

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Új típusú rétegek optikai ammónia érzékelőkhöz

PhD értekezés tézisei

Markovics Ákos

Témavezető:

Dr. Kovács Barna

egyetemi docens



PÉCS, 2012

1. Bevezetés

A fény-anyag kölcsönhatás változatos mérési elrendezést és jelképzést tesz lehetővé, ennek köszönhetően fényelnyelésen, törésmutató-változáson, illetve fluoreszcencia vagy polarizáció mérésén alapuló optikai kémiai érzékelőket is leírtak az irodalomban. Munkám során a látható fény hullámhossztartományában működő, fényvisszaverődés csillapításának mérésén alapuló, úgynevezett reflexiós szenzorokat készítettem és vizsgáltam. Választásom nem véletlenül esett a kémiai érzékelőknek erre a csoportjára. Az optikai szenzorok előnyös tulajdonsága, hogy olyan esetekben is működőképesek maradnak, amikor más módszerekkel a mérés nehezen kivitelezhető. Az érzékelőt nem zavarják a külső rádiófrekvenciás elektromágneses mezők, a minta vagy a környezet esetleges radioaktivitása. Előállításának költsége sokszor minimális, és az eszköz könnyen miniatürizálható is.

Egy optikai szenzor általában egy hordozó felületről és a felületen immobilizált kémiai érzékelő rétegből áll. Ez a réteg, mely legtöbbször valamilyen lágyított polimer, amellyel hogy rögzíti az érzékeléshez szükséges vegyületeket, meghatározó szerepet játszik a szenzorválasz kialakításában is azáltal, hogy a közeget biztosítja a lezajló kémiai reakciókhoz. Ahogy a polimer szerkezete időben változik, a kémiai egyensúlyok is eltolódnak, ezért az érzékelő kalibrációs paramétereiben is változás észlelhető, a mérések reprodukálhatósága csökken. Kellően hosszú idő elteltével, más kémiai érzékelőkhöz hasonlóan, a szenzor cseréje elkerülhetetlen.

Trifenil-metán típusú indikátorok felhasználásával ammónia gáz detektálására alkalmas reflexiós optikai érzékelőket készítettem. A szenzortechnikában leggyakrabban használt lágyított polimer rétegek helyett olyan hordozók alkalmazhatóságát vizsgáltam, melyek a szenzorok élettartamának meghosszabbíthatóságát, és a kalibrációs paraméterek kismértékű időbeni változását teszik lehetővé. Elektrokémiai úton, anódos oxidációval, porózus alumínium-oxid felületi rétegeket készítettem, melyekben adszorpcióval rögzítettem az indikátor molekulákat. A felület tulajdonságait ionfolyadék alkalmazásával és szol-gél technikával módosítottam.

Dolgozatom első részében a munkához kapcsolódó irodalmakat és elméleti háttérrel tekintetem át, kitérve az ammónia gáz meghatározásának módszereire, jelentőségére, az optikai kémia szenzorok mellett az elektrokémiai, félvezető technikán alapuló vagy egyéb

különleges mérési elveket felhasználó módszerekre, szenzorokra. Külön fejezetben foglalkozom a kémiai érzékelő rétegek kialakításához használt közegekkel. Az értekezés kísérleti részében a vizsgálatok pontos körülményeiről esik szó, ezek után az eredmények és a belőlük levont következtetések olvashatók.

2. Kutatási célkitűzések

Kísérleti munkám során az indikátorok immobilizálására leggyakrabban használt lágyított polimerek helyett kerestem más, előnyösebb közeget. Célkitűzéseimet az alábbi pontokban foglaltam össze:

- Az elektrokémiai úton kialakított oxidrétegek kiváló adszorpciós tulajdonságainak ismeretében, ezeknek a felületeknek szenzor hordozóként történő alkalmazhatóságát terveztem vizsgálni. A felület kisméretű pórusaiban az indikátor ugyanis nem oldott állapotban található, ami kérdéseket vet fel a jelképzést meghatározó reakció egyensúlyi állandója és reverzibilitása szempontjából. Egyúttal az érzékelők kialakítása és analitikai paraméterei közötti összefüggések, szabályszerűségek meghatározását is tervbe vettem.
- Ésszerűnek látszott megvizsgálni, hogy vízben nem oldódó poláros oldószerek (ionfolyadékok) adalékanyagként történő alkalmazása esetén a szenzorok analitikai és időfüggő paraméterei hogyan változnak.
- Az irodalomban számos hivatkozást találtam indikátorok ormosilekben történő rögzítésével kapcsolatban. Mivel Al – O – Si kötések létrejöhetnek, ezért kézenfekvőnek látszott megvizsgálni, hogy az indikátort tartalmazó szol-gél réteg nem rögzíthető-e anódosan oxidált alumínium felületen. Feltételezéseim szerint alkalmas szol-gél réteg és alumínium-oxid réteg közt erős adhézió léphet fel, ami előnyös lehet az érzékelők készítésének szempontjából.

3. Anyagok és eszközök

Az eloxált alumínium réteget tartalmazó szenzorok alapanyagául különféle alumínium fóliákat és szalagokat használtam. A szol-gél réteget tartalmazó szenzorok esetében hordozó felületként eleinte hagyományos 18×24 mm-es mikroszkóp fedőlemezek szolgáltak, majd eloxált alumínium lemezekkel is végeztem kísérleteket.

Az elektrolízisnél illetőleg a szol-gél rétegek készítésénél felhasznált anyagok analitikai tisztaságú Riedel de Haen és Fluka vegyszerek voltak. Az oldatok készítéséhez ultratiszta ioncserélt vizet használtam, melynek vezetése kisebb volt 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -nél.

A kémiai érzékelő réteg kialakításához felhasznált trifenil-metán indikátorok közül a brómfenolkék (BPB) a brómkrezolzöld (BCG) és a brómkrezolbíbor (BCP) Reanal, a krezolvörös (CR) Fluka vegyszerek voltak. Az eloxált lemez pórusainak bezárásához használt o-nitrofenil-oktilétert(o-NPOE), a hexametil-tetrakozánt (Squalane), a dioktil-szebacátot (DOS) szintén a Flukától szereztük be, míg az OV-17 szilikon Merck készítmény volt.

A szol-gélek előállításakor a Sigma-Aldrich Co.-tól vásárolt prekursorokkal dolgoztam. Metil-trietoxiszilánt (MTEOS), tetraetoxiszilánt (TEOS) ,dimetil-dimetoxiszilánt (DiME-DiMOS), fenil-trietoxiszilánt (Ph-TriEOS) és aminopropil-trietoxiszilánt (APTES) is felhasználtam.

Egyes kísérletekben a szenzorrétegkhez kis mennyiségű 1-butil-3-metilimidazolium-hexafluorofoszfát, a továbbiakban [BMIM][PF₆] ionfolyadékot (ionos folyadékot) adtam, melyet a Sigma Aldrich-től szereztünk be.

A mérések legnagyobb részét egy Avantes Avaspec 2048 optikai szálas spektrofotométerrel és a hozzá tartozó reflexiós mérőrendszerrel végeztem. A reflexiós próba egy általunk készített átfolyós rendszerű mérőcellához csatlakozott.

A mintaként használt, 100 ppm névleges koncentrációjú, kalibráló ammónia gázt a Linde Gáz Magyarország Zrt.-től szereztük be, és három Cole-Parmer áramlásmérő oszlopból összeállított gázkeverő rendszeren levegővel kevertük. Az oszlopokon a legnagyobb elérhető áramlási sebesség 150 ml/min volt, a leolvasott értékeket az alkalmazott gázok anyagi minőségétől függően korrigáltam, moláris tömegük alapján, egy megadott korrekciós táblázat szerint. A rendszer segítségével a koncentrációt 0 - 94 ppm között tudtam szabályozni, közelítőleg 1,5 ppm pontossággal.

4. Eredmények

I. Anódosan oxidált alumínium hordozók vizsgálata

- a) Az anódosan oxidált alumínium szenzorhordozóként történő alkalmazhatóságának vizsgálata során a rétegek kiemelkedő adszorpciós kapacitását és a felület kiváló reflexiós tulajdonságait tapasztaltam.
- b) Elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy egyenáramú oxidációs eljárást alkalmazva kénsav oldatban, a pórusátmérő nő, a pórusűrűség pedig csökken a feszültség növelésével, a 6-24V-ig terjedő tartományon. Megfigyeltem, hogy 24V felett a pórusok spontán rendeződnek, amire több irodalmi forrás utalt.
- c) Megfigyeltem, hogy hosszabb ideig végezve az elektrolízist, vastagabb oxidréteg alakul ki. Tíz perc anódos oxidációt követően mintegy 10-12 μm vastagságú réteg kialakulását tapasztaltam.
- d) A pórusos oxidrétegekben trifenil-metán típusú indikátorokat immobilizáltam, majd adszorpciós izotermákat vettem fel. Méréseim szerint a különböző cellafeszültséggel előállított alumínium-oxid felületek adszorpciós kapacitása eltérő.

II. Anódosan oxidált alumínium hordozón készített érzékelők vizsgálata

- a) Az immobilizált indikátorokat dodecylbenzolszulfonsav híg oldatával protonálva, a rétegekből ammónia érzékelésre alkalmas szenzorokat készítettem. Megvizsgáltam az érzékelők ammónia gáz hatására bekövetkező spektrális változását és válaszidejét. Az általam kiválasztott koncentráció-tartományon a legnagyobb reflektancia-változást a 18V feszültséggel előállított réteg mutatta, ugyanakkor a 12 V feszültséggel kialakított réteg válaszideje bizonyult a legrövidebbnek.
- b) Az érzékelők hőmérsékletfüggésével kapcsolatban megállapítást nyert, hogy magasabb hőmérsékleten végezve a mérést, az érzékelők dinamikus tartománya a nagyobb koncentrációk felé tolódik el és szűkebb lesz.

- c) Az érzékelőket kioldódási próbának vettem alá. Apoláris rétegek alkalmazásával sikerült a kioldódás mértékét csökkenteni, az érzékelők élettartamát növelni. Ugyanakkor a szenzorok válaszüzeje a hidrofób rétegek miatt nőtt.
- d) Vizsgáltam az érzékelő-készítés folyamatának ismételtelhetőségét is, meghatároztam a teljes folyamatot jellemző szórást, mely 4% -nál kisebbnek bizonyult.

III. Ionfolyadékok alkalmazása

- a) Az indikátor adszorpcióját megelőzően, az indikátor oldatba ionfolyadékot adagolva próbáltam az érzékelőréteg víztartalmát állandó értéken tartani, a szenzorok élettartamát növelni. Tapasztalataim szerint a [BMIM][PF₆] ionfolyadék vizet vesz fel, és ezt az oxidréteg pórusaiban tartja, ami előnyös az élettartam szempontjából. Egyidejűleg azonban az indikátor molekulák disszociációs egyensúlyát az ionfolyadék befolyásolja, az indikátor deprotonálódik, ami az érzékelő dinamikus tartományának csökkenését eredményezi.
- b) Méréseket végeztem az indikátort és az ionfolyadék mennyiségét változtatva. Megállapítottam, hogy az általam készített ammónia érzékelőknél a [BMIM][PF₆] ionfolyadék alkalmazása nem jár előnyökkel.

IV. Szol-gél alapú érzékelők

- a) Ormosil prekursorokkal szol-gél rétegeket készítettem üveg hordozókra. Legkedvezőbbnek a fenil-trietoxiszilán bizonyult, a többi ormosilhoz képest nagyon kedvező válaszüzekeket mértem ezt a prekuzort alkalmazva.
- b) Hasonló spektrális tulajdonságú, de eltérő disszociációs állandóval jellemezhető indikátorok keverékének egyszerre történő immobilizálásával is készítettem szol-gél alapú szenzorokat. Eredményeim azt mutatták, hogy a vegyületek arányával hangolható a szenzorok érzékenysége és a maximális reflektancia-változás mértéke is. A kevert indikátoros módszer alkalmazása szenzorok adott gyakorlati feladathoz történő tervezését teszi lehetővé.

V. Anódosan oxidált alumínium felületére felvitt szol-gél rétegek

- a) Az alumínium-oxid réteg és a szol-gél eljárás kombinációjával készítettem érzékelőket úgy, hogy a megfelelően eloxált felületre szol-gél elegyet vittem fel „spin coating” technikával. Az üveg hordozóhoz képest a porózus oxidréteg korábban nem tapasztalt mechanikai stabilitást biztosított az érzékelő kémiai rétegnek. Ezzel a szol-gél alapú érzékelők egy hátrányát sikerült kiküszöbölni. A réteg kémiai összetétele tágabb határok közt változtatható az alumínium-oxidon mint az üvegen, anélkül, hogy a hordozó felületről leválna.
- b) Felvettem az érzékelők kalibrációs görbéjét és meghatároztam időfüggő paramétereiket. A mérések alapján a kombinált, alumínium-oxidon szol-gél réteget tartalmazó szenzorok analitikai paramétereik változatlanok, míg válasz- és visszatérési idejük mintegy kétszer hosszabb, mint az üveghordozó esetén.

VI. Műszerfejlesztés

- a) Munkatársaim közreműködésével egy egyszerű felépítésű kiolvasó műszert fejlesztettünk, mely képes különbséget tenni az érzékelő protonált és deprotonált állapota közt, és az eredményt megjeleníteni.
- b) Megterveztem és elkészítettem a műszer optikai egységét. Beállítottam az érzékelő kapcsolási szintjét és megvizsgáltam a kapcsolási folyamat hiszterézisét.

