



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

SZAKDOLGOZAT

**Kalcium fémindikátorok viselkedése erősen lúgos
oldatokban**

KÉSZÍTETTE:

Vágvölgyi Máté

Kémia BSc szak

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Sipos Pál, egyetemi docens

Dr. Peintler Gábor, egyetemi docens

Gácsi Attila, Ph.D. hallgató

Szeged

2013

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. A komplexometria	7
2.1.1. Komplexometriás titrálások	8
2.1.2. A komplexometriás titrálások végpontjelzése.....	9
2.2. A fémindikátorok általános jellemzése.....	9
2.3. Ca(II) meghatározására irányuló eljárások	11
2.3.1. Komplexometriás Ca(II) meghatározás fémindikátorok alkalmazásával ...	12
2.3.1.1. Murexid	12
2.3.1.2. Patton and Reeder indikátora.....	14
2.3.1.3. Timolftalexon	14
2.3.1.4. Xilenolnarancs	15
2.3.1.5. Eriokrómkék SE	16
2.4. UV-látható abszorpciós spektrofotometria ismertetése	17
3. Célkitűzés.....	20
4. Kísérleti rész	22
4.1. Felhasznált anyagok.....	22
4.2. A méréshez alkalmazott spektrofotométer	22
4.3. A PSEQUAD programcsomag ismertetése	24
5. Eredmények	25
5.1. A kiszemelt indikátorok időbeli stabilitásának vizsgálata	25
5.2. Időfüggés vizsgálatok különböző pH értékeken	29
5.2.1. Patton and Reeder indikátor lúgos oldatainak időfüggése	30
5.2.2. Xilenolnarancs indikátor lúgos oldatainak időfüggése	33
5.2.3. Eriokrómkék SE indikátor lúgos oldatainak időfüggése	34
5.3. Kísérletek alacsony koncentrációjú kalcium meghatározására, indikátorokkal ..	37
5.3.1. Oldatfázisbeli komponensek koncentrációinak megállapítása.....	37
5.3.2. Tájékoztató mérések az oldatfázisbeli kalcium kimutatására	37
5.3.3. Oldatfázisbeli kalcium meghatározására irányuló mérések állandó fémion koncentráció mellett	40
5.3.4. Oldatfázisbeli kalcium meghatározására irányuló mérések állandó lúgkoncentráció mellett	45
6. Összefoglalás	50
Irodalomjegyzék	52
Köszönetnyilvánítás.....	54

Melléklet	55
Nyilatkozat.....	58

Tartalmi összefoglaló

A periódusos rendszer elemei közül kiemelkedően fontos biológiai és ipari szereppel bír a kalcium. Oldatbeli viselkedése, minőségi és mennyiségi meghatározása gazdag szakirodalommal bír, mégis kevés olyan műszeres analitikai módszer ismert, amely nyomnyi mennyiségének széles körben alkalmazható, rutinszerű analízisét lehetővé tenné.

Munkám keretében egy olyan új, spektrofotometriás alapokon nyugvó eljárás kidolgozását kíséreltem meg, amely lehetőséget teremt igen alacsony koncentrációjú (10^{-5} M) kalcium erősen alkalikus körülmények közötti gyors és egyszerű meghatározására.

Feladatom végrehajtásának egyik legfontosabb részét jelentette néhány, a szakirodalom alapján ígéretes, a kalcium detektálására alkalmazható komplexometriás indikátor felkutatása. Ennek eredményeként a Murexid, a Patton and Reeder, a Timolftalexon, a Xilenolnarancs és az Eriokrómkék SE indikátorokkal végeztem Vis-spektrometriás méréseket. Első lépésként az festékek adott pH-n ($\text{pH} = 13$) történő időfüggés vizsgálatait végeztem el, majd az itt ígéretesnek bizonyuló indikátorokkal a $\text{pH} 10$ és 14 közötti tartományon is megismételtem a méréseket. Megállapítottam, hogy a kapott eredmények nem minden esetben mutattak összhangot az irodalmi adatokkal. A vizsgálatok végeztével, oldataikban mutatott nagy időbeli stabilitás folytán kizárólag az Eriokrómkék SE és a Xilenolnarancs indikátorok mutatkoztak további vizsgálatok elvégzésére alkalmasnak.

Munkám második felében, a rendelkezésemre álló két indikátorral a célként megjelölt körülmények között tettem kísérletet az oldatbeli kalcium kvantitatív meghatározására. Modellszámításokat végeztem az optimális kísérleti paraméterek megállapítására, mellékcélként kísérletet téve egy vitatott létezésű részecske, a CaOH^+ kimutatására is. Az így megállapított kísérleti körülmények között, kalcium jelenlétében kizárólag az Eriokrómkék SE indikátor mutatott ígéretes spektrális változásokat ahhoz, esetleges kvantitatív számolások lehetőségét magában hordozza. Munkám utolsó részében állandó kalciumion, majd állandó pH mellett tettem kísérletet a fémion kvantitatív mérésére.

Kulcsszavak: Kalcium, spektrofotometria, fémindikátorok, nagy lúgkoncentráció

1. Bevezetés

A komplexképződési reakciók különösen fontos helyet foglalnak el az ionok asszociációján alapuló térfogatos analitikai eljárások között. Komplexképződésről beszélünk akkor, ha a ligandumok (Lewis-bázisok) donoratomjuk szabad elektronpárjával koordinálódnak (kapcsolódnak) a fémionokhoz oly módon, hogy a fémion betöltetlen héja a donoratom elektronpárját befogadja.

A legkülönbézetesebb fémionok mennyiségi meghatározására olyan többfunkciós ligandumokat használunk, amelyeknek egy molekulája a fémion összes létező koordinációs helyének betöltésére elegendő számú és alkalmas donoratomot tartalmaz. Az ilyen ligandumok nagy stabilitású, ismert sztöchiometriai összetételű fémkomplexei egy lépésben és általában nagy sebességgel alakulnak ki. A komplexometriás meghatározásokhoz az amino-polikarbonsavakat, közülük is az etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTE), valamint a dinátriumsóját (EDTA) használjuk a leggyakrabban [1-2].

A periódusos rendszerben is megtalálható fémek közül a kalcium az egyik legrégebb óta tanulmányozott elem, ami arra vezethető vissza, hogy a kalcium elemi fémként kiemelkedően fontos ipari nyersanyag, ionja pedig létfontosságú szereppel bír az élő szervezetek biokémiai folyamataiban. Ipari felhasználása túlnyomórészt építőipari kötő és szerkezeti anyagokban történik (pl. cement, gipsz, mész), ugyanakkor kitűnő megmunkálhatósága és igen erős redukáló tulajdonsága révén széles körben alkalmazzák ötvözetek adalékanyagaként, illetve a vegyiparban redukálószerként. A kalciumion nélkül nincs élet. Kulcsfontosságú szerepet játszik az izomműködésben, a véráramlás folyamatában, az ingerületátvitelben, a szív működés szabályozásában és a sejten belüli információátvitelben [3].

Általános tapasztalat, hogy a kalcium $\text{pH} < 8$ oldatokban kis stabilitású komplexet képez az EDTA-val, melynek következtében a gyakorlatban is szokásos komplexometriás meghatározását 8-as és 13-as pH között végzik. Kényes részét képezi a folyamatnak a titrálandó oldat pH-jának a beállítása. A kalciumot a legoptimálisabb 12 és 13 pH között titrálni, mivel a titrálás végpontját jelző indikátorainak túlnyomó része ezen a pH-n adja a legjobb színátcsapást, ugyanakkor a titrálandó oldat a különféle elválasztási műveletek folytán rendszerint több-kevesebb ammóniumsót is tartalmaz, mely a feladatot nehezíti. Amennyiben az ipar által alkalmazott módszerekre

is kitekintünk, általánosan elmondható, hogy az oldatokban lévő szabad kalcium meghatározása műszeres analitikai eljárásokkal mind a mai napig körülményes, kényelmetlen feladatot jelent, így a klasszikus komplexometriás kalcium meghatározás minden nehézségével együtt továbbra is általánosan elterjedt és bevált módszert jelent.

Többek között kiemelkedő ipari és biológiai fontossága a magyarázat arra, hogy az összes elemek közül a kalcium az, amelynek komplexometriás meghatározásával a legtöbb szerző foglalkozott, és amellyel kapcsolatban a legtöbb közlemény megjelent [4]. Az így publikált könyvek és írások igen jelentős tárházát jelentik a fémion komplexometriás meghatározására használható indikátoroknak is, amelyek változatos tulajdonságaik révén jelenleg is igen jó kiindulópontjai lehetnek a kalciummal kapcsolatos további kutatásoknak.

Annak ellenére, hogy a rendelkezésre álló szakirodalom igen régre visszanyúlóan tanulmányozza a kalcium vizes oldatban mutatott viselkedését, bizonyos kérdések napjainkig sincsenek teljes mértékben tisztázva. Ezen kijelentésre példa a CaOH^+ részecske esete, amelynek lúgos közegben való létezését a termodinamikával foglalkozó kutatók a mai napig sem veszik figyelembe minden esetben.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A komplexometria

A Lewis-sav és Lewis-bázis jellegű molekulák között elektron akceptálása, illetve donálása révén komplexképződési reakciók játszódnak le. A gyakorlatban a Lewis-savak fémionok szoktak lenni, amiket közös néven központi ionnak nevezünk, a Lewis-bázisok pedig különféle szervetlen donoratomok vagy donorcsoportokat tartalmazó szerves molekulák, melyeket összefoglaló néven ligandumoknak nevezünk. A fémionok az elektronszerkezetüktől, valamint a sugaruktól függően több elektronpár akceptálására is képesek, így több donoratomot is képesek koordinálni. Az egy fémion által koordinálható donoratomok maximális számát a fémion koordinációs száma adja meg. Szükséges különbséget tennünk a különféle ligandumok típusai között is. Az egyfogú ligandumok csak egy kötést képesek létesíteni a fémionnal, a többfogúak pedig, értelemszerűen, egynél több kötés kialakítására képesek (kettő-, háromfogú ligandumok stb.)

A komplexképződési folyamatok jellegzetessége, hogy lépcsőzetesen mennek végbe. Az egyszerűség kedvéért, egyfogú ligandum esetén, a töltéseket elhanyagolva:



ahol M az adott fémion, L a ligandum, ML_n pedig a kialakuló komplex. Amennyiben az egyes egyensúlyokra felírjuk a tömeghatás törvényét, úgy megkapjuk az adott komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóit:

$$K_1 = \frac{[ML]}{M [L]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{ML [L]} \quad (5)$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{ML_{n-1} [L]} \quad (6)$$

A lépcsőzetes stabilitási állandók szorzata megadja a komplexszorzatot:

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{M L_n}{M L^n} \quad (7)$$

ahol β a komplexszorzat, vagy más néven a bruttó komplexstabilitási állandó [1,4,5].

2.1.1. Komplexometriás titrálások

A térfogatos analízisben a komplexképződési reakciókat, egészen az 1950-es évek elejéig csak nagyon ritkán használták. Ennek oka arra vezethető vissza, hogy az egyfogú ligandumok komplexképződési reakciói a titrimetriában alkalmazható reakciókkal szemben két fontos elvárásnak nem felelnek meg: reakciók nem egyértelműek, így akár több, lépcsőzetesen képződő komplex is együttesen jelen lehet, illetve a reakciók, a reagensek ekvivalens mennyiségét reagáltatva, nem mennek teljesen (kvantitatív módon) végbe.

A térfogatos analízisben titrálásra használható komplexképződési reakciók kidolgozása Schwarzenbach munkásságának az eredménye, tényleges alkalmazásuk pedig a poli-amino-polikarbonsav ligandumok (ún. komplexonok) analitikai bevezetésével vette kezdetét.

Manapság a legelterjedtebben használt komplexon az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE), illetve annak a dinátrumsója (EDTA) [1]. Az EDTA az alkálifémionokat leszámítva, a legtöbb fémionnal 1:1 arányú komplexet képez, ugyanakkor a mérési körülmények alkalmas megválasztásával, EDTA mérőoldattal gyakorlatilag minden fémion meghatározható. A mérési körülmények megválasztása annak függvényében történik, hogy mekkora stabilitással bír a titrálandó fémion EDTA-komplexe. Megjegyzendő, hogy az EDTA 6 db disszociálabilis protonnal rendelkezik, így az oldat pH-jától függően más és más a protonáltsági állapota és ezen keresztül a fémionokkal képzett látszólagos stabilitási állandója. Ennek kiküszöbölésére, a komplexometriás titrálásokat pufferoldatokban végezzük, mivel így biztosítható, hogy megfelelő stabilitású fém-EDTA komplex képződjön. A legnagyobb stabilitással a három-, illetve négyvegyértékű fémionok EDTA komplexei rendelkeznek, ezen fémionok savas közegben is titrálhatók. Az átmeneti fémek közepes stabilitású EDTA-komplexet

képeznek, így esetükben $\text{pH} = 5-6$ körül, míg az alkáli földfémek a kis stabilitású EDTA-komplexeik folytán $10 - 12$ pH -n titrálhatók meg. A közvetlen titrálások mellett, az adott körülménytől függően alkalmaznak közvetett, illetve visszamérési módszereket is.

2.1.2. A komplexometriás titrálások végpontjelzése

A komplexometriás titrálások végpontjelzésére színes komplexet eredményező komplexképzőket, úgynevezett fémindikátorokat használunk. A végpontjelzés alapját az adja, hogy az indikátornak a meghatározandó fémionnal alkotott komplexének a színe eltér az indikátor ugyanazon reakciókörülmények között tapasztalható saját színétől.

Amikor titrálunk, a mérőoldat legelőször a szabad fémionokkal reagál, majd ezt követően elkezd kisorsítani az indikátort fémkomplexéből. A folyamatot jelzi, hogy a titrálandó oldat színe folyamatosan változik a titrálás előrehaladtával. Az ekvivalenciapontot elérve kizárólag a szabad indikátor színe látszik, így a komplexometriás titrálásokat mindig színállandóságig végezzük.

A komplexometriás titrálások végrehajtása során számos tényezőt kell figyelembe vennünk. Fontos, hogy az indikátor a mérendő fémionnal elég nagy stabilitású komplexet képezzen azért, hogy ne kelljen nagy felesleget alkalmazni kis mennyiségű fémion megkötésére, ugyanakkor a fém-indikátor komplex stabilitása jelentősen kisebb legyen, mint a fém-EDTA komplex stabilitása, mert csak ebben az esetben tudjuk az indikátorhoz kötött fémiont is megtitrálni. Szintén fontos, hogy optimálisan válasszuk meg a mérés során felhasználandó indikátor koncentrációját. Körültekintően kell eljárni az alkalmazott indikátor megválasztásában. Figyelembe kell venni az oldat kémhatást, illetve minden esetleges zavaró tényezőt, amely megghiúsíthatja a mérésünket [2].

2.2. A fémindikátorok általános jellemzése

Ismert jelenség, hogy számos szerves festékanyag oldatához fémsókat adva, az adott oldat színe fémkomplexek képződése következtében megváltozik. A komplexképződéssel együtt járó színváltozás, a festékanyagként alkalmazott molekula belső átrendeződésének az eredménye.

Indikátorként alkalmazható anyagokat olyan színezékek közül kell megválasztani, amelyek komplexképződés közben reagálnak a fémekkel. Ez azt jelenti, hogy a színezékmolekulának komplexképzésre alkalmas funkciós csoportokat kell tartalmaznia. Színváltozás kizárólag akkor következik be a komplexképzés során, ha a komplexképző funkciós csoport közvetlenül a festék kromoforcsoportjának elektron rendszeréhez csatlakozik, és így a fémionokkal lejátszódó komplexképzés során a molekula elektroneloszlása belső átrendeződés következtében nagymértékben megváltozik. Ilyen nagymértékű elektronrendeződés például a kinoidális átalakulás, illetve a heterociklusos gyűrűképződések során jön létre és a gyakorlatban fémek meghatározására alkalmazott indikátorok jelentős része is e két csoport szerint sorolható be. Ismereteseek olyan, a fémekkel színváltozás közben reagáló indikátorok is, amelyek a fentebb említett két folyamat szerinti csoport egyikébe sem sorolhatók be. Vannak olyan indikátorok, amelyek egy-egy fémre specifikusak, és több fém jelenlétében is szelektíven reagálnak a keresett fémmel, ugyanakkor olyan indikátorok is ismertek, amelyek a fémek egész csoportjával színreakciót adnak. Mindkét tulajdonság értékesíthető a komplexometriában.

A különböző származékú színezékek közül azokat, amelyek a titrálások végpontjában a fémion-koncentráció ugrásszerű változását élénk színváltozással jelzik, fém-indikátoroknak nevezzük. Nem minden, a fémekkel színes komplexet képző színezék alkalmazható végpontjelzésre, így az erre a célra használható festékanyagoknak az eddig tárgyaltak mellett, az alábbi követelményeknek kell eleget tenniük.

1. Az indikátorral képzett komplex stabilitásának a fémion EDTA-val képzett komplexének stabilitásánál lényegesen, legalább 10^4 -szer kisebbnek kell lennie. Ennek oka a színváltozás mechanizmusában rejlik. Ahhoz, hogy egy titrálás során az EDTA-nak lehetősége legyen a színes indikátor – fém komplexből a fémiont kivonni fontos, hogy annak a stabilitása jóval kisebb legyen, mint a fém-EDTA komplexé, mivel csak ez esetben szabadul fel az addig komplex formájában kötött indikátor és jelenik meg a saját színe az oldatban, jelezve a titrálás végét.
2. Az indikátor használhatósága szempontjából lényeges, hogy az EDTA az indikátor fémkomplexét gyorsan bontsa meg, mert ellenkező esetben a titrálás végpontja elhúzódhat és a mérésünk pontatlan lesz. Ez a követelmény magával vonja azt is, hogy nem használhatóak indikációs célokra olyan színezékek, amelyek csapadékot vagy

kolloid oldatot képeznek, mivel a csapadékok visszaoldása lassú folyamat, amely a titrálás végpontjának ismételt elhúzódnását vonja maga után.

3. A komplexometriás meghatározások tervezésekor figyelembe kell venni, hogy a fémindikátorok használhatósága általában meghatározott pH-tartományra korlátozódik. Ez magában hordozza azt is, hogy az indikátorok és a fémek különböző pH-értékeknél eltérő stabilitású komplexet képeznek egymással, illetve további tényező, hogy a fémindikátorok jelentős része sav-bázis indikátorként is működik, ezért pufferelünk.

4. Végezetül, az indikátor használhatóságának szempontjából fontos, hogy a szabad indikátor színe és az indikátor fémkomplexének a színe között szemmel jól érzékelhető különbség legyen. Ez azért szükséges, hogy a titrálás végpontjában éles, jól észrevehető színátcsapást kapjunk. A gyakorlatban gyakorta alkalmaznak keverékindikátorokat az élesebb színátcsapás érdekében [6].

2.3. Ca(II) meghatározására irányuló eljárások

Biológiai és ipari fontossága kiemelten értékes elemmé teszi a kalciumot. Összehasonlítva a periódusos rendszer összes többi elemével, a kalcium komplexometriás meghatározásával kapcsolatban jelent meg eddig a legtöbb írás [4].

A kutatócsoporton belül régóta téma a kalcium tömény, lúgos oldatokban történő viselkedése. A tapasztalatok azt mutatják, hogy az oldatokban jelen lévő szabad Ca(II) mérése bonyolult, aminek oka abban keresendő, hogy sok, a gyakorlatban is alkalmazott műszeres analitikai meghatározási mód nem alkalmas a sokszor milligramm, mikrogramm mennyiségű kalcium mennyiségi meghatározására. A kutatócsoporton belül történtek kísérletek kalcium szelektív elektróddal történő meghatározására, de a próbálkozás nem járt sikerrel. A ^{43}Ca jelenlétéből fakadóan lehetőség van Ca(II) NMR-es vizsgálatokra, de problémát jelent az izotóp rendkívül kicsi előfordulása, amely követelménnyé teszi az erősen koncentrált oldatok alkalmazását. Az IR-spektroszkópiai vizsgálatok esetén kizáró tényezőt jelent a vizes közeg.

Összefoglalásként elmondható, hogy a műszeres analitikai módszerek változatos okból fakadó nehézségei hozzájárultak ahhoz, hogy a kalcium megbízható, komplexometriás meghatározása továbbra is széles körben alkalmazott maradjon.

2.3.1. Komplexometriás Ca(II) meghatározás fémindikátorok alkalmazásával

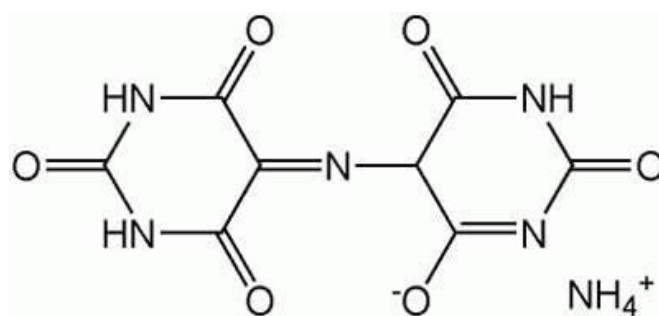
A kalcium csak kis stabilitású komplexet képez az EDTA-val, ebből kifolyólag vizes közegben csak 8-as pH-nál nagyobb értékek esetén éri el a komplex stabilitása azt a határt, amely lehetővé teszi azt, hogy a kalciumot EDTA-val titrálni lehessen. A kalcium vizes közegben pH 8 és 13 között határozható meg. Megemlítendő, hogy alkoholos közegben a kalciummeghatározás alsó határa egészen 6,8 pH értékig eltolható, mivel ilyen körülmények között a kalcium kb. két nagyságrenddel stabilisabb komplexet képez az EDTA-val.

Kényes részét képezi a kalciummeghatározásnak a pH beállítása. A kalciumot 12 és 13 pH között a legoptimálisabb titrálni, mivel a titrálás ekvivalenciapontját jelző indikátorainak döntő többsége ezen a pH-tartományon adja a legjobb színátcsapást. Ismert jelenség, hogy a fémion titrálandó oldata a különféle elválasztások következtében rendszerint több-kevesebb ammóniumsót tartalmaz. A pH beállítását megnehezíti az ammóniumsók jelenléte, mivel ezek koncentrációját nem ismerjük pontosan, és így nem tudjuk, mennyi lúgot adagoljunk az oldatunkhoz ahhoz, hogy az ammóniumsók deprotonálása után az oldat pH-ja a kívánt 12-13 közötti tartományba essen.

Könnyű és bevált módját jelenti a titrálandó kalciumoldat pH beállításánál, ha auramin vagy níluskék indikátorokat adunk az oldatunkhoz. Ezen indikátorok 11,5 pH fölött elszíntelenednek jelezve, hogy elértük a kalcium titrálásához szükséges alsó pH-tartományt. Mivel színtelenek, további előnyük, hogy nem zavarják a kalcium titrálásához alkalmazott fémindikátorok működését.

2.3.1.1. Murexid

A murexid a purpursav ammóniumsója (ammónium-purpurát). Számos fémrel képez változatos színű komplexeket. Kitűnően használható a nikkel(II), a kobalt(II) vagy kobalt(III) és a réz(II) meghatározására, mivel e fémek titrálása során igen éles színátcsapást ad a végpontban. A kalcium 12 és 13 pH között EDTA-val titrálható murexid indikátor jelenlétében, amely során a festék színe rózsaszínes pirosból kékesibolyába csap át. Vizes oldata igen bomlékony [14, 29]. Az indikátor szerkezeti képletét az 1. ábra mutatja be:



1. ábra: Murexid indikátor szerkezeti képlete

A munkám során az elvégzett számítások kiindulópontját az Edmund Bishop által szerkesztett Indicators című könyvben [7], az egyes indikátorokhoz táblázatszerűen rendszerezett konstansok jelentették, amelyek segítséget nyújtottak a későbbi méréseim során tapasztalt jelenségek értelmezésében.

A murexid az egyik legszélesebb körben használt fémindikátor. Karsten és munkatársai [8] kalcium és magnézium EDTA-val végrehajtott titrálásait vizsgálták, többek között murexid indikátor jelenlétében, és munkájuk során megállapították, hogy spektrofotometriás módszert alkalmazva jelentősen pontosabb végpontészlelésre van lehetőség, mint szabad szemmel.

Gordon és Norwitz [9] egy igen pontos spektrofotometriás módszert javasolnak kalcium cirkónium por alkalmazásával, murexid indikátor jelenlétében történő meghatározására. Állításuk szerint, módszerükkel a kalcium meghatározását zavaró ammóniumsók hatékonyan eltávolíthatóak és akár 0,001-0,003% kalcium meghatározása is lehetséges.

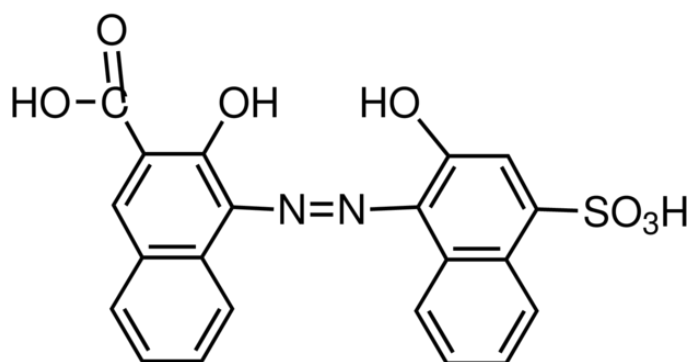
Grudpan és munkatársai [10] murexid jelenlétében történő kalcium meghatározást végeztek úgy, hogy az áramló oldatos injektálós mérés technikát kombinálták spektrofotometriás detektálással. Munkájuk során a murexid vizes és közepesen alkalikus közegben történő szakaszos elbomlását igyekeztek orvosolni úgy, hogy kalcium(II)-oldatot injektáltak etilén-diamin pufferhoz (1 M, pH=11), majd azt hozzáadták vizes közegben feloldott murexidhez (0,0005% w/v), és az így kapott oldatot folyamatos monitorozás alá vetették. Módszerükkel ércék és kábítószer-minták vizsgálata is lehetséges.

Frances és munkatársai sikeresen alkalmazták a murexidet a szérumokban ionizált formában jelen lévő kalcium meghatározására [11]. Ettori és Scoggan is murexidet

használt különböző szérumbintákban jelen lévő kalcium meghatározására. Vizsgálataikhoz kétfényutas spektrofotométert használtak, igen jó egyezéseket kapva a fellelhető szakirodalommal [12].

2.3.1.2. Patton and Reeder indikátora

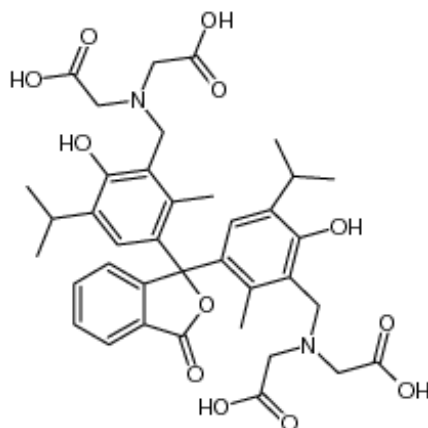
Patton és Reeder a kalcium(II) közvetlen titrálására egy igen jól használható indikátort állítottak elő, amelyet alkalmazva a kalcium 12 és 13,5 pH között megtitrálható. A Patton and Reeder, vagy Kalkonkarbonsav indikátor a végpontban igen éles színátcsapással rendelkezik, a festék borvörösből égszínkébe csap át. A szakirodalom szerint egyike a legjobb kalcium(II) indikátoroknak [13]. Az indikátor szerkezeti képletét a 2. ábra mutatja be:



2. ábra: Patton and Reeder indikátor szerkezeti képlete

2.3.1.3. Timolftalexon

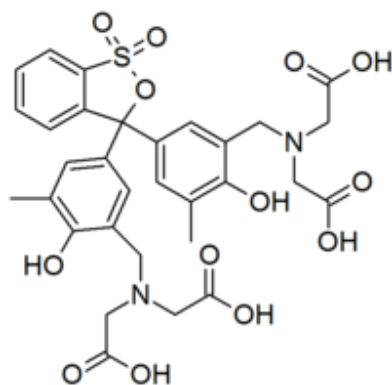
A timolftalexon, vagy timolftalein komplexon egy igen jól használható indikátor az alkáliföldfémek titrálásához. A kalcium(II) 12 és 13 pH között, timolftalexon indikátor jelenlétében közvetlenül titrálható az EDTA-val. Az indikátor alkalikus közegben piszkosszürke színű, fémkomplexei kék színűek [14-15]. Az indikátor szerkezeti képletét a 3. ábra szemlélteti:



3. ábra: *Timolftalein komplexon szerkezeti képlete*

2.3.1.4. Xilenolnarancs

A Xilenolnarancs a szulfoftalein szubsztitúciós terméke. Savas pH-n számos kationnal színváltozás közben reagál. Kitűnően alkalmazható cink, ólom, tallium, tórium, bizmut és mangán titrálásánál. Kalcium meghatározására 10,5-ös pH-n használható. Az indikátorral végzett számítások során a szakirodalomban fellelhető adatok nyújtottak segítséget [16-17]. A xilenolnarancs szerkezeti képlete a 4. ábrán látható:



4. ábra: *Xilenolnarancs indikátor szerkezeti képlete*

A xilenolnarancs tulajdonságainak feltérképezésére Řehák és Körbl különféle fizikai-kémiai vizsgálatokat végzett az indikátorral, illetve annak az egyik kelátjával.

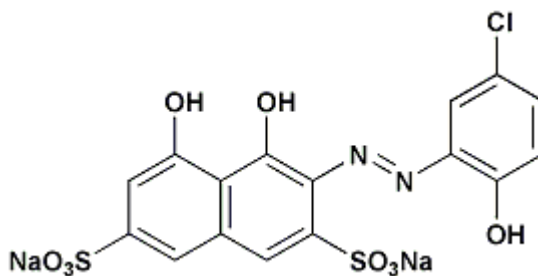
Munkájuk során eredményesen határozták meg a xilenolnarancs disszociációs állandóit [18].

Chromy és Svoboda különféle fémionok közepes alkalikus közegben való meghatározására xilenolnarancs indikátort alkalmazott cetilpiridinium-bromid jelenlétében. Eredményeik szerint, xilenolnarancs indikátor mellett fémion párok, precíz egymás melletti meghatározása lehetséges [19].

Az indikátor széles körű alkalmazhatóságát mutatja, hogy Vydra és munkatársai Fe(III) meghatározáshoz alkalmazva sikerrel dolgoztak ki egy új módszert a fémion végpontjának nagy pontosságú detektálására [20].

2.3.1.5. Eriokrómkék SE

Az Eriokrómkék SE indikátor igen komoly előnye más erioszármazékokkal szemben, hogy erősen alkalikus közegben is stabil. A kalcium 12 pH körül, eriokrómkék SE indikátor felhasználásával közvetlenül titrálható az EDTA-val. Igen sok fémion meghatározására használható. Többek között cink, ólom, mangán, kadmium, kobalt, nikkel, magnézium titrálásához is jó eredménnyel alkalmazható [21]. Az eriokrómkék SE szerkezeti képletét az 5. ábra mutatja be:



5. ábra: Eriokrómkék SE indikátor szerkezeti képlete

James S. Brush, a Michigan állambéli Hurley Hospital munkatársa kísérletsorozatot hajtott végre, hogy feltérképezze az eriokrómkék SE indikátor erősen alkalikus közegben való interakcióját a kalciumionnal [22]. Munkája során számos egyensúlyi állandót határozott meg. Megállapította, hogy igen erős függést mutat az indikátor – fém komplexének különböző különböző koncentrációkon vett látszólagos stabilitási állandója az oldatokban alkalmazott ionerősségtől, illetve vizsgálta a kalciumion üveghez való kötődését is.

Bullock és munkatársai eriokrómkék SE és naftolzöld B indikátorok keverékét alkalmazták mikrogramm mennyiségű kalcium komplexometriás meghatározására. Eredményeik alapján az általuk alkalmazott keverékindikátor igen éles végpontjelzést tesz lehetővé, megkönnyítve a titrálások elvégzését [23].

2.4. UV-látható abszorpciós spektrofotometria ismertetése

Az ultraibolya (UV, 200 – 400 nm) és a látható fény (VIS, 400 – 800 nm) elnyelésekor a molekulák elektroneloszlása megváltozik: a kötő, lazító vagy nemkötő elektronjaik az alacsonyabb energiájú pályákról a nagyobb energiájúakra ugranak át, tehát gerjesztődnek. Az ilyen jellegű elektronátmenetek tanulmányozásával az elektrongerjesztési (vagy-) elektron spektroszkópia foglalkozik. Kromoforoknak nevezzük a molekula azon részleteit, amelyekben az elektronátmenetek létrejönnek, tehát a fényt elnyelik. Azt az energiatartományt, amelynél egy vizsgált kromofor elnyel, elnyelési sávnak nevezzük. Az elnyelési sáv helyét a kromofor anyagi minősége, valamint a kromoforral kölcsönhatásban lévő egyéb csoportok befolyásolnak.

Amennyiben abszorpciós spektrofotometriát alkalmazva egy anyag vizes oldatának a mért fényelnyelését a besugárzó energia függvényében ábrázoljuk, úgynevezett abszorpciós spektrumot kapunk, amely egyszerre hordoz mennyiségi és minőségi információt is. Abban az esetben, ha egy mintaoldatot vizsgálunk, és azt egy I_0 intenzitású, adott hullámhosszúságú fénnel besugárzunk, akkor a mintán áthaladt fény intenzitása a fény abszorpciója miatt I -re csökken le. A fényelnyelést az abszorbanciával (A) jellemezzük, amely egy mértékegység nélküli mennyiség, definíciója szerint:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (8)$$

A fényelnyelést lehetőségünk van a transzmittanciával (T) is jellemezni, amely az átengedett fény és a beeső fény hányadosa:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (9)$$

A koncentrációmérés alapjául a Lambert-Beer törvény szolgál, amely összefüggést teremt az adott kromoforkoncentráció és az abszorbancia között:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (10)$$

ahol A_{λ} az adott hullámhosszúságon mért abszorbancia, ε_{λ} a moláris abszorbancia, c a kromofor koncentrációja és l a rétegvastagság. Fontos tudni a törvényről, hogy kizárólag híg oldatokra alkalmazható, töményebb oldatok esetén különféle módosításokat vagyunk kénytelenek igénybe venni. További eltérést okozhat még a törvénytől a kromofor különböző kémiai reakciói (pl. protonálódási egyensúlyok) és az oldószercseré is.

A módszerhez tartozó műszer az abszorpciós spektrofotométer, amelynek a legfontosabb részét egy olyan fényforrás jelenti, amely a teljes mérési hullámhossztartományt lefedő fényt sugároz ki. Az így kibocsájtott fényt alkalmas optikai eszközzel (pl.:rács, prizma) összetevőire bontjuk és egy kiválasztott hullámhosszúságú nyalábját a mintatartóban elhelyezett mintára irányítjuk. Mintatartóként küvettákat alkalmazunk, amelyeknek az anyagát (kvarc, műanyag, üveg) a szerint választjuk meg, hogy milyen mérési tartományban dolgozunk. Az UV-tartományba eső spektrumok felvételéhez kizárólag a kvarcból készült küvetta alkalmas, mivel a más anyagból készült küvetták maguk is elnyelik az UV-fényt. A küvettán áthaladt fényt egy detektorra vezetjük, amely megméri annak intenzitását.

A spektrofotometriás mérések során a beeső fény intenzitását az oldatban bekövetkező adszorpció, valamint a szóródás és a visszaverődés is csökkenti. A hibaforrás kiküszöbölésének céljából állandó figyelmet kell fordítani arra, hogy a küvetták fénysugár útjába eső oldala a lehető legtisztább legyen, illetve kerüljük a csapadékos, kolloid részecskéket tartalmazó oldatok mérést, amelyek alapvonal eltolódást eredményezhetnek, a meghatározást pontatlanná téve.

Függetlenül attól, hogy milyen hullámhosszon hajtjuk végre a mérésünk, nem várható, hogy ott kizárólag a célmolekula kromoforjának a fényelnyelése okozzon csökkenést a beérkező fény intenzitásában. Figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy maga az oldószer és a küvetta is rendelkezik valamilyen mértékű fényelnyeléssel. Az ezek által okozott elnyelést korrekcióba kell venni, amit a vakoldat segítségével teszünk meg. A vakoldatban (vagy referenciaoldatban) a kromoforon kívül minden, a mérendő mintában jelenlévő komponens megtalálható.

További, méréstervezési kérdés az alkalmazott spektrofotométer megbízható optimális mérési abszorbancia tartományának megállapítása. Kis abszorbancia esetén a belépő és az áteresztett fény intenzitása közötti minimális különbség miatt ($I_0 \approx I$), míg nagy abszorbanciáknál az áteresztett fény kicsiny volta miatt, komoly pontatlansággal járhatnak méréseink. Az optimális mérési abszorbancia tartomány műszerenként változik. Régebbi spektrofotométereknél ez a tartomány a 0,3 és 0,6 abszorbancia közötti intervallumot jelentette, manapság a modernebb készülékek akár a 0,05 és 2 abszorbancia közötti pontos méréseket is lehetővé teszik [24-25].

3. Célkitűzés

Szakdolgozati munkám keretében az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport munkájába kapcsolódtam be, melynek az egyik fő kutatási irányvonala a tömény- és extrém tömény lúgos oldatok viselkedésének a tanulmányozása. Munkám során az ipari és biológiai szempontból is nagy fontossággal bíró kalciumionnal kapcsolatos vizsgálódásokban vettem részt. A kutatásom legfőbb célja egy olyan új mérési módszer meghatározása volt, amely lehetővé teszi az oldatfázisban lévő, igen kis mennyiségben jelen levő (10^{-3} - 10^{-6} M) szabad kalciumion spektrofotometriás módszeren alapuló kvantitatív meghatározását.

A feladat kivitelezéséhez az első célom az volt, hogy a szakirodalmi források alapján olyan indikátorokat találjak, amelyek alkalmasak a kalciumion detektálására, megfelelő mértékben vízzoldhatóak, valamint lúgos és vizes oldataikban elegendően hosszú ideig maradnak stabilak ahhoz, hogy a későbbi méréseimhez érdemlegesen felhasználhassam őket. További szempont volt az adott indikátorok beszerezhetősége, illetve felhasználhatóságuk spektrofotometriás meghatározásokhoz. A feladat végrehajtásával párhuzamosan, célom a méréshez felhasznált kétfényutas UV-VIS spektrofotométer, valamint a hozzá tartozó szoftver használatának elsajátítása volt. A kezdeti méréseimhez a kipróbált indikátorok vizes oldatát pH=13-ra állítottam be, és mindegyik minta mérését állandó időközönként legalább 60 percen keresztül végeztem. A felhasznált indikátorok oldatbeli koncentrációjának megválasztásában szakirodalmi adatokból indultam ki. A kísérleteim során kapott mérési eredményeket az irodalmi adatokkal is összehasonlítom.

A kalciumion gyakorlatban elterjedt, komplexometriás meghatározásának egyik legkényesebb része a pH beállítása. A kalciumot a legjobb 12 és 13 pH között titrálni, ami azzal magyarázható, hogy a titrálás végpontját jelző indikátorainak nagy része, itt adja a legjobb színátcsapást [4]. Ez alapján, a következő lépésben a felhasználhatónak bizonyult indikátorok spektrumainak időfüggését végeztem el, a pH 10 és 14 közötti tartományon. Célom az volt, hogy olyan indikátorokat találjak, amelyek a lúgos pH-skála egy viszonylag széles intervallumán időben megfelelő stabilitást mutatnak ahhoz, hogy a későbbiekben biztonságosan használhassam őket hasonló körülmények között az oldatbeli kalciumion detektálására.

Munkám utolsó lépésében, a még rendelkezésemre álló indikátorokkal, kísérletet tettem alacsony koncentrációban jelen lévő kalciumion lúgos közegben való spektrofotometriás mennyiségi meghatározására.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Indikátor neve	Gyártó	Összegképlet	CAS szám
Murexid	Reanal	$C_8H_8N_6O_6$	3051-09-0
Patton and Reeder	VWR	$C_{21}H_{14}N_2O_7S$	3737-95-9
Timolftalexon	Chemapol	$C_{38}H_{38}N_2Na_4O_{12}$	1913-93-5
Xilenolnarancs	Reanal	$C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$	3618-43-7
Erikrómkék SE	Reanal	$C_{16}H_9ClN_2Na_2O_9S_2$	1058-92-0

1. Táblázat: Felhasznált indikátorok összefoglaló táblázata

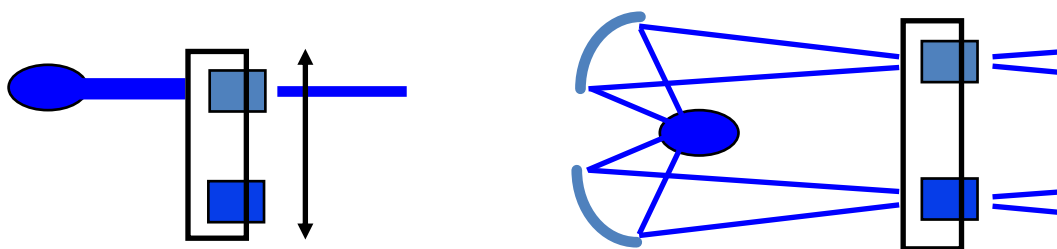
Anyag neve	Gyártó	Tisztaság	CAS szám
NaOH	VWR	Analitikai	1310-73-2
CaCl ₂	Sigma-Aldrich	Analitikai	10043-52-4
NaCl	Normapur	Analitikai	7647-14-5

2. Táblázat: Egyéb felhasznált vegyszerek összefoglaló táblázata

4.2. A méréshez alkalmazott spektrofotométer

A méréseim kivitelezéséhez a Shimadzu UV-1650 UV-VIS típusú kétfényutas spektrofotométert használtam. A regisztráló spektrofotométerek esetében alapvető különbséget teszünk az egy-, illetve kétfényutas készülékek között. Az egyfényutas készülékeknél a minta és a háttér spektrumának a felvétele ugyanazon fényútban

történik, ezzel szemben a kétfényutas spektrofotométerek esetében a minta és a háttér színeke is más és más fényútban kerül rögzítésre. A különbséget a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra: A minta és a háttér rögzítése egy- és kétfényutas spektrofotométer esetén

Ennek megfelelően a műszer két küvetával dolgozik egyszerre. Méréskor az egyik küvetta a mérendő mintát tartalmazza, a másik pedig a referenciaoldatot. Az ilyen készülékek esetében, a mérés végeztével lehetőség van automatikusan kivonni a mért minta abszorbanciájából a referenciaoldat abszorbanciáját, amely így pontosabb meghatározást tesz lehetővé, hiszen csökken a lámpa fényintenzitásának ingadozásából származó hiba, valamint a kapott differenciálspektrum is pontosabb képet szolgáltat az általunk mérni kívánt komponensről [26].

A Shimadzu UV-1650 típusú spektrofotométerének számítógépes vezérlését a cég által kifejlesztett UVProbe szoftverrel végeztem, amely előre beprogramozott időközönkénti automatikus mérés végrehajtását, valamint a közvetlen, mérést követő alapvonal korrekciót is lehetővé teszi.

Az UV-1650 spektrofotométer a 0,1 és 1,1 közötti abszorbancia tartományon alkalmas pontos meghatározásra 4 órás melegedési időt követően.



7. ábra: *A méréshez alkalmazott spektrofotométer fotója*

4.3. A PSEQUAD programcsomag ismertetése

A PSEQUAD egy sokfunkciós program, amely lehetőséget teremt a potenciometriás és/vagy spektrofotometriás egyensúlyi mérésekből stabilitási állandók számítására. A kémia egyensúlyok tanulmányozására a spektrofotometria és potenciometria módszere mutatkozik a legnépszerűbbnek és a PSEQUAD mindkét analitikai eljárás kísérleti adataival képes számolásokat végezni, akár külön, akár a kettővel egyszerre. A program eredményességét alátámasztja, hogy 1999 óta több mint 220 hivatkozásban tüntették fel.

A PSEQUAD segítségével végzett számolások előfeltétele, hogy ismerjük az általunk vizsgált rendszerben az összes jelen lévő és/vagy feltételezett részecskét és a program segítségével igyekszünk figyelembe venni minden lehetséges oldatfázisbeli történést abból a célból, hogy az általunk keresett paramétereket megbecsülhessük.

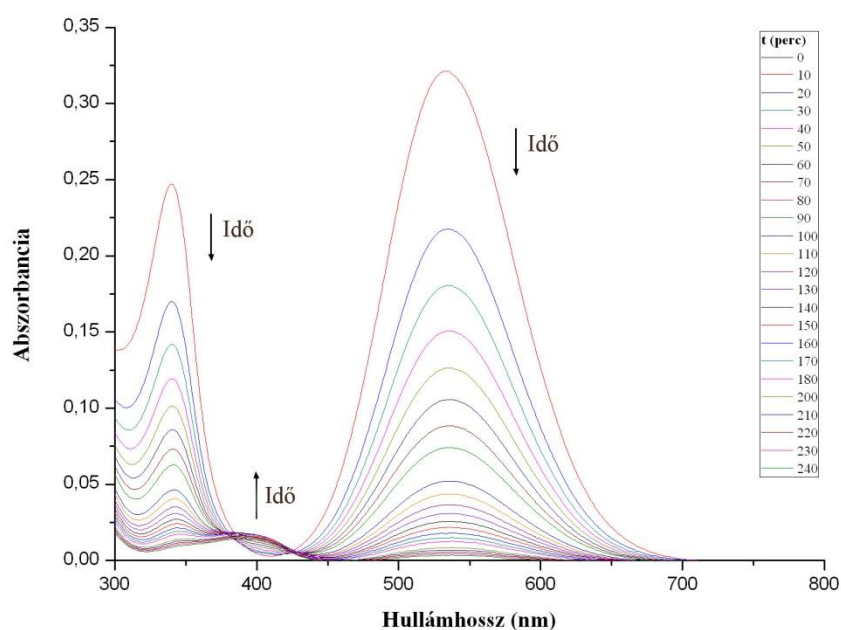
Munkám 5.4.1. fejezetében, a program segítségével az eredeti céloom mellett, kísérletet tettem a CaOH^+ részecske spektrofotometriás detektálására. A CaOH^+ létezése az oldatfázisbeli OH^- koncentráció függvénye, így a PSEQUAD a további méréseknél alkalmazandó lúg-, kalcium- és indikátorkoncentráció becslésére lett felhasználva [27].

5. Eredmények

5.1. A kiszemelt indikátorok időbeli stabilitásának vizsgálata

Munkám első lépéseként a rendelkezésemre álló indikátorok lehetséges bomlásának vizsgálatát végeztem el. A mérés során mindegyik anyag vizes oldatát készítettem el, melyeknek a pH-ját NaOH-törzsoldat segítségével 13-as értékre állítottam be. Az alkalmazott festékek koncentrációit a vegyszerek biztonsági adatlapján is megtalálható oldhatósági adatok alapján választottam meg. A kísérletem elsődleges célja a szelekció volt, azaz hogy megállapítsam, melyek azok az indikátorok, amelyek a további munkám során alkalmatlanok lesznek arra, hogy hasonló körülmények között dolgozni tudjak velük. Mivel a későbbiekben kalciumionot tartalmazó lúgos oldataikban végeznék kvantitatív meghatározást, ezért jelen esetben 2 - 3 óra alatt bekövetkező század nagyságrendű abszorbancia változás tekinthető csak megfelelőnek. Az elkészített minták abszorbanciáját a 300-tól 800 nm-ig terjedő tartományon mértem, 0,5 nm-enkénti adat rögzítés mellett, közepes regisztrálási sebességgel. Az egyes mintákat különböző időtartamon keresztül mértem, állandó időközönként.

A 8. ábra a murexid indikátor ($3,5187 \times 10^{-5}$ M) spektrumának időfüggését szemlélteti pH 13-on. A műszer 240 percen keresztül végezte a mérést, 10 percenkénti színeképfelvétellel.

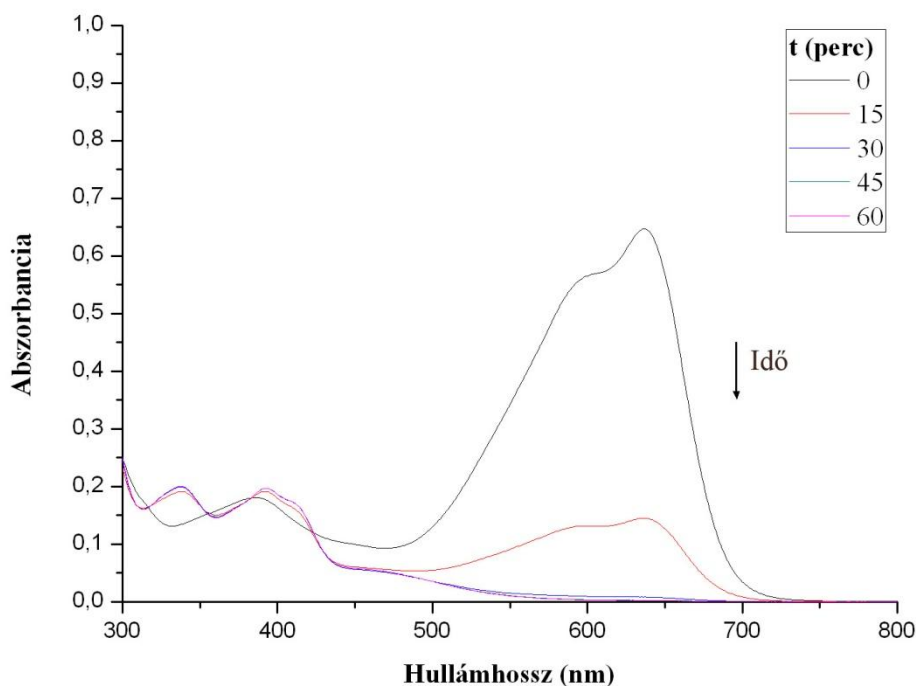


8. ábra: Murexid indikátor lúgos oldatának bomlásvizsgálata.

$$(C_{\text{murexid}} = 3,5187 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 13)$$

A spektrum alapján megállapítható, hogy az indikátor oldata már az első 10 percben is számottevő bomlást szenvedett és 4 óra alatt megközelítőleg teljesen elbomlott. Ilyen nagymértékű változás szabad szemmel is jól látható, az indikátor kezdetben ibolyaszínű oldata pár óra alatt szinte teljesen elszíntelenedett. Az eredmény összhangban van a szakirodalmi adatokkal és egyértelműsíti, hogy a további méréseimhez a murexid alkalmatlan lesz [28].

A 9. ábra a Patton and Reeder indikátor $4,562 \times 10^{-5} \text{ M}$ koncentrációjú oldatának időfüggését szemlélteti 13-as pH-n. A műszer 60 percen keresztül végezte a mérést 15 percenkénti színeképfelvétellel.



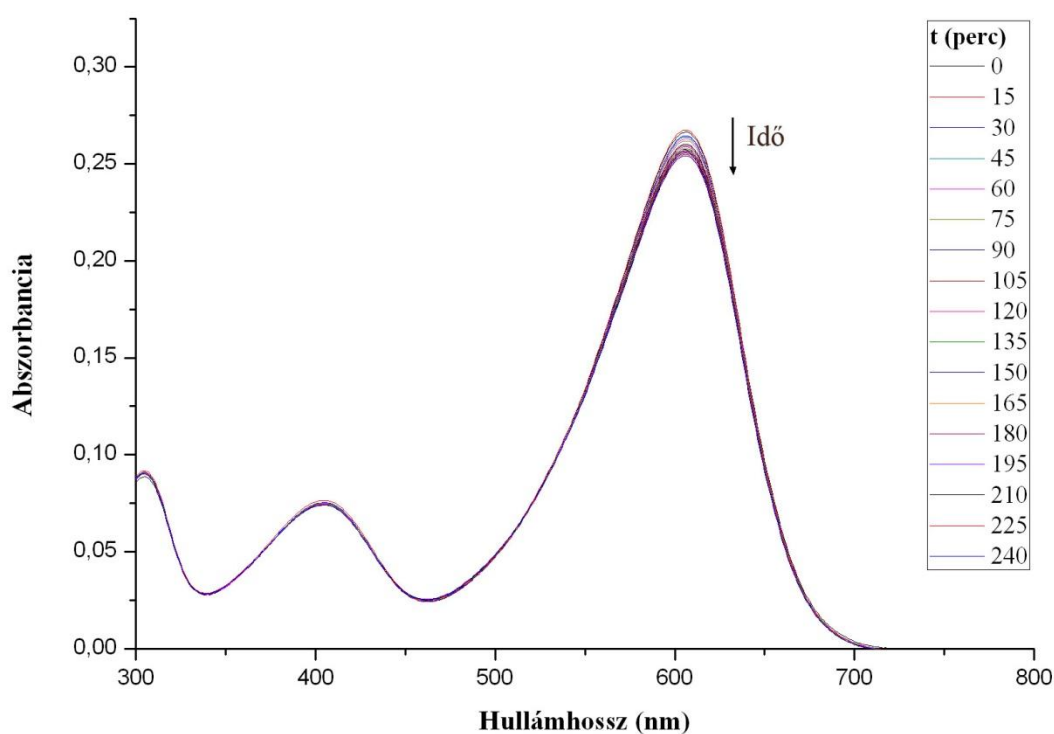
9. ábra: Patton and Reeder indikátor lúgos oldatának bomlásvizsgálata.

$$(C_{\text{PattonandReeder}} = 4,562 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 13)$$

A spektrum egy nagyon gyors bomlási folyamatot mutat be, melynél a legnagyobb változás az első 15 percben már bekövetkezik. A szakirodalmi források alapján, a Patton and Reeder indikátor a kalcium titrálásához az egyik legjobban használható indikátor, köszönhetően a kalciummal alkotott komplexének éles színátcsapása miatt, ugyanakkor a 13-as pH-nak megfelelő lúgos közegben közel

negyed órán át sem maradt stabil. A változás a murexidhez hasonlóan szabad szemmel is nyomom követhető volt, az indikátor kék színe 1 óra elteltével teljesen eltűnt és az oldat kiszíntelenedett. Az eredmény ellenére a Patton and Reeder-t az alkalikus pH tartomány egy szélesebb skáláján is időfüggés vizsgáltam.

A 10. ábra a Timolftalexon $1,2365 \times 10^{-5}$ M-os, pH 13-as oldatának időfüggését ábrázolja. A mérés 240 percen keresztül zajlott, 15 percenkénti automatikus színeképfelvétellel. A Timolftalexon esetében a beméréskor még lúgmentes törzsoldat erős habzását tapasztaltam, amely megnehezítette a pontos koncentráció beállítását, illetve további problémát jelentett a bemért szilárd indikátoranyag gyenge oldódása. Lúgos közegben, a felületi feszültség változásával, a habzás nagymértékben csökkent, de a lassú oldódás következtében csak 1-2 óra várakozás és időközönkénti lassú homogenizálást követően tudtam elérni a bemért szilárd anyag teljes feloldódását.



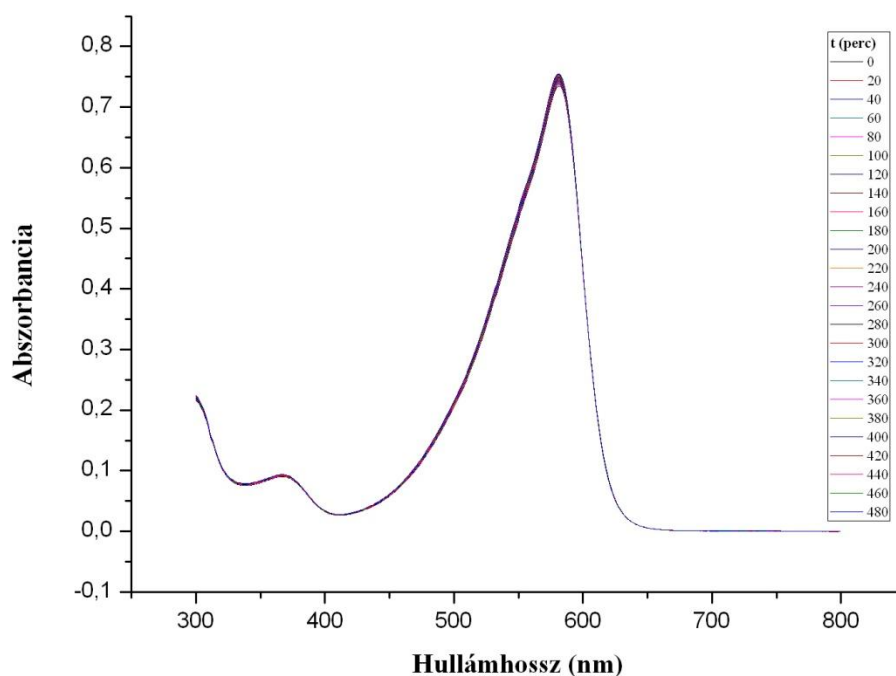
10. ábra: *Timolftalexon indikátor lúgos oldatának bomlásvizsgálata.*

$(C_{\text{Timolftalexon}} = 1,2365 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 13)$

A műszerrel felvett spektrum a mérés elteltével a mért abszorbancia minimális, néhány század értékű csökkenését mutatta, amely még elfogadható változás lehetne, ugyanakkor az indikátoroldat elkészítésekor adódott nehézségek miatt a továbbiakban

nem alkalmaztam a Timolftalexont. A kapott eredmény alátámasztja a szakirodalmi forrásokat, amelyek alapján az Timolftalexon igen jól használható a gyakorlatban szokásos alkalikus közegben történő komplexometriás kalcium meghatározáshoz, valamint a jövőben ígéretes indikátora lehet egy hasonló célú spektrofotometriás eljárásnak is.

A 11. ábra a Xilenolnarancs indikátor $2,9732 \times 10^{-5}$ M-os (20 ppm), 13-as pH-jú oldatának időfüggését szemlélteti. Jelen esetben a mérés 480 percen keresztül zajlott és a műszer 20 percenként automatikusan vette fel a spektrumot.

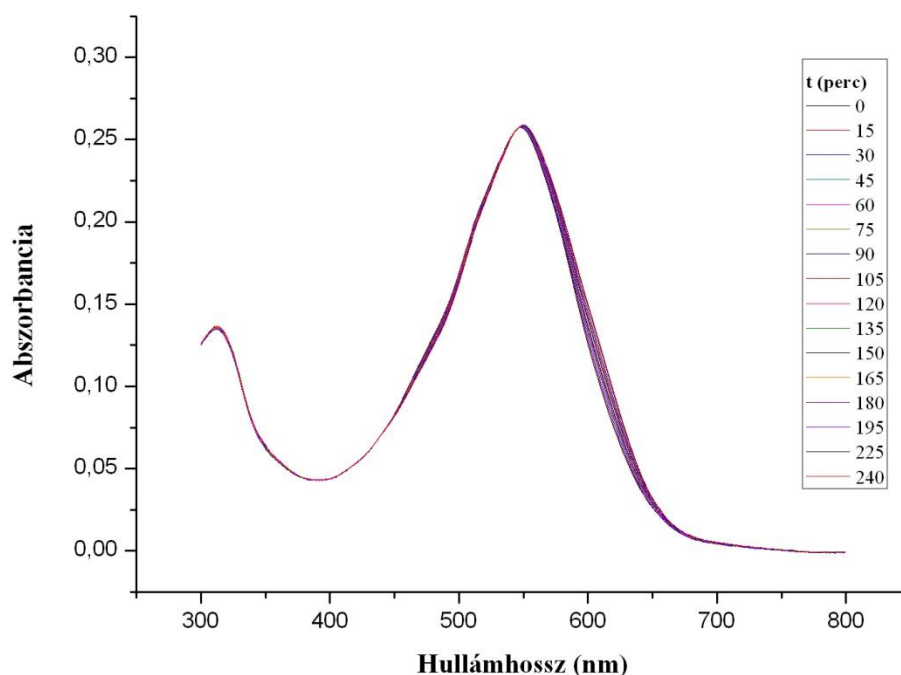


11. ábra: Xilenolnarancs indikátor lúgos oldatának bomlásvizsgálata.

$$(C_{\text{Xilenolnarancs}} = 1,2365 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 13)$$

A színekpről leolvasható, hogy az indikátor oldata a beállított erősen alkalikus közegben megfelelő stabilitást mutat, a 4 óra alatt bekövetkező abszorbancia csökkenés mindössze néhány század értékű. A kapott eredményből kiindulva a Xilenolnarancsot további vizsgálatoknak vettem alá.

A 12. ábra az Eriokrómkék SE indikátor $1,9274 \times 10^{-5}$ M-os (10 ppm), pH 13-as oldatának színekpét mutatja be. A mérés 240 percen keresztül zajlott, a spektrumok 15 percenként lettek felvéve.



12. ábra: *Eriokrómkek SE indikátor lúgos oldatának bomlásvizsgálata.*

$$(C_{\text{Timolftalexon}} = 1,2365 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 13)$$

Az Eriokrómkek SE a szakirodalmi források alapján egyike azon kevés kalcium detektálására alkalmas indikátoroknak, amelyek az erősen lúgos közegben stabilak. A kapott eredmény igazolta a leírtakat, a mintaoldat spektruma időben minimális változáson ment keresztül, így alkalmasnak tartottam a további méréseimhez felhasználni.

5.2. Időfüggés vizsgálatok különböző pH értékeken

Munkám első részének célja azon indikátorok kiszűrése volt, amelyek az erősen lúgos közeg hatására látványos és gyors bomláson mennek keresztül. Második lépésben a felhasználhatónak talált indikátorok különböző pH-n történő időfüggését végeztem el. Célom az volt, hogy megvizsgáljam a még rendelkezésemre álló indikátorok viselkedését az alkalikus pH-tartomány egy szélesebb intervallumán, és ez alapján további információt szerezzek felhasználhatóságukról. A korábbi vizsgálat során kizárólag az Eriokrómkek SE és a Xilenolnarancs indikátorok mutatták a kijelölt

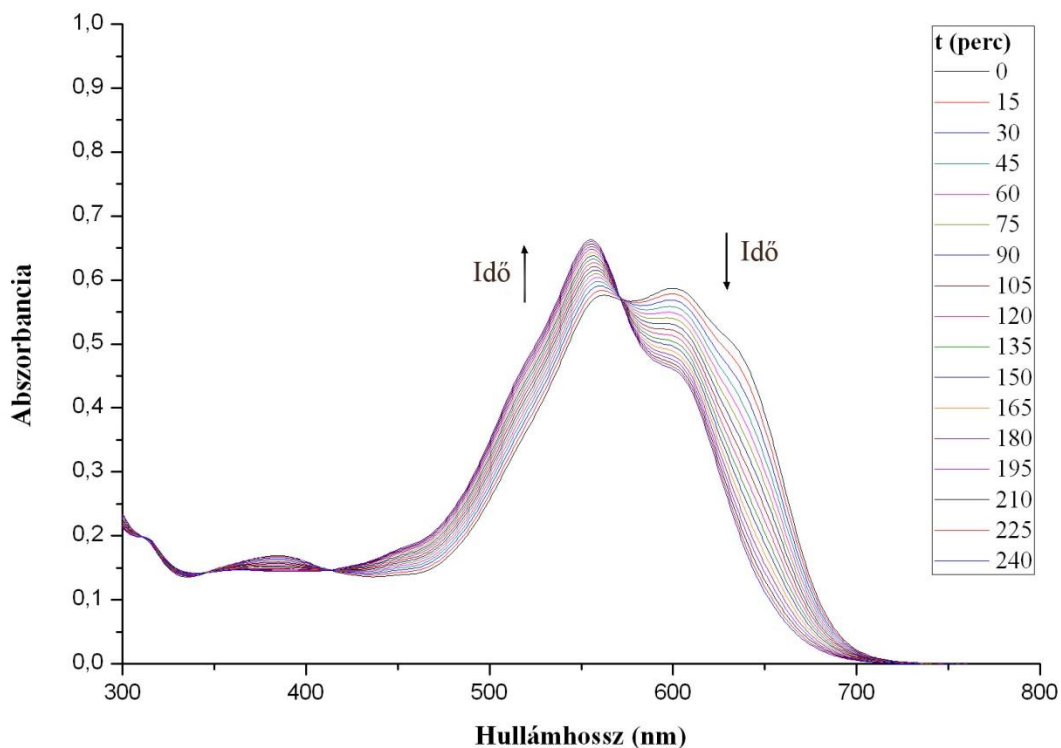
célnak megfelelő viselkedést, így ezen indikátorok vizes oldatainak időfüggését végeztem el úgy, hogy a bomlásvizsgálatnál is alkalmazott festékkoncentrációkat alkalmazva négy azonos koncentrációjú oldatot készítettem indikátoronként, amelyeknek a pH-ját 10-re, 11-re, 12-re és 14-re állítottam be NaOH-oldat segítségével. Mivel a bomlásvizsgálatoknál az itt használt indikátoraim mindegyikét 13-as pH-n már lemértem, azon méréseimet itt nem ismételt meg, a továbbiakban csak utalok rájuk. Annak ellenére, hogy a bomlásvizsgálat egyértelműen kimutatta, hogy a Patton and Reeder indikátor erősen alkalikus közegben rendkívül gyorsan elbomlik, a szakirodalom a kalcium lúgos közegben történő komplexometriás titrálásának egyik legjobb indikátoraként tartja számon [13]. A nem várt eredmény és a rossz tapasztalataink ellenére, a Patton and Reeder indikátor esetében is elvégeztem a kijelölt pH-intervallumon az időfüggés vizsgálatokat.

A spektrofotométer PC-s szoftverén a bomlásvizsgálatoknál is alkalmazott beállításokkal dolgoztam, illetve a festékek koncentrációja is mindegyik esetben ugyanaz maradt. A készített minták abszorbanciáját a 300-tól 800 nm-ig terjedő tartományon mértem, 0,5 nm-enkénti adatfelvétel mellett, közepes regisztrálási sebességgel.

5.2.1. Patton and Reeder indikátor lúgos oldatainak időfüggése

A Patton and Reeder indikátor esetében 4 db, a bomlásvizsgálatoknál alkalmazott $4,562 \times 10^{-5}$ M (20 ppm) festékkoncentrációjú oldatot készítettem, melyeknek a pH-ját NaOH törzsoldattal a kijelölt értékekre (10,11,12,14) állítottam. Mivel az előzetes vizsgálataim 13-as pH-n a festék gyors, percek alatt bekövetkező jelentős bomlását mutatták, ezért az indikátor és a lúg közös oldatba kerülését követően a mérést a lehető leghamarabb igyekeztem elindítani. A kapott spektrumok szisztematikus, monoton változásából kifolyólag e fejezeten belül csak a 10-es és a 14-es pH-n felvett színeképeket szemléltetem a 13. és 14. ábrákon, a 11-es és 12-es pH-jú oldatok ábráit az 1. és a 2. melléklet mutatja be.

A 13. ábra a 10-es pH-ra állított Patton and Reeder mintaoldat spektrumának időfüggését mutatja. A mérést a spektrofotométer 240 percig végezte, 15 percenkénti előre beprogramozott színeképfelvétellel.

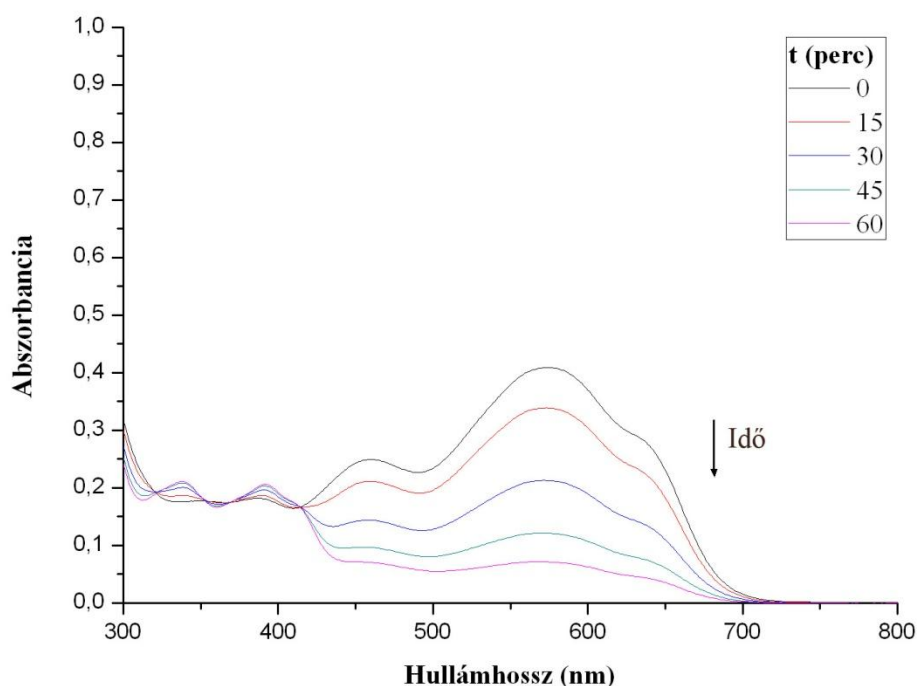


13. ábra: Patton and Reeder indikátor pH 10-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{PattonandReeder}} = 4,562 \times 10^{-5} \text{ M})$$

A kapott spektrum alapján arra következtethetünk, hogy az indikátor a beállított 10-es pH-n, az idő előrehaladtával egy szerkezeti átrendeződésen megy keresztül. Megfigyelhető, hogy a 600 és 650 nm közötti szakaszon a kezdetben megjelenő csúcs fokozatosan eltűnik, ezzel szemben a felvett görbék egy izobesztikus ponton áthaladva 550 nm körül egy újonnan megjelenő csúcsot rajzolnak ki. A küvettába töltött lúgos oldat a vizsgálatot követően is szemmel láthatóan megőrizte kék színét, minimális halványodás volt megfigyelhető.

A Patton and Reeder festék 11-es, 12-es pH-ra beállított mintaoldatának színeképét az 1. és 2. melléklet mutatja be, a 14-es pH-jú oldatét pedig a 14. ábrán láthatjuk. A 11-es pH-jú oldatot 240 percen keresztül mértem, negyedóránkénti automatikus spektrumfelvétellel, a 12-es pH-ra állított oldatot 480 percig mértem, 20 percenkénti színeképfelvétellel, a 14-es pH-jú oldatot pedig ismét 240 percig mértem, 15 percenként újabb spektrumokat felvéve.



14. ábra: *Patton and Reeder* indikátor pH 14-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{PattonandReeder}} = 4,562 \times 10^{-5} \text{ M})$$

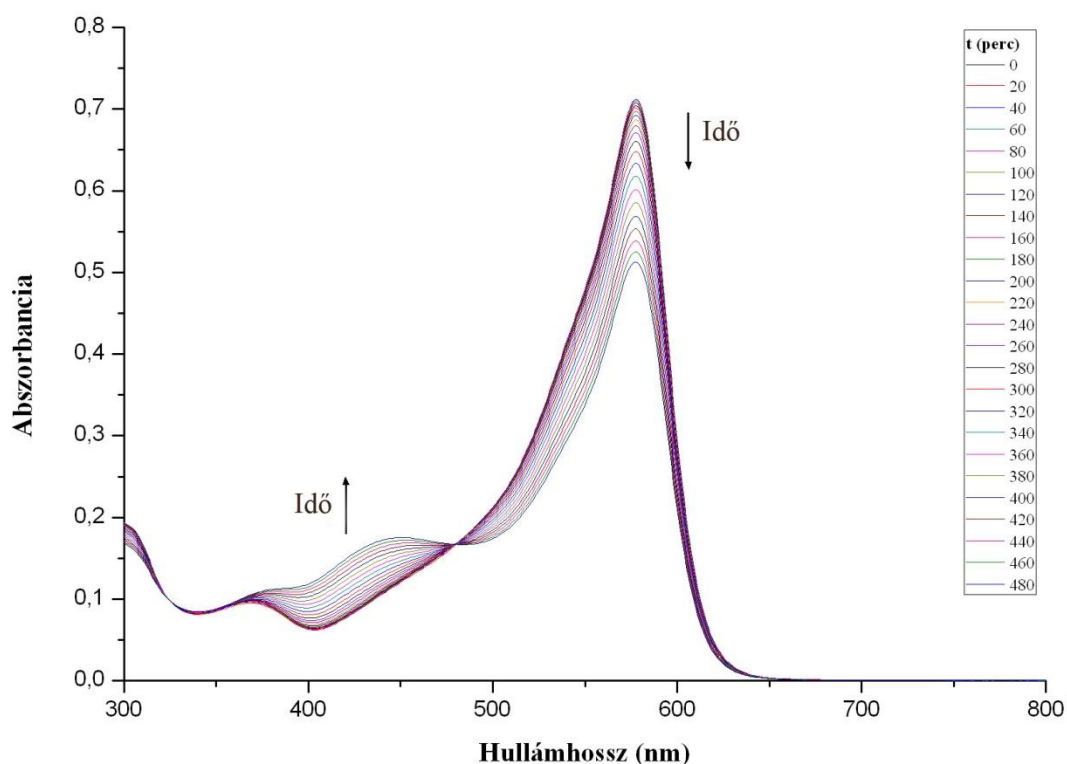
A 10-es pH-t követően, a lúgkoncentrációt továbbnövelve a festékanyag mindegyik esetben, időben is jól nyomon követhető bomlást szenvedett. Általános megállapításként elmondható, hogy a bekövetkezett bomlás a pH-növelésével fokozatosan gyorsult. A változások mindegyik esetben szabad szemmel is láthatóak voltak, a küvettába töltött oldatok már néhány perc elteltével, észlelhetően veszítettek kék színükből és halványodni kezdtek.

A kapott eredmény folytán a Patton and Reeder indikátorral a továbbiakban már nem végeztem kísérleteket. Az irodalom a kalcium 11 és 12-es pH között történő közvetlen komplexometriás titrálásának egyik legalkalmasabb indikátoraként tartja számon [13]., ugyanakkor az erősen lúgos közegben mért gyors bomlása a szélesebb ipari felhasználhatóságát, különös tekintettel a nagy pontosságú analitikai eljárások esetében, megkérdőjelezi.

5.2.2. Xilenolnarancs indikátor lúgos oldatainak időfüggése

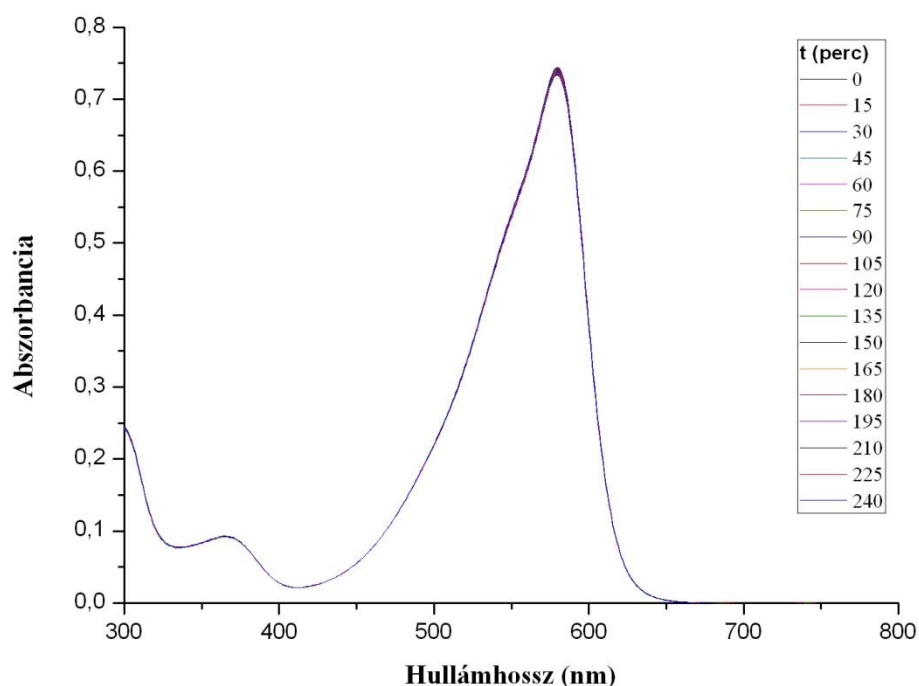
A Xilenolnarancs időfüggés vizsgálatai a Patton and Reeder indikátorhoz hasonló módon történtek. Négy azonos festékkoncentrációjú oldatot készítettem, melyeknek a pH-ját 10-re, 11-re, 12-re és 14-re állítottam be. Az alkalmazott indikátorkoncentráció itt is ugyanaz volt, mint a Xilenolnarancs 13-as pH-n végrehajtott bomlásvizsgálatánál, azaz $2,9732 \times 10^{-5}$ M (20 ppm).

A mérések során készített spektrumok közül a 10-es pH-n mért időfüggés eredményét a 15. ábrán mutatom be, a 11-es pH-n végzett mérést a 3. melléklet szemlélteti, a 12-es pH-n kapott eredményeket a 4. melléklet mutatja be, illetve a 14-es pH-n mért időfüggést a 16. ábrán jelenítem meg. A 10-es és a 11-es pH-jú oldatok esetében az időfüggés vizsgálatokat 480 percen át végeztem, 20 percenkénti spektrumfelvétellel, a 12-es és 14-es pH-jú oldatok esetében a méréseket 240 percig végeztem, 15 percenkénti automatikus színekpfelvétellel.



15. ábra: Xilenolnarancs indikátor pH 10-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{Xilenolnarancs}} = 2,9732 \times 10^{-5} \text{ M})$$



16. ábra: *Xilenolnarancs* indikátor pH 14-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{Xilenolnarancs}} = 2,9732 \times 10^{-5} \text{ M})$$

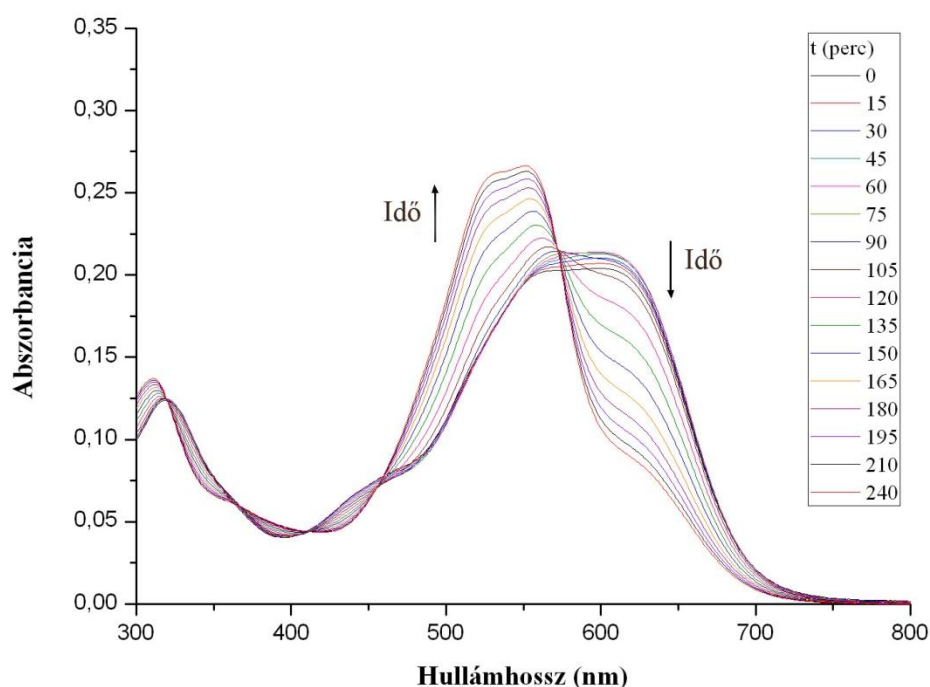
A kapott spektrumok alapján az általános tapasztalat az volt, hogy a Xilenolnarancs lúgos festékoldata a pH növelésével folyamatosan csökkenő bomlást mutat. A kapott eredmények alapján felmerülhet a kérdés, hogy az indikátor semleges pH-jú, közönséges vizes oldata milyen mértékű bomlást mutat, amire a választ a szakirodalom adja meg, állítva, hogy a festék 1 %-os vizes oldata heteken keresztül tárolható [29]. Mivel munkám során végig erősen alkalikus közegben dolgoztam, és a Xilenolnarancs 11-től 14-es pH-ig a számomra kedvező, néhány század értékű abszorbancia csökkenést mutatta, ezért az indikátort alkalmasnak találtam arra, hogy a további kísérletek során felhasználjam.

5.2.3. Eriokrómkek SE indikátor lúgos oldatainak időfüggése

Az időfüggés vizsgálatok az Eriokrómkek SE indikátor esetében is az eddig bemutatott elvek szerint zajlottak. A bomlásvizsgálat során alkalmazott festékkoncentrációt itt is megtartva ($1,9274 \times 10^{-5} \text{ M} - 10 \text{ ppm}$) 4 mintaoldat készült,

melyeknek a pH-ját rendre 10-re, 11-re, 12-re és 14-re állítottam be, NaOH-törzsoldat segítségével.

A felvett spektrumok közül a 10-es pH-jú mintaoldal időfüggés eredményét a 17. ábrán jelenítem meg, a 11-es pH-jú oldattal végzett mérést az 5. melléklet szemlélteti, a 12-es pH-n kapott eredményeket a 4. melléklet mutatja be, illetve a 14-es pH-n mért időfüggést a 18. ábrán mutatom be. A 11-es pH-jú oldat esetében az időfüggés vizsgálatot 480 percen át végeztem, 20 percenkénti spektrumfelvétellel. a 10-es, a 12-es és 14-es pH-jú oldatok esetében a méréseket 240 percig végeztem, 15 percenkénti automatikus színekfelvétellel.



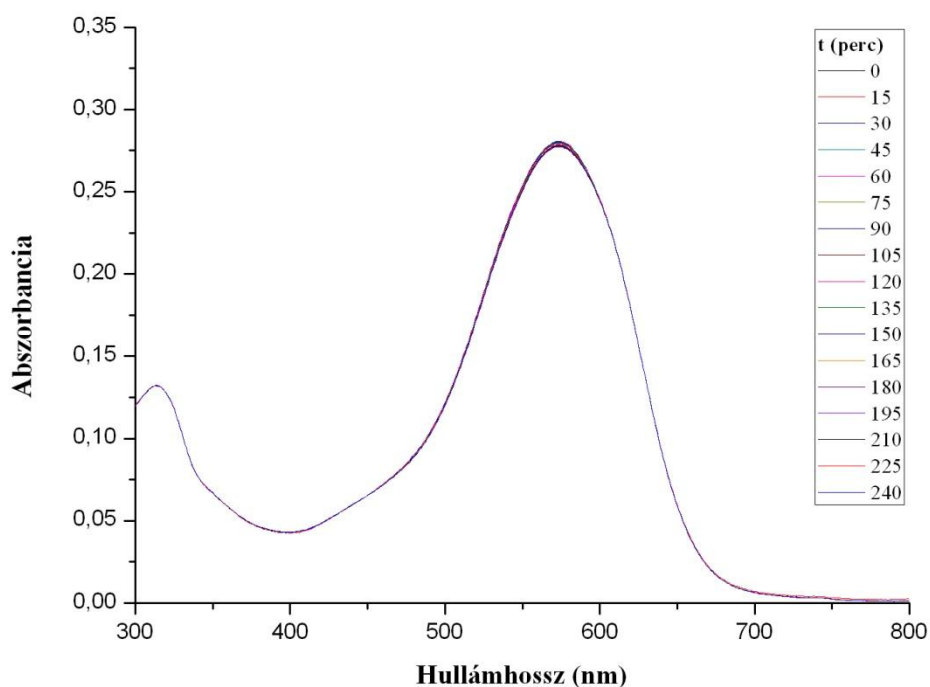
17. ábra: Eriokrómkék SE indikátor pH 10-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{Eriokrómkék SE}} = 1,9274 \times 10^{-5} \text{ M})$$

A 10-es pH-ra állított oldat esetében, a spektrum az indikátor időben bekövetkező szerkezeti átrendeződését mutatja be, amelyre magyarázat lehet az indikátor 10-es pH körül bekövetkező deprotonálódása [30]. A nagymértékű spektrális változás miatt ezen a pH-n az indikátor a kalcium meghatározására alkalmatlan.

Az 5. mellékletben a 11-es pH-jú mintaoldal időfüggését láthatjuk. A spektrum változása ismételten egy szerkezeti átrendeződést mutat be. Annak ellenére, hogy a

görbék változása alapján ez a szerkezeti módosulás a 10-es pH-n tapasztaltakhoz képest jóval lassabban játszódik le és észrevehetően kisebb mértékű is, a megfigyelt jelenség ezen a pH-n is kizárja az indikátor céljainak megfelelő kalcium detektálására irányuló alkalmazását.



18. ábra: Eriokrómkék SE indikátor pH 14-es oldatának időfüggése.

$$(C_{\text{Eriokrómkék SE}} = 1,9274 \times 10^{-5} \text{ M})$$

Amennyiben 11-es pH fölött dolgozunk, a festék alkalikus oldatának spektrumán bekövetkező változások fokozatosan csökkennek. A 6. melléklet 12-es pH-ra állított mintaoldata az indikátor korábban tapasztalt spektrális változásának feltehetően lecsengő szakaszát mutatja be, amire utal a két spektrum 550 nm-től jobbra eső oldalának feltűnő hasonlósága. Az ábrák alapján, a szerkezeti átrendeződéssel szemben az indikátor időben bekövetkező bomlása szinte észrevehetetlen mértékű, a legminimálisabb változások, a Xilenolnarancshoz hasonlóan, a 14-es pH-jú oldat esetében játszódtak le. Az Eriokrómkék SE-vel végzett méréseim a szakirodalmi adatokkal összhangot mutattak, az indikátor megállapíthatóan minimális időfüggést mutatott és 12-es pH fölött is mindössze 0,01 - 0,02 század értékű volt az abszorbania

változása. Ez alapján, a Xilenolnarancs mellett az Eriokrómkék SE lett a másik olyan indikátor, amelyet érdemesnek találtam a további méréseim során is alkalmazni.

5.3. Kísérletek alacsony koncentrációjú kalcium meghatározására, indikátorokkal

Az időfüggés vizsgálatok végeztével a továbbiakban a felhasználhatónak bizonyult két indikátorral, a Xilenolnarancssal és az Eriokrómkék SE-vel folytattam méréseket, immáron kalciumot is tartalmazó oldatokban.

5.3.1. Oldatfázisbeli komponensek koncentrációinak megállapítása

Az időfüggés vizsgálatokat követően, a további kísérletek tervezésének céljából, modellszámításokat végeztem. A számolásokhoz a PSEQUAD nevű programot használtam fel [27]. Célom az volt, hogy olyan koncentrációkat állapítsak meg a program segítségével, amelyek alkalmazásával lehetőségem adódna a CaOH^+ spektrofotometriás detektálására. Ennek figyelembe vételével, szakdolgozatom legfontosabb célkitűzése továbbra is az erősen alkalikus közegben történő alacsony koncentrációjú kalcium meghatározása volt, amit a paraméterek meghatározásakor is szem előtt tartottam. A számolás során kapott eredmények azt mutatták, hogy legalkalmasabban akkor járok el, ha az oldatban lévő kalcium és a hozzáadott indikátor oldatbeli koncentrációját azonos értékre állítom, amely jelen esetben az 5×10^{-5} M értéket jelentette és a program alapján e koncentrációk mellett lesz képes az indikátor a szabad kalcium viszonylag nagy részét a komplexbe vinni és így szemmel látható spektrális változásokat előidézni. A CaOH^+ stabilitási állandóját korábban a csoporton belül már megállapították [31, 32], így a korábbi tapasztalatokat felhasználva, a készítendő oldatokban a lúg koncentrációját a részecske detektálásához legoptimálisabb értékekre állítottam, az én esetemben 0,05 és 0,3 M-ra.

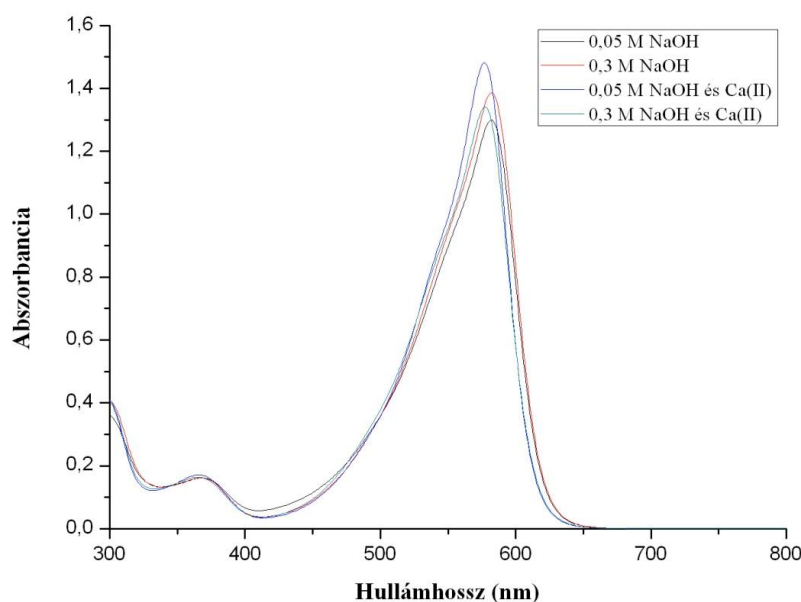
5.3.2. Tájékoztató mérések az oldatfázisbeli kalcium kimutatására

A modellszámításokat követően, legelőször a megállapított koncentrációk alkalmazásával próbaméréseket végeztem a Xilenolnarancs és az Eriokrómkék SE indikátorokkal. Célom az volt, hogy felmérjem milyen, és elsősorban mekkora mértékű

spektrális változásokat eredményez a kalcium oldatbeli jelenléte. Ennek alapján, indikátoronként négy-négy mintaoldatot készítettem, amelyek esetében kettőhöz nem adtam kalciumot, így azok referenciaként szolgáltak a fémion jelenlétének szemléletesebb azonosítására. Feladatom végrehajtásakor, egy adott indikátor esetében két olyan oldatot készítettem, melyekben a festék és a fémion koncentrációja is 5×10^{-5} M volt és az egyiknél 0,3 M, a másiknál pedig 0,05 M lúgkoncentrációt állítottam be NaOH-törzsoldattal. A kimaradó két másik mintaoldatnál is ugyanezen koncentrációkkal dolgoztam, csak a kalcium hiányzott belőlük.

A spektrofotométerrel az előző mérésekben is használt beállításokkal dolgoztam, így a minták abszorbanciáját a 800-tól 300 nm-ig terjedő tartományon mértem, 0,5 nm-enkénti adatgyűjtés mellett, közepes scannelési sebességgel, illetve jelen mérésnél manuálisan, oldatonként minden esetben a 0s időpillanatban vettem fel a görbéket.

A Xilenolnarancs indikátorhoz tartozó spektrumot a 19. ábra mutatja be.



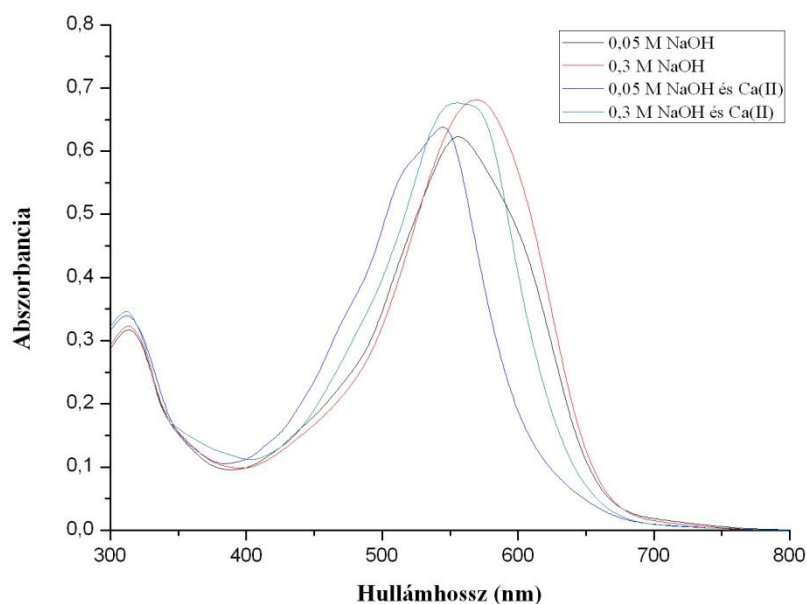
19. ábra: Xilenolnarancs indikátor kalcium azonosítására végzett tájékozódó mérése

$$(c_{\text{Xilenolnarancs}} = c_{\text{Ca(II)}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M})$$

A Xilenolnarancs indikátor esetében, a kalciumion jelenlétére a két kalciummentes referenciaoldatot jelképező csúcsok néhány tized abszorbancia értéknyi megemelkedése utal. A tapasztalt emelkedés mellett, a kalciumot tartalmazó mintaoldatok görbéinek rendkívül minimális euxokróm eltolódása is megfigyelhető, ami látványosabban csak a kirajzolt csúcsoknál látszik. Ahhoz, hogy a későbbiekben

lehetőségem legyen nagy pontosságú kvantitatív számításokat végezni az oldatban jelen lévő teljes kalcium tartalomra, legalább 15-20 nm nagyságú spektrális eltolódás tekinthető csak optimálisnak. Ezzel szemben, a Xilenolnarancs esetében a megfelelő mértékűnél jóval kisebb, a műszer által is alig érzékelhető eltolódás figyelhető meg. Annak ellenére, hogy a Xilenolnarancs igen sokféle fémion detektálására alkalmas [17]., alkalikus közegben is nagy stabilitást mutató indikátor, a kijelölt céloknak megfelelő munkához alkalmatlannak bizonyult, így a további, nagy pontosságot igénylő méréseimhez nem tudtam felhasználni.

Az Eriokrómkek SE indikátorral végzett mérés eredményét a 20. ábrán mutatom be.



20. ábra: Eriokrómkek SE indikátor kalcium azonosítására végzett tájékozódó mérése

$$(c_{\text{Eriokrómkek SE}} = c_{\text{Ca(II)}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M})$$

Megvizsgálva az Eriokrómkek SE indikátor felhasználásával végzett mérések spektrumát, egy jóval összetettebb eredményt láthatunk. Megfigyelhető, hogy az eltérő alkalikus koncentrációhoz tartozó görbék jól megkülönböztethető alakot vesznek fel, amely arra utal, hogy az indikátor feltehetőleg egy szerkezeti átrendeződést szenved a lúgkoncentrációknak megfeleltethető 12,7 (0,05 M) és 13,5 (0,3 M) pH közötti tartományon. Megállapítható, hogy a kalciumot tartalmazó és kalciumot nem tartalmazó referenciaoldatok a megfeleltethető koncentrációkon alakbéli változást szenvednek a

spektrumok és további eredmény, hogy a kalciumot tartalmazó oldatok közel 15 nm nagyságú euxokróom eltolódást mutatnak, amely további vizsgálatokat tett szükségessé az indikátorral, mivel céljaimra is választ adó érdemi következtetések levonására önmagában alkalmatlan.

5.3.3. Oldatfázisbeli kalcium meghatározására irányuló mérések állandó fémion koncentráció mellett

A kalcium jelenlétét kimutatni hivatott tájékozódó méréseket követően, immáron csak az Eriokrómkék SE indikátor jöhetett számításba a további vizsgálatokhoz. Az előzetes számolások eredménye azt mutatta, hogy az alacsony mennyiségű kalcium kimutatására tett törekvéseim, illetve mellékcélként a CaOH^+ detektálásának a célja, akkor járhatnak a legnagyobb valószínűséggel sikerrel, ha 5×10^{-5} M koncentrációt állítók be (mind az indikátorra, mind a kalciumra vonatkozóan). Valamint olyan lúgkoncentrációkat alkalmazok, amelyek a 0,3 M (pH=13,5) és 0,05 M (pH=12,7) közötti tartományba esnek.

Kísérleti munkám e státuszában, a fentebb említett megállapítások alapján, egy 11 tagú oldatsort készítettem. A kísérlet során az alkalmazott kalcium- és festékkoncentrációkat állandó értéken tartva, a kijelölt 13,5 és 12,7 pH közötti intervallumot 11 különböző pH-jú oldattal fedtem le.

A pontosabb mérés érdekében az oldatok ionerősségét is összehangoltam. Az ionerősség az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás erősségét jellemzi, amely híg oldatok esetén az alábbi, (11) képlettel adható meg:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2), \quad (11)$$

ahol I az ionerősség, c_i az ion i -edik koncentrációja molaritása, z_i pedig az i -edik ion töltésszáma. A mérés tervezése során figyelmet fordítottam arra, hogy az oldatsorozat minden egyes tagjának az ionerősségét a törzsoldatokból történő összemérés során azonos értékre, $I=1$ M-ra állítsam be.

A kísérlet végrehajtásának első lépésében 4 különböző törzsoldatot készítettem, az alábbi összetételek szerint:

- A törzsoldat: 0,5 M NaOH és 0,5 M NaCl
- B törzsoldat: 0,00025 M Eriokrómkék SE és 1,0 M NaCl
- C törzsoldat: 0,0005 M CaCl₂ és 0,9985 M NaCl
- D törzsoldat: 1,0 M NaCl

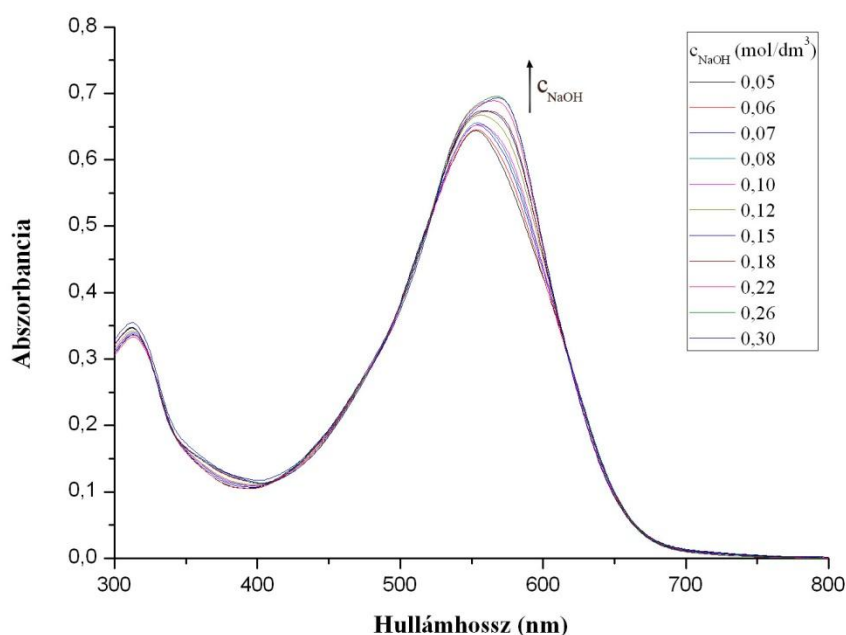
A törzsoldatokból, a megfelelő mennyiségek kimérésével 40 cm³ térfogatú mintaoldatokat készítettem a tervezett oldatsorhoz. Az összeméréskor a 3. táblázat szerint jártam el.

Minták	pH	C _{NaOH} /M	C _{Eriose} /M	C _{CaCl₂} /M	V _A /cm ³	V _B /cm ³	V _C /cm ³	V _D /cm ³
1.	12,699	0,05	0,00005	0,00005	4,00	8,00	4,00	24,00
2.	12,778	0,06	0,00005	0,00005	4,80	8,00	4,00	23,20
3.	12,845	0,07	0,00005	0,00005	5,60	8,00	4,00	22,40
4.	12,903	0,08	0,00005	0,00005	6,40	8,00	4,00	21,60
5.	13,000	0,10	0,00005	0,00005	8,00	8,00	4,00	20,00
6.	13,079	0,12	0,00005	0,00005	9,60	8,00	4,00	18,40
7.	13,176	0,15	0,00005	0,00005	12,00	8,00	4,00	16,00
8.	13,255	0,18	0,00005	0,00005	14,40	8,00	4,00	13,60
9.	13,342	0,22	0,00005	0,00005	17,60	8,00	4,00	10,40
10.	13,415	0,26	0,00005	0,00005	20,80	8,00	4,00	7,20
11.	13,477	0,30	0,00005	0,00005	24,00	8,00	4,00	4,00

3. Táblázat: Oldatsor tervezet az oldatfázisban lévő kalcium kvantitatív mérésének kísérletéhez

Az oldatsor elkészítésekor ügyeltem rá, hogy az indikátort is tartalmazó B törzsoldatból a kimérendő 8 cm³-t mindig utolsóként adjam a készülő oldatokhoz azért, hogy a lehető leginkább minimalizáljam a festék lúgos közegben töltött idejét a mérés megkezdése előtt.

A mérés során, a spektrofotométerrel a 800 és 300 nm közötti tartományon dolgoztam, 0,5 nm-enkénti adatfelvétel mellett, közepes regisztrálási sebességgel. A kapott spektrumot a 21. ábra mutatja be.

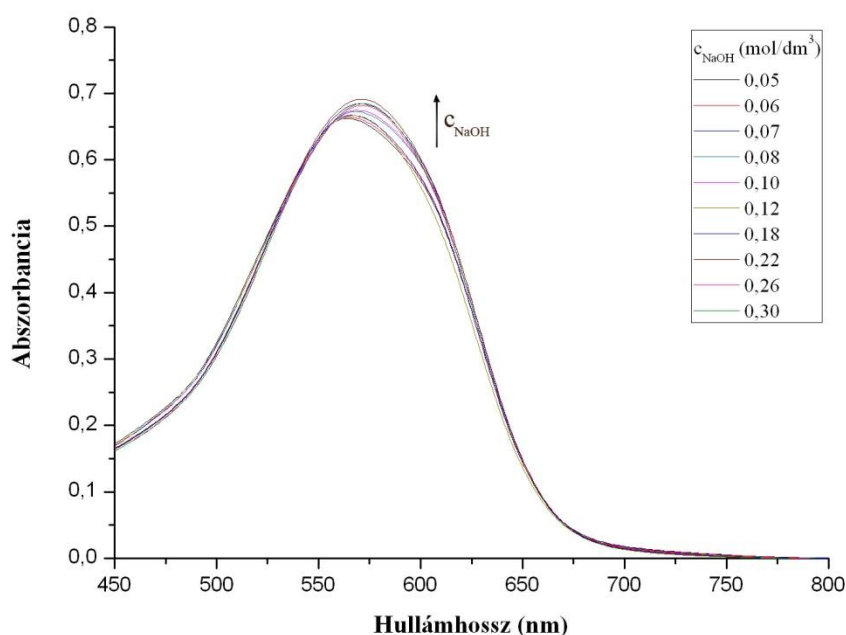


21. ábra: *Ca(II) tartalmú, változó lúgosságú oldatok spektrumai Eriokrómkék SE indikátor alkalmazásával. ($c_{\text{Eriokrómkék SE}} = c_{\text{Ca(II)}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$)*

A kapott ábrán észrevehető, hogy a legkisebb (0,05 M) és legnagyobb lúgkoncentrációhoz (0,3 M) tartozó görbék ismételen ugyanott jelentkeztek, mint a tájékozódó mérés során felvett 20. ábrán, így ezekre vonatkozóan a mérést sikerült megismételnem. Az is belátható, hogy az alak és formai változás egy része a kalcium jelenlétének tudható be, amelynek egy részét az indikátor komplex formájába köti le. Mivel a kísérlet során alkalmazott körülmények között a Ca(OH)_2 kiválása még nem aktuális és ezt alátámasztja, hogy az oldatban nem volt tapasztalható semmilyen jellegű opálosodás, így az indikátor által lekötött kalciumion valószínűsíthetően CaOH^+ formájában van jelen az oldatban.

Mivel mennyiségi meghatározás volt a legfőbb célom és a 21. ábra spektruma önmagában ehhez kevés információt hordoz, így az oldatsort ismét elkészítettem, de jelen esetben, az oldatsorban szereplő mintákhoz nem adtam kalciumot, így a 3. Táblázatban jelölt 4 cm^3 -t a kalcium tartalmú C oldatból nem adtam hozzá az oldatokhoz. Helyettük, a koncentrációváltozásokat elkerülendő a D törzsoldatból (1,0 M NaCl) pótoltam a hiányzó térfogatot.

A kalciummentes oldatsor spektruma a 22. ábrán látható.

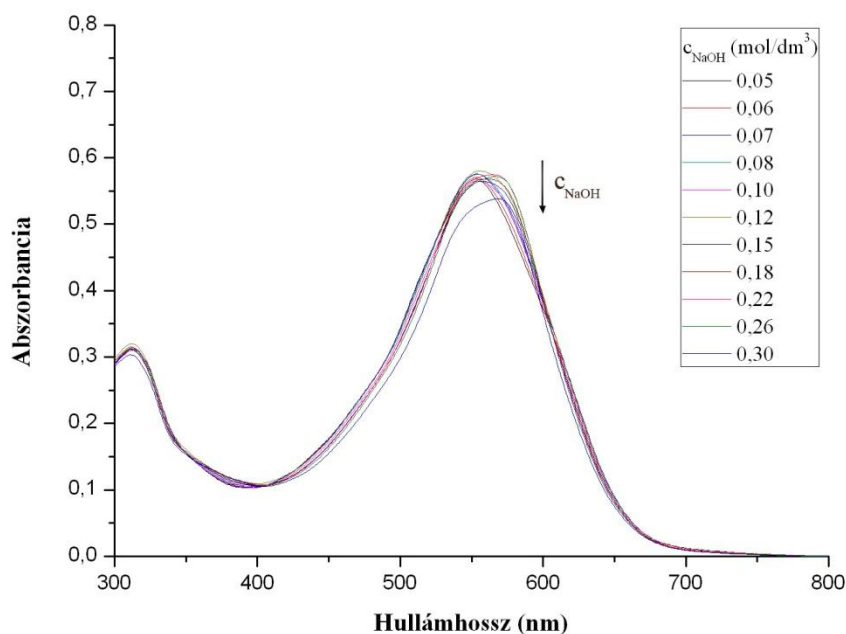


22. ábra: Kalciumot nem tartalmazó, változó lúgosságú oldatok spektrumai Eriokrómkék SE indikátor alkalmazásával. ($c_{\text{Eriokrómkék SE}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$)

Összevetve a fentebb kapott spektrumot a kalciumot tartalmazó oldatok spektrumával (21. ábra) észrevehető, hogy a koncentrációk növelésével bekövetkező spektrális változás a kalcium jelenlététől függetlenül is nagymértékű. A spektrum alapján valószínűsíthető, hogy az indikátor az alkalikus tartomány jelen intervallumán is szerkezeti átrendeződésen megy keresztül. Mivel az előzetes bomlásvizsgálat, illetve az időfüggést vizsgáló mérések egy konkrét pH-értéken történtek, így korábban nem adódott mód arra, hogy az indikátor szerkezeti változását, esetleges protonálódását előzőleg megállapíthassam. Annak ellenére, hogy a 21. ábrán látható kalciumot is tartalmazó oldatsor, illetve a 22. ábrán bemutatott kalciummentes oldatsor spektrumai is észlelhetően eltérnek alakilag, a kapott színeképek azt mutatják, hogy az eltérések nem csak a kalciumion jelenlétéből, hanem az indikátor lehetséges szerkezeti átrendeződéséből is adódnak. Bár az eredmény magában foglalja a minőségi információt, a tapasztalt jelenségből fakadóan, a jelen körülmények között, az indikátor nem teszi lehetővé az általam célként megjelölt módon a kalciummal kapcsolatos bármilyen jellegű mennyiségi analízist, ugyanakkor újabb méréseket irányzott elő.

Mivel a kalcium jelenléte érzékelhető változást eredményezett a spektrumon (22. ábra), ezért fontosnak tartottam a fémiont is tartalmazó oldatok néhány óra (17 óra)

elteltével történő ismételt mérését elvégezni abból a célból, hogy megvizsgáljam milyen hatással bírhat a kalcium hosszas jelenléte az oldatfázisbeli egyensúlyokra. A színeképet a 23. ábra szemlélteti.



23. ábra: *Ca(II) tartalmú, változó lúgosságú oldatok spektrumai Erikrómkék SE indikátor alkalmazásával, 17 óra elteltével ($c_{\text{Erikrómkék SE}} = c_{\text{Ca(II)}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I=1$)*

Amennyiben a 17 óra elteltével kapott spektrumot összevetjük a kalciumos oldatsor elkészítést követően közvetlenül felvett színeképpel (21. ábra) megállapíthatjuk, hogy bár az egyes görbék jelentősebb alaki változást nem mutatnak, azok közel 0,15 abszorbanciával alacsonyabban jelentkeznek, mint a kezdeti mérés esetében. Abban az esetben, ha kitekintünk az Erikrómkék SE indikátorral korábban elvégzett időfüggés vizsgálatokra, ott azt tapasztaltam, hogy 12-es (6. melléklet) 13-as (12. ábra) és 14-es pH-n a festék alkalikus oldata időben igen nagy stabilitással bír, függetlenül a 12-es pH körüli szerkezeti átrendeződéstől, ugyanakkor jelen mérésem a kalcium tartalmú oldatsorral 12,7 és 13,5 pH között nincs összhangban a korábban tapasztaltakkal. Bár az időfüggés méréseket a fentebb említett három pH esetében csak 4 órán át végeztem, illetve a festék koncentrációja is alacsonyabb, $1,9274 \times 10^{-5} \text{ M}$ (10 ppm) volt, mégis a bomlásból fakadó abszorbancia csökkenés egyik esetben sem haladta meg a 0,02-es értéket, szemben a fémiont tartalmazó oldatsor 17 óra eltelte után

tapasztalt közel 0,15 abszorbanca csökkenésével. A tapasztalt jelenségből arra következtettem, hogy az indikátor a fémiont is tartalmazó oldata az aktuális körülmények között jelentősen gyorsabban bomlik el állás közben, tehát időfüggése jóval nagyobb mértékű, mint az indikátor megfeleltethető lúgosságú kalciumot nem tartalmazó oldata. A kapott eredmény ismételt további mérések végrehajtására ösztönzött.

5.3.4. Oldatfázisbeli kalcium meghatározására irányuló mérések állandó lúgkoncentráció mellett

Miután a PSEQUAD segítségével megállapított és megtervezett mérési terv nem bizonyult megfelelőnek a kalcium kvantitatív analízisére, az előzőleg tapasztalt jelenségeket figyelembe véve egy új mérési tervre volt szükségem. Olyan oldatsorozatot készítettem, amelynek minden egyes mintája azonos mennyiségű kalciumot tartalmazott és NaOH-törzsoldat segítségével az oldatok pH-ját változtattam a 12,7 és 13,5 értékek között. Az eredmény rámutatott arra, hogy a vizsgált pH-intervallumon az indikátor szerkezeti átrendeződést szenved, amely olyan nagymértékű, hogy mellette az oldatbeli kalcium számítása nem lehetséges.

Ahhoz, hogy elkerüljem az indikátor fentebb említett pH-intervallumán lejátszódó szerkezeti változását, az új oldatsorozat tagjainak mindegyikét azonos pH-ra állítottam. Mivel az Erikrómkék SE indikátor előzetes időfüggés vizsgálatai során az általános tapasztalat az volt, hogy a festék a pH növekedésével fokozatosan nagyobb stabilitással bír, ezért mindegyik mintaoldatomban 14-es pH-t állítottam be.

A méréshez összesen 7 mintaoldatot készítettem. Az egyes oldatokhoz hozzáadandó CaCl_2 mennyiségeknek a megválasztásában ügyeltem rá, hogy elkerüljem a Ca(OH)_2 kiválást. A mintaoldatokat 50 cm^3 térfogatú lombikokba mértem össze, melyeket az egyes komponensek törzsoldatokból történő bemérése után jelre töltöttem desztillált vízzel. Jelen mérésben az ionerősség azonos értékre állítását figyelmen kívül hagytam. Első lépésként a 3 törzsoldatot készítettem el:

- 2 M koncentrációjú NaOH-oldat
- 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 -oldat
- 0,0025 M koncentrációjú Erikrómkék SE-oldat

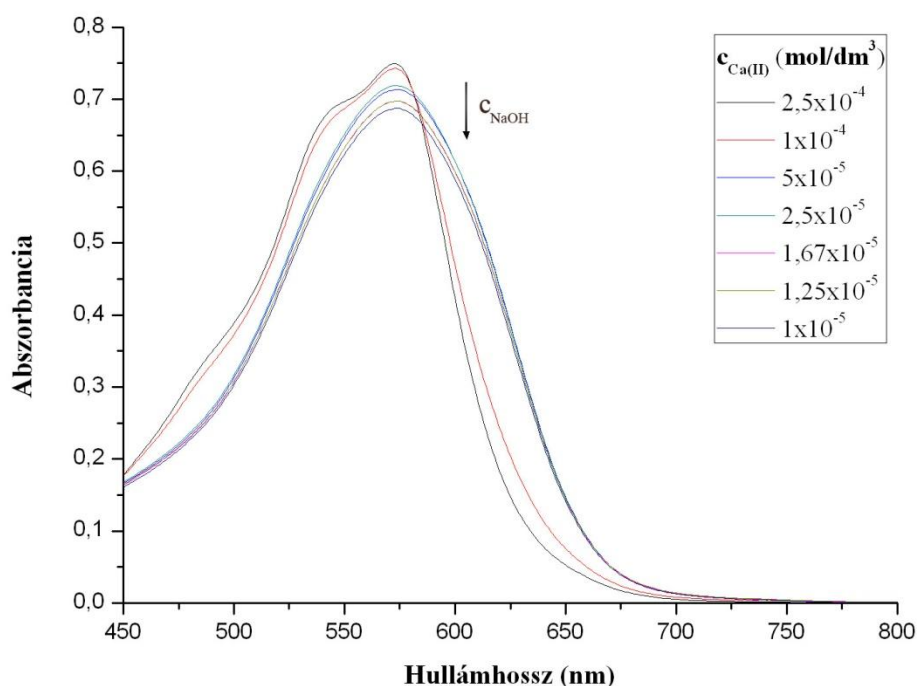
A törzsoldatokból a megfelelő térfogatokat a 4. Táblázat útmutatása szerint mértem össze.

Minták	C_{NaOH}/M	$C_{\text{ErioSE}}/\text{M}$	$C_{\text{CaCl}_2}/\text{M}$	$V_{\text{NaOHtörzs}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{CaCl}_2\text{törzs}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{ErioSEtörzs}}/\text{cm}^3$
1.	1	0,00005	$2,50 \times 10^{-4}$	25,0000	1,250	1
2.	1	0,00005	$1,00 \times 10^{-4}$	25,0000	0,500	1
3.	1	0,00005	$5,00 \times 10^{-5}$	25,0000	0,250	1
4.	1	0,00005	$2,50 \times 10^{-5}$	25,0000	0,125	1
5.	1	0,00005	$1,67 \times 10^{-5}$	25,0000	0,083	1
6.	1	0,00005	$1,25 \times 10^{-5}$	25,0000	0,063	1
7.	1	0,00005	$1,00 \times 10^{-5}$	25,0000	0,050	1

4. Táblázat: Oldatsor tervezet az oldatfázisban lévő kalcium meghatározására állandó pH-n

A mérés menetének kivitelezése az előző, 5.4.3. fejezethez hasonlóan történt, tehát az elkészített oldatsort az összemérést követően lemértem, majd néhány óra elteltével megismételtem a mérést. Mindezen munkák mellett egy kalciumot nem tartalmazó, de az oldatsor tagjaival egyező festék és lúgkoncentrációjú referenciaoldatot is készítettem azért, hogy a feltételezett spektrális változásokat egyszerűen azonosíthassam, illetve időfüggését összevethessem a kalciumot tartalmazó oldatsoréval.

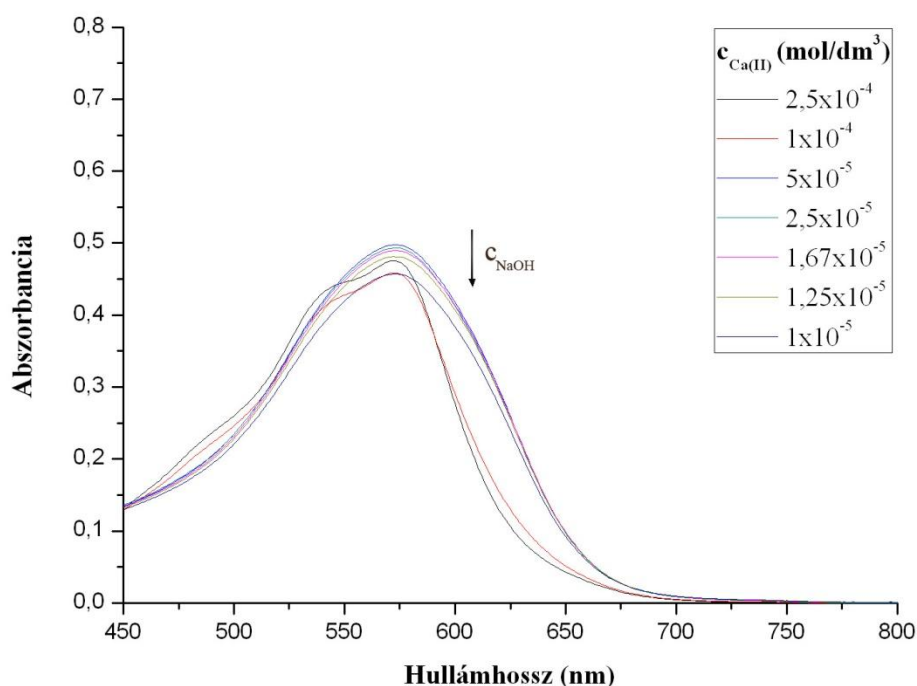
Az aktuális munkám során a spektrofotométer a 800-tól 450 nm-ig terjedő tartományon végezte a méréseket, 0,5 nm-enkénti adatgyűjtéssel, közepes scannelési sebesség mellett. Az újonnan készített mintasor az összemérést követően felvett spektrumait a 24. ábra mutatja be.



24. ábra: *Eltérő Ca(II) tartalmú, azonos pH-jú oldatok spektrumai Eriokrómkek SE indikátor alkalmazásával. ($c_{\text{ErioSE}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 14$ minden oldat esetében)*

Az oldatok színeit elemezve megállapítható, hogy a kalcium mennyiségének arányos változtatása nem lineáris spektrális változásokat eredményezett. Éles váltás jelentkezik a görbék alakjában az $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, illetve az $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ fémion koncentráció között, amelyet követően az alacsonyabb kalciumion mennyiségek felé haladva, az abszorbanciák csökkenésében látszólagos szabályosság áll be. Mivel a 14-es pH-n az Eriokrómkek SE előzőleg komoly stabilitást mutatott (18. ábra) feltehető, hogy a tapasztalt változások kizárólag a fémion jelenlétéből, illetve annak mennyiségéből adódnak. Ezen mennyiségi változások a lineárisnak mondható szakaszon is olyan kicsik, hogy teljeséggel kizárják a kvantitatív számolások lehetőségét, így alkalmatlanná teszik az indikátort a céloknak megjelölt kalciumra vonatkozó mennyiségi meghatározásra.

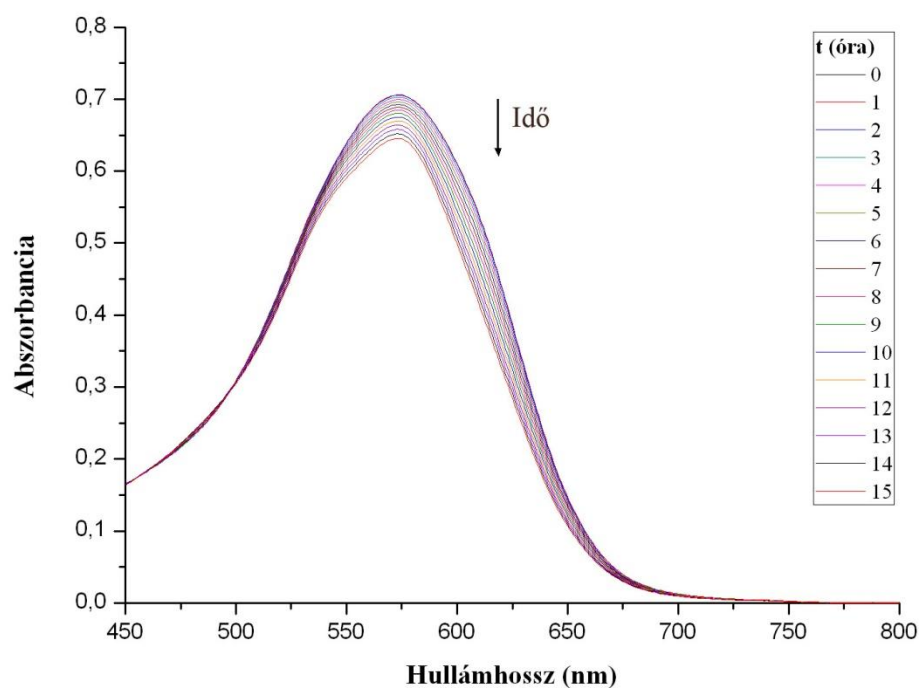
A méréseket, az eredménytől függetlenül, 15 óra múlva megismételttem abból a célból, hogy megfigyeljem, miként befolyásolja a kalcium jelenléte az oldat időbeni stabilitását. A kapott spektrumok a 25. ábrán láthatóak.



25. ábra: *Eltérő Ca(II) tartalmú, azonos pH-jú oldatok spektrumai Eriokrómkek SE indikátor alkalmazásával, az első méréstől számított 15 óra elteltével.*
($c_{\text{ErioSE}} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 14$ minden oldat esetében)

Amennyiben összevetjük a 15 óra elteltével felvett spektrumokat a kezdeti időpillanatban készítettekkel látható, hogy a megfelelő koncentrációkhoz tartozó görbék jelentősen alacsonyabban jelentkeznek a későbbi mérésnél. A spektrumok alapján megállapítható, hogy a bekövetkező abszorbancia változás nagyjából 0,2 nagyságú $\sim 550 \text{ nm}$ -en.

Az összehasonlítás céljából megvizsgáltam egy összetételében azonos, kalciumot nem tartalmazó oldat időfüggését. A kapott eredményt a 26. ábra szemlélteti.



26. ábra: Eriokrómkék SE indikátor $pH=14$ -es kalciummentes oldatának időfüggés vizsgálata ($C_{\text{EriokrómkékSE}}=5 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Az azonos pH-n, illetve festékkoncentráción elvégzett mérés esetében, azonos idő elteltét követően az abszorbancia csökkenése jóval kisebb mértékű, közel 0,07 nagyságú volt. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a kalcium jelenléte az indikátor időfüggését jelentősen befolyásolja. 14-es pH-n, az általam is alkalmazott koncentrációk esetén a festék idő szerinti bomlása közel kétszeres mértékű volt a fémiont is tartalmazó oldatban.

6. Összefoglalás

Szakdolgozati munkámban kísérletet tettem egy olyan új spektrofotometriás alapokon nyugvó módszer meghatározására, amely lehetőséget teremt lúgos- és erősen lúgos oldatokban igen kis koncentrációban (10^{-5} M) jelen lévő kalcium kvantitatív mérésére.

A kutatócsoporthoz csatlakozva az első dolgom a szakirodalomból kiindulva olyan komplexometriás indikátorok felkutatása volt, amelyek alkalmasak a kalcium detektálására, vízzoldhatóak, megfelelő fényelnyelést mutatnak a felhasznált spektrofotométer optimális használhatóságát kijelölő 0,1 és 1 közötti abszorbancia tartományon, lúgos és vizes oldataik időben stabilisak, valamint a kereskedelmi forgalomban is könnyedén beszerezhetők. Kísérleti munkáim során a Murexid, a Patton and Reeder, a Timolftalexon, a Xilenolnarancs és az Eriokrómkék SE indikátorokkal végeztem méréseket. A megfelelő indikátor kiválasztásához a rendelkezésemre álló festékanyagokat erősen lúgos közegben ($\text{pH} = 13$) végrehajtott bomlásvizsgálatoknak vettem alá, amelyek során a készített minták időfüggését vizsgáltam, minden esetben legalább 1 órán keresztül. Az elvégzett vizsgálataim az irodalmi adatokkal szemben nem várt eredményt is produkáltak a Patton and Reeder indikátor esetében. A bomlásvizsgálatot követően az ígéretesnek bizonyult festékanyagokkal további időfüggés vizsgálatokat is végeztem a pH 10 és 14 közötti tartományon, amelynek végeztével csak az Eriokrómkék SE és a Xilenolnarancs indikátorok mutatkoztak alkalmasnak arra, hogy velük a kalcium jelenlétében végzett oldatbeli méréseket megkezdjem.

A megfelelő festék – kalcium koncentráció arány megállapítására modellszámításokat végeztem a PSEQUAD nevű programmal, mely az egyensúlyi állandók alapján paraméterbecslést tesz lehetővé. A program segítségével számolt koncentráció értékek alkalmazásával egy tájékozódó mérést végeztem. A mérések alapján mindkét használható indikátor 0,05 M és 0,3 M lúgkoncentrációjú (NaOH) oldatát készítettem el, melyekben a festék és a kalcium koncentrációja megegyezett (5×10^{-5} M). A két kalcium tartalmú oldat mellett indikátoronként további két ugyanilyen összetételű, kalciumot nem tartalmazó oldatot is készítettem azért, hogy a fémion jelenlétéből adódó változásokat a spektrumokon megfigyelhessem. A Xilenolnarancs esetében a kalciumot tartalmazó és a kalciumot nem tartalmazó oldatok spektrumai minimális alaki különbséget mutattak, melynek értelmében megállapítottam, hogy a festék az általam kijelölt analitikai célra alkalmatlan. Az Eriokrómkék SE indikátornál a fém-indikátor komplex spektrumának megközelítőleg 15 - 20 nm nagyságú auxokróm eltolódását észleltem, valamint a felvett színeképek észlelhető alaki változáson is keresztülmentek, ami további vizsgálatokat tett lehetővé.

Következő lépésben a fentebb említett két lúgkoncentráció tartományát lefedve egy tizenegy tagú oldatsort készítettem, továbbra is ugyanazon az értéken (5×10^{-5} M) tartva a festék és a kalcium koncentrációját. A minták ionerősségét szilárd NaCl bemérésével azonos értékre, 1 M-re állítottam és a tájékozódó mérésekhez hasonlóan itt is elkészítettem egy összetételében egyező, kalciumot nem tartalmazó oldatsort, az összehasonlítás végett. Az eredmények a kalciumot tartalmazó és a kalciummentes minták spektrumainak a lúgkoncentráció változtatásával bekövetkező minimális eltérését mutatták. A spektrumok felvételét a készített kalcium tartalmú mintaoldatokkal az első méréstől számított 17 óra múlva is megismételtem.

A két a különböző oldatsor hasonló viselkedéséből arra következtettem, hogy az indikátor feltehetőleg egy protonálódási, szerkezeti átrendeződéssel járó folyamaton megy keresztül az alkalikus tartomány ezen 12,7 és 13,5 pH közötti szakaszán. A tapasztalt jelenségekből és a fémion jelenlétéből adódó minimális spektrális változásból megállapítottam, hogy a vizsgált lúgos pH intervallumon, az általam vizsgált módon az Eriokrómkék SE indikátor nem alkalmas a kalcium mennyiségi detektálásra. További tapasztalatom volt, hogy a kalciumot tartalmazó mintasor 17 óra elteltével jelentős, közel 0,7 abszorbancia értékű bomlást szenvedett, így megállapítottam, hogy a fémion indikátorral alkotott komplexe jóval nagyobb időfüggést mutat, mint a festék kalcium nélküli ugyanazon lúgos oldata.

Munkám utolsó lépésében a 12,7 és 13,5 pH közötti lúgos tartományt elkerülendő, a további információszerzés céljából, egy 7 tagú oldatsort készítettem, melyeknél állandó 14-es pH-t állítottam be és a kalcium koncentrációját változtattam, ügyelve arra, hogy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ csapadék ne váljon ki. A minták spektrumait a kezdeti időpillanatban 15 óra elteltével is felvettem. Összevetés végett egy további 14-es pH-jú, megegyező festékkoncentrációjú oldat 15 órás időfüggését is elvégeztem.

A mérési eredményekből megállapítottam, hogy a spektrum alakja jelentősen függ a hozzáadott kalcium mennyiségétől, ugyanakkor a bekövetkezett változások továbbra sem tették alkalmassá az indikátort a célként kijelölt mennyiségi analízisre. Hasonlóan a korábbi mérésemhez, a kalcium – indikátor komplex 14-es pH-n is jóval nagyobb időfüggést mutatott, mint a kalciumot nem tartalmazó oldat.

A tapasztalataim összességében azt mutatják, hogy a kipróbált festékanyagok a célként kijelölt mennyiségi meghatározásokra nem alkalmazhatóak, de a szakirodalomban fellelhető indikátorok nagy száma a téma esetleges jövőbeni folytatását lehetővé teszi. Ugyanakkor ezen indikátorok nagy lúgkoncentrációknál jelentős stabilitást mutattak, így segítségükkel lehetőség nyílhat más fémionok mennyiségi meghatározására alkalikus közegben.

Irodalomjegyzék

- [1] Burger K. *Az analitikai kémia alapjai* (2002) 97-117.
- [2] Károlyné Lakatos A., Gajdáné Schrantz K., Enyedi É., Dombi A., *Mennyiségi analitikai gyakorlatok* (2008) 69-71
- [3] Martinek T., *Kvalitatív kémiai analízis* (2007) 68-69
- [4] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 194-205
- [5] Gyurcsik B. Károlyné Lakatos A., Labádi I., *Analitikai kémiai számítások I.* (2007) 69-71.
- [6] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 74-78
- [7] R. Belcher, H. Frieser, *Indicators*, **51** (1972) 414
- [8] P. Karsten, H.L. Kies, H.Th.J. Van Engelen, P. De Hoog, *Analytica Chimica Acta*, **12** (1955) 64-71
- [9] Gordon H, Norwitz G., *Talanta*, **19** (1972) 1-6
- [10] Grudpan K, Jakmunee J, Vaneesorn Y, Watanesk S, Maung UA, Sooksamiti P, *Talanta*, **46** (1998) 1245-57
- [11] Frances Harnach, Thomas B. Coolidge, *Analytical Biochemistry*, **6** (1963) 477-485
- [12] J. Ettori, S.M. Scoggan, *Clinica Chimica Acta*, **6** (1961) 861-865
- [13] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 83, 195
- [14] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 93, 196
- [15] R. Belcher, H. Frieser, *Indicators*, **51** (1972) 345
- [16] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 93
- [17] R. Belcher, H. Frieser, *Indicators*, **51** (1972) 358
- [18] Behak, B. and Körbl, J., *Coll. Czech. Chem. Comms*, **25** (1960) 797
- [19] V. Chromý, V. Svoboda, *Talanta*, **12** (1965) 437-440
- [20] F. Vydra, R. Přibil, J. Körbl, *Talanta*, **2** (1959) 311-314
- [21] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 82, 196
- [22] J. S. Brush, *Analytical Chemistry*, **33** (1961) 798-803
- [23] J. S. Bullock, R. H. Maier, *Analytica Chimica Acta*, **20** (1959) 419-422
- [24] Galbács G., Galbács Z., Sipos P., *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok* (2009) 79-82
- [25] Burger K. *Az analitikai kémia alapjai* (2002) 389-397
- [26] <http://olimpia.mabite.info/2013/modszerek.pdf>
- [27] PSEQUAD for Chemical Equilibria, (1983-2008), written by L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler

- [28] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 97
- [29] Sajó I., *Komplexometria* (1973) 94
- [30] R. Belcher, H. Frieser, *Indicators*, **51** (1972) 259
- [31] Gácsi A., *Diplomamunka* (2012) 45
- [32] A. Pallagi, Á. Tasi, A. Gácsi, M. Csáti, I. Pálinkó, G. Peintler, P. Sipos, *Central European Journal of Chemistry*, **10** (2012) 332-337

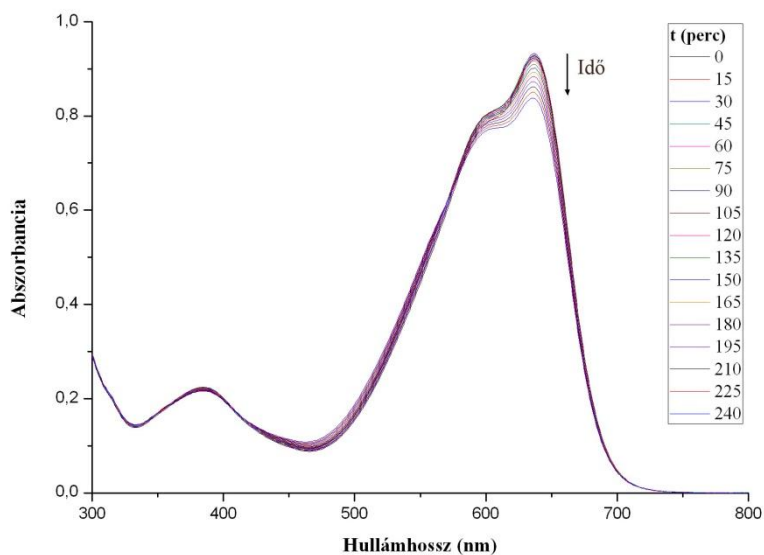
Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Dr. Sipos Pál egyetemi docensnek és Dr. Peintler Gábor egyetemi docensnek a téma vezetéséért, folyamatos segítségnyújtásukért, nagyszámú és értékes elméleti és gyakorlati tanácsaikért.

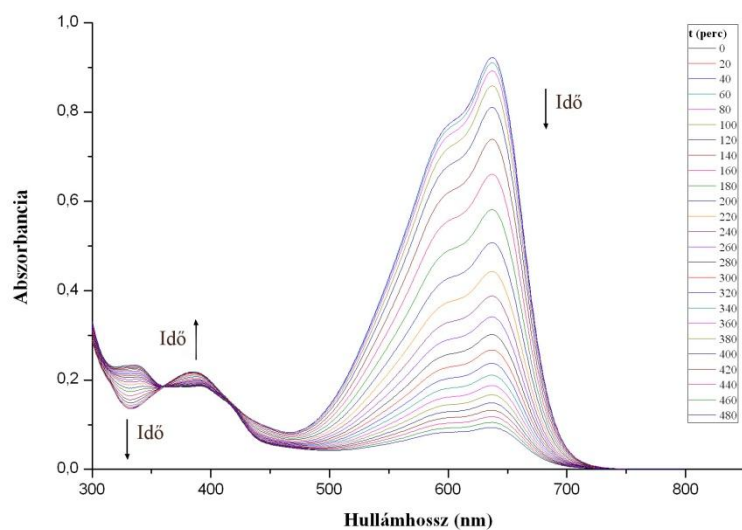
Szeretnék köszönetet mondani Dr. Kiss Tamás tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért szakdolgozatom a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén készíthettem el.

Külön köszönetet mondok Gácsi Attila doktorandusz hallgatónak a méréseim végrehajtásakor nyújtott folyamatos segítségért, valamint a rengeteg hasznos tanácsért és észrevételért, amelyekkel munkámat segítette.

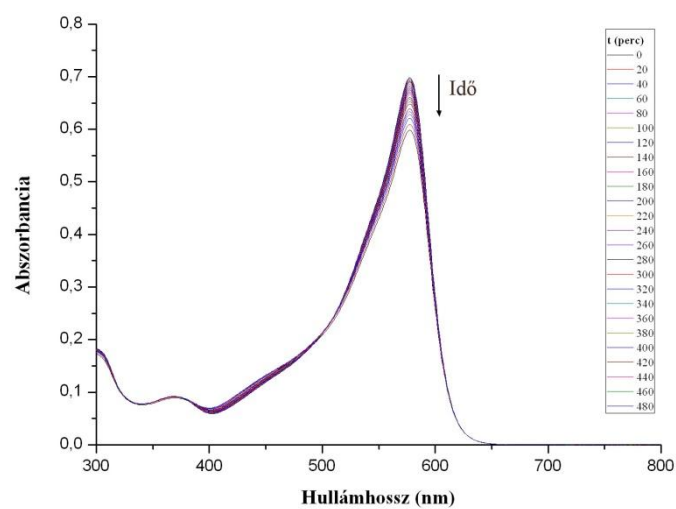
Melléklet



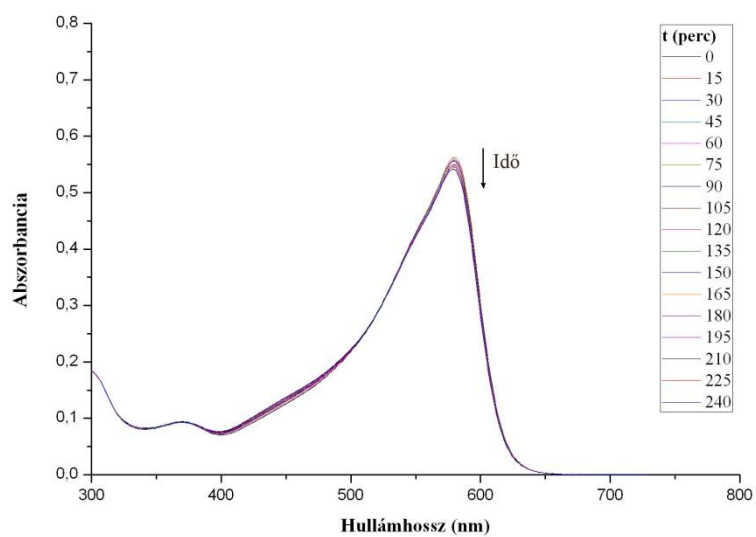
1. melléklet: Patton and Reeder indikátor $4,562 \times 10^{-5}$ M-os (20 ppm) oldatának 11-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.



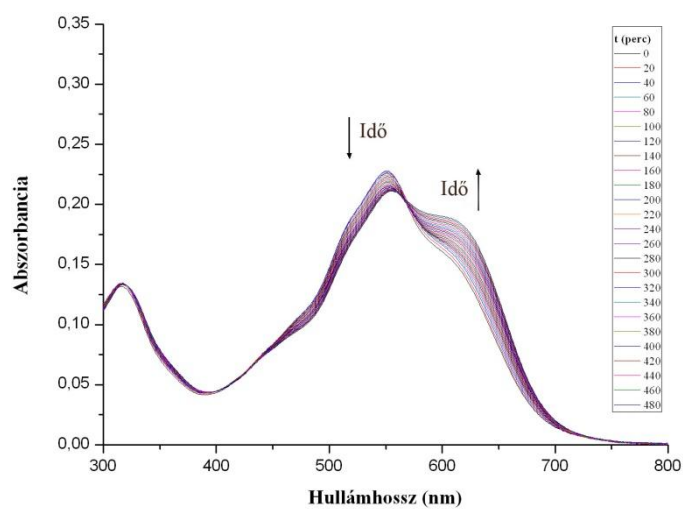
2. melléklet: Patton and Reeder indikátor $4,562 \times 10^{-5}$ M-os (20 ppm) oldatának 12-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.



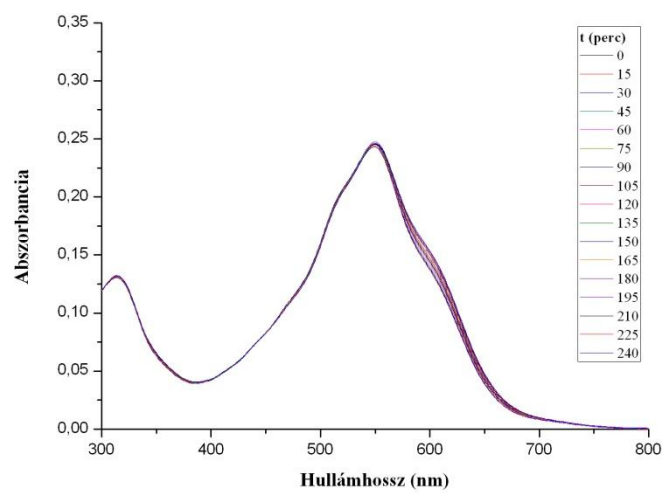
3. melléklet: *Xilenolnarancs* indikátor $2,9732 \times 10^{-5}$ M-os (20 ppm) oldatának 11-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.



4. melléklet: *Xilenolnarancs* indikátor $2,9732 \times 10^{-5}$ M-os (20 ppm) oldatának 12-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.



5. melléklet: *Eriokrómkek SE indikátor $1,9274 \times 10^{-5}$ M-os (10 ppm) oldatának 11-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.*



6. melléklet: *Eriokrómkek SE indikátor $1,9274 \times 10^{-5}$ M-os (10 ppm) oldatának 12-es pH-n végrehajtott időfüggés vizsgálata.*

Nyilatkozat

Alulírott Vágvölgyi Máté, Kémia BSc szakos hallgató, kijelentem, hogy szakdolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karán, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén készítettem, a Kémia BSc diploma megszerzése érdekében.

Kijelentem, hogy a dolgozatot más szakon korábban nem védtem meg, saját munkám eredménye, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel.

Tudomásul veszem, hogy szakdolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem könyvtárában, a kölcsönözhető könyvek között helyezik el.

Dátum, aláírás

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar