

Az ionszelektív elektródok fejlődése a csapadék alapútól az ionofor alapúig

Lindner Ernő*

Bevezetés

Az ionszelektív elektródok történetét Magyarországon 1961-től számítjuk, mert az évben jelent meg *Pungor Ernő* első közleménye, amelyben az ezüst-jodid csapadék alapú, jodidszelektív elektród kiváló szelektivitási tulajdonságáról tudósít [1]. Mikor ezt tesszük, pontosan tudjuk, hogy ez a történelemszemlélet nem igazán helytálló, hiszen az ionszelektív elektródok története elválaszthatatlan a potenciometriás analízis sokkal bővebb tématerületének történetétől.

Nernst már 1897-ben hidrogén gáz elektródot használt vizes oldatok savasságának a meghatározására [2], és 1909-ben pedig *Haber* gömb alakú érzékelő membránnal készített üvegelektóddal rögzítette a savbázis titrálás titrálási görbéit [3]. 1937-ben *Kolthoff* és *Sanders* ezüst-klorid csapadék megőmlésztésével készített, a mai csapadék alapú elektródokra kisértetiesen emlékeztető, korong formájú, AgCl membrán elektródot, amelynek elméleti potenciálválaszával mérte vizes oldatok ezüstion koncentrációját [4]. Végezetül, de nem utolsósorban, *Nikolski* és *Eisenman* elméleti munkássága 1962-re megalapozta a potenciometriás elektródok és azok szelektivitásának modern elméletét [5, 6]. Ennek ellenére, mi *Pungor* tanítványok sokszor kicsit megbántva vesszük tudomásul, hogyha az ionszelektív elektródok történetét ismertető közleményekben legtöbbször csak a fejlődés egy stádiumaként említik a parafinba, majd később szilikongumiba ágyazott ezüst-halogenid alapú elektródokat [7–9]. Ahhoz, hogy ezt az érzést megmagyarázzuk, úgy gondolom, arra kell válaszolni: milyen alapon tekintjük mi pont ezt a közleményt a hatvanas évek végén, hetvenes évek elején az ionszelektív elektródok területén bekövetkezett robbanásszerű fejlődés közvetlen előfutárának? Hiszen ezekben az években már rutinszerűen használtak AgCl, AgBr, AgI és Ag₂S bevonatú ezüstdrót elektródot referencia elektródként és a titrálás végpontjelzésére [10]. A válasz erre a kérdésre az lehet, hogy *Pungor Ernő* az ezüst-jodid elektród szelektív potenciálválaszát látva rögtön megértette, hogy többről van szó, mint egy publikálható, érdekes kísérleti eredményről. Már a kezdetek kezdetén megérezte ezekben az újfajta potenciometriás elektródokban rejlő lehetőségeket. A kezdetleges üvegelektóddal szerzett saját negatív tapasztalatai alapján [11] azt is pontosan tudta, hogy a siker feltétele az, hogy a nehezen kezelhető, sérülékeny, paraffin membránt ki kell váltani egy felhasználóbarát, könnyen kezelhető és megbízható membránnal. Amint ez sikerült, az újfajta elektródokat azonnal szabadalmaztatta [12]. Az 1963. július 22-én bejelentett szabadalom alapján, alig négy évvel az első cikk megjelenését követően, 1965-ben Magyarországon gyártották az első, kereskedelmi forgalomban is kapható, ionszelektív elektródokat, évekkel megelőzve ezzel az Orion Research-öt. *Pungor Ernő*nek az ezüst-jodid alapú membránokkal végzett kezdeti kísérleteinek hosszú távú megítélése szempontjából a magyarországi gyártás megvalósítása, úgy gondolom, perdöntő jelentőségű. A gyártás megvalósításának a gyorsasága a legfejlettebb piacgazdaságokban is jelentős teljesítménynek számított volna. A szocialista Magyarországon, 1965-ben, egyedülálló volt.

Elolvassa az ionszelektív elektródok történetéről szóló közlemé-

nyeket, és meghallgatva a tématerület legnevesebb szakembereinek a kezdetekről szóló beszámolóit, az idő múlásával egyre inkább megértem a többi szubjektív beszámolóknak a szemléletét is, amelyek a lantan-fluorid alapú fluorid elektród [13] és a 2-etil-hexil foszfosav kalcium sójával készült kalciumszelektív folyadék elektród [14] megjelenését tekintik egy fokozatos fejlődési periódus kiteljesedését jelző időpontnak. Ehhez, persze jelentősen hozzájárult az is, hogy két éve, *Buck* professzor úrral közösen mi is megírtuk, hogy szerintünk hogyan, és kiknek köszönhetően tett szert ez az analitikai kémián belül is kis tématerület olyan megkülönböztetett figyelemre [15], hogy több mint negyven évvel a tématerületet indító alapvető publikációk megjelenését követően még mindig az analitikai kémia élvonalbeli kutatási területeihez tartozik. Ez utóbbi állítást alátámasztja, hogy a közelmúltban az ionszelektív potenciometria megint többször is felkerült az analitikai kémia vezető folyóiratának a címlapjára [15–17].

Az új módszerek csak akkor számíthatnak igazi viszhangra és szinte feltételek nélküli elfogadására és elterjedésre, ha olyan igényeket elégítenek ki, amelyekre az adott pillanatban nagy szükség van és a rendelkezésre álló módszerekhez képest számos előnyt nyújtanak. A korukat (az aktuális igényeket) lényegesen megelőző felfedezések (például *Kolthoff* ezüst-klorid alapú elektródja) számos esetben nem, vagy csak megkésve kapják meg a megérdemelt figyelmet és elismerést, és még az alapvetően újszerű megoldások és módszerek elfogadtatása is sikertelen maradhat, ha a meglévő és jól működő módszerek helyett kívánják azokat bevezetni, illetve ha az alkalmazási terület nem alapvető igények kielégítését szolgálja. Mindezt figyelembevéve, az Orion Research fluoridszelektív elektródja tökéletes „időzítéssel” jelent meg pont akkor, amikor az ivóvizek fluórozása miatt a vizes oldatok fluoridion tartalmának a meghatározására óriási igény volt [18]. Az elektród működését az analizálandó mintákban szinte semmi se zavarta, így az újfajta potenciometriás módszerrel egyszerűen kiváltható volt a rendkívül nehézkes fluorid-meghatározási eljárás. Hasonló módon, a hatvanas években rendkívüli mértékben megnőtt a K⁺, Na⁺, Ca²⁺ ionok és a CO₂ teljes vérben történő meghatározásának igénye. Ez részben az úrkutatással volt kapcsolatos, illetve a világűrbe feljuttatott emberek egészségi állapotának az űrutazás alatt történő folyamatos nyomonkövetése érdekében volt fontos. A hatvanas években a vérszérum alkálifémion-tartalmát szinte kizárólag lángfotometriásan határozták meg, ami az adott körülmények között természetesen nem volt használható. Az alkálifém- és a földfémionok potenciometriás meghatározását *James Ross* folyadék membrán kalciumszelektív elektródja [14] és a *Wilhelm Simon* professzor által kidolgozott, valinomicin alapú, káliumszelektív elektród [19] tették lehetővé. A biológiai minták nátriumion-koncentrációjának mérésére a mai napig többnyire üvegmembrán alapú nátriumelektródot használnak.

Nyomon követve az 1961-től eltelt időszak legfontosabb eredményeit és fejlődését, úgy gondolom, hogy a tématerületet indító és megalapozó munkák fontosságával összemérhető annak a ténynek a jelentősége, hogy a magyar analitikai kémikusok nemcsak elindítói és aktív résztvevői, hanem mindvégig meghatározó egyéniségek voltak a potenciometria területén az elmúlt negyven évben tapasztalt renkívül intenzív fejlődésnek. Ahhoz azonban, hogy a magyar elektroanalitikai kutatás ilyen hosszú ideig megőrizze a tématerület indulásakor megszerzett kedvező pozícióját, *Pungor Ernő* iskolateremtő munkássága mellett

* Department of Biomedical Engineering, The University of Memphis, Memphis, TN, 38152, USA