5. Tézispontok

- I. Megvizsgáltam, hogy az alumínium lemezek anódos oxidációja során az elektrolízis körülményei miként befolyásolják a keletkező oxidréteg szerkezetét. Elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy a pórusok mérete és száma szabályozható a cellafeszültség változtatásával. Meghatároztam a jellemző rétegvastagságot és a felületek indikátor molekulákra vonatkozó adszorpciós kapacitását.
- II. Elsőként készítettem ammónia érzékelőket az alumínium-oxid rétegekben trifenil-metán típusú indikátorokat immobilizálva. Megállapítottam, hogy a szenzorok spektrális változásai és időfüggő paraméterei a réteg szerkezetével, tehát közvetve az elektrolízis körülményeivel változtathatók. Ugyanakkor a szenzorok kimutatási határát elsősorban az alkalmazott indikátor disszociációs állandója szabja meg.
- III. Megvizsgáltam ionfolyadék alkalmazásának lehetőségét különböző disszociációs állandóval jellemezhető indikátorok esetében. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy – az optikai szén-dioxid érzékelőkkel ellentétben - ammónia szenzorok esetén alkalmazásuk nem jelent előnyt.
- IV. Különböző polaritású ormosil prekursorok felhasználásával ammónia érzékelőket készítettem, és felvettem azok kalibrációs görbéit, melyek azt mutatják, hogy a szenzorok érzékenysége függ a szerves módosítástól. Különböző indikátorok egyszerre történő immobilizálásával új típusú, az indikátorok arányával hangolható szenzorrétegeket is előállítottam.
- V. Üveglemezek helyett anódosan oxidált alumínium rétegeket is alkalmaztam szol-gél rétegek hordozójaként. Megállapítottam, hogy ezek az új típusú érzékelők kiváló mechanikai stabilitással rendelkeznek, analitikai paramétereikben megegyeznek az üveg hordozón kialakított szenzorokkal, csak válaszidejük hosszabb.
- VI. Közreműködtem egy kiolvasó műszer fejlesztésében, melynek optikai egységét megterveztem és elkészítettem. A műszert beállítottam és a kapcsolási jel hiszterézisét megvizsgáltam.

6. Közlemények

I. A PhD értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények

1. **Ákos Markovics**, Géza Nagy, Barna Kovács
“Reflection based sensor for gaseous ammonia”
Sensors and Actuators B 139 (2009) 252–257 **IF: 3,083**
2. **Ákos Markovics**, Barna Kovács
“Fabrication of optical chemical ammonia sensors using anodized alumina supports and sol-gel method
(Talanta, Beküldve: 2012. szeptember, TAL-D-12-02460) **IF: 3,794**

II. A PhD értekezés témáján kívül készült referált közlemények

1. „Preparation and characterization of thin transducer layers sensitive to free chlorine in water”
I.Kasík, J.Mrazek, O.Podrazky, M.Seidl, P.Tobiska, V.Matejec, B. Kovacs, **A. Markovics**, M.Szili, K.Vlckova,
Material Science and Engineering C 28 (2008) 842-847. **IF: 1,812**
2. Preparation and characterization of transducer layers for opto-electrochemical detection of chlorine in water”
I.Kasík, J.Mrazek, O.Podrazky, M.Seidl, P.Tobiska, V.Matejec, B. Kovacs, **A. Markovics**, M.Szili, K.Vlckova
Proc. SPIE 6585, 65850Z (2007)
3. „Fiber-optic detection of chlorine in water”
I. Kasik, J. Mrazek, O. Podrazky, M. Seidl, J. Aubrecht, Petr Tobiska, M. Pospisilova, V. Matejec, B. Kovacs, **A. Markovics**, M. Szili
Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 139, 1 (2009) 139-142 **IF: 3,083**
4. Measurement of CO₂ using refractometric fiber optic sensors
C.Gouveia, **A.Markovics**, J.M. Baptista, B. Kovacs, P.A.S. Jorge
ADVANCES in SENSORS, SIGNALS and MATERIALS
ISBN: 978-960-474-248-6 (2010) WSEAS Press

III.A PhD értekezés témájában készült nem referált közlemények

1. B.Kovács, **Á.Markovics**, G. Nagy
„Anodized alumina as support for reflection based optical ammonia sensor” (poszter),
7th Symposium on Instrumental Analysis, p.83 (2003)

