

Zárójelentés

Az OTKA pályázat címe: *Szintetikus receptor alapú kémiai szenzorok fejlesztése, tanulmányozása*

A pályázat azonosító száma: *OTKA T 46403*

A pályázat futamideje: *2004-2009*

A kutatási eredmények összefoglalása:

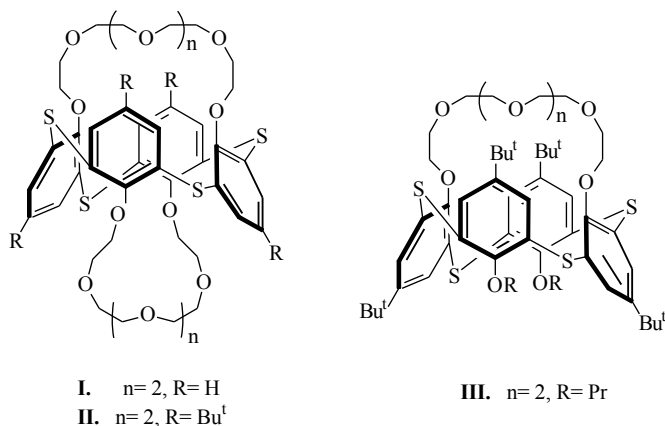
Új, molekuláris felismerésre alkalmas receptor molekulákat (szenzormolekulákat, ionoforokat), elsősorban koronaéter és kalixarén származékokat terveztük és az előállított vegyületeket fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük kémiai szenzorok előállításához. A receptor molekulákat különböző jelátvivő egységekkel egy eszközben integrálva szenzorokat alakítottunk ki élettanilag és környezetvédelmi szempontból fontos ionok, valamint élelmiszerszennyezők meghatározására. Membrántechnológiai fejlesztéseink a szenzor paraméterek javítását célozták. A munka eredményei az alábbi területeken jelentkeztek:

- Új típusú folyadékmembrán alapú potenciometriás érzékelők fejlesztése;
- Membrántranszport folyamatok vizsgálata; az aktív membránkomponensek diffúziós együtthatójának meghatározása;
- Fluoreszcens optikai szenzorok fejlesztése;
- Analitikai módszerek kidolgozása élelmiszerek mikrobiológiai és kémiai szennyezőinek vizsgálatára.

Az egyes fent említett témákban elért eredményekről folyóirat cikkekben, konferencia előadásokban számoltunk be. Az eredményeket röviden az alábbiakban részletezem.

1. Ionszelektív folyadékmembrán elektródok fejlesztése

Originális, 1,3-alternáló-tiakalix 4]mono- és biszkoronaéter molekulák (1. ábra) szerkezete és potenciometriás ionszelektivitása közötti kapcsolatot vizsgálva cézium ionszelektív folyadékmembrán elektródot fejlesztettünk ki. A korona gyűrűvel áthidalt tiakalixarének, az ún. tiakalixkorona vegyületek egy viszonylag fiatal molekulacsalád tagjai, melyek a kalixarének metilén hídjai helyett kén atomot tartalmaznak. Molekula dinamikai számítások és kristályszerkezeti vizsgálatok szerint a tiakalixarének gyűrű mérete a megfelelő kalixarének gyűrű méreténél 0.5 Å-el nagyobb.

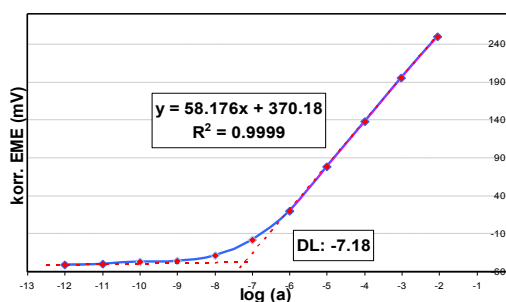


1. ábra. 1,3-alternáló-tiakalix 4] mono- és bis(korona-6) éterek.

