



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

A benzetónium-klorid adszorpciója grafit-oxidon: pH-függő adszorpció és
interkaláció

Készítette:

Gábor Boglárka

Vegyész MSc szak

Témavezető:

Dr. Szabó Tamás - egyetemi adjunktus

2022.

Tartalmi összefoglaló

A grafit-oxid (GO) egy réteges szerkezetű, negatív felületi töltéssel rendelkező biokompatibilitást biztosító funkciók csoportját is tartalmazó anyag, ami hatékonyan szállítja a vízben oldhatatlan gyógyszerek széles körét. A benzetónium-klorid egy kationos tenzid, ami antibakteriális hatása miatt alkalmas lehet hordozókon kialakított antibakteriális felületek kialakítására. A benzetónium-klorid (BtCl) grafit-oxidon történő adszorpciójával kapcsolatban azonban nem találtunk szakirodalmi forrást, pedig az egészségügyi alkalmazás ígéretes volta miatt érdemes a GO és a kationos molekulák közötti kölcsönhatást mennyiségi viszonyok szempontjából is tanulmányozni.

A dolgozat elkészítése során, a benzetónium-klorid grafit-oxidon való adszorpciójának pH-függését vizsgáltam állandó ionerősségen. Először, az adszorpciók egyensúly beállításához szükséges időt határoztam meg UV-VIS spektrofotometriás mérések által. Az adszorpciót ezután több pH-n (3,0; 6,0 és 9,0) is vizsgáltam, majd a szilárd fázisú mintákat röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálati módszernek vetettük alá, továbbá a felületi töltés jellemzéséhez zéta-potenciál méréseket végeztem.

Az eredményekből megállapítható, hogy a benzetónium-klorid grafit-oxidon való megkötődése nem függ a pH-tól, mert a telítés mindegyik vizsgált pH-n 4 mmol/g környékén következett be. Emellett, az adszorbeált anyagmennyiség több mint ami az ioncsereadszorpció alapján várható lenne és az izotermák alapján megállapítható, hogy nem történik kemisorpció. A röntgendiffrakciós mérések alapján látható, hogy a multiréteges szerkezetű grafit-oxid elemi grafén-oxid rétegeinek távolsága mindegyik pH-n az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével nő. Ez arra utal, hogy a benzetónium-klorid beépül a rétegek közötti térbe egyre nagyobb molekuláris borítottság mellett. Az adszorbeált anyagmennyiség ugyanakkor (a molekula állandó töltése miatt) pH-tól függetlennek bizonyult. Végül azt találtuk, hogy a BtCl gyengébben kötődik a GO felületéhez, mint a hexadecil-piridínium-klorid (HDPCl), ami ígéretessé teszi a vegyületet GO hordozón rögzített antibakteriális felületek kialakítására.

Kulcsszavak: grafit-oxid, benzetónium-klorid, hexadecil-piridínium-klorid, adszorpció, interkaláció, hidrofóbizálás

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	2
1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Kationos tenzidek.....	6
2.1.1. Benzetónium-klorid jellemzése	6
2.1.2. Benzetónium-klorid fizikai és kémiai tulajdonságai, felhasználása	6
2.1.3. Hexadecil-piridínium-klorid jellemzése	7
2.2. Grafit-oxid jellemzése	7
2.2.1. Grafit-oxid előállítása, fizikai és kémiai tulajdonságai	8
2.3. Adsorpció	9
2.3.1. Szilárd/folyadék adszorpció.....	10
2.3.2. Az oldatadszorpciós izotermák fontosabb gyakorlati vonatkozásai	11
2.3.3. Tenzidek adszorpciója	12
2.3.4. Tenzid adszorpció grafit-oxidon.....	13
2.4. pH-függő felületi tulajdonságok	14
2.4.1. pH-függés grafit-oxid esetén	16
3. Célkitűzés	17
4. Kísérleti rész.....	18
4.1. Kísérleti anyagok	18
4.2. A BtCl kalibrációja	18
4.3. A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának időfüggése.....	18
4.4. Előkísérlet	19
4.5. A BtCl adszorpciójának pH-függése.....	19
4.6. A HDPCl kalibrációja és adszorpciójának pH-függése	20
4.7. Vizsgálati módszerek	22
4.7.1. Spektrofotometriás mérések	22
4.7.2. Zéta-potenciál mérése	22
4.7.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok	23
5. Eredmények és értékelésük	24
5.1. Spektrofotometriás mérések.....	24

5.1.1.	A BtCl kalibrációja	24
5.1.2.	A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának időfüggése	25
5.1.3.	A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának pH-függése	25
5.2.	Zéta-potenciál mérés	30
5.3.	Röntgendiffrakciós vizsgálatok	31
5.4.	BtCl összehasonlítása HDPCl-dal	36
5.4.1.	Izotermák	36
5.4.2.	Röntgendiffrakciós mérések összehasonlítása	37
5.4.3.	Zéta-potenciál mérések összehasonlítása	38
6.	Összefoglalás	39
	Irodalomjegyzék	40
	Függelék	42
	Köszönetnyilvánítás	45

1. Bevezetés

A nanotechnológia manapság sok területen kerül alkalmazásra, például az elektronikában és optikában, a gyógyszer- és kozmetikai iparban hatóanyag-tároló és hatóanyag-leadó részecskék alkalmazásával, a környezetvédelemben fotokatalitikus eszközök és öntisztító felületek használatával, valamint a szerkezeti anyagok előállításában [1].

A Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken már régóta foglalkoznak réteges szerkezetű anyagok vizsgálatával [2]. Ilyen anyag a grafit-oxid is, ami előállítható a grafit erélyes oxidációjával, negatív felületi töltéssel rendelkezik. Biokompatibilis, hatékonyan szállítja a vízben oldhatatlan gyógyszereket. Ráadásul sokféle anyaggal kölcsönhatásba lép, mint például polimerekkel, biomolekulákkal, fehérjékkel, ezzel sokféle módját adva a biológiai és orvosi alkalmazásának [3]. Gyógyászati szempontból szintén fontos anyag a benzetónium-klorid is, ami egy kationos tenzid és antibakteriális tulajdonságokat mutat, ezért fertőtlenítőkben is alkalmazzák [4].

A benzetónium-klorid grafit-oxidon való adszorpciójára a Web of Science felületén nem találtunk szakirodalmi forrást, még nem foglalkoztak ezzel a rendszerrel. Tudományos diákköri munkám elkészítése során, benzetónium-klorid grafit-oxidon való adszorpciójának tanulmányozásával kapcsolódtam be a réteges szerkezetű anyagok vizsgálatába.