olyan munkatársakra volt szükség, mint *Tóth Klára, Havas Jenő, Nagy Géza, Horvai György, Gratzl Miklós, Gráf Zoltánné, Jeney Judit és Gyurcsányi Róbert*, akik időről időre új lendületet adtak, illetve tovább is fejlesztették az ionszelektív elektródok kutatását. Pungor Ernő iskola-teremtő munkásságnak számos eleme volt, amelyeket nagyon nehéz rangsorolni. Ha valamit mégis ki kell emelni, akkor én annak az alkotói környezetnek és nyitottságnak a hatását említeném, amely a hatvanas-hetvenes évek idején egészen egyedülálló volt Magyarországon. Pungor professzor úr a hírnevét és személyes kapcsolatait arra használta, hogy fiatal munkatársainak lehetőséget adjon arra, hogy azok Európa és az USA legkiválóbb laboratóriumában dolgozhassanak. Ezek a hosszabb-rövidebb tanulmányutak szinte kivétel nélkül rendkívül gyümölcsöző kétoldalú együttműködésekévé fejlődtek, és a várakozásokat felülmúló, hosszú távú sikereket eredményeztek. A jelen cikk témája kapcsán ezen együttműködések közül a Zürich-i ETH Szerves Kémiai Tanszékével (*Wilhelm Simon és Ernő Pretsch* professzorok), az Észak-carolinai Egyetem Kémiai Intézetével (*Richard P. Buck* professzor) és a Bécsi Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékével (*Robert Kellner* professzor) hosszú ideig fennállókat indokolt külön is kiemelni. Ezen együttműködések eredményei vezettek arra, hogy a csapadék alapú elektródok területén sikeres kutatócsoport fokozatosan az ionofor alapú folyadék membrán elektródok kutatására helyezte a hangsúlyt. Ez a váltás azonban csak azért lehetett sikeres, mert a BME Szerves Kémiai és Szerves Kémiai Technológiai Tanszékeinek munkatársaiban (*Tőke László, Bitter István és Ágai Béla* professzorok) az ionoforok szintézisében tapasztalt, ideális együttműködő partnert találtak.

Ionofor alapú elektródok

Az első ionofor alapú, káliumszelektív elektródok úgy készültek, hogy valinomycinnek vízzel nem elegyedő oldószerben készült oldatával egy szűrőpapírt átitattak és az így nyert „folyadék membránt” erősítették a mérendő ion oldatát tartalmazó elektródtest végére [20, 21]. A membránnak mechanikai szilárdságot adó szűrőpapírt inert hordozónak tekintették. Ebből a szempontból volt valami hasonlóság a csapadék alapú elektródokkal, ahol az elektród aktív anyagát szintén egy inertnek tekintett hordozófázisban diszpergálva használták. Így logikusnak tűnt, hogy a csapadék alapú elektródok esetén bevált szilikongumi hordozófázist a káliumszelektív ionofor hordozófázisaként is kipróbálják.

Az első polimer matrixú elektród

A valinomycinnek szilikongumi mátrixba történő diszpergálásával készült szilikongumi alapú káliumelektrod tökéletesen működött. Ez volt az első polimer matrixba épített, ionofor alapú elektród, és a közlemény, amely az elektród kiváló tulajdonságairól beszámolt, volt Pungor és Simon professzorok első közös közleménye [22]. A siker bizonyos szempontból váratlan volt, mert az ionofor alapú membránok működéséhez abban az időben elengedhetetlennek tartották az ionofor szabad mozgását a membránfázisban. Ez a szilikongumi alapú elektród esetén nem volt világos, hogyan is történhet. Ebből a szempontból tehát az azonnali siker hátrányos is volt, mert megerősítette azt az elképzelést, hogy a szilikongumi hordozónak „különleges” szerepet tulajdonítsanak, amit a későbbiekben nem sikerült kísérleti adatokkal alátámasztani. A szilikongumi membránokban a valinomycin (K^+ szelektív) és a nonaction (NH_4^+ szelektív) ionoforokat leszámítva, az ionofor diffúziós mozgását elősegítő lágyító adagolása nélkül, semmilyen más ionofor nem működött. Ugyanakkor, a szilikongumi hordozófázissal szinte egy időben javasolt lágyított PVC membránokban minden ionofor működött [23].

Ellentétben a csapadék alapú elektródokkal, az ionofor alapú elektródokról a különböző kutatócsoportok alapvetően ellentétes nézeteket vallottak az elektródok potenciálválaszának és szelektivitásának értelmezése tekintetében. A nézetek elősorban az ionszelektív membrán két oldalán fellépő fázishatár potenciálok és a membrán belsejében fellépő diffúziós potenciál jelentőségének, vagy másként fogalmazva, a határ-

felületi tértöltés illetve a membránon belüli transzport fontosságának kérdésében, tértek el. A szilikongumi alapú káliummembrán működése a fázishatár potenciálok jelentőségét látszott alátámasztani. Ugyanakkor az ionofor alapú membránokon keresztüli transzport (elektrodialízis) kísérletekben meghatározott szelektivitási állandók szinte tökéletesen egyeztek az egyensúlyi körülmények között meghatározott értékekkel, ami a transzportfolyamatok fontosságát látszott igazolni [24]. A fázishatár potenciálok jelentőségét hangsúlyozók szemében az ionofor alapú folyadék membrán elektródok rendkívül rövid (a csapadék alapú elektródokéhoz hasonló, 100 ms nagyságrendű) válaszideje szintén döntő érvnek számított [25, 26]. Az egyértelmű konklúzió levonását azonban zavarta, hogy az ionofor alapú PVC membránok válaszideje lényegesen rövidebb volt, mint az ionofor alapú szilikongumi membránoké [27] annak ellenére, hogy a PVC membránokat folyadék membránoknak tekintjük, amiben az ionofor diffúziója teljesen szabad, míg a szilikongumi membránokat szilárd fázisúnak, amiben a diffúzió legalábbis korlátozott.