Potenciometriás ionszelektív vizsgálataink rámutattak arra, hogy a vizsgált molekulák mindegyike kitüntetett cézium ionszelektivitást mutat a többi alkálifémionnal, és különösen az alkáliföldfém-ionokkal szemben (számos esetben a $\log K_{\text{Cs}/M}^{\text{pot}} \leq 5$). Megállapítottuk, hogy az átmeneti fémionok nem zavarják jelentősen az elektródok szelektív választát, ami arra utal, hogy a kén atomok nem vesznek részt a komplexképzésben. Az optimalizált membrán összetételű elektródok elektroanalitikai jellemzőit összevetve kitűnt (2. ábra), hogy analitikai kémiai szempontból a legjobb paraméterekkel a tiakalix[4]monokoronaéter alapú érzékelők rendelkeznek; szelektív adataik eléri, sőt bizonyos esetekben meghaladják az irodalomban leírt legjobb cézium elektródok megfelelő adatait. A kialakított érzékelők, illetve receptor molekulák radioaktív hulladékok ^{137}Cs -tartalmának meghatározása, valamint a ^{137}Cs radioaktív hulladékokból történő kinyerése szempontjából jelentősek (1,2).

Membrán	S (mV/dekád)	DL (M)	Reprodukción
			* (±mV)
			$10^{-3}/10^{-4}$
I (DOS)	59.46	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.27/0.21
II (DOS)	59.45	$8.1 \cdot 10^{-8}$	0.09/0.11
III (DOS)	59.64	$6.6 \cdot 10^{-8}$	0.18/0.20
I (o-NPOE)	59.94	$1.2 \cdot 10^{-7}$	0.52/0.50
II (o-NPOE)	59.49	$1.3 \cdot 10^{-6}$	0.24/0.15
III (o-NPOE)	59.95	$8.1 \cdot 10^{-7}$	0.12/0.10

*az elektromotoros erő szórása 10^{-3} M és 10^{-4} M koncentrációjú oldatokban (10 mérésből mindkét oldatban, felváltva)



2. ábra. Optimális membrán-összetételű, tiakalixkorona vegyületek kalibrációs tulajdonságai és reprodukciós adataik.

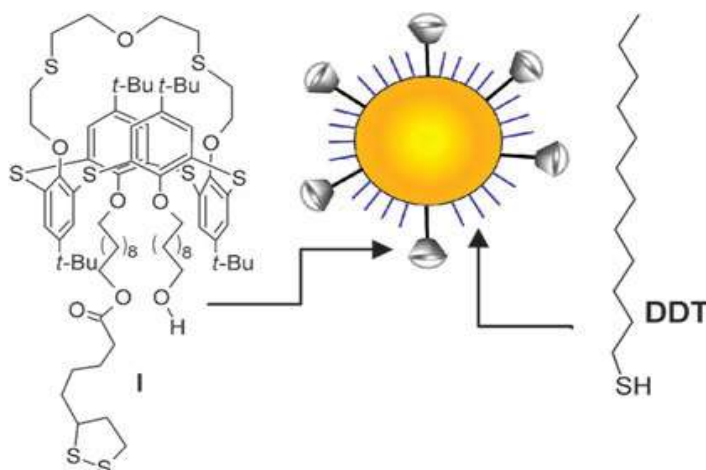
Új ionoforon (N,N,N',N'-tertraciklohexil-3-tiaglutársavdiamid) alapuló ionszelektív elektródot fejlesztettünk ki ivóvíz rézion-tartalmának meghatározására. A folyadékmembrán és a belső elektrolit összetételének a változtatásával optimalizáltuk az elektród szelektivitását és méréshatárát, mely utóbbi kis háttér-elektrolit koncentráció esetén 2×10^{-9} M Cu^{2+} , míg az ivóvíznek megfelelő összetételű mintákban 1×10^{-7} M Cu^{2+} , ami mintegy 50-szer kisebb a megengedett határértéknél. A potenciometriás vízminta elemzéseket ICP-MS módszerrel validáltuk (3).

Az ionszelektív elektródkutatás új távlatait indította el az a felfedezés, hogy az ionszelektív membránelektrodok méréshatára a kis koncentrációk felé nagyságrendekkel csökkenthető a membránon keresztüli transzport folyamatok kontrollálásával (4).

A membrántranszport folyamatok csökkentésének egyik módja a receptor molekulák kovalens rögzítése a membránt alkotó polimer vázhoz. Ez a membrán technológiai lépés nemcsak a megfelelő ionszenzorok elektroanalitikai paramétereinek a javítása és élettartamának növelése miatt bír rendkívüli jelentőséggel, hanem lehetővé teszi új típusú, szelektív ionválasztásra és kinyerésre alkalmas ioncserélő polimerek kifejlesztését is. Munkánk során a műanyagiparban elterjedten alkalmazott monomerekkel kopolimerizációra alkalmas káliumion szelektív (biszkoronaéter típusú) ionfort állítottunk elő, melyet sikeresen immobilizáltunk metil-metakrilát/*n*-butil-akrilát (ún. önlágyító) kopolimerben, majd az ionfort vinilklorid monomerrel polimerizálva elsőként állítottunk

elő olyan PVC-t, amely a polimer láncban kovalensen kötött ionofort tartalmaz. A polimerhez kötött ionofor alapú elektródok analitikailag fontos paraméterei közül elsősorban az elektródok válaszüdejének és élettartalmának a javulását lehetett megfigyelni. Az egyéb szenzor-paraméterek szignifikáns javulásának elmaradása a PVC alacsony ionofor tartalmával magyarázható (5).

Szintetikus receptor kutatásaink során olyan ezüstion szelektív kalixarén ionofort előállítottunk elő, mely kovalensen kapcsolható arany nanorészecskékhez. Elsőként mutattuk meg az ionofor-arany nanorészecske konjugátumok alkalmazását, mint egy új lehetőséget ionoforok ionszelektív membránban való rögzítésére. Az originális ötlet alapján ezüst szenzort fejlesztettünk ki, mely nanomólos kimutatási határral jelzi az ezüstionok jelenlétét (3. ábra).



3. ábra. A receptor-nanorészecske njugátum sematikus bemutatása és felületmódosító vegyületek szerkezeti képlete (I: receptor molekula; DDT:1-dekántiol).

Membránvizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az arany nanorészecskékhez rögzített ionofor diffúziós állandója nagyságrendekkel kisebb, mint a lágy PVC-membránban oldott, „szabad” ionoforé, és ennek tulajdonítható a felhasználásával készült szenzor rendkívül előnyös kimutatási határa. Az ezüst szelektív szenzor példáján megmutattuk az ilyen típusú érzékelők nyomanalitikai alkalmazhatóságát. A potenciometriás ezüst szenzor alkalmassá tehető fém nanorészecskékkel jelölt biomolekuláris kölcsönhatások nagyérzékenységű potenciometriás jelzésére is (6).

Új elektród-konstrukciót és eljárást dolgoztunk ki szilárd belső elvezetésű ionszelektív mikroelektródok kialakítására, mely a törekeny mikropipetta elektródok robusztus változatának tekinthető. A konstrukció újszerűsége abban van, hogy az ionszelektív érzékelő egy mikro-üregben helyezkedik el, melyet egy voltammetriás arany mikroelektród kémiai visszaoldásával alakítottunk ki. Az üreg térfogata kb. 25 μL , átmérője pedig 25 μm , mely tartalmazza az arany és az ionszelektív membrán közötti, termodinamikailag jól definiált kontaktust biztosító elektromosan vezető polimer filmet, valamint az ionszelektív membránt. Alapkutatásaink ezen elektródok reprodukálható előállítására és méréshatárának csökkentése irányában folytak. Az elektród konstrukció előnyös kis térfogatú biológiai minták analízise és pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal kombinálva ion-koncentráció változások térben és időben történő nyomon követésére (7).

2. Membrántranszport folyamatok vizsgálata; az aktív membránkomponensek diffúziós együtthatójának meghatározása

Potenciometriás módszert dolgoztunk ki ionofor alapú membránelektrodok valós („torzítatlan”) működési tartományának, méréshatárának és valós szelektivitási adatainak a meghatározására. A módszerrel új ionoforok e szempontok szerinti gyors szűrése valósítható meg. A kísérletileg meghatározott méréshatár és szelektivitási adatok helyességét a korábban már jellemzett („optimalizált”) kálium és kalcium elektrodok megfelelő adatainak a meghatározása alapján, az irodalmi adatokkal való összehasonlítva bizonyítottuk. A módszer jelentősége abban van, hogy irányt ad az anyagtranszport kontrollált szenzorok fejlesztéséhez, membrán-optimalizálási kísérletekhez (8-9).

Ismert, hogy az ionszelektív membránok aktív komponenseinek diffúziós adatai döntően befolyásolják a felhasználással készült elektrodok élettartamát, mérési alsóhatárát és szelektivitását. Ezért a kedvező analitikai paraméterekkel rendelkező elektrodok fejlesztéséhez elengedhetetlenül szükséges a diffúziós koefficiens adatok pontos ismerete. Munkánk során elektrokémiai módszereket; kronoamperometriás (CA) és kronopotenciometriás (CP) módszereket adaptáltunk a szabad ionoforok diffúziós együtthatójának a meghatározására és nagyszámú ionofor diffúziós adatát határoztuk meg ionszelektív PVC-membránokban. Elméletileg meghatároztuk azokat a feltételeket, melyek teljesülése esetén az ion-ionofor komplex diffúziós állandója is meghatározható a regisztrált CA és CP tranziensek alapján. Membrántranszport vizsgálatainkat kiterjesztettük akrilát-metakrilát membránokra is, színes kromoionofor alkalmazásával. Spektrofotometriás vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az ionok diffúziója akrilát-metakrilát membránokban ezerszer kisebb, mint lágy PVC-membránokban, mely az akrilátok, mint membrán-mátrixok előnyös alkalmazására hívja fel a figyelmet (10-14).

3. Fluoreszcens molekulák optikai jellemzése; optikai szenzorok fejlesztése

Optikai szenzorok fejlesztését szemelőtt tartva foglalkoztunk kromofor, ill. fluorofor jelzőegységgel kapcsolt originális receptor molekulák (host molekulák: kromofor vagy fluoreszcens tiakalixkoronaéterek és koronaéterek) spektroszkópiai jellemzésével és vendégmolekulákkal való kölcsönhatásuk fizikai-kémiai jellemzésével és tanulmányoztuk e molekulák különböző típusú jelátalakító egységhez való rögzítési módozatait.

Új optikai szenzor molekulát állítottunk elő tiakalix[4](N-fenilazakorona-5)éter és boronodipirrol-metén (BODIPY) fluorofor kapcsolásával. Spektroszkópiai mérésekkel meghatároztuk a szenzormolekula különböző fémionokkal alkotott komplexeinek sztöchiometriáját és stabilitási állandóját acetonitriles közegben. Megállapítottuk, hogy a BODIPY fluoroforral kapcsolt tiakalixkoronaéter molekula jelentős off-on típusú választ ad átmeneti fémionokra, elsősorban rézionokra. E vegyület fluoreszcenciás viselkedése az ún. PET (fényindukált elektronvándorlás) mechanizmus alapján értelmezhető. A fotostabil fluoreszcens szenzormolekula affinitás típusú kölcsönhatások nagyérzékenységű detektálása szempontjából ígéretes (15).

BODIPY fluoroforral közvetlenül kapcsolt enantiomer tiszta monoaza-18-korona-6 éter szenzormolekulák komplexképzési tulajdonságát királis primer ammónium sók (ónium-ionok) enantiomerjeivel és fémionokkal UV-VIS és fluoreszcencia spektroszkópiával vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a molekula jelentős off-on fluoreszcens választ ad

különböző fémionokra és királis primer aralkil-ammonium ionokra, de jelentős ionszelektivitást csak a kalcium- és ólomionokra mutat. A ligandumok fluoreszcenciás viselkedését az intramolekuláris töltésvándorlás alapján értelmeztük. Az izobutilcsoportot tartalmazó királis ionofor ígéretes fluoreszcens kalcium, illetve ólom ionszelektív szenzor kialakítása szempontjából (16).