2. **Markovics Ákos**, Nagy Géza, Kovács Barna
„Alumínium oxidon kialakított reflexiós szenzor ammónia gázra” (előadás)
Analitikai Vegyészkonferencia 2004 (78.o) (2004)
3. **Markovics Ákos**
„Alumínium oxid felületén kialakított reflexiós szenzor ammónia gázra” (előadás)
XXVII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémiai és Vegyipari Szekció
(2. helyezés) (2005)
4. **Markovics Á**, Nagy G., Kovács B
„Alumínium oxidon kialakított reflexiós szenzor ammónia gázra”. (poszter)
Műszaki Kémiai Napok '05, 310.o. (2005)
5. **Ákos Markovics**, Barna Kovács, Imre Sánta, Géza Nagy
„Electrochemical preparation and characterization of nanoporous alumina films” (poszter),
8th Symposium on Instrumental Analysis P55 (94.o) (2005)
6. **Markovics Ákos**, Kovács Barna, Nagy Géza
„Alumínium-oxid réteg szerkezetének hatása optikai ammónia szenzor tulajdonságaira”
(előadás)
Kémiai Szenzorok Kutatásának Eredményei Workshop II. (2006)
7. **Markovics Ákos**, Nagy Géza, Kovács Barna
„Gyors válaszidejű optikai ammónia szenzor” (poszter)
Centenárium Vegyészkonferencia 2007, ISBN 978-963-9319-68-4, p.168. (2007)
8. **Ákos Markovics**, Barna Kovács, Géza Nagy
„Sol-gel coated anodized alumina for sensor applications”
9th International *Symposium* on Instrumental Analysis, Pécs (2008)
9. **Ákos Markovics**, Barna Kovács, Géza Nagy
„Reflection based sensor for gaseous ammonia”
Eurotrode IX, Dublin (2008)
10. **Markovics Ákos**, Kovács Barna, Nagy Géza „Új közegek optikai kémiai ammónia szenzorok fejlesztéséhez” (előadás)
Kémiai Előadói Napok 2009 (2009)
11. **Markovics Ákos**, Kovács Barna, Nagy Géza „Optikai kémiai ammónia szenzor alkalmazása szellőző rendszer vezérlésére” (előadás)
Kémiai Szenzorok Kutatásának Eredményei Workshop (2009)
12. **Ákos Markovics**, Barna Kovács, Géza Nagy
Fabrication of optical chemical ammonia sensors using anodized alumina supports and sol-gel method
Eurotrode X, Book of abstracts, P129 (187.o.) (2010)

IV. A PhD értekezés témáján kívül készült nem referált közlemények

1. Hajós Rebeka, **Markovics Ákos**, Papp Tamás, Kovács Barna
“Optikai szenzor különösen kis oxigén koncentrációk mérésére (*poszter*)”
Centenárium Vegyészkonferencia 2007, ISBN 978-963-9319-68-4, p.167.
2. Kozima Szaláncz, **Ákos Markovics**, Barna Kovács
„Polyurethane – ionic liquid matrix for optical CO₂ sensing” (*poszter*)
Eurotrode X, Book of abstracts, P131 (189.o.) (2010)
3. Barna Kovács, Aleksandar Széchenyi, **Ákos Markovics**
„Optical CO₂ sensors based on hydrogencarbonate ion detection” (*poszter*)
Eurotrode X, Book of abstracts, P35 (93.o.) (2010)
4. C. Gouveia, P. Caldas, **A. Markovics**, P. A. S. Jorge, J.M. Baptista, B. Kovacs
“LPG-based interferometric sensor for measurement of dissolved CO₂”
SEON 2009 - Symposium on Enabling Optical Networks and Sensors 2007, Lisbon, Portugal
5. K. Balogh, J.M. Jesus, C. Gouveia, J.O. Domingues, **A. Markovics**, J.M. Baptista, B. Kovacs, Carlos M. Pereira, Maria-Teresa Borges, P.A.S. Jorge
“Optical technology for measurement of dissolved CO₂ in aquaculture
SEON 2012 - Symposium on Enabling Optical Networks and Sensors 2009, Lisbon, Portugal
6. K. Balogh, **A. Markovics**, C. Gouveia, J.M. Baptista, P.A.S. Jorge, B. Kovacs
“Phenol derivative based carbon dioxide sensor for environmental monitoring”
Eurotrode 2012, Barcelona (*poszter*)

Szabadalmak, használati minta oltalmak

1. U 10 00023 (használati mintaoltalom) „Átfolyó mérőcella és optikai elrendezés kémiai minta lumineszcens optikai érzékelővel történő méréséhez” 2010.01.28 (társszerző)
2. 20121000027080 (szabadalom, Portugália) „Sistema óptico sensor para determinação de parâmetros químicos baseado em novos materiais sensíveis e medição do índice de refração” 2012 (társszerző, NIF: 841751411)