcelláig. A mérőcella másik oldalát egy 200 mikron átmérőjű szállal kapcsoltam össze az AvaSpec-2048-2 száloptikás fotométer Slave csatornájával. Az abszorbancia értékek méréséhez kalibrálnunk kellett a fotométert. A sötétáramot a lámpa kikapcsolt állapotában mértük. A világot a lámpa bekapcsolt állapotában mértük le úgy, hogy a mérőcella nem tartalmazott semmit sem. Ezután behelyeztük a kondicionált szenzorréteget a cellába.

A fluoreszcencia mérések során fényforrásként AvaLight-Hal lámpát használtunk, a fényt egy 1000 mikron átmérőjű szálon keresztül vezettük el a mérőcellához. A gerjesztési oldalán a 400 nm-s broad band interferenciaszűrő és egy 450 nm-ig áteresztő interferenciás kék korrektor került, az emissziós oldalra egy 500 nm-s broad band interferenciaszűrőt helyeztem el. A külső fény kizárására a cellát egy fekete bársony szövettel takartuk le. A mérések során bekövetkező spektrális változásokat AvaSpec-EDU fotométerrel detektáltuk, és az AvaSoft 7.6 szoftverrel rögzítettük az adatokat.



5. ábra. A szén-dioxid szenzorok vizsgálatakor a fluoreszcencia mérések során alkalmazott elrendezés látható.

Mindkét mérés során egy 3 ágú, egyenként 150-150 osztással ellátott Cole-Parmer gázkeverővel állítottuk be a kívánt gázelegy összetételt. Az egyik ághoz csatlakoztattuk a levegőt, amit egy pumpa segítségével áramoltattunk. A gázkeverő másik két ágába volt bekötve a szén-dioxid palack. A kimeneti oldalakat egy T-elosztóval egyesítettük, ahonnan a gázkeveréket egy desztillált vízzel töltött, kb. 8 ml-es gázmosó-palackba vezettük. A gázmosó-palack mindig tartalmazott vizet, és ezzel biztosítottuk a mérések során az átáramló gázkeverék 100% páratartalmát.

5. Eredmények

A fenol-formaldehid gyanták előállítása

Amit a kísérleti részben leírtunk, a pNPh-formaldehid gyantát kondenzációs reakcióját lúgos katalizátorral végeztem. Ennek az egyik oka az, hogy savas katalizátor alkalmazásakor a reakció olyan heves volt, hogy a minta felrobbant. A fenol-formaldehid gyanták esetén novolak készítésekor azért kell a savas katalizátor, hogy az aromás gyűrűkön csak orto-helyzetbe játszódjon le a reakció. A pNPH esetén a para-helyzetben nitrocsoporthoz van, így a reakció nem tud lejátszódni. Ráadásul a nitrocsoporthoz meta-helyzetbe irányít, a hidroxilcsoport pedig orto-helyzetbe, így pontosan a kívánt helyzetben kapcsolódnak a formaldehid molekulák. Meg kell jegyezni, hogy a nitrocsoporthoz deaktivál, ami a reakcióidő 24 órára történő növelését tette szükségessé.

5.1. Fenol-formaldehid gyanták vizsgálata

5.1.1. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározása

A vizsgálatot a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában Iván Béla professzor csoportja végezte.

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) berendezése egy Waters 515 HPLC pumpából, 3db Varian Mixed C oszlopból összeállított oszloprendszerből, Jetstream termosztátból és on-line Viscotek differenciál Refractometer detektorból állt. Eluensként desztillált THF-t használtak. A gélpermeációs kromatográfiás mérésekből számolt átlag molekulatömeg hibája kb. 5 %.

A vizsgálatra elküldött minták a novolak (jelölése: Minta11), a nitrált novolak (jelölése: Minta21) és a PPNPh gyanta (jelölése: Minta31) voltak.

A novolak kromatogramján (18. ábra) a 31.3 ml eluciós térfogatnál megjelenő csúcs kis mellékcsúccsal a sztirol belső standardtól származik. Előtte, 24.8 és 29.4 ml között maximumot mutató görbe a minta GPC kromatogramja.

A 19. ábra mutatja a kromatogramból kalibráció alapján számolt molekulatömegeloszlás görbét. A kromatogram kiértékelése számátlag molekulatömegre 1550 g/mol, tömeg szerinti átlag molekulatömegre 2000 g/mol adott.

A PPNPh gyanta (20. ábra) GPC kromatogramja 27.0 és 29.7 ml között mutatja a minta csúcsát. Érdekes módon a csúcs nem szimmetrikus.

Számításaik alapján a PPNPh számátlag molekulatömege 770 g/mol, tömeg szerinti átlag molekulatömege 840 g/mol (21. ábra).

Minta	M_n	M_w
Novolak	1550	2000
PPNPh	770	840

3. táblázat. A számátlag molekulatömegre (M_n) és a tömeg szerinti átlag molekulatömegre (M_w) vonatkozó eredmények.

5.1.2. IR vizsgálatok

Az IR spektrumokat 2000 cm^{-1} -től 400 cm^{-1} -ig ábráztuk és vizsgáltuk. A spektrumokon 4000-2000 cm^{-1} tartományt nem tüntettük fel, mert egyetlen széles csúcsot tartalmaz 3000-3600 cm^{-1} mindegyik spektrumon, ami a fenolos hidroxil csoport vegyértékrezgésre jellemző. A fenol IR spektrumán az 1600 cm^{-1} és 1500 cm^{-1} -nél található intenzív, keskeny sávok az aromás gyűrű vázrezgésének sávjai. Az 1235 cm^{-1} -nél jelentkező erős, kissé kiszélesedő csúcs a fenolos szén-oxigén egyszeres kötés vegyértékrezgései.

A novolak IR spektruma (22. ábra) nagymértékben megegyezik a fenol IR spektrumával. A legnagyobb eltérések a benzol származékokra jellemző váz rezgések tartományában található (500-900 cm^{-1}). A monomerben megjelenő szubsztituált benzol származékokra jellemző váz rezgések 685 és 750 cm^{-1} teljesen eltűnnek a polimerizált termék esetén. Az 1228 cm^{-1} -nél jelentkező közepes, kiszélesedő csúcs a fenolos szén-oxigén egyszeres kötés vegyértékrezgései.

A pNPh IR spektrumán (23. ábra) 1590 cm^{-1} és 1500 cm^{-1} -nél látható erős, éles csúcsok az aromás gyűrű vázrezgésének sávjai. Az aromás nitrovegyületekre jellemző aszimmetrikus rezgésre 1518 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} és 540 cm^{-1} -nél megjelenő közepes illetve erős sávok láthatók. És 860 cm^{-1} -nél található erős, éles sáv a para-helyzetű szubsztituáltságot jelzi.

A PPNPh IR spektrumán (24. ábra), a pNPh és a novolak IR spektrumához képest, az aromás vázrezgések sokkal kisebbek, de az 1590 cm^{-1} -s gyenge, keskeny sáv még az aromás gyűrű vázrezgésének sávja. Az 1520 cm^{-1} és 1340 cm^{-1} -nél jelentkező közepes illetve erős csúcsok a nitrocsoport jelenlétére utalnak. A PPNPh IR spektrumából nem lehet következtetni a szubsztituáltságra.

A PPNPh és a novolak IR spektrumán látható egy gyenge széles sáv 910 cm^{-1} , ami a polimerlánc jellemző váz rezgése.

5.1.3. Termikus vizsgálatok

A fenol-formaldehid gyanták termikus vizsgálata (25. ábra) hasonló lefutású TG görbéket eredményezett a novolak és a PPNPh esetén. A kezdeti ($25\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$) szakaszon bekövetkező tömegcsökkenés a polimer láncok között bezáródott víz eltávozásával magyarázható. Ezután jelentős tömegváltozás nélkül emelhető a hőmérséklet novolak esetén kb. $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, PPNPh esetén kb. $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig. Ettől kezdve a minták tömege a hőmérséklet növelésével arányosan csökkenni látszik. Hirtelen tömegváltozás (pl. NO_x távozása) a vizsgált hőmérséklet tartományban nem figyelhető meg.

A TG görbétől eltérően a DTA vizsgálatok változatosak (26. ábra). Endoterm kis csúcsok figyelhetők meg $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, illetve $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál a novolak, illetve a PPNPh esetén, valamely fázisátalakulásra utalhat (lásd DSC mérések).

A polimer degradációjának hőmérsékletét elérve exoterm reakció következik be (a méréseket levegőn végeztük), melyek novolak esetében két lépésben 440 és $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ történik. A PPNPh esetén egy nagyobb exoterm csúcsot kapunk $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A novolak olvadási tartománya $160\text{--}190^{\circ}\text{C}$ -ra tehető, még a PPNPh-é $210\text{--}275\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nak adódik.

5.1.4. Üvegesedési hőmérséklet meghatározása

A differenciális pásztázó kalorimetria mérései egy Mettler DSC 30 típusú készülékkel történt $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ tartományban, a PPNPh minta esetén $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában.

A novolak (27. ábra) és a PPNPh (28. ábra) minták esetén jól kivehető üvegesedési átmenetek láthatók. A PPNPh gyanta esetén valószínűsíthető, hogy két üvegesedési átmenet van. A kisebb hőmérsékleten ($110.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) a görbe kiértékelése során adódó átmenet azonban nem azonosítható teljes egyértelműséggel. A DSC görbéken az is megfigyelhető, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományban megolvadást jelző kitérés nem tapasztalható még az igen kis hőmérsékleteken sem, azaz ezek az anyagok teljes mértékben amorf anyagként viselkednek. Ez a felhasználhatóságuk

szempontjából azt jelenti, hogy egységesen alkalmazhatók kis hőmérsékleteken is, mivel nem következik be fázisátalakulás az üvegesedési átmenetnél kisebb hőmérsékleteken.

Minta	T _g /°C
Novolak	87.6
PPNPh	134.9 és 110.7

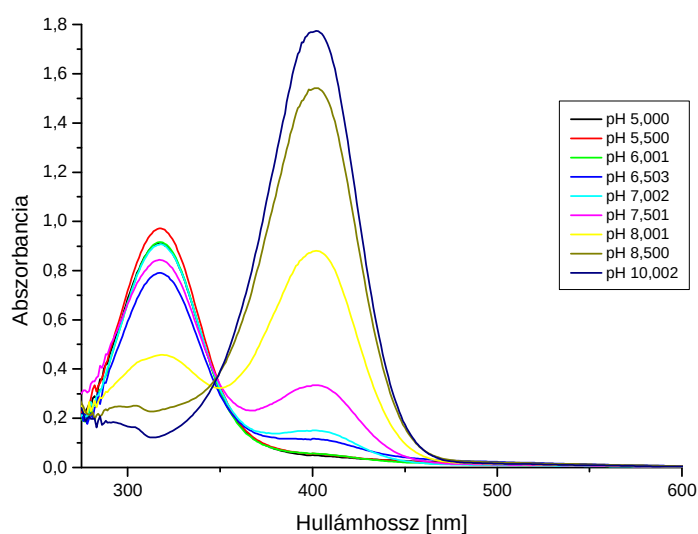
4. táblázat. Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) értékek.

A polimer mintákat NMR vizsgálatra is elküldtük, de ezen vizsgálatok eredményei a dolgozat megírásáig nem érkeztek meg.

5.1.5. A pH függés meghatározása

A következőkben célszerűnek láttuk megvizsgálni, hogy megváltozik-e a pNPh-formaldehid gyanta pH változás hatására mérhető optikai tulajdonsága a pNPh-hoz képest. Mivel a polimer nem oldódik vízben, ezért THF-ben készítettünk oldatot, amelyhez vizes Britton-Robinson puffert adtunk a pH beállítás céljából. Megfigyelésünk szerint 80:20 arányú THF:puffer elegyben jelentős (szemmel látható) változás nem következett be.

A pNPh különböző pH értékeken mért abszorbancia spektrumán (6. ábra) jól látható egy izobesztikus pont, ahol a különböző pH értékekhez tartozó abszorbancia spektrumok mind áthaladnak. Az is látható, hogy a savas, illetve a bázikus formához tartozó abszorbancia maximumok 315 nm-nél, illetve 400 nm-nél hullámhossz értéknél találhatók.

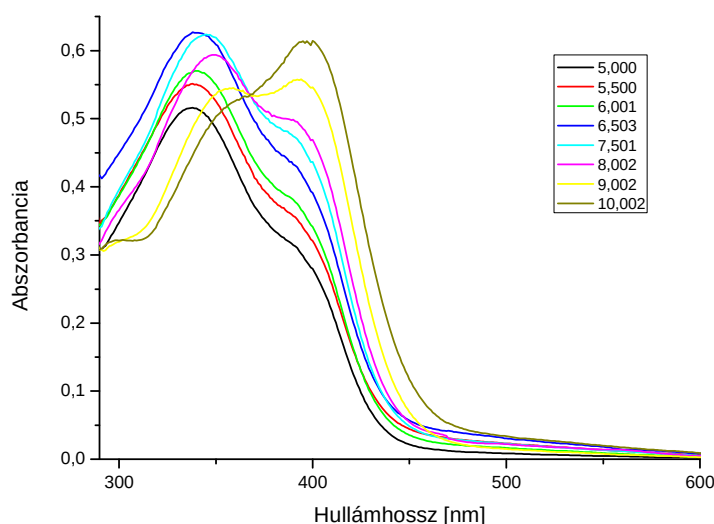


6. ábra A pNPh különböző pH értékeken mért abszorbancia spektrumai.

A polimer (7. ábra) esetében nem láthatunk egyértelműen izobesztikus pontot. Ennek oka lehet:

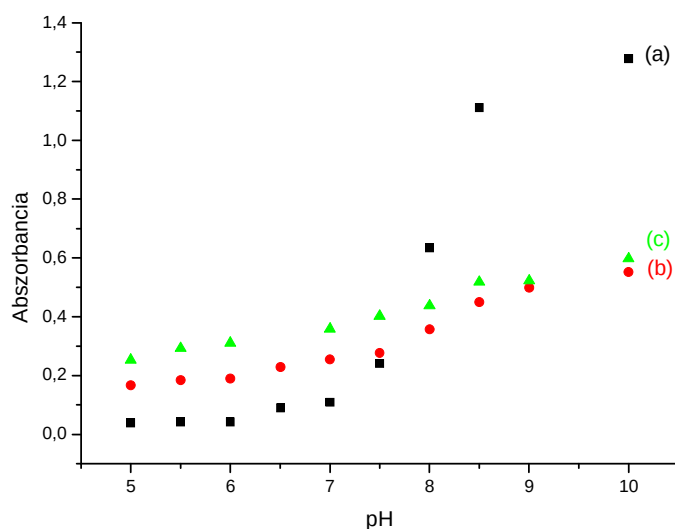
- az átlagosan 6-9 p-nitro-fenol alegységből álló oligomer szomszédos –OH csoportjainak kismértékben eltérő lehet a pK-ja
- a minta a különböző hosszú oligomerek pontosan meg nem határozható összetételű (a GPC mérés csak eloszlásról ad információt) keveréke
- különböző pH értékeken máshogy szolvatálódik a polimer lánc; a szegmens-szegmens, illetve a szegmens-oldószer kölcsönhatás pH függését feltételezhetjük.

Emiatt kb. 6.50 pH-tól kezdődően a szolvatáció jobb, így 368 nm-nem egy izobesztikus pontot láthatunk. A pH növelésével a savas forma abszorbancia maximuma 337 nm-ről 340 nm-re tolódik. A bázikus forma először egy 390 nm körüli vállban jelenik meg, amely a pH 10-ig történő növeléskor 400 nm-ig tolódik el.