Működési mechanizmusuk, kémiai szerkezetük

Az ionofor alapú elektródok működési mechanizmusának az értelmezése érdekében kezdődtek meg a membránok komplex impedanciájának mérésével kapcsolatos munkák [28–30] és a folyadék membránok határfelületi rétegeiben kialakuló koncentráció profilok meghatározására végzett FTIR-ATR spektroszkópiás kísérletek [31–33]. Az impedancia vizsgálatok bizonyították először, hogy a PVC membránok permszelektivitása, a PVC hordozóban szennyezésként jelenlevő, negatív töltésű kötőhelyeknek köszönhető. Ezeket a kötőhelyeket később azonosították. [34]. Az impedancia vizsgálatok eredményei vezettek a mai napig érvényes membrán modell megalkotásához is [35]. Ennek értelmében, mivel a kötött és elmozdulásra képes negatív töltésű kötőhelyek koncentrációja a permszelektív membránon belül állandó, ezért az elektroneutralitás értelmében a pozitív töltésű ionofor-ion komplex koncentrációja illetve a szabad ionofor koncentrációja is állandó kell legyen. Ideális perm- és ionszelektivitással (Nernst-i potenciálválasszal) rendelkező membránok belsejében tehát a koncentráció profilok horizontálisak, azaz a membránok két oldala között nincs iontranszport. Ettől csak rendkívül tömény, illetve nagyon híg oldatokban tapasztalható eltérés (lipofil anionok és zavaró kationok jelenlétében), amikor az ionszelektív membránok már nem tekinthetők tökéletesen perm-, illetve ionszelektívnek. Ilyenkor, a membrán összetételének a változásával járó transzport folyamatok eredményeképpen eltéréseket tapasztalunk a Nernst-i potenciálválasztól is [16].

Az ionofor alapú ionszelektív membránok működése, illetve a membránon keresztüli iontranszport mechanizmusának tisztázása érdekében végzett ún. elektrodialízis kísérletekben az iontranszport szelektivitását vizsgálták és bemutatták, hogy a membránokon belüli koncentráció profilok külső feszültség alkalmazásával megváltoztathatók [36]. A stationárius állapotban rögzíthető áram-feszültség görbék és a kronoamperimetriás transziensek kvantitatív értelmezése Pungor Ernő és Richard P. Buck professzorok együttműködésének az eredménye [37, 38].

Az impedancia vizsgálatok esetenként nagy ellenállású határfelületi rétegek kialakulására utaltak, amit a membránlágyítók szegregálódásával magyaráztak [28, 29]. A membránok belsejének az összetételétől eltérő, lágyítóban gazdag határfelületi rétegek jelenlétét az FTIR-ATR vizsgálatok alátámasztották [31–33]. A nagy ellenállású határfelületi rétegekkel a bizonyos esetekben tapasztalt hosszabb válaszidők is értelmezhetők voltak [39].

Az elektródok működési mechanizmusára vonatkozó kutatások mellett nagy erőfeszítések történtek az ionofor kémiai szerkezete és szelektív potenciálválasza között fennálló összefüggések tisztázására. Pungor Ernő csoportjában a BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszékén szintetizált, új típusú, biszkronaéter alapú káliumszelektív ionoforokkal foly-

tak elsősorban kísérletek [40–42]. Az új ionofor család legsikeresebb tagja, a BME-44 elnevezésű, káliumszelektív ionofor rendkívüli lipofilitásának köszönhetően különösen előnyösen alkalmazható mikroelektrodkokban [43], néhány mikrométer vastagságú optod membránokban [44] és biológiai minták analizésére, ahol az ionofor membránból történő kioldódása határozza meg az érzékelők élettartamát. A BME-44 ionofort a Fluka cég Kálium ionofor III elnevezéssel forgalmazza (Fluka 60397) és BME-44 alapú káliumelektrodot használnak a Horiba (Kyoto-Japan) cég vér elektrolit analizátorában.