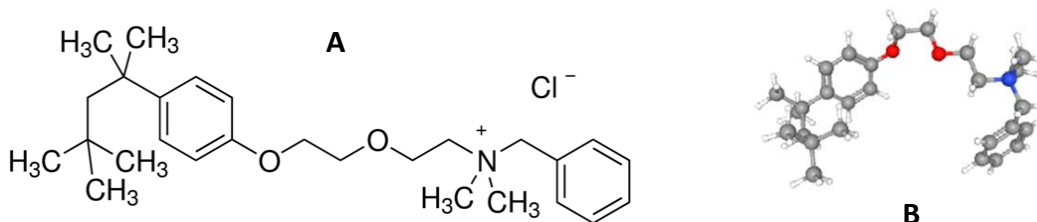
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kationos tenzidek

A kationos tenzidek olyan anyagok, amik molekulái egyaránt tartalmaznak hidrofób és hidrofil részt és a hidrofil része pozitív töltéssel rendelkezik [5].

2.1.1. Benzetónium-klorid jellemzése

Összegképlete a $C_{27}H_{42}ClNO_2$. Szisztematikus IUPAC neve a Benzil-dimetil-(2-{2-[4-(2,4,4-trimetil-pentán-2-il)-fenoxi]-etoxi}-etil)-azán-klorid, preferált IUPAC neve a N-benzil-N, N-dimetil-2-{2-[4-(2,4,4-trimetil-pentán-2-il)-fenoxi]-etoxi}-etanamin-klorid [6]. A benzetónium-klorid szerkezeti képlete és térbeli szerkezete az 1. ábrákon látható.



1.ábra: A BtCl szerkezeti képlete (A) [6] és térbeli szerkezete (B) [7]

2.1.2. Benzetónium-klorid fizikai és kémiai tulajdonságai, felhasználása

A benzetónium-klorid (továbbiakban BtCl) egy szilárd, higroszkópos és felületaktív anyag, ami szagtalan, fehér színű és vízben oldható. Moláris tömege 448,1 g/mol, olvadáspontja 163 °C és vízben való oldhatósága 20 °C -on 40 g/dm³. Ha bomlásig hevítjük, mérgező gázokat bocsát ki, hidrogén-kloridot és nitrogén-oxidokat.

Kvaterner ammónium só, ahol a pozitív töltésű nitrogén kvaternizált egy 2-{2-[p-(2,4,4-trimetilpentán-2-il)fenoxi]etoxi}etil csoport által, négy szén atomhoz kovalens kötással kötődik. A kvaterner nitrogénatom töltését egy kloridion kompenzálja, az amfifil kation pedig felületaktív tulajdonságú [4],[7].

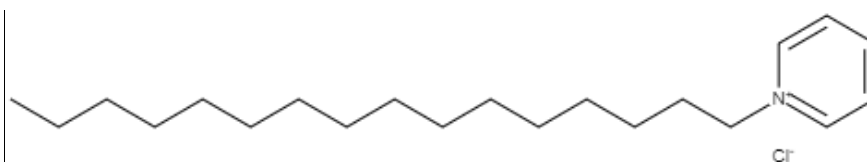
A fertőtlenítő hatása miatt előfordul fertőtlenítőkben és gyógyszerekben, vagy az előállításukhoz szükséges. Valamint, megtalálható szappanokban és szájvizekben is. Az élelmiszeriparban is használják, mint fertőtlenítőszer.

A kereskedelmi és ipari vízkezelésben BtCl-dal végzett teszt során anionos polimerek vizes oldatában zavaros csapadék keletkezik, ezzel mutatva ki ezeket az anyagokat, meghatározva a mennyiségüket a vízben [4], [7].

2.1.3. Hexadecil-piridínium-klorid jellemzése

A hexadecil-piridínium-klorid (a továbbiakban HDPCl) egy fehér színű, szilárd kationos felületaktív anyag. A szerkezeti képlete a 2. ábrán látható. Összegképlete a $C_{21}H_{38}ClN$. Szisztematikus IUPAC neve az 1-hexadecilpiridin-1-ium-klorid. Moláris tömege 340 g/mol, olvadáspontja 80 °C, vízben és kloroformban jól oldódik. A HDPCl egy piridíniumsó, ami kationként az N-hexadecil-piridíniumot és anionként kloridiont tartalmaz.

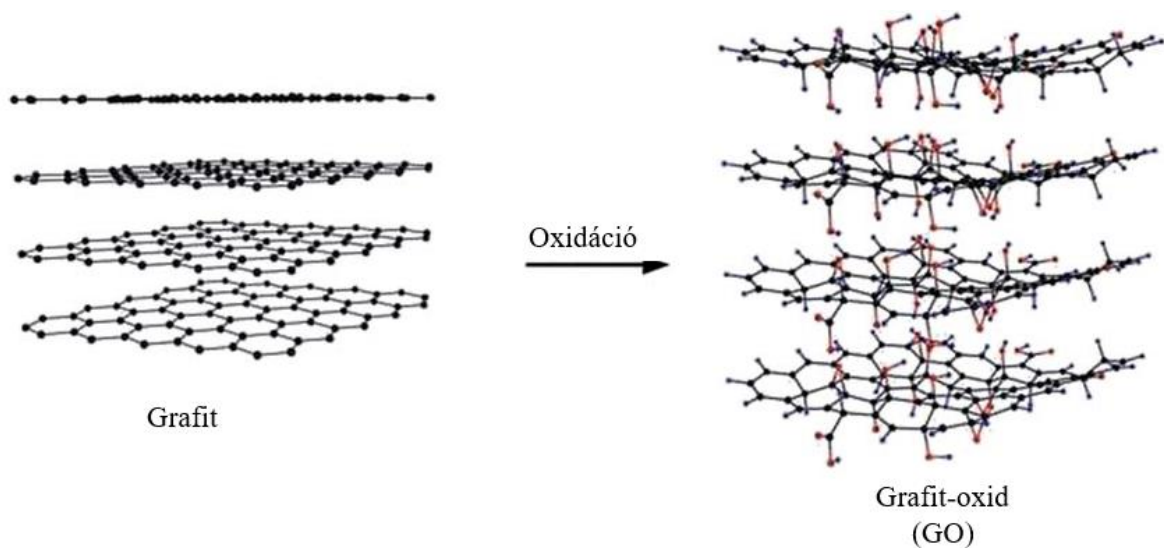
Fertőtlenítő tulajdonságokkal rendelkeznek, oldatokban vagy pasztillákban használják a száj és a torok kisebb fertőzéseinek kezelésére [8].



2. ábra: A HDPCl szerkezeti képlete

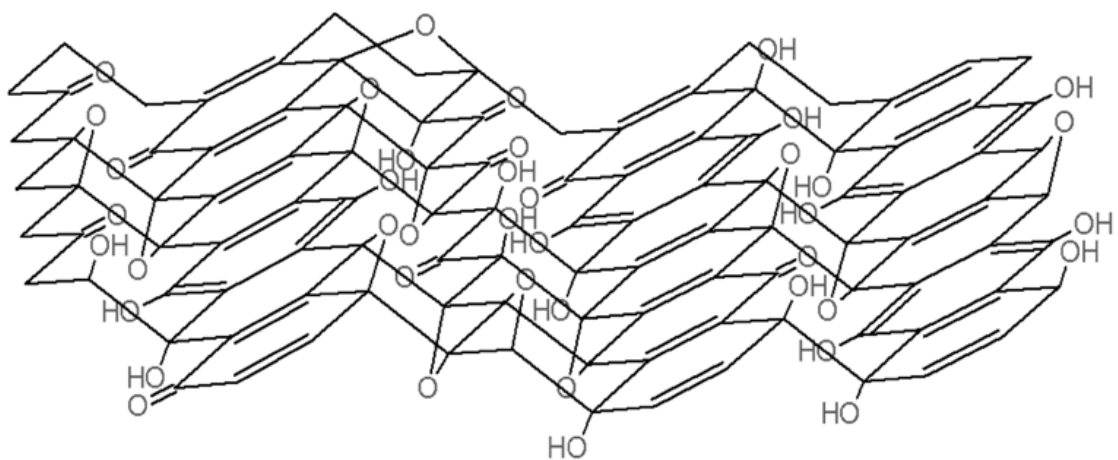
2.2. Grafit-oxid jellemzése

A grafit-oxid egy nem sztöchiometrikus, réteges szerkezetű grafit vegyület. C, O és H atomok építik fel, azonban C-H kötések nem tartalmaz, szervesetlen vegyület. Epoxi, hidroxil és karboxil csoportok találhatóak rajta. Szerkezete függ a grafiton végrehajtott oxidációs eljárástól, ami során keletkezik (3. ábra) [9].



3. ábra: A grafít és grafít-oxid szerkezeti modellje [11]

A pontos szerkezete a nem sztöchiometrikus összetétele miatt nem ismert. Leírására több modell is szolgál, amikben közös, hogy a grafít rétegrácsos szerkezete megmarad és ahol oxigén tartalmú funkciós csoportok kapcsolódnak kovalens kötással a szénatomokhoz. A 4. ábrán a témavezetőm által javasolt szerkezet látható.



4. ábra: A 2006-os szegedi grafít-oxid modell [9]

2.2.1. Grafít-oxid előállítása, fizikai és kémiai tulajdonságai

Grafít-oxidot először Brodie módszerével, a grafít ismételt erélyes oxidációjával állítottak elő, nátrium-klorát füstölgő salétromos oldatát használva közegként. Ez azonban veszélyes és drága volt. Ezután próbáltak kevésbé veszélyes módszereket találni, Staudenmaier módszere ehhez kapcsolódik, az oxidációhoz koncentrált kénsav, salétromsav elegyét és

KClO₃-at használt, ám ez sem volt veszélytelen. Könnyebb kezelhetősége és hatékonyabb a Hummers és Offeman módszer, ahol az oxidáció NaNO₃ és KMnO₄ tömény kénsavas közegű kezelésével zajlik [9]. Jelenleg általában a Hummers módszer módosított változata használatos a szintézishez [11].

A grafit-oxid szerkezete jelentősen eltér a grafitétól, amiből erélyes oxidációval előállítható, így a fizikai-kémiai tulajdonságai is mások lesznek. A grafit poliaromás jellege, a delokalizált π -elektronrendszer megszűnik. Ennek következtében az elektromos és optikai tulajdonságok is megváltoznak, ami a vezetőképesség csökkenését eredményezi. Az oxidáció során beépülnek hidrogén- és oxigéntartalmú csoportok, ami következtében a grafit-oxid lamellái hidrofillé válnak, ami miatt diszpergálható poláris közegben, például vízben. Emellett, a csoportok egy része miatt a grafit-oxid savas jelleget és kationcserélő képességet kap, jó adszorpciós és interkalációs tulajdonságai vannak. Az oxigéntartalmú csoportok jelenlétének hatásaként fennáll a kémiai és termikus instabilitás. Oxidáló anyag, ami redukálható, azonban a grafit azonban nem kapható vissza a redukcióval. A grafit-oxid színe a grafittól eltérően általában barna, de az oxidáció mértékétől függően lehet barnásfekete, sárga, vagy akár fehér is [9].

2.3. Adszorpció

Ha egy többkomponensű rendszer egy összetevőjének töménysége más a tömbfázisban és a határrétegben, akkor adszorpcióról beszélünk. Ez azt eredményezi, hogy az adszorpció lehet pozitív és negatív is. Pozitív esetén az adott komponens töménysége nagyobb a határrétegben, negatív esetén, kisebb. Az adszorbeálódó anyagok határfelületi többlete is lehet pozitív és negatív is. A következő összefüggés definiálja [1]:

$$n_i^\sigma = n_i^S - n^S x_i \quad (1)$$

Ahol n_i^σ az i-edik komponens határfelületi többlete (mol), n_i^S az i-edik komponens, n^S az összes komponens mennyisége a határrétegben és x_i az i-edik komponens egyensúlyi molfrakciója a tömbfázis belsejében. Ennél az összefüggésnél azonban a határrétegbeli mennyiségek nem ismertek, a következő összefüggés azonban a többletek kísérleti meghatározását is lehetővé teszi [1]:

$$n_i^\sigma = n_0 (x_{0,i} - x_i) \quad (2)$$

Ahol n_0 a rendszer összes komponensének a mennyisége (mol), $x_{0,i}$ és x_i az i -edik komponens kezdeti (adszorpció előtti) és egyensúlyi móltörtje.

Híg oldatok adszorpciója során gyakran használatos a következő egyenlet is, ami tartalmilag az előző megfelelője [1].

$$n_i^{\sigma} = V_T (c_{0,i} - c_i) \quad (3)$$

Ebben V_T az oldat térfogat, a vizsgált komponens töménységét moláris koncentrációban fejezzük ki.

Az adszorpció hajtóereje a rendszer szabadentalpiájának csökkenése. Adszorpciós folyamatok során kinyerhetők különféle komponensek, vagy eltávolíthatók. Az adszorpció fontos analitikai eljárások alapja, de a heterogén katalízisben is fontos szerepet tölt be [1].

2.3.1. Szilárd/folyadék adszorpció

Folyadékelegyek és oldatok adszorpciója során az adszorbens felülete teljesen borított. Az adszorpciós rétegben más az összetétel, mint a vele egyensúlyban lévő folyadékfázisban. Megkülönböztetünk nemelektrolit- és elektrolit adszorpciót, aszerint hogy nem elektrolitok vagy jól disszociáló elektrolitok ionjai adszorbeálódnak [5].