Optikai szenzorkutatásaik fontos iránya fluoreszcens cinkion szelektív szenzorok fejlesztése volt, mely az ionos cink biológiai szerepének tisztázása szempontjából nagy jelentőségű. Fluoroforokkal kapcsolt iminodiacetamid szenzormolekulákat állítottunk elő, melyek spektroszkópiai viselkedését, fémkomplexeik sztöchiometriáját, illetve egyensúlyi állandóit acetonitriles közegben vizsgálva megállapítottuk, hogy a naftil jeladó-csoporttal kapcsolt ligandum jelentős cinkion szelektivitást mutat. E szenzormolekula felhasználásával kialakított optikai érzékelő a cinkionokat fluoreszcencia intenzitás csökkenéssel detektálja. Megállapítottuk, hogy szenzormembrán cinkion érzékenysége a nagymértékben függ a membrán összetételétől és ideális esetben a méréstartomány $3 \cdot 10^{-11}$ és $1 \cdot 10^{-8}$ M koncentráció tartományra hangolható. A szenzor cinkion szelektivitása alkáli- és alkáliföldfém ionok jelenlétében is kitüntetett, mely a biológiai alkalmazás szempontjából ígéretes (17).

4. Analitikai módszerek kidolgozása élelmiszerek mikrobiológiai és kémiai szennyezőinek vizsgálatára

Vizsgálatokat végeztünk a *Staphylococcus aureus* meghatározására alkalmas, gyors és érzékeny bioanalitikai módszer fejlesztésére, a mikroba által kiválasztott extraceluláris protein, a hőstabil *Staphylococcus* thermonuclease enzim (TNase) detektálása alapján. A hőstabil enzim nagyérzékenységű meghatározására alkalmas gyors módszer kifejlesztése lehetőséget adna a mikrobiális szennyezés gyors tesztelésére, szemben a rendelkezésre álló több órát, illetve napokat is igénybe vevő módszerekkel. A hőstabil enzim aktivitásának a meghatározására a DNS enzim-katalizált bomlása ad alapot, mely felületi plazmon rezonanciás detektálással követhető. Az SPR mérésekhez az Au-chip felületére 81 bázis hosszúságú tiol-csoportot tartalmazó DNS-t rögzítettünk. Az Au-chip felületének teljes borítottságának, illetve a réteg kompaktságának biztosítása végett a DNS szálak közötti szabad Au felületet merkaptó-hexanollal töltöttük ki. Az Au felület e molekuláris szintű módosítása során azonban átlagosan mindössze $25,4 \text{ m}^2$ SPR jelnövekedést kaptunk és a TNase enzim hatására sem tapasztaltunk jelentős jelcsökkenést. Munkánk további részében a felülethez kötött 81 bázis hosszúságú DNS szálhoz (a merkaptóhexanollal történő térkitöltést követően) egy azzal komplementer, 21 bázis hosszú, 5' végén biotinnal jelölt DNS szálat kapcsoltunk, majd az így kialakított felületet 10 nm arany részecskékhez kapcsolt Streptavidinnel módosítottuk. A kialakított háromkomponensű (DNS₈₁, biotinnal kapcsolt DNS, Au gömbökkel módosított Streptavidin) felületi réteg már jelentős ($165\text{-}100 \text{ m}^2$) SPR jelnövekedést eredményezett. Sajnálatos módon azonban a TNase mennyiség növekedés hatására ebben az esetben sem kaptunk jelentős jelcsökkenést, ami a nagy DNS felületi borítottságra, illetve sztérikus okokra utalhat. További vizsgálatokat a felületi réteg szerkezet módosítása és a mérési körülmények optimalizálása irányában érdemes lenne folytatni, de a munka további folytatását Kiss Gergely munkatársunk munkaviszonyának a megszűnése akadályozta.

Acetilcolin-észteráz enzimmel érzékenyített, stabil, polimerbe zárt, lipidmembrán alapú bioszenzort fejlesztettünk ki karbamát típusú növényvédőszer, mint a Carbofurán

élelmiszer mintákban való meghatározására. A lipidfilm hordozója metilakrilát polimer volt, míg a felismerő anyag az acetilkolin-észteráz enzim. Az acetilkolin enzim katalizált hidrolízise során keletkező hidrogéniont a lipidfilm detektálja, és ez biztosítja az acetilkolin szelektív mérését. A peszticid mérése az enzimműködés inhibíciója (az enzimaktivitás csökkenés mértékének a mérése) alapján valósult meg. Mivel az enzim inhibíció Carbofurán esetében reverzibilis, a bioszenzor regenerálását acetilkolin szubsztrát adagolásával sikerült megvalósítani. A Carbofurán sorozat elemzését a bioszenzort, mint detektort alkalmazó áramló oldatos injektációs (Flow Injection Analysis) módszerrel valósítottuk meg. A módszert sikerrel alkalmaztuk Carbofuran növényvédőszer maradvány meghatározására 50 különböző élelmiszerben (gyümölcsökben, zöldségfélékben és tejtermékekben). A kidolgozott szenzor előállítási stratégia lehetőséget ad a toxikus komponensek meghatározására alkalmas miniatürizált szenzorok és szenzor sorok kialakítására is (18).

A toxikus fémek nagyérzékenységű szimultán meghatározására és speciációs vizsgálatára kémiaiilag módosított voltammetriás bizmutfilm elektródot és stripping voltammetriás módszert fejlesztettünk ki. Az elektródmódosításra egyfelől 2,2'-dipiridilt, és originális kalix[4]arén tetratioamid ionofort használtunk. A bizmutfilm elektród nagy előnye, hogy kiküszöböli a környezetünkre veszélyt jelentő higanyt, mint elektródanyagot a voltammetriás eljárások során, módosítása, pedig növeli a szenzor érzékenységét és szelektivitását. A módosított elektródokkal kombinált stripping voltammetriás módszer érzékenysége (alsó méréshatára) a nyomanalitikának megfelelő, ppb-s, illetve nM-os koncentráció-tartományban van. E módszerrel élelmiszerminták nehézfémion tartalmát határoztuk meg sikerrel és az elektroanalitikai módszert ICP-MS módszerrel validáltuk. A kidolgozott módszer tovább fejlesztve alkalmas lehet élelmiszer-, és környezeti minták fémion tartalmának a mintavételezés helyén, ún. „*in-field*” nyomon követésére (19,20).

Bizmutfilm munkaelektrod alkalmazásával elektroanalitikai módszert dolgoztunk a neonikotinoidhoz tartozó tiametoxam növényvédőszer mennyiségi meghatározására. A voltammetriás módszer alkalmasnak bizonyult a növényvédőszer mezőgazdasági termékekben való meghatározására, valamint a neonikotinoidok fotokatalitikus degradációjának nyomon követésére is. Az elektrokémiai mérési eredmények alapján meghatározott reakció kinetikai adatok jó egyezést mutattak a HPLC/DAD és FTIR mérések alapján meghatározott releváns adatokkal. A kidolgozott eljárás javasolható, mint környezetbarát „screening” módszer élelmiszerek gyors ellenőrzésére (21,22).

Irodalom jegyzék

1. Bereczki R., Csokai V., Grün A., Bitter I., Tóth K.
Crown bridged thiacalix[4]arenes as cesium-selective ionophores in solvent polymeric membrane electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 569 (1-2), 42-49
2. Bereczki Róber: Szintetikus receptor alapú potenciometriás érzékelők fejlesztése és analitikai jellemzése, PhD értekezés, BME, 2005
3. Szigeti Z., Bitter I., Tóth K., Latkoczy Ch., Fliegel D.J., Günther D., Pretsch E.
A novel polymeric membrane electrode for the potentiometric analysis of Cu 2+ in drinking water, *Anal. Chim. Acta*, 2005, 532 (2), 129-136
4. Sokalski T., Ceresa A., Zwickel T., Pretsch E.
Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer electrodes
J. Am. Chem. Soc., 1996, 119 (46) 11347-11348
5. Bereczki R., Gyurcsányi E. R., Ágai B., Tóth K.
Synthesis and characterization of covalently immobilized bis-crown ether based potassium ionophore, *Analyst*, 2005, 30, 63-70.
6. Jágerszki Gy, Grün A., Bitter I., Tóth K., Gyurcsányi E. R.
Ionophore-gold nanoparticle conjugates for Ag⁺-selective sensors for nanomolar detection limit
Chem. Comm. 2010. 46, 607-609

7. Sundfors F., Bereczki R., Bobacka J., Tóth K., Ivaska A., Gyurcsányi E. R.
Microcavity based solid-contact ion-selective microelectrodes,
Electroanalysis, 2006, 18 (13-14), 1372-1378
8. Bereczki R., Takács B., Langmaier J., Neely M., Gyurcsányi E. R., Tóth K., Nagy G., Lindner E.
How to assess the limits of ion-selective electrodes: Method for the determination of the ultimate span, response range, and selectivity coefficients of neutral carrier-based cation selective electrodes,
Analytical Chemistry, 2006, 78 (3), 942-950
9. Bereczki R., Gyurcsányi E. R., Tóth K., Nagy G., Langmaier J., Lindner E.
Simple, single step potential difference measurement for the determination of the ultimate detection limit of ion selective electrodes,
Electroanalysis, 2006, 18 (13-14), 1245-1253
10. Móczár I., Gyurcsányi E.R., Huszthy P., Jágerszki Gy., Tóth K., Lindner E.
Synthesis and characterization of a novel, colored lipophilic additive for spectral imaging the transport in ionophore based ion selective membranes
Electroanalysis, 2006, 18 (13-14) 1396-1407
11. Bodor S., Zook J. M., Lindner E., Tóth K., Gyurcsányi E. R.
Electrochemical methods for the determination of diffusion coefficient of ionophores and ionophore-ion complexes in plasticized PVC membranes,
The Analyst, 2008, 133, 635- 642
12. Bodor S., Zook J. M., Lindner E., Tóth K., Gyurcsányi E. R.
Chronopotentiometric method for the assessment of ionophore diffusion coefficients in solvent polymeric membranes,
Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13, 171-1
13. Zook J. M., Bodor S., Lindner E., Tóth K., Gyurcsányi E. R.
Assessment of ionophore complex diffusion coefficients in solvent polymeric membrane,
Electroanalysis, 2009, 21, 1960-1930
14. Heng L. Y., Tóth K., Hall E. A. H.
Ion-transport and diffusion coefficients of non-plasticised methacrylic-acrylic ion-selective membranes
Talanta, 2004, 63 (1), 73-87.
15. Csokai V., Kádár M., Mai D. L. H., Varga O., Tóth K., Kubinyi M., Grün A., Bitter I.
Synthesis, optical and electroanalytical characterization of a thiacalix[4](N- phenylazacrown-5)ether.BODIPY ionophore,
Tetrahedron, 2008, 64, 1058-1063
16. Móczár I., Huszthy P., Maidics Z., Kádár M., Tóth K.
Synthesis and optical characterization of novel enantiopure BODIPY linked azacrown ethers as potential fluorescent chemosensors,
Tetrahedron, 2009, 65, 8250-8258
17. Urbanova N., Kádár M., Tóth K., Bogáti.B., Andruch V., Bitter I.
Fluorescent Iminodiacetamid derivatives as potential ionophores for optical zinc ion-selective sensors,
Analytical Sciences, 2008, 24, 727-733
18. Nikolelis D.P., Simantiraki M. G., Siontorou Ch. G., Tóth K.
Flow injection analysis of carbofura in food using air stable lipid film based acetylcholinesterase biosensor
Anal. Chim. Acta, 2005, 537 (1-2) 169-177
19. F. Torma, M.Kádár, K. Tóth, E. Tatár
Nafion/ 2, 2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry,
Anal, Chim Acta, 2008, 619, 173-182
20. Torma F, Tóth K.
Calixarene/Nafion modified bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetric determination of lead,
Electroanalysis, 2009, 21, 1961-1969
21. Guzsvány V., Kádár M., Gaál F., Bjelica L., Tóth K.
Bismuth film electrode for the cathodic electrochemical determination of thiamethoxam, *Electroanalysis*, 2006, 18 (13-14): 1363-1371
22. Guzsvány V., Kádár M., Papp Zs, Bjelica L., Gaál F., Tóth K.
Monitoring of photocatalytic degradation of selected Neonicotinoid insecticides by cathodic voltammetry with a bismuth film electrode,
Electroanalysis, 2008, 3, 291-300