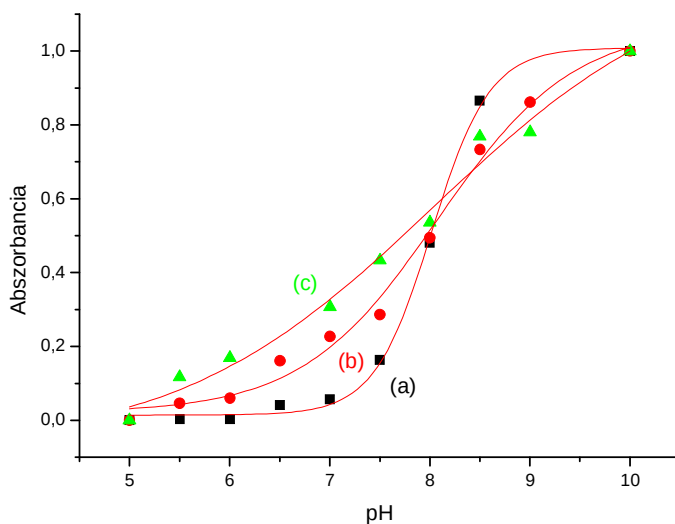
7. ábra A PPNPh abszorbancia spektrumai különböző pH értékeken.

Az előző mérésekből görbét szerkesztettünk, ahol a bázikus formák abszorbanciáját ábrázoltuk az indikátor pH függvényében (8. ábra). Megfigyelhető, hogy bár a fenol csoportok számára vonatkoztatva azonos koncentrációjú indikátor oldatokat vizsgáltunk, a polimerek oldatának elnyelése – különösen pH 8 fölött – kisebb, mint a referencia anyagként használt pNPh-é.



8. ábra A pNPh (a) 405 nm-n, a NN (b) 420 nm-n és a PPNPh (c) 420 nm-n mért abszorbancia értékei a pH függvényében ábrázolt kalibrációs görbéi.

Amennyiben a fenti eredményeket normáljuk, a minták pK-ja a mért értékekre illesztett görbék paraméteréből megkaphatók (9. ábra). Az illesztést Origin 8.0 program beépített függvényével végezve a pK értékeket az 5. táblázatban mutatom be. A polimer esetén természetesen a pK meghatározás helyett az 50%-os protonáltságnak megfelelő pH adható meg az illesztés alapján.



9. ábra A pNPh (a) 405 nm-n, a NN (b) 420 nm-n és a PPNPh (c) 420 nm-n mért normált abszorbancia értékei a pH függvényében

A 8., 9. ábrán és az 5. táblázatban NN-nel jelöltük a novolak nitrálásával (Balogh Katalin, PhD hallgató munkája) nyert gyantára kapott értékeket, amelyeket az összehasonlítás érdekében láttuk célszerűnek bemutatni.

Indikátor	pK
<i>pNPh</i>	8,021±0.019
<i>NN</i>	8,079±0.061
<i>PPNPh</i>	8,039±0.073

5. táblázat Az illesztés alapján a kapott pK értékek a THF-víz elegyben. A polimerek esetén az 50%-os protonáltságnak megfelelő pH értéket tüntettük fel.

A normált kalibrációs görbékről megállapítható a pNPh pK értéke 8.02 THF-s közegben, amely, amint várható volt eltér a vizes közegben mért 7.26-tól. A polimerek normált kalibrációs görbéjéből megállapítható, hogy pH 10-nél sikerült teljesen deprotonálni ezeket. Valószínűleg lúgosabb pH értéken érik el teljesen bázikus formájukat. Ennek az az oka, hogy a polimerek máshogy viselkedhetnek a pNPh-hoz képest, mert a polimerek több formában is jelen lehetnek az elegyekben, intramolekuláris hidrogén-hidakat alakíthatnak ki. Ezt alátámasztja a fotometriás titrálási görbék meredeksége is.

Tekintettel arra, hogy a PPNPh többféle állapotban van, így többféle pK értéke is lehet. A pK-ját az normált kalibrációs görbéjére illesztett görbe alapján határoztuk meg.

A 9. ábrán az is jól látszik, hogy a pNPh (az indikátoroknak megfelelően) pH 7 és 9 között teljesen deprotonálódik, ami megfelel [fenolát]/[fenol] 1:10 és 10:1 közötti átmenetnek. A polimereknél a deprotonálódás tartománya szélesebb. A PPNPh esetén gyakorlatilag pH 5.5-től pH 9.5-ig tart, ami négy nagyságrend hidrogénion koncentrációváltozást jelen.

Az 5. táblázat eredményei ugyanakkor azt mutatják, hogy a görbék inflexiós pontjai (a pK-k) jelentősen nem térnek el egymástól. Ez valószínűsíti az új polimer szén-dioxid szenzorban történő alkalmazhatóságát.

5.2. A szén-dioxid érzékelő kémiája

A polimer membrán alapú optikai szén-dioxid érzékelőnk két aktív komponenst tartalmaz: a pH érzékeny pNPh-t vagy fenol-formaldehid gyantát, és a kvaterner ammónium hidroxidot, ami a fenolszármazékot bázikus, deprotonált formában tartja. Kvaterner alkilammónium-hidroxidként DDMA-OH-t (didodecit-dimetil-ammónium-hidroxid) alkalmaztunk.

A fenolszármazék protonált formáját (FH) és a kvaterner alkilammónium-hidroxid (Q-OH) vegyületet a polimerben oldva reakció játszódik le, ionpárt (F^-Q^+) képeznek, miközben víz keletkezik az oldatban:



A szén-dioxid szénsavat képez, miközben a vízzel reagál



amely hidrogén-karbonát anionra és protonra disszociál



A deprotonált festék reagál a protonnal



A (2) egyenletre a tömeghatás törvényét alkalmazva:

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2O] \cdot [CO_2]} \quad (5)$$

Ezt átrendezve kifejezhető belőle a szénsav koncentrációja

$$[H_2CO_3] = K_{CO_2} \cdot [H_2O] \cdot [CO_2] \quad (6)$$

A (3) egyensúlyi reakció egyensúlyi állandóját felírva a

$$K_s = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (7)$$

összefüggéshez jutunk, amelyből kifejezhetjük a proton koncentrációját:

$$[H^+] = \frac{K_s \cdot [H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \quad (8)$$

A (4) egyensúlyra felírva az összefüggést

$$K_{FH} = \frac{[FQ] \cdot [H^+]}{[FH] \cdot [Q^+]} \quad (9)$$

A (9) egyenletbe behelyettesítve a (8), majd a (6) egyenleteket a következő törtet kapjuk:

$$K_{FH} = \frac{[FQ] \cdot K_s \cdot [H_2CO_3]}{[FH] \cdot [Q^+] \cdot [HCO_3^-]} = \frac{[FQ] \cdot K_s \cdot K_{CO_2} \cdot [H_2O] \cdot [CO_2]}{[FH] \cdot [Q^+] \cdot [HCO_3^-]} \quad (10)$$

az állandókat egy oldalra rendezve

$$\frac{K_s \cdot K_{CO_2}}{K_{FH}} = \frac{[FH] \cdot [Q^+] \cdot [HCO_3^-]}{[FQ] \cdot [H_2O] \cdot [CO_2]} \quad (11)$$

ahol

$$[HCO_3^-] = [Q^+] \quad (12)$$

A (12) egyenlet felhasználásával, és az állandókat egy közös konstansban kifejezve a következő átrendezett összefüggéshez jutunk:

$$\frac{c \cdot [H_2O] \cdot [CO_2]}{[HCO_3^-] \cdot [Q^+]} = \frac{[FH]}{[FQ]} \quad (13)$$

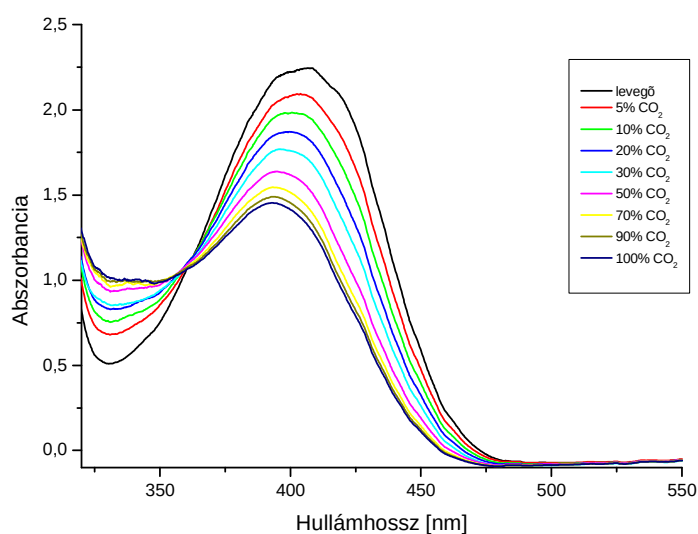
A (13) egyenlet szerint a fenolszármazék protonált/deprotonált formájának aránya egyenesen arányos a vizsgált minta szén-dioxid koncentrációjával.

5.3. A szén-dioxid érzékelőkkel végzett vizsgálatok

A következőkben megvizsgáltuk, hogy megváltozik-e a pNPh – formaldehid gyanta szén-dioxid hatására mérhető optikai tulajdonsága a referencia anyagként alkalmazott pNPh-hoz képest. Mivel a polimer THF-ben oldódik, ezért a szintén THF-ben oldódó tecoflex oldatában oldottuk fel a polimert. Ionpár képzésére DDMA-OH oldatot adtunk a keletkező elegyhez, amelynek mennyisége molárisan több volt, mint az indikátor mennyisége. Ezzel növeltük a gázszenzor érzékenységét. A poliuretán segítségével könnyen rögzítettük az elegyet a hordozó felületére. A kész rétegekből hagytuk az oldószert elpárologni, majd párás környezetben tárolva kondicionáltuk, hogy a rétegben állandó legyen a víztartalom.

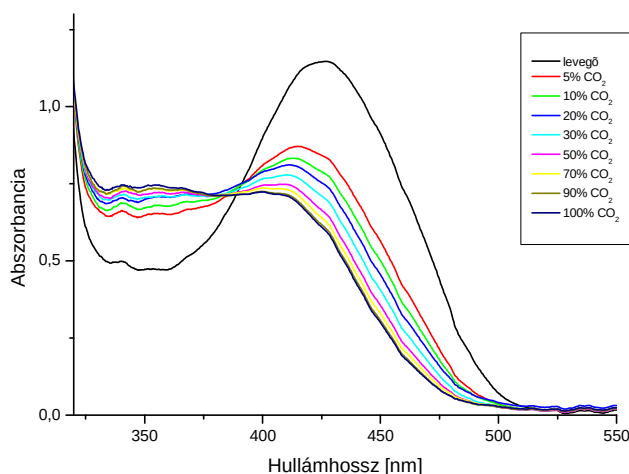
Abszorbancia mérésén alapuló szén-dioxid szenzorok vizsgálata

Az **A1** szenzor különböző szén-dioxid koncentrációknál mért abszorbancia spektrumain (10. ábra) jól látható, hogy a növekvő szén-dioxid koncentráció hatására a réteg elnyelése csökken. A mérés során csökken a pNPh bázikus formájának mennyisége, amelyhez tartozó abszorbancia maximum 408 nm-nél van. A különböző szén-dioxid koncentrációkhoz tartozó abszorbancia spektrumok 355 nm-n egy izobesztikus ponton haladnak át.



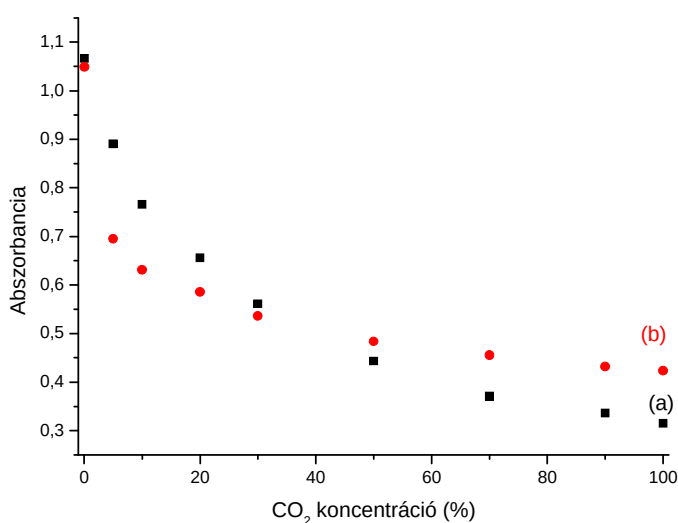
10. ábra Az **A1** szenzor abszorbancia spektrumai különböző szén-dioxid koncentrációknál.

Hasonlóan, az **A2** szenzorréteg (11. ábra) esetében is a szén-dioxid koncentrációjának növekedésekor a bázikus forma elnyelése csökken, és az oldatban végzett vizsgálatokhoz hasonlóan nem láthatunk egyértelmű izobesztikus pontot. A bázikus formához tartozó abszorbancia maximumok 425 nm-ről 410 nm-re tolódik el.



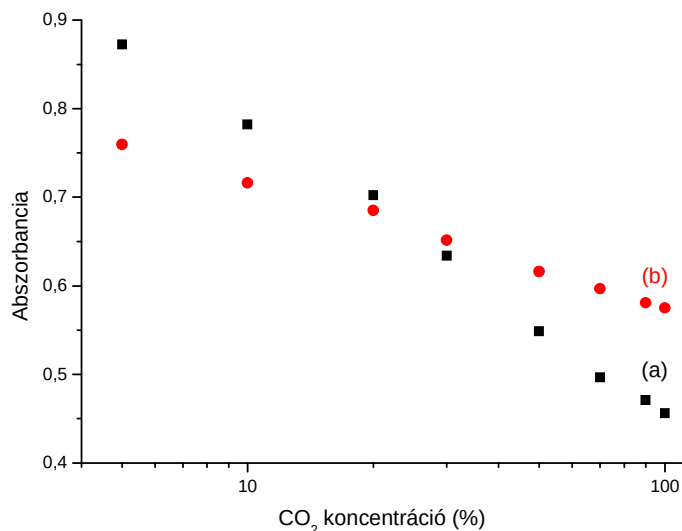
11. ábra Az **A2** szén-dioxid szenzor abszorbancia spektrumai különböző szén-dioxid koncentrációknál.

Az előző mérésekből kalibrációs görbét szerkesztettünk (12. ábra), ahol a szén-dioxid koncentráció függvényében a deprotonált formához tartozó abszorbanciát ábrázoltuk. Megfigyelhető, hogy 30%-s szén-dioxid koncentráció alatt az **A2** réteg elnyelése kisebb. Ezen koncentráció fölött viszont nagyobb a polimer elnyelése a referencia anyaghoz képest.



12. ábra Az **A1** (a) és **A2** (b) szén-dioxid szenzorok 440 nm-n mért abszorbancia értékei a szén-dioxid koncentráció függvényében ábrázolt kalibrációs görbéi.

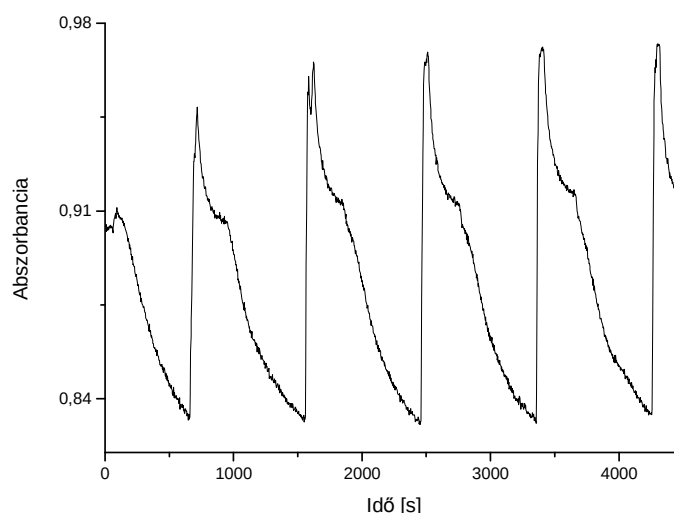
Az értékeket normáltuk, majd a szén-dioxid koncentrációját tizes alapú logaritmus skálát használva ábrázoltuk az abszorbancia értékeket (13. ábra). Jól látható, hogy más meredekséggel ugyan, de mindkét réteg egyenletesen változik a szén-dioxid koncentráció hatására.



13. ábra Az **A1** (a) és **A2** (b) szenzorrétegek 440 nm-n mért normált abszorbancia értékei a szén-dioxid koncentráció függvényében.

A szenzorrétegek válaszidejét, reverzibilitását és a mérések reprodukálhatóságát úgy vizsgáltuk, hogy a gázkeverővel 10 % szén-dioxid/levegő elegyet állítottunk elő – melyet a páratartalom állandón tartása miatt vízen buborékolattunk keresztül, és adott hullámhosszakon (425, 460, 480, 774 nm) regisztráltuk az abszorbancia változás időbeli változását. A hullámhosszakot úgy választottuk ki, hogy a jelváltozás a fotométer legnagyobb mérési pontosságának tartományába (legjobb jel/zaj viszony) essen (460 nm), továbbá hogy a hosszú idejű mérések miatt a fényforrás ingadozásával a mérési eredményeket korrigálni lehessen (774 nm). A szén-dioxidot tartalmazó gázelegyre kapott jel stabilitása után levegőt pumpáltunk keresztül a mérőcellán, majd a méréseket többször megismételtük. Egy ilyen, egy újonnan készített **A2** szenzorral kapott regisztrátum látható a 14. ábrán. Megfigyelhető, hogy a 10 % szén-dioxid/levegő elegynél a kondicionálás során a szenzor reverzibilisé válik, a jelváltozás nagysága állandósul és a mérések reprodukálhatóak lesznek. A kondicionálás során feltételezésünk szerint a szenzor réteg víztartalma állandósul. Az **A2** szenzorréteg válaszideje körülbelül 250 másodperc, visszatérési ideje 15-20 másodperc. A szenzorréteg visszaalakulása meglepően gyors volt. A 14. ábrán megfigyelhető, hogy a szenzor időbeli válasza két részre, egy gyorsabb és egy lassabb szakaszra bontható. Ennek okát még nem tudjuk, mivel a p-nitro-fenollal készült szenzorok esetén a jelenséget nem tapasztaltuk. A szenzoroknál kétféle folyamatot

feltételezhetünk: az egyik a DDMA-OH – HCO_3^- pufferrendszer hatása, a másik pedig a (polimer-)indikátor pufferoló hatásának köszönhető. Mivel ez utóbbi során a szénsav hatására bekövetkező protonálódás valószínűleg konformáció-változással is jár polimer indikátor alkalmazásakor a rendkívül viszkózus szenzor rétegben, ez magyarázhatja az időben elnyújtott szenzor választ. Ennek igazolása még további vizsgálatokat igényel.



14. ábra Az **A2** szenzorréteg 460 nm-n mért válaszidejének abszorbancia értékei az idő függvényében 10%-s szén-dioxid/levegő elegyben.

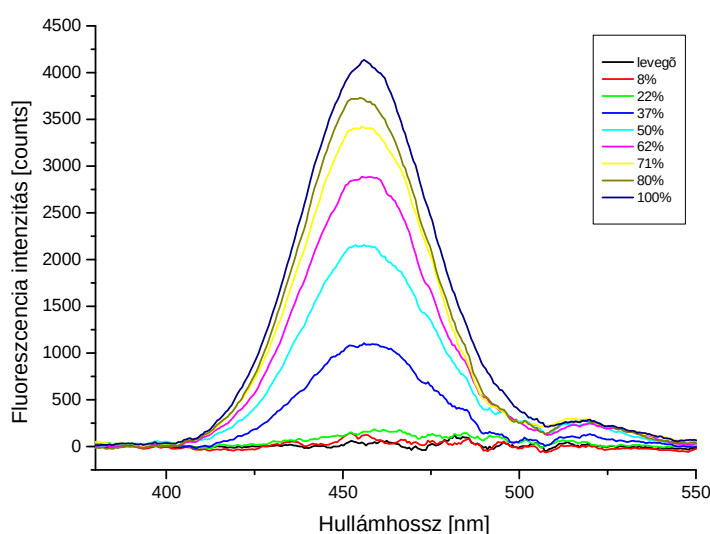
Belső szűrő hatáson alapuló fluoreszcencia mérési elvét alkalmazó szén-dioxid szenzorok vizsgálatai

A következőkben megvizsgáltuk, lehetséges-e a polimer és egy fluoreszkáló indikátor együttes felhasználásával olyan pozitív válaszú – azaz növekvő CO_2 koncentrációra növekvő jelet adó – szenzor készítése. Korábbi vizsgálatok és témavezetőm javaslata alapján fluoreszcens anyagként alumínium-morin komplexet alkalmaztunk a belső szűrő hatáson alapuló pNPh – formaldehid gyantát tartalmazó szenzorrétegekben a szén-dioxid koncentrációváltozásának nyomon követésére. A polimer-indikátor deprotonált formájának abszorbancia spektruma szinte pontosan fedí az alumínium-morin komplex elnyelési spektrumát.

A belső szűrő hatáson alapuló szenzor működésének elve, hogy pH érzékeny polimer-indikátort DDMA-OH hozzáadásával deprotonált formába hozzuk. Az előző abszorbancia mérések alapján tudjuk, hogy a szénsav hatására a bázikus polimer forma mennyiségének csökkenésével csökkeni fog a rétegben az elnyelése 380-430 nm közötti tartományban. Ezért az

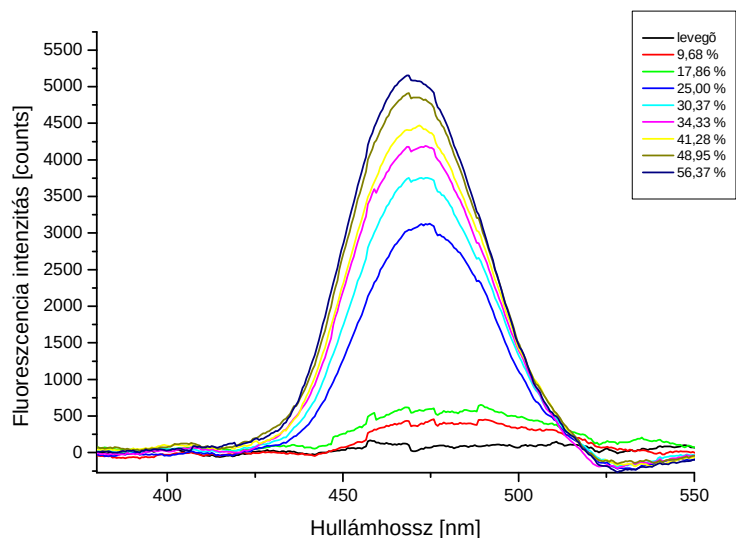
alumínium-morin komplexet több gerjesztő foton éri el, így szén-dioxid jelenlétében növekszik a réteg fluoreszcencia intenzitása.

Az **F1** réteg vizsgálata (15. ábra) során valóban azt tapasztaltuk, hogy a növekvő szén-dioxid koncentráció hatására nőtt az alumínium-morin fluoreszcencia intenzitása. A pNPh vagy PPNPh, bázikus formájának elnyelése 400 nm-n csökkent, így ugyanezen a hullámhossz értéken egyre nagyobb mértékben gerjesztődött az alumínium-morin komplex. Így nőtt a fluoreszcencia intenzitása a mérés folyamán.



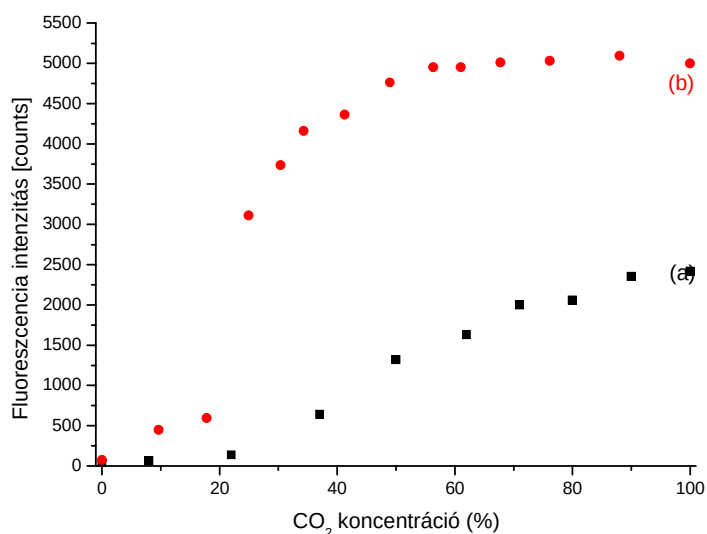
15. ábra Az **F1** szén-dioxid szenzorréteg fluoreszcencia spektrumai különböző szén-dioxid koncentrációknál.

Az **F2** szenzor mérése (16. ábra) során a vártak megfelelően azt tapasztaltuk, hogy az alumínium-morin fluoreszcencia intenzitása növekedett a növekvő szén-dioxid koncentráció hatására. A p-nitro-fenolos (F1) szenzorhoz képest azonban spektrális változás is megfigyelhető volt: növekvő szén-dioxid koncentrációknál a fluoreszcencia maximuma fokozatosan 475 nm-ről 460 nm-re tolódott el.



16. ábra Az **F2** szén-dioxid szenzorréteg fluoreszcencia spektrumai különböző szén-dioxid koncentrációknál.

Az előző mérésekből kalibrációs görbét szerkesztettünk (17. ábra).



17. ábra Az **F1** (a) és **F2** (b) szén-dioxid szenzorrétegek 475 nm-n mért fluoreszcencia értékei a szén-dioxid koncentráció függvényében ábrázolt kalibrációs görbéi.

A szenzor rétegek fontosabb analitikai tulajdonságai

Munkánk eredeti célkitűzése nem egy adott célra történő szenzorfejlesztés volt, hanem egy szenzoranyag készítése és vizsgálata. Mégis célszerűnek látszott összefoglalni a szenzorok fontosabb analitikai tulajdonságait (6. táblázat), hogy megtudjuk, körülbelül mire lehet számítani a velük való további munka során, azaz milyen célra lehetnek alkalmasak. Értelem szerűen

mások a kívánalmak egy levegő minőség ellenőrzésre, egy vérgáz mérésre vagy üdítők szén-dioxid koncentrációjának ellenőrzésére fejlesztett szenzorral szemben, nem csak a működési tartományt, hanem például a válaszidőt és működési élettartamot tekintve is. A pNPh-lal illetve PPNPh-val készült, abszorpció mérésén alapuló szenzorok esetén a már említett válaszidőkben mértünk jelentős eltérést. A táblázatból kitűnik, hogy a polimer-indikátorral készült szenzorok (A2,F2) kisebb CO₂ koncentrációnál már jelentős jelváltozást mutatnak. Az abszorpciós és belső szűrő hatásos szenzorok között a dinamikus tartományt és kimutatási határt illetően van jelentős eltérés, a fluoreszkáló szenzorok nagyobb szén-dioxid koncentráció mérésére alkalmasak. Ez lehet, hogy csak látszólagos, mivel a mérhető fluoreszcencia intenzitás változást a szén-dioxid érzékeny abszorpciós indikátor és a fluoreszcens indikátor moláris elnyelésének aránya befolyásolja (mi pedig rögzített koncentráció aránnyal dolgoztunk). Így a két indikátor molarányának változtatásával a fluoreszkáló szenzorok dinamikus tartománya virtuálisan szabályozható. Meg kell jegyeznünk, hogy a nitro-csoport közismerten fluoreszcencia kioltó hatású, amit kísérleteinkben nem vizsgáltunk és a rendelkezésre álló kísérleti adatok értelmezése során figyelmen kívül hagytunk). Úgy gondoljuk, ezzel még érdemes lesz foglalkozni a további munka során.

Meg kell jegyeznünk, hogy a rendelkezésünkre álló mérési elrendezés nem tett lehetővé 2-3 másodpercnél pontosabb válaszidő-mérést (például a mérőcella átöblítése is időbe telik). A 14. ábrához hasonlóan mindegyik szenzorréteg reverzibilisen működik, és a jelváltozások jól reprodukálhatóak.

Szenzor	A1	A2	F1	F2
Dinamikus tartomány [% CO ₂]	0-100	0-100	20-80	15-50
Kimutatási határ [% CO ₂]	0,1	0,03	5	2
50 %-os jelváltozáshoz tartozó CO ₂ koncentráció [% CO ₂]	16	4	49	20
10 % CO ₂ -nál mért jelváltozás a teljes jelváltozás %-ában	0,075	0,063	239,962	492,865
10 % CO ₂ -nál mért jel szórása	± 0,02	± 0,02	± 0,05	± 0,04
Válaszidő t ₉₀ [s]	5-7	250/600*	5-8	250/600*
Visszatérési idő t ₉₀ [s]	15	15-20	15-20	40-45

6. táblázat A vizsgált szenzorok analitikai paraméterei

* a gyors és lassú szakaszokra külön megadva (lásd 14.ábra)

Jelen munkában az elkészített szenzorok szelektivitását nem vizsgáltuk. Mivel hasonló elven működnek, mint a többi pH változáson alapuló szén-dioxid szenzor, így valószínűleg ugyanúgy érzékenyek a savas gőzökre [2, 8, 9]. Másrészt a kutatás során nem szén-dioxid szenzor fejlesztése, hanem szén-dioxid szenzor indikátorának/szenzoranyagának fejlesztése volt a cél.

6. Összefoglalás

A munka során elért eredmények a következőkben foglalhatók össze:

- Olyan új para-nitro-fenol - formaldehid polimer gyantát készítettünk, amely önmagában optikai úton történő pH változás mérésére alkalmas, és ezen keresztül szén-dioxid szenzor készítését tette lehetővé.
- A gélpermeációs kromatográfia alapján kiszámítható, hogy az új polimer átlagosan öt-hét egységből áll, vagyis oligomer.
- A polimer differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálata alapján teljes mértékben amorf anyagként viselkedik. Ez felhasználhatósága szempontjából azt jelenti, hogy adalék anyag nélkül (lágylító) normál hőmérsékleten is alkalmazható, mert nem következik be fázisátalakulás az üvegesedési átmenetnél.
- A pH függés meghatározás alapján megállapítottuk, hogy az új polimer kb 3 nagyságrenddel szélesebb pH tartományban mutat abszorbancia változást a p-nitro-fenollal szemben, ugyanakkor látszólagos pK értéke ez utóbbiével közel azonos.
- Abszorpció mérésén alapuló szén-dioxid érzékeny szenzor rétegeket készítettünk, amelyek alkalmasak voltak gázban szén-dioxid koncentráció mérésére. A mérés során a polimer-indikátor abszorpciója csökkent a növekvő szén-dioxid koncentráció hatására.
- Az új polimerből belső szűrő hatáson alapuló a fluoreszcencia mérési elvét alkalmazó szén-dioxid szenzort készítettünk. Ennek vizsgálata során látható volt, hogy a polimer abszorbanciájának csökkenése révén a fluoreszcens indikátor intenzitása növekedett különböző szén-dioxid koncentrációk hatására. Meghatároztuk a szenzor rétegek fontosabb analitikai tulajdonságait.

7. Felhasznált irodalom

- [1] G.J. Mohr, *Sensors and Actuators B* 107, **2005**, 2-13
- [2] O. S. Wolfbeis, *Analytica Chimica Acta* 302, **1995**, 249-254
- [3] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [4] M.A. Arnold, *Talanta* 50, **1999**, 491-498
- [5] Y. Song, C. Bai, *Respiratory Physiology and Neurobiology* 180, **2012**, 141-146
- [6] A. Mills, *Sensors and Actuators B* 38-39, **1997**, 419-425
- [7] S. Ko, *Food Control* 25, **2012**, 328-333
- [8] I. Klimant, *Sensors and Actuators B* 107, **2005**, 572-579
- [9] O. S. Wolfbeis, *Sensors and Actuators B* 28, **1995**, 151-156
- [10] T. Wang, *Sensors and Actuators B* 89, **2003**, 144-149
- [11] Y. Lo, *Sensors and Actuators B* 143, **2009**, 205-210
- [12] B. D. MacCraith, *Analyst* 127, **2002**, 1478-1483
- [13] Y.-L. Lo, *Sensors and Actuators B* 129, 2008, 120-125
- [14] L.F. Capitán-Vallvey, *Analytica Chimica Acta* 655, 2009, 66-74
- [15] S. Basu, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53, 2010, 703-714
- [16] M. Jamaluddin Ahmed, *Talanta* 42, **1995**, 1135-1142
- [17] M. H. Gehlen, *Spectrochimica Acta Part A* 58, **2002**, 83-89
- [18] R. Ghavami, B. Hemmateenejad, *Spectrochimica Acta Part A* 70, **2008**, 824-834
- [19] S. M. Z. Al-Kindy, *Microchemical Journal* 74, **2003**, 173-179
- [20] S. Bi, *Analytica Chimica Acta* 501, **2004**, 89-97
- [21] J. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, **2005**, 241-281
- [22] Kóbor J., *Szerves kémiai gyakorlatok*, Tankönyvkiadó Budapest, **1987**, 290
- [23] D.H. Solomon, *Polymer Volume* 38 Number 16, **1997**, 4229-4232

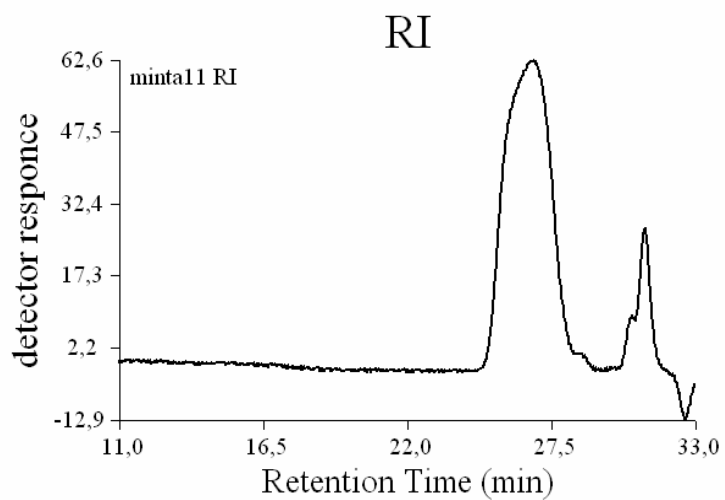
8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik a kísérleti munkám és a dolgozatom írása során segítségemre voltak.

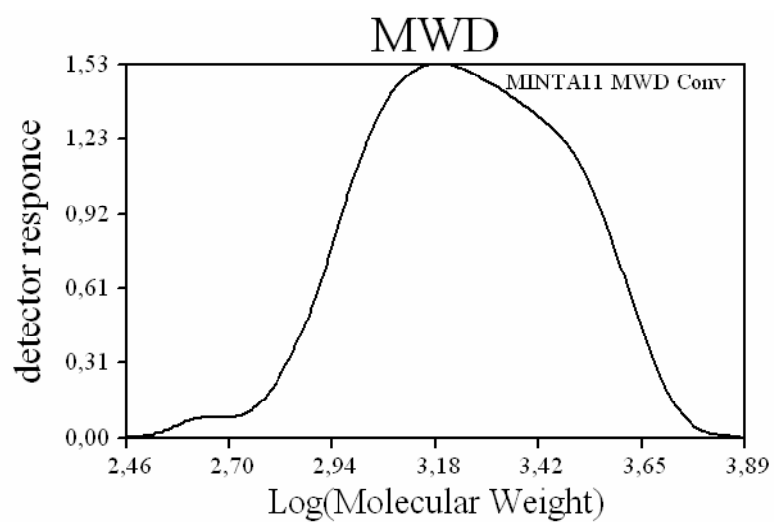
Elsősorban témavezetőmnek **Dr. Kovács Barnának** tartozom köszönettel a munkám irányításáért, tanácsaiért és türelméért. Köszönöm **Balogh Katalinnak** és **Dr. Secenji Aleksandarnak**, hogy segítették kísérleti munkámat.

Külön köszönöm **Szarka Györgyinek**, **Labanc Máténak** és **Iván Bélának** (MTA Természettudományi Kutatóközpont, Budapest) a polimer minták gélpermeációs kromatográfiával végzett átlag molekulatömegeinek és molekulatömeg-eloszlásának meghatározását, valamint az üvegesedési hőmérséklet meghatározását differenciális pásztázó kalorimetriával.

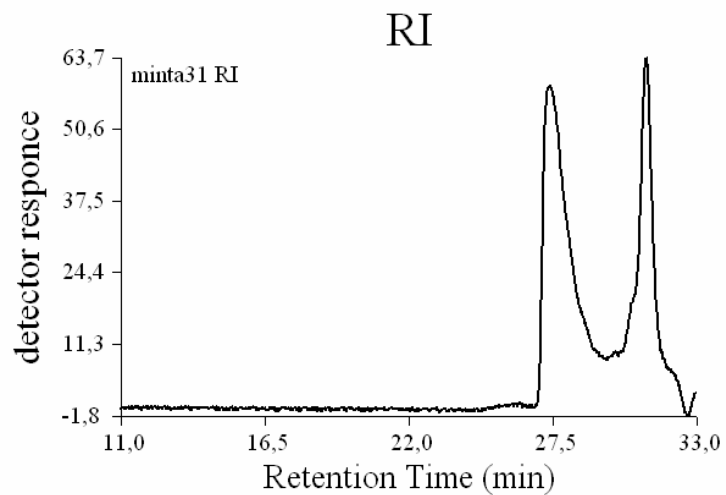
9. Függelék



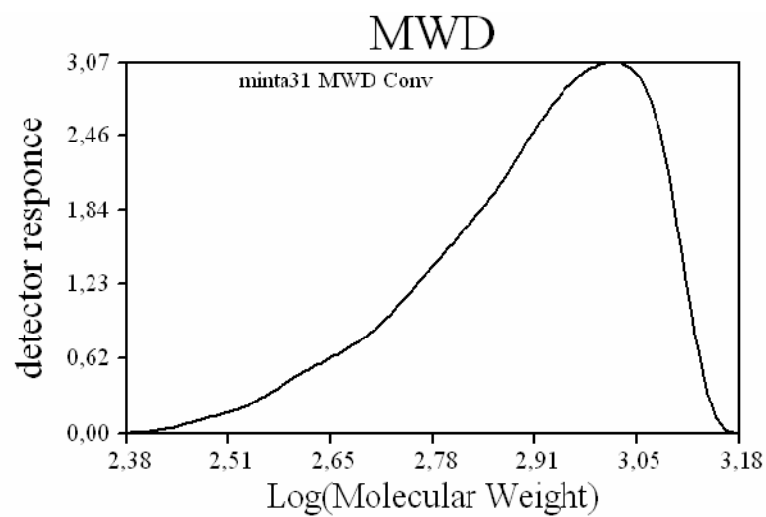
18. ábra. A novolak minta gélpermeációs kromatogramja.



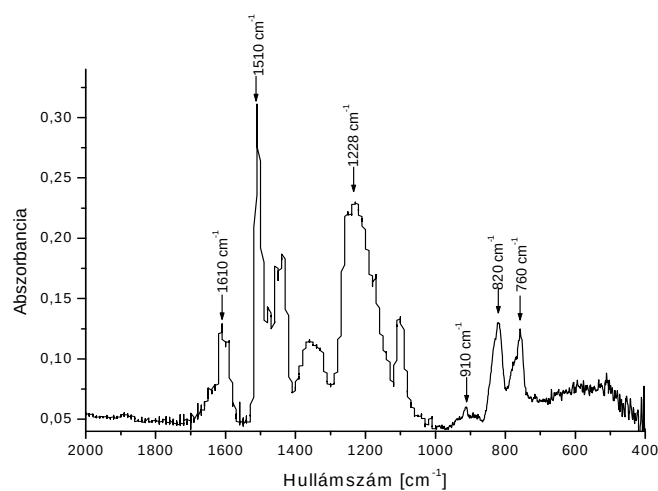
19. ábra. A novolak minta molekulatömegeloszlás-görbéje.



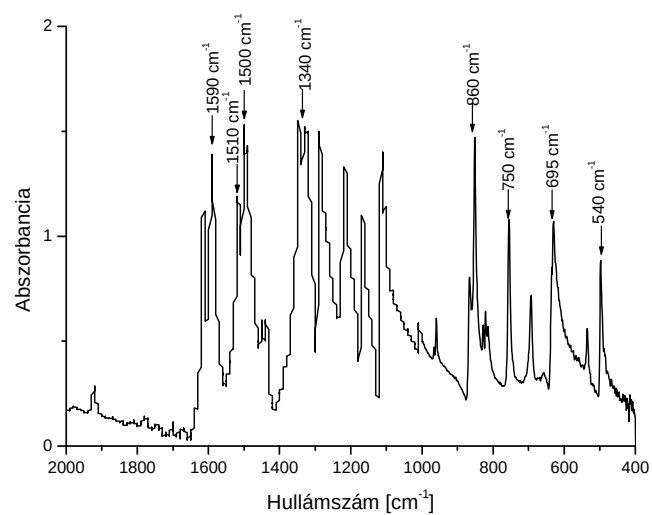
20. ábra. A PPNPh minta gélpermeációs kromatogramja.



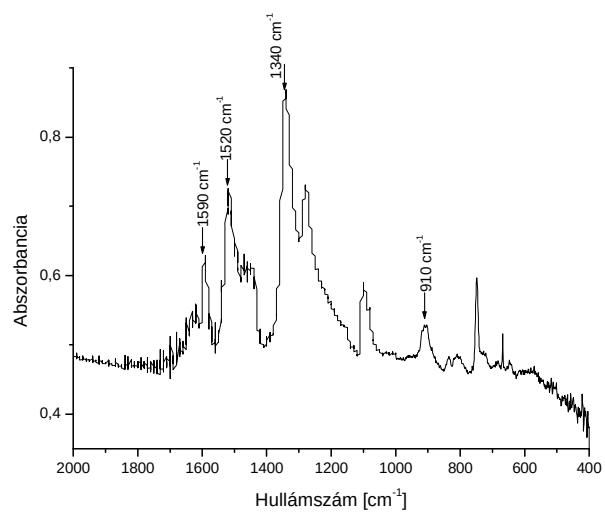
21. ábra. A PPNPh gyanta molekulatömegeloszlás-görbéje.



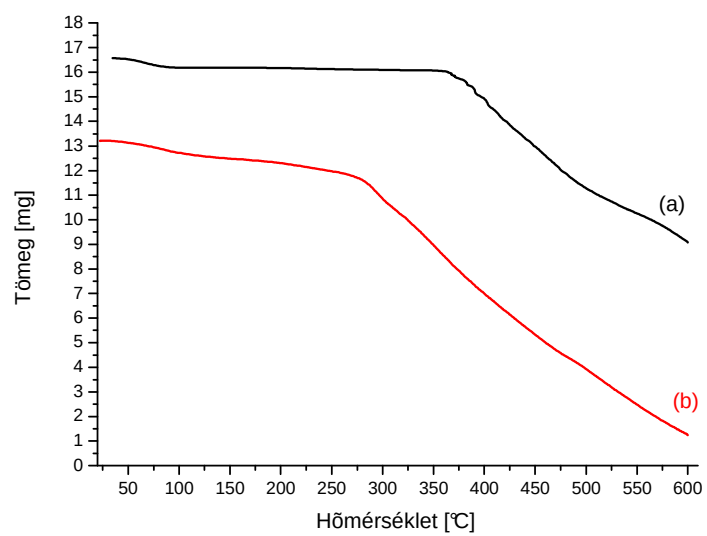
22. ábra A novolak KBr pasztillában mért IR spektruma.



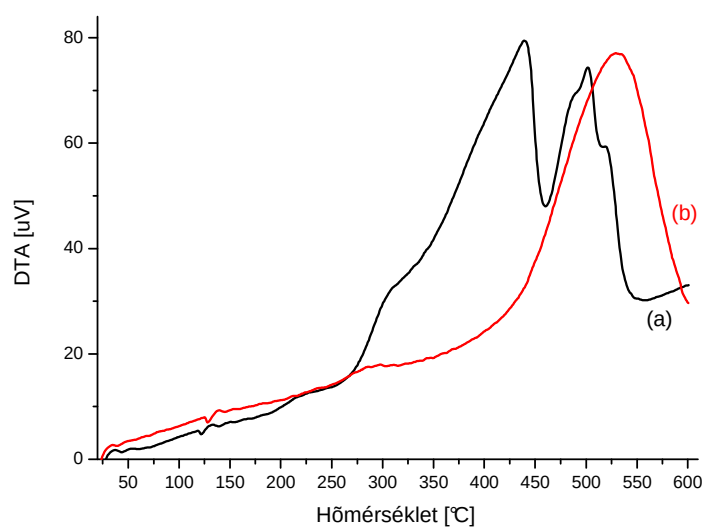
23. ábra A pNPh IR spektruma.



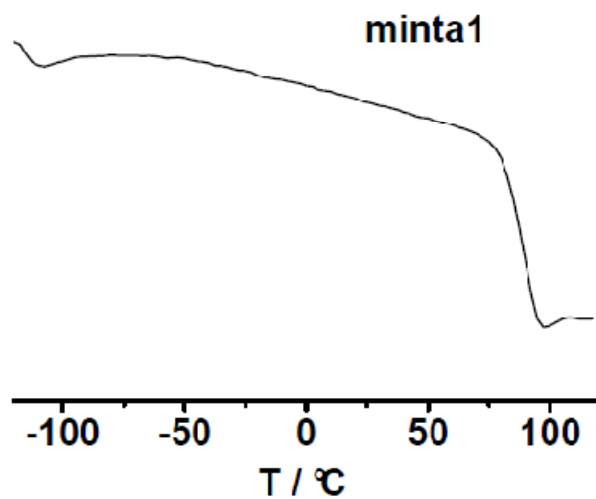
24. ábra A PPNPh KBr pasztillában mért IR spektruma.



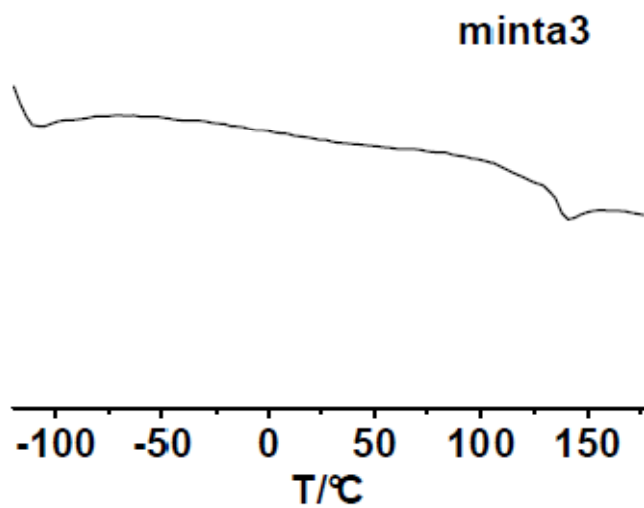
25. ábra A novolak (a) és a PPNPh (b) TGA görbái.



26. ábra A novolak (a), a PPNPh (b) DTA görbái.



27. ábra A novolak minta DSC görbéje.



28. ábra A PPNPh minta DSC görbéje.