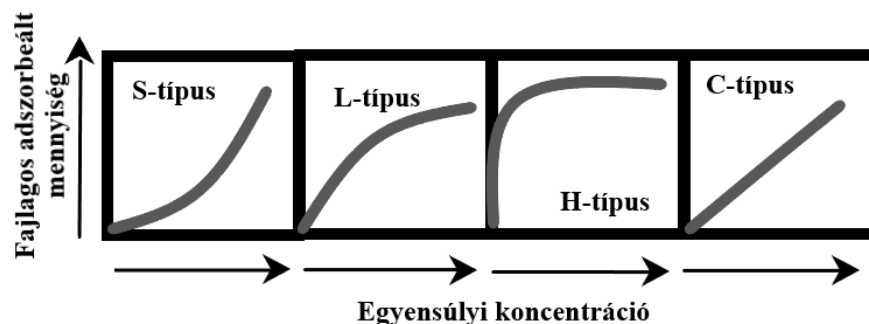
Az adszorpció függ az adszorbens polaritásától, valamint az oldott molekulák szerkezetétől, jellegétől, tömegétől és az oldószertől. Az adszorbens felületének különböző helyeihez az oldott molekulák a megfelelő csoporttal kapcsolódnak. Több oldott anyag egyidejű adszorpciójánál a komponensek kisebb mértékben adszorbeálódnak mint külön-külön, de az adszorpció mértékének sorrendje ugyanaz mint az egyes komponensek külön oldataiban. Ez az alapja a szelektív adszorpciós és kromatográfiás elválasztási műveleteknek. Az egységnyi tömegű adszorbens határrétegében felhalmozódott adszorptívum anyagmennyiségének meghatározásával, mennyiségi jellemzésre használhatjuk az alábbi képletet [5]:

$$n^{\sigma(v)} = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (4)$$

Ahol c_0 az oldott anyag koncentrációja az adszorpció előtt, c az oldott anyag koncentrációja az adszorpció után, V az oldat térfogata, m az adszorbens tömege.

Mennyiségi jellemzést adhatnak az adszorpciós izotermák. Megmutatják az egységnyi tömegű adszorbens által adszorbeált anyagmennyiség és az oldatfázis egyensúlyi összetétele közötti kapcsolatot. Giles és munkatársai szerint a híg oldatokból történő adszorpció

következtében kapott függvények kezdeti alakja szerint megkülönböztethetünk S-, L-, H-, C-típusokat (5. ábra). Ezek az osztályok megmutatják az adszorptívum adszorbenshez való kötődési erősségét, affinitását.



5. ábra: Híg oldatokra vonatkozó adszorpciós izoterma típusok [5]

Híg oldatokból történő adszorpció során $n^{\sigma(v)}$ az adszorbeálódó komponens térfogati redukált többlete közel azonos n^s -el, a komponens tényleges anyagtartalmával az adszorpciós rétegben. A felületi borítottság (θ) $n^{\sigma(v)}$ és a monomolekulás borítottsághoz tartozó adszorbeált anyagmennyiség ($n_m^{\sigma(v)}$) hányadosa. A Langmuir-egyenlet állandó hőmérsékleten a felületi borítottság és az adszorptívum oldatfázisbeli koncentrációja között gyakran fenn áll [5].

$$\frac{n^{\sigma(v)}}{n_m^{\sigma(v)}} = \frac{c}{K+c} = \theta \quad (5)$$

2.3.2. Az oldatadszorpció izotermák fontosabb gyakorlati vonatkozásai

Az oldatadszorpció izotermák megszerkesztéséhez az adott hőmérsékleten, több különböző oldatkoncentráció mellett meghatározott fajlagos adszorbeált többlet anyagmennyiségek ismeretére van szükség.

A meghatározás három kísérleti lépésből áll:

1) A szilárd anyag immerziója (bemerítése) az oldatba. Ennek során az adszorbens minták pontosan ismert tömegét ismert térfogatú és koncentrációjú oldatokban szuszpendáljuk. Az adszorpció egyensúly beállásának ideje függ attól, hogy milyen sebességgel érik el az adszorptívum molekulái az adszorbens felületét. A keverés vagy a rázás elősegíti az adszorptívum és a felület érintkezését, mert az oldott molekulák diffúziója

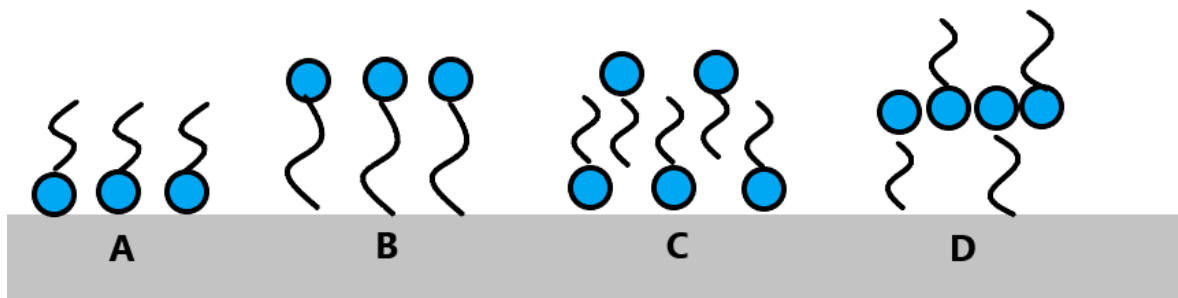
makroszkopikus távolságokra lassú. Az egyensúly eléréséhez szükséges időt befolyásolja még az adszorbens és az adszorptívum anyagi minősége, azok kolloid szerkezete.

2)Az adszorbens elválasztása az egyensúlyi oldattól. Az adszorbenst szűréssel, dekantálással, centrifugálással vagy ultraszűréssel különíthetjük el az egyensúlyi oldattól a diszperzitásfoktól függően. Annak érdekében, hogy a látszólagos fényelnyelés pontos legyen, a szilárd fázist teljesen el kell távolítani, mert ha nem, a látszólagos fényelnyelés növekszik a fényszórásuk miatt, így az egyensúlyi oldatkoncentráció többnek, az adszorbeált mennyiség kisebbnek tűnik. Szűrésnél olyan membrán kell, amin kevésbé kötődik az adszorptívum. Hosszabb centrifugálásnál le kell zárni a csöveket a párolgás elkerülése miatt.

3)Az egyensúlyi oldat koncentrációjának meghatározása. Az analitikai módszer kiválasztásakor figyelembe kell venni annak kimutatási határát, szelektivitását. Leggyakrabban a spektrofotometriát használják, de fontos, hogy az adszorptívum moláris abszorbanciája és elnyelési hullámhossza az adszorpció során ne változzon, ezért célszerű állandó pH és ionerősség mellett dolgozni. Azt is figyelembe kell venni, hogy a háttérektronitoknak is lehet fényelnyelése [5].

2.3.3. Tenzidek adszorpciója

A felületaktív molekulák adszorpciója sokszor vizsgált jelenség, a sok területen alkalmazhatók tulajdonságaik miatt. Sok modellt fejlesztettek a megkötődésük vizsgálatára hidrofíli és hidrofób felületeken. Ha a tenzidek a poláris fejrészükkel kötődnek a felülethez, az apoláris lánc részük mutat az oldat felé a külső felület hidrofób lesz, a 6. ábra „A” részén látható módon. Ha még több tenzid kerül az oldatba két réteg is képződhet, fejcsoport résszel a felületen és az oldat felőli részen a 6. ábra „C” részén látható módon. A tenzidek kötődhetnek a lánc részükkel is a szilárd felülethez, ugyanúgy egy- és két rétegben, ilyenkor a külső felület hidrofíli lesz (6. ábra „B” és „D” rész).



6. ábra: Egyrétegű tenzid adszorpció hidrofil (A) és hidrofób (B) felületen, kétrétegű tenzid adszorpció hidrofil (C) és hidrofób (D) felületen

A tenzid adszorpció esetén az adszorbeált mennyiség és az adszorbeált réteg szerkezete függ a molekula tulajdonságaitól, a koncentrációjától és a felülettel való kölcsönhatásától. Nem elhanyagolhatók az adszorbens olyan tulajdonságai sem, mint az elektrosztatikus töltés és a hidrofilitás.

A nemionos tenzidek hidrofil felületen való kötődés esetén a hidrofil részükkel kötődnek, ez a rész minél nagyobb, annál nagyobb a felülethez az affinitásuk. Az ionos tenzidek esetén fontos az ionerősség, a lánchosszúság és az elektrosztatikus vonzás, a tenzid és a felület között is [12].

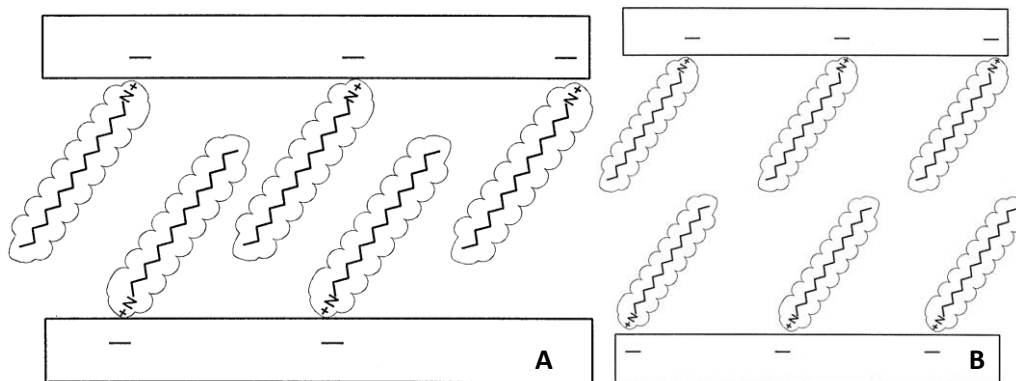
2.3.4. Tenzid adszorpció grafit-oxidon

A felületaktív anyagokat megkötő réteges anyagok jelentősek, mert képesek megkötni ártalmas molekulákat, vagy fényérzékeny tulajdonságúakat, mint például a pirén és az antracén [12]. A grafit-oxid polimereket is megköt, például a polivinil-alkoholt, és annak fém-és hidroxidionokkal való komplexeit. Ennek szerkezete hasonló a polimer-agyagásvány interkalációs szerkezetéhez, ez felveti a tenzid-grafit-oxid interkalációs szerkezet lehetőségét. Ezenfelül, a grafit oxidon több a -OH csoportok száma mint az agyagásványokon, ahol a kationos tenzidek megkötődése várható. A tenzidion a grafit-oxid felületén lévő oxigéniont tartalmazó csoportjainak oxigénjeihez kötődik ionos kötéssel. Ezért, a grafit-oxid-tenzid interkalációs szerkezeteinél a megkötött tenzid mennyiség nagyobb, mint a tenzid-agyagásvány interkalációs szerkezeteknél. A tenzideket megkötött grafit-oxidok interkalációs komplexeknek vagy hidrofóbizált grafit-oxidoknak is nevezhetők. Elmondható még, hogy a tenzidek típusának és mennyiségének változtatásával

befolyásolhatók a grafit-oxid lamellák közötti távolságok, mert két grafit-oxid lamella közt tenzid réteg található [13].

A hidrofóbizált grafit-oxid képes adszorbeálni sokféle aromás molekulát [14]. Komplexeket is meg tud kötni, mint például a tetraamin-paládium(II)-klorid, amit katalizátorként is használnak [15].

A folyadékszorpció hatására a lamellák eltávolodnak. Különböző szerves oldószerek is megkötődhetnek a rétegek között, amik minél kisebb a polaritással rendelkeznek, annál nagyobb az elmozdulás mértéke. A lánchosszúság is befolyásolja ezt az arányt. A kationcsere-kapacitása lehetővé teszi a hidrofóbizálást az alkilammónium kationok által is. A rétegekbe is beépülhetnek egy (8. ábra „A” része) és két (8. ábra „B” része) rétegben is [16].



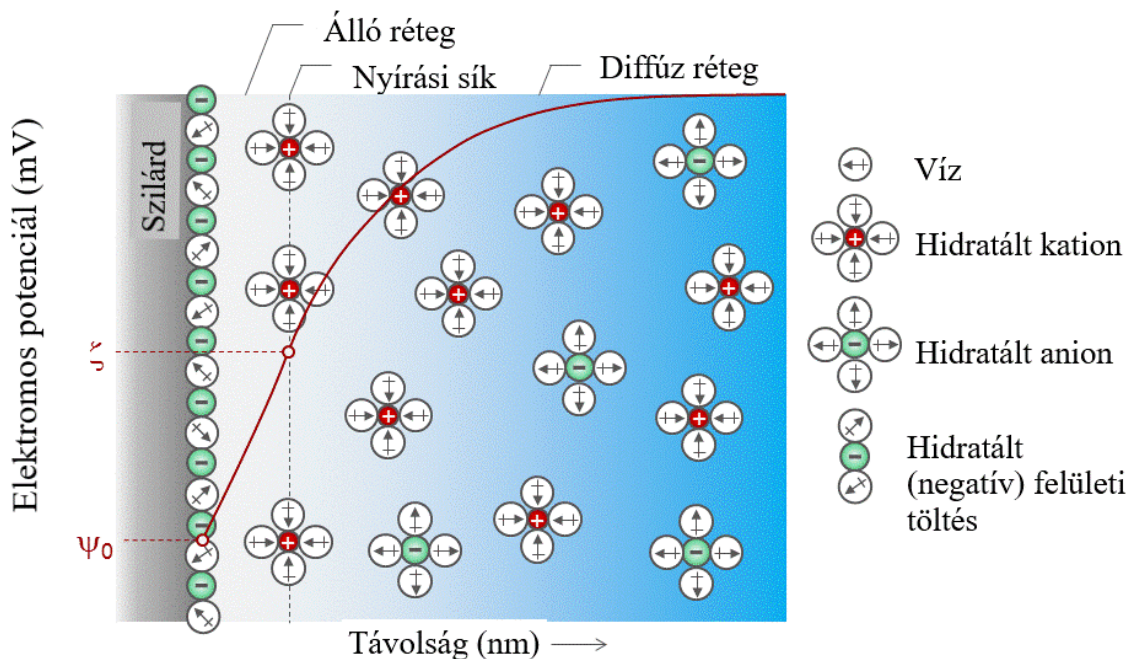
8. ábra: Az alkilammónium-ion lehetséges elrendeződése a grafit-oxid lamellák között egy (A) és két rétegben (B) [16]

2.4. pH-függő felületi tulajdonságok

A zéta-potenciál vagy az elektrokinetikus potenciál, általánosságban a szilárd-folyadék határfelületek töltését jellemzi. Ez magyarázható az elektromos vagy elektrokémiai kettősréteg (EDL) jelenségével, ami keletkezhet felületi disszociáció, vagy elektrolit adszorpció, illetve mindkettő során. Ezzel úgy definiálhatjuk a zéta-potenciált, mint az elektromos potenciált a „nyírási síkon”, ami elválasztja az álló és a mozgó töltéssel rendelkező rétegeket (9. ábra). A felületben vagy a felületen lévő ionréteg a belső, a másik a külső fegyverzet.

Vizes oldattal kapcsolatba lépve a szilárd felület felületi töltést vesz fel. A szilárd felület töltése határfelületi töltés eloszlást eredményez, ami különbözik a folyadékfázisban lévőttől.

A felületi töltés hatására a felületi potenciál nő, és csökken a növekedő távolsággal a szilárd felülettől. Az EDL modell különbséget tesz a stacionárius immobilis és a diffúz mobilis ellenion réteg között, amik kompenzálják a felületi töltést.



9. ábra: Az elektromos kettősréteg modellje [17]

A felületi töltés egy szilárd anyag és vizes oldat között két fő okból kifolyólag változik, a felületi csoportok sav-bázis reakciója és az ionadszorpció miatt. A hidrofób felületek előnyben részesítik a hidroxidion adszorpciót, ezért negatív zéta-potenciállal jellemezhetők, amikor egy vizes oldattal lépnek kapcsolatba [17].

A zéta-potenciál elektroforetikus fényszórás (ELS) által mérhető, ami a részecskék gyorsaságát méri elektromos mező jelenlétében, ami a felületi töltéstől vagy a részecskék zéta-potenciáljától függ. Általában, minél nagyobb a zéta-potenciál, annál stabilabb a koloid [18].

2.4.1. pH-függés grafit-oxid esetén

A grafit-oxid negatív felületi töltéssel rendelkezik, ami független a grafit-oxid szuszpenzió koncentrációjától, ellenben az ionerősség és a pH növelésétől. A pH növelés elősegíti a felületen lévő savas csoportok disszociációját, így a funkciós csoportok is fokozatosan részt vesznek az ioncsere folyamatokban, amíg az elektrolit jelenléte effektív felületi töltés árnyékolást biztosít. A grafit-oxid savassága nő az oxidáltságának fokával együtt. A felületi töltés változása a pH változtatásával két egyensúlyi reakciónak köszönhető, a $-\text{COOH}$, enolos- és fenolos-csoportok disszociációjának.

A felszíni egyensúlyi reakciók ionjai között megtalálhatók a H_3O^+ és OH^- ionok is, koncentrációjuk meghatározza az elektromos potenciált (Ψ_0) és közvetve a töltéssűrűséget (δ_0) a részecske felszínén. Alacsonyabb potenciálok esetén a következő képlet érvényes [11]:

$$\delta_0 = \epsilon \kappa \Psi_0 \quad (6)$$

Ahol ϵ a permittivitás, κ az ionerősséggel arányos tényező. Töltéssel rendelkező kolloidoknak, mint a grafit-oxid is, a felületi elektromos kettősréteg (EDL) valósul meg, ami befolyásolható az ionerősséggel az Ψ_0 elektromos potenciálon keresztül és a pH által. Ezért befolyásolják a hozzáadott elektrolitok, savak és bázisok a felületi töltést és irányítják a kolloid stabilitást.

Lúgos pH tartományokban és magasabb sókoncentrációknál több deprotonált felületi csoport fordul elő, ami a csökkenő H^+ koncentrációval a felületi sav-bázis reakciók miatt és a háttélelektrolitok töltés árnyékoló hatásával magyarázható. Ezek következtében az ioncsere a grafit oxid felületén nem határozható meg egy állandó kationcsere-kapacitás értékkel, mert ez nagyban függ az oldatbeli körülményektől [19].

3. Célkitűzés

A Tudományos diákköri munkám célja, a benzetónium-klorid adszorpció tulajdonságainak, kvantitatív, mennyiségi viszonyok szempontjából történő vizsgálata, ami antibakteriális hatása miatt hasznos lehet a gyógyászatban a hordozón rögzített antibakteriális felületek kialakításához.

A Tudományos diákköri munkám elkészítése előtt a benzetónium-kloridról és a grafit-oxid felületén történő tenzid adszorpcióról számos cikk jelent meg amik közül igyekeztem minél többet megismerni. Viszont a Web of Science keresőmotoron a „grafit-oxid”, „benzetónium-klorid” és „adszorpció” kulcsszavak keresésével nem találtunk szakirodalmat ami erről a témáról szólt volna.

Célul tűztem ki a benzetónium-klorid grafit-oxidon való adszorpciójának pH-függésének tanulmányozását különböző ionerősségek mellett. Illetve, a részecskék felületi töltésére és a grafit-oxid szerkezetére gyakorolt változások vizsgálatát a fent említett körülmények hatására.

4. Kísérleti rész

4.1. Kísérleti anyagok

A mérések során analitikai tisztaságú BtCl-ot használtam, amit a Molar Chemicals Kft. gyártott, ebből 100 mmol/dm^3 koncentrációjú törzsoldatot készítettem. A mérésekhez szükség volt még, analitikai tisztaságú hexadecil-piridínium-kloridra, amit a Sigma Aldrich Kft. gyártott. Az 1,45 m/m%-os, grafit-oxid szuszpenziót, Hummers módszerrel Gyenes Péter állította elő és bocsátotta a rendelkezésemre. Analitikai tisztaságú nátrium-klorid használatával, 1 mol/dm^3 koncentrációjú törzsoldatot készítettem, ioncserélt vizet használva. A törzsoldatok szilárd anyagait analitikai mérleggel mértem ki. A pH beállításához NaOH- és HCl-oldatokat használtam.

4.2. A BtCl kalibrációja

A kalibrációs oldatsorozat elkészítését $0\text{--}1 \text{ mmol/dm}^3$ BtCl koncentráció tartományban hajtottam végre. Az oldatokat a különböző koncentrációjú oldatokhoz 5 mmol/dm^3 koncentrációjú törzsoldatból hígítottam, így a kalibrációs oldatsorozat 0; 0,143; 0,286; 0,429; 0,572; 0,715; 0,858; 1 mmol/dm^3 BtCl koncentrációjú oldatokat tartalmazott.

4.3. A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának időfüggése

A BtCl grafit-oxidon való megkötődésének időfüggését pH=9 értéken végeztük, 10 mmol/dm^3 ionerősségen. A kezdeti összetétel egy 30 cm^3 -es csavaros üvegben, $26,7 \text{ cm}^3$ víz, 1,5 g 1,45 m/m%-os grafit oxid törzsszuszpenzió, $0,3 \text{ cm}^3$ 1 mol/dm^3 koncentrációjú NaCl-oldat, $1,5 \text{ cm}^3$ 5 mmol/dm^3 koncentrációjú BtCl-oldat.

Ennél az összetételnél a spektrumon nem látszott BtCl az 1,5 h-s mintánál, vagyis a harmadik mintavétel után sem, ezért hozzáadtam még $0,5 \text{ cm}^3$ 5 mmol/dm^3 -os BtCl-ot, ezután kétszer 2 cm^3 mintát vettem különböző időknél. Ezután, mert nem volt BtCl a felülúszóban, az előző hozzáadás után még egyszer $0,5 \text{ cm}^3$, ezután még egy 2 cm^3 -es mintavétel történt. Majd, 1 cm^3 100 mmol/dm^3 koncentrációjú BtCl oldat hozzáadás következett, majd egy 2 cm^3 -es mintavétel, ami felülúszójában már volt BtCl, így a kiindulási térfogat a hozzáadások és mintavételek következtében 20 cm^3 és a grafit-oxid tömege a mintában 0,0145 g volt.

Ennek következtében, fél óránként vettünk 2 cm^3 mintát, 0,5h; 1h; 1,5h; 2h; 2,5h idők után, amiket 2 cm^3 -es eppendorf csövekben 10 perc centrifugálásra raktam be 11000-es fordulatszámmal. A mintákat a mérési körülményeknek megfelelően hígítottam.

4.4. Előkísérlet

Állandó hőmérsékleten, $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on, egy 10 cm^3 -es műanyag kémcsőben $0,2164\text{ g}$ grafit-oxid törzs szuszpenzió, $1,8\text{ cm}^3$ víz, $0,02\text{ cm}^3$ 1 mol/dm^3 koncentrációjú NaCl oldat volt bemérve, így az ionerősség 10 mmol/dm^3 volt, $\text{pH}=9$ esetén. A másik 10 cm^3 -es műanyag kémcsőben 2 cm^3 5 mmol/dm^3 koncentrációjú BtCl, $0,1\text{ cm}^3$ 1 mol/dm^3 koncentrációjú NaCl-oldat $7,9\text{ cm}^3$ víz volt bemérve. Az első kémcsőbe $0,2\text{ cm}^3$ -enként adagoltam a BtCl oldatot, $0,6\text{ cm}^3$ után kicsapódott, 5 cm^3 után habzott, ami azt jelentette, hogy van BtCl a felülúszóban.

4.5. A BtCl adszorpciójának pH-függése

Az előkísérlet alapján számoltunk BtCl koncentrációkat a sorozathoz. Az ionerősség beállításához egy 10 cm^3 -es műanyag kémcsőbe az 1 mol/dm^3 -es NaCl oldatból 100 mmol/dm^3 koncentrációjúra hígítottam, majd egy másik kémcsőbe ebből az oldatból 10 mmol/dm^3 koncentrációjúra való hígítás történt. Egy harmadik kémcsőbe, 10 cm^3 $2,4\text{ mmol/dm}^3$ koncentrációjú, 10 mmol/dm^3 -es ionerősségű BtCl oldatot készítettem. Egy 20 cm^3 -es csavaros üvegbe $2,27\text{ g}$ grafit-oxid törzsszuszenzió, 16 cm^3 víz, 2 cm^3 100 mmol/dm^3 koncentrációjú NaCl-oldat volt bemérve. Ezeket $\text{pH}=9$ értékre állítottam NaOH és HCl oldatok segítségével, elhanyagolható térfogatok hozzáadásával. A pH mérőt mindig kalibráltam mérés előtt két puffer oldattal, 9,18 és 1,16 pH értékű pufferekkel. Az elektród minden minta után ioncserélt vízzel volt leöblítve. A BtCl tartalmú oldatokhoz a fehérjékhez használatos elektróddal mértem a BtCl tapadása miatt. Az ionerősség így mindenhol 10 mmol/dm^3 . Mivel a BtCl kötődik az üvegen, mert erős kationos felületaktív anyag, 4 cm^3 -es műanyag edényeket használtunk amikbe, amikbe a függelékben megtalálható 1.táblázat alapján állítottam össze a mintákat. A BtCl koncentrációk a mintákban 0,03; 0,06; 0,11; 0,15; 0,19; 0,24; 0,42; 0,6 és $1,2\text{ mmol/dm}^3$ koncentrációjúak voltak. Ezeket 1 órán keresztül kevertettük a bioSan Orbital Shaker-Incubator ES-20-al 150-es értéken $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Ezután 1 mintánál $2-2\text{ cm}^3$ -t $1-1\text{ cm}^3$ -es eppendorf-csőbe pipettáztam, az első felét 10 percet

centrifugáltam az Eppendorf mini Spinplusz centrifugával 11 000-es fordulatszámon. A centrifugált 1-1 minta felülúszójából 1-1 cm³ mintát pipettáztam egy másik eppendorf csőbe, amit később a spektrofotometriás mérésekhez használtam, az eppendorf csövekben maradt üledékeket a röntgendiffraktometriás mérésekhez használtuk. A le nem centrifugált mintákat a zéta-potenciál méréshez használtam.

Ennél a sorozatnál azonban minden BtCl megkötődött, így töményebb sorozatra volt szükség pH=9 esetén. A töményebb sorozatnál a törzsoldatok és az elkészítés módja megegyeztek előzőekben leírtak szerint, kivéve a BtCl törzsoldatét, ami itt 2,4 mmol/dm³ helyett 48 mmol/dm³ koncentrációjú. A csavaros üvegbe bemért grafit-oxid törzsszuszpenzió 1,9928 g volt. A mintákban lévő BtCl koncentrációk 1,2; 2,4; 3,6; 4,8; 6; 9; 12; 18 és 24 mmol/dm³ koncentrációjúak voltak. A minták összetételei a függelék 2. táblázatában láthatók.

A két sorozat között nagy koncentráció különbségek voltak, ezért egy olyan pH=9 értékű sorozat is szükséges volt, ahol a kettő közötti pontok is feltűnnek. Ennek megfelelően, a harmadik sorozat koncentrációi a következők voltak, 0,06; 0,15; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1; 2,4; 6 és 9 mmol/dm³. A bemért grafit-oxid törzsszuszpenzió a csavaros üvegben 1,9657 g volt. A minták összetételei a függelék 3. táblázatában található.

Az előző BtCl koncentrációkat használtuk a pH=3, pH=6 értékű sorozatok esetében is. A pH=6 esetén, a bemért grafit-oxid törzsszuszpenzió a csavaros üvegben, 1,9919 g, pH=3 esetén 1,9970 g volt.

A pH=3 és pH=6 esetén további kiegészítő pontokat mértünk, ahol a BtCl koncentrációk 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 3; 4,02 és 5,04 mmol/dm³-k voltak. A minták összetételei a függelék 4. táblázatában megtalálhatók.

4.6. A HDPCl kalibrációja és adszorpciójának pH-függése

A HDPCl vizes oldatainak kalibrációját 0-0,142 mmol/dm³ HDPCl koncentráció tartományban hajtottam végre. Az oldatokat a különböző koncentrációjú oldatokhoz 5 mmol/dm³ koncentrációjú törzsoldatból hígítottam, így a kalibrációs oldatsorozat 0; 0,033; 0,05; 0,067; 0,083; 0,1; 0,12; 0,13; 0,142 mmol/dm³ HDPCl koncentrációjú oldatokat tartalmazott.

Az adszorpciós vizsgálatok során, az ionerősség beállításához egy 10 cm³-es műanyag kémcsőbe, az 1 mol/dm³-es NaCl oldatból 100 mmol/dm³ koncentrációjúra hígítottam, majd 20 cm³-es csavaros üvegbe ebből az oldatból 10 mmol/dm³ koncentrációjúra való hígítás történt. Egy másik kémcsőbe, 2 mmol/dm³ koncentrációjú, 10 mmol/dm³ ionerősségű HDPCl-oldatot, egy harmadik kémcsőbe, 10 cm³ 10,8 mmol/dm³ koncentrációjú, 10 mmol/dm³-es ionerősségű HDPCl-oldatot készítettem. Egy 30 cm³-es csavaros üvegbe 3 g grafit-oxid törzsszuszpenzió, 24 cm³ víz, 3 cm³ 100 mmol/dm³ koncentrációjú NaCl-oldat volt bemérve. Ezeket pH=9 értékre állítottam, NaOH és HCl oldatok segítségével, elhanyagolható térfogatok hozzáadásával. A pH mérőt mindig kalibráltam mérés előtt két puffer oldattal, pH=9,18 és pH=1,16 értékű pufferekkel. Az elektród minden minta után ioncserélt vízzel volt leöblítve. A HDPCl tartalmú oldatokhoz a fehérjékhez használatos elektróddal mértem a HDPCl tapadása miatt. Az ionerősség így mindenhol 10 mmol/dm³. Mivel a HDPCl kötődik az üvegben, mert erős kationos felületaktív anyag, 4 cm³-es műanyag edényeket használtunk amikbe, amikbe a függelékben megtalálható 5.táblázat alapján állítottam össze a mintákat.

A HDPCl koncentrációk a mintákban 0,06; 0,25; 0,3; 0,6; 0,9; 1,08; 1,62; 2,16; 2,7; 3,62; 4,51; 5,4 mmol/dm³ koncentrációjúak voltak. Ezeket 1 órán keresztül kevertettük a bioSan Orbital Shaker-Incubator ES-20-al 150-es értéken 25 °C-on. Ezután 1 mintánál 2-2 cm³-t 1-1 2 cm³-es eppendorf-csőbe pipettáztam, az első felét 10 percet centrifugáltam az Eppendorf mini Spinplusz centrifugával 11 000-es fordulatszámon. A centrifugált 1-1 minta felülúszójából 1-1 cm³ mintát pipettáztam egy másik eppendorf csőbe, amit később a spektrofotometriás mérésekhez használtam, az eppendorf csövekben maradt üledékeket a röntgendiffraktometriás mérésekhez használtuk. A le nem centrifugált mintákat a zéta-potenciál méréshez használtam.

4.7. Vizsgálati módszerek

4.7.1. Spektrofotometriás mérések

A méréseket a SHIMADZU UV-1800 típusú UV-VIS típusú spektrofotométerrel végeztem. Domokos Lajos a diplomamunkájában megállapította, hogy a BtCl megkötődik az üvegen, de krómkénsavas mosással eltávolítható [20]. Ezért a mérés során egy-egy sorozat mérésének kezdete előtt a kvarc küvettát krómkénsavas mosásnak vetettem alá, mert a BtCl felületaktív anyag, így megkötődik az üvegen, ezután egy sorozat mérése közben egy-egy minta után ioncserélt vízzel öblítettem ki. Ugyanezt a módszert alkalmaztam a HDPCl-ot tartalmazó minták esetén is. Az eppendorf csőben 10 perc centrifugálás utáni mintákból, 1-1-ből 1-1 cm³ mintát vettem a felülúszóból 1-1 eppendorf csőbe, ezután 10 cm³-es műanyag kémcsőben hígítottam. A BtCl-os sorozatoknál az első pH=9 értéken lévő sorozat mintáit háromszorosra, a második pH=9 értéken lévő sorozat mintáit is háromszorosra, de az utolsó mintát hússzorosra hígítottam. A harmadik pH=9 értéken lévő sorozat, pH=6 és pH=3 értéken lévő sorozat hígításai megtalálhatók a függelék 6. táblázatában. A pH=3 és pH=6 értékű sorozat kiegészítő pontjainak mintáit 0,3-3 mmol/dm³ koncentrációk között