Az új típusú ionoforok kidolgozására tett erőfeszítések eredményei közül a biszkronaéter alapú káliumszelektív elektód mellett az ólom-monohidroxo komplexet mérő ólomionszelektív elektrod [45], az imino diacetamid alapú, cinkionszelektív elektrod [46], a fenoxazine származék alapú pH elektrod [47, 48], a lipofil diamid alapú kalciumelektrod [49] és a kalixarén származék alapú nátriumszelektív elektrod [50,51] kell kiemelni.

Alkalmazásuk optikai szenzorokban

Az ionofor alapú elektrodok optikai szenzorokban (optodok) történő felhasználását az ún. kromoionoforok megjelenése tette lehetővé. A kromoionoforok a pH indikátorokhoz hasonlóan működnek. Az elektromosan semleges, szabad komplexképző színe (spektruma) a komplexképződés során megváltozik. A színváltozás elméleti lehetőséget kínál optikai detektálásra. Azonban, mint arra a fentiekben rámutattunk, mivel az ionszelektív membránok összetétele a Nernst-i potenciálválasz tartományában állandó, ezért a hagyományos összetételű, ionszelektív membránok csak nagyon tömény (az anionzavarás tartományban), illetve nagyon híg oldatokban (a kationzavarás tartományban) működtek optod membránként [52, 53]. Ez azzal magyarázható, hogy a membrán összetétele csak a mintaoldat lipofil anionjainak a koextrakciója (anionzavarás), illetve a nagy koncentrációban jelenlévő zavaró ionok ioncsere reakciójának következtében (kationzavarás) változik jelentősen.

A teljes koncentráció-tartományban működő optod membránok összetétele ezért eltér a potenciometria gyakorlatában használt ionszelektív membránok szokásos összetételétől. A legelterjedtebben használt optod membránok az elsődleges, mérendő iont komplexáló ionofor mellett egy hidrogénion-szelektív kromoionofort is tartalmaznak. A pozitív töltésű ionofor ionkomplex és a protonált kromoionofor koncentrációjának összege az elektroneutralitás értelmében egyenlő a membránban levő negatív kötőhelyek koncentrációjával. A kettő aránya azonban a mintaoldat összetételének a függvényében változik, ami értelemszerűen spektrofotometriásan detektálható. A megoldás eleganciája elsősorban abból adódik, hogy ily módon a bevált ionoforok megfelelő kromoionoforokkal kombinálva optodként is használhatók lettek [54, 55]. A kromoionoforok jelentősége az optikai szenzorokban történő alkalmazásokon túlmenően a membránok működési mechanizmusának megértése, a fázishatár és a membrán belsejében lejátszódó folyamatok szerepének tisztázása szempontjából is alapvető fontosságú. A kromoionoforokat alkalmazó képkalkulációs módszerek segítségével az ionszelektív membránokban kialakuló koncentráció profilokat potenciometriás és kronoamperometriás mérésekkel egyidejűleg (spektropotenciometria és spektro-kronoamperometria) lehetett az idő függvényében regisztrálni [53, 56, 57]. Kromoionoforok segítségével a membránokban levő kötőhelyek koncentrációja is egyszerűen meghatározható [58].

Nagy szelektivitású ionoforok fejlesztése

Az ionofor alapú elektrodok megjelenése óta eltelt közel negyven évben óriási erőfeszítések történtek a nagy szelektivitású ionoforok kidolgozására. Az ionofor alapú elektrodok és optodok elméletét és gyakorlatát összefoglaló közleményükben Bakker, Bühlman és Pretsch [59, 60] több mint 300 kationszelektív ionofor szerkezetét ismertetik. Az ionofor alapú elektrodok alkalmazását tekintve azonban továbbra is a biológiai minták elektrolit koncentrációjának a meghatározása a leg-

fontosabb. A biológiai minták analizése területén az utóbbi évtizedben az elektrodok miniatürizálása, a mikroelektronikai iparokban használt technológiáknak az elektrodok gyártására történő adaptálása, valamint az mikroelektrodok in-vivo alkalmazásának elterjedése voltak a legjelentősebb állomásai [16].

A biológiai mintákban mérendő ionok koncentrációja a millimól koncentráció-tartományban van. Tehát, az ionofor alapú elektrodok legfontosabb alkalmazási területén nem volt szükség igazán kis koncentrációk mérésére. Talán ez is hozzájárult ahhoz, hogy az ionofor alapú elektrodok esetén minden indoklás nélkül elfogadták, hogy az elektrodok mérési alsó határa az alkalmazott ionofor szerkezetétől, a választott lágyító polaritásától továbbá a membránhoz való polimer mátrix mibenlététől függetlenül mindig 10^{-6} mol/liter körülnek adódott. Ez a szinte egyöntetű hozzáállás azért különösen meglepő, mert időközben rendkívül sok tapasztalat halmozódott fel, hogy miképpen befolyásolja az elektrodok szelektivitását az ionoforok szerkezete, a mérendő és zavaró ionokkal alkotott komplexeinek a stabilitása, valamint a lágyítók és membránhoz való dielektromos sajátságai. Továbbá az is ismert volt, hogy megfelelő ionpufferek jelenlétében a Nernst-i potenciálválasz tartománya kiterjeszthető a szub-mikromól koncentrációkig. Végezetül, csapadék alapú elektrodok esetén kísérletileg is sikerült kimutatni, hogy híg oldatokban az oldat nominális koncentrációja eltérhet az elektrod felületének közvetlen közelében érvényes koncentrációtól, és ilyenkor eltérések tapasztalhatók az elméleti és a kísérleti válaszgörbék között [61, 62].

Az optod membránok elterjedésével azonban ennek a felfogásnak a tarthatatlansága már teljesen egyértelművé vált. Nem lehetett ugyanis megmagyarázni, hogy ugyanazt az ionofort tartalmazó membránt, ugyanabban a közegben használva miért működik több nagyságrenddel hígabb oldatokban is, ha optodként használják, mintha elektrodként alkalmazzák. A két detektálási mechanizmus között azonban lényeges különbségek vannak. Az elektrodok potenciálját az érzékelő membránnal közvetlenül érintkező oldat koncentrációja határozza meg és az érzékelő membrán összetétele a mintaoldat összetételétől függetlenül állandó. Ezzel szemben az optod membránok összetétele a mintaoldat koncentrációjával változik és a membrán fényelnyelése ezen változás függvénye. Tehát a potenciometriás elektrodokkal nagyobb koncentrációknál mutató kimutatási határ oly módon magyarázható, ha feltételezzük, hogy a mérőmembránnal közvetlenül érintkező oldat koncentrációja nagyobb, mint az oldat belsejének a nominális koncentrációja. Tekintettel arra, hogy híg mintaoldatok esetén az ionofor alapú elektrodok membránjának két oldalával érintkező oldatok (minta és a belső töltő elektrolit) koncentrációja több nagyságrenddel is eltérhet, továbbá, hogy az ionofor alapú membránokban használatos koncentrációk (szabad ionofor, ionofor kation komplex, lipofil só adalék) általában millimól értékűek, logikus volt feltételezni, hogy a membránból kioldódó elsődleges ionok „szennyezik” el a hatafelületi réteget. Az elsődleges ionoknak a mintaoldat belsejében érvényes koncentrációjánál nagyobb határfelületi koncentrációk jelenlétét, illetve egy ezzel összefüggő diffúziós réteg kialakulását pásztázó elektrokémiai mikroszkópiás módszerrel ki is lehetett mutatni [63].

Kis mennyiségű elsődleges ion kioldódása a mérőmembrán összetételének jelentős változása nélkül is jelentős koncentráció-változást eredményezhet a membrán által érzékelt határfelületi réteg koncentrációjában. Ilyen esetekben egy potenciometriás érzékelő mérési alsó határát a kioldódott elsődleges ionok határfelületi koncentrációja határozza meg, ugyanakkor az optod membránok összetétele (abszorbancia) továbbra is a mintaoldat nominális koncentrációjától függ. Az optod membránokkal összemérhető detektálási határ pedig akkor várható, ha az elsődleges ionoknak a membránból való kioldódását sikerül megakadályozni.

Az elsődleges ionoknak a mérőmembránból a mintaoldatba történő szivárgását oly módon akadályozták meg, hogy az ionofor alapú ionszelektív elektrod belső töltő elektrolitjaként olyan oldatot választottak,

ami a belső töltő elektrolit irányába történő transzportot indukált [64]. A belső elektrolit leggyakrabban, jelentős koncentrációban tartalmazott olyan komplexképzőt, amely az elsődleges ionokkal rendkívül stabil komplexet alkotott, így az elsődleges ionok koncentrációja a belső elektrolitban minimális értéken volt tartható. Ha ilyen komplexképzők nem álltak rendelkezésre (alkálifémekre szelektív elektródok) a belső elektrolitba nagy ionszere-kapacitással rendelkező ioncserélőt használtak [65], illetve kis áramsűrűségeket alkalmazva galvanosztatikusan kompenzálták az elsődleges ionok szivárgását [66].

A kontrolált transzportú membránokkal elért eredmények minden szempontból felülmúlták a várakozásokat. Az elektródok mérési alsó határát és szelektivitási állandóját esetenként öt-hat nagyságrenddel is sikerült megjavítani. A kontrolált transzportú membránok gyakran nanomól koncentrációknál is kisebb mérési alsó határa különös jelentőséget kap, ha figyelembe vesszük, hogy az elektródok méretének a csökkentésével a méréseket akár néhány mikroliternyi mintában is el lehet végezni. Az újonnan megnyílt lehetőségek tükrében az ionfor alapú elektródok és optodok jövője a kezdetekhez hasonlóan ígéretesnek tűnik. A múlttal összemérhető sikerek eléréséhez azonban, úgy gondolom, meg kell találni azokat az alkalmazási területeket, ahol az új lehetőségeket valódi igények kielégítésére használjuk, illetve ahol az új lehetőségek kihasználása minőségi változásokat eredményezhet.

Hivatkozások

- Pungor, E.; Hollos-Rokosinyi, E. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1961**, *27*, 63.
- Nernst, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 1547-1563.
- Haber, F.; Klemensiewicz, Z. *Z. Phys. Chem.* **1909**, *67*, 385.
- Kolthoff, I. M.; Sanders, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 416.
- Eisenman, G.; Rudin, D. O.; Cosby, J. U. *Science* **1957**, *126*, 831.
- Nikolski, B. P.; Schultz, M. M. *Zh. Fiz. Khim.* **1962**, *36*, 704.
- Frant, M. S. *Analyst* **1994**, *119*, 2293.
- Frant, M. S. *J. Chem. Edu.* **1997**, *74*, 159-166.
- Ruzicka, J. *J. Chem. Eng.* **1997**, *74*, 166-170.
- Cihalik, J.; Ruzicka, J. *Czech. Chem. Commun.* **1957**, *51*, 264.
- Ammann, D.; Morf, W. E.; Anker, P.; Meier, P. C.; Pretsch, E.; Simon, W. *Ion-Select. Electrode Rev.* **1983**, *5*, 3-92.
- Pungor, E.; Havas, J.; Toth, K.; Madarász, G. *Hungarian patent 152.106* **1963**.
- Frant, M. S.; Ross, J. W. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1169.
- Ross, J. W. *Science* **1967**, *156*, 1378.
- Buck, R. P.; Lindner, E. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 88A-97A.
- Lindner, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 336A-345A.
- Bakker, E.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 420A-426A.
- Frant, M. S.: US Patent 3 431 182, 1969.
- Simon, W.: Swiss Patent, 479870, 1969.
- Stefanac, Z.; Simon, W. *Chimia* **1966**, *20*.
- Stefanac, Z.; Simon, W. *Microchem. J.* **1967**, *12*, 125-132.
- Pick, J.; Toth, K.; Pungor, E.; Vasák, M. S., W. *Anal. Chim. Acta* **1973**, *64*, 477.
- Fiedler, U.; Ruzicka, J. *Anal. Chim. Acta* **1973**, *67*, 179-193.
- Morf, W. E.; Simon, W. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1120-1131.
- Lindner, E.; Tóth, K.; Pungor, E.; Morf, E.; Simon, W. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1627-1631.
- Huser, M.; Gehrig, P. M.; Morf, W. E.; Simon, W.; Lindner, E.; Jeney, J.; Tóth, K.; Pungor, E. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1380-1386.
- Lindner, E.; Tóth, K.; Jeney, J.; Pungor, E.; Buck, R. P. In *Ion-selective electrodes*, 5; Pungor, E., Ed.; Akadémiai Kiadó: Budapest, 1989, pp 459-480.
- Horvai, G.; Graf, E.; Toth, K.; Pungor, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2735-2740.
- Toth, K.; Graf, E.; Horvai, G.; Pungor, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2741-2744.
- Lindner, E.; Gráf, E.; Niegreis, Z.; Tóth, K.; Pungor, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 295-301.
- Kellner, R.; Fischböck, G.; Götzinger, G.; Pungor, E.; Tóth, K.; Pólos, L.; Lindner, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1985**, *322*, 151-156.
- Kellner, R.; Zippel, E.; Pungor, E.; Tóth, K.; Lindner, E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1987**, *328*, 464-468.
- Tóth, K.; Lindner, E.; Pungor, E.; Zippel, E.; Kellner, R. *Fres. Z. Anal. Chem.* **1988**, *331*, 448-453.
- van den Berg, A.; van der Wal, P.; Ptasiński, D.; Sudhölter, E. J. R.; Bergveld, P.; Reinhoudt, D. N. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2827.
- Buck, R. P.; Toth, K.; Graf, E.; Horvai, G.; Pungor, E. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *223*, 51-66.
- Thoma, A. P.; Viviani-Naurer, A.; Arvanitis, S.; Morf, W. E.; Simon, W. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1567-1572.
- Iglehart, M. L.; Buck, R. P.; Horvai, G.; Pungor, E. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1018-1022.
- Iglehart, M. L.; Buck, R. P.; Pungor, E. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 290-295.
- Lindner, E.; Niegreis, Z.; Tóth, K.; Pungor, E.; Berube, T. R.; Buck, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *259*, 67-80.
- Lindner, E.; Tóth, K.; Horváth, M.; Pungor, E.; Ágai, B.; Bitter, I.; Tóke, L.; Hell, Z. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1985**, *322*, 157-163.
- Lindner, E.; Tóth, K.; Jeney, J.; Horváth, M.; Pungor, E.; Bitter, I.; Ágai, B.; Tóke, L. *Microchim. Acta [Wien]* **1990**, *1*, 157-168.
- Tóth, K.; Lindner, E.; Horváth, M.; Jeney, J.; Bitter, I.; Ágai, B.; Tóke, L. *Anal. Letters* **1989**, *22*, 1185-1207.
- Shortreed, M. R.; Durado, S.; Kopelman, R. *Sensors and Actuators B-Chemical* **1997**, *38*, 8-12.
- Wang, K.; Seiler, K.; Morf, W. E.; Spichiger, U. E.; Simon, W.; Lindner, E.; Pungor, E. *Anal. Sci.* **1990**, *6*, 715-720.
- Lindner, E.; Tóth, K.; Pungor, E.; Behm, F.; Oggenfuss, P.; Welti, D. H.; Ammann, D.; Morf, W. E.; Pretsch, E.; Simon, W. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1127-1131.
- Lindner, E.; Horvath, M.; Toth, K.; Pungor, E.; Bitter, I.; Agai, B.; Toke, L. *Analytical Letters* **1992**, *25*, 453-470.
- Cosofret, V. V.; Nahir, T. M.; Lindner, E.; Buck, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 137-146.
- Lindner, E.; Rosatzin, T. R.; Jeney, J.; Cosofret, V. V.; Simon, W.; Buck, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *352*, 309-312.
- Toth, K.; Lindner, E.; Horvath, M.; Jeney, J.; Pungor, E.; Bitter, I.; Agai, B.; Toke, L. *Electroanalysis* **1993**, *5*, 781-790.
- Toth, K.; Lan, B. T. T.; Jeney, J.; Horvath, M.; Bitter, I.; Grun, A.; Agai, B.; Toke, L. *Talanta* **1994**, *41*, 1041-1049.
- Lan, B. T. T.; Toth, K. *Analytical Sciences* **1998**, *14*, 191-197.
- Bakker, E.; Nágel, M.; Schaller, U.; Pretsch, E. *Electroanalysis* **1995**, *7*, 817-822.
- Lindner, E.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Lan, B. T. T.; Tóth, K.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1176-1181.
- Morf, W. E.; Sella, K.; Lehmann, B.; Behringer, C.; Tan, S.; Hartman, K.; Sorensen, P.; Simon, W. In *Ion-Selective Electrodes*, 5; Pungor, E., Ed.; Akadémiai Kiadó: Budapest/Hungary, 1989, pp 115-131.
- Morf, W. E.; Sella, K.; Lehmann, B.; Behringer, C.; K., H.; Simon, W. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *67* (9), 1613.
- Lindner, E.; Gyurcsányi, R. E.; Pendley, B. D. *Pure and Appl. Chem.* **2001**, *73*, 17-22.
- Schneider, B.; Zwickl, T.; Federer, B.; Pretsch, E.; Lindner, E. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 4342-4350.
- Gyurcsányi, R. E.; Lindner, E. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4060-4068.
- Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1593-1687.
- Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3083-3132.
- Harsanyi, E. G.; Toth, K.; Pólos, L.; Pungor, E. *Analytical Chemistry* **1982**, *54*, 1094-1097.
- Harsanyi, E. G.; Toth, K.; Pungor, E. *Analytica Chimica Acta* **1984**, *161*, 333-341.
- Gyurcsányi, R. E.; Pergel, É.; Nagy, R.; Kapui, I.; Lan, B. T. T.; Tóth, K.; Bitter, I.; Lindner, E. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2104-2111.
- Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T.; Pretsch, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11347-11348.
- Qin, W.; Zwickl, T.; Pretsch, E. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 3236-3240.
- Lindner, E.; Gyurcsányi, R. E.; Buck, R. P. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 695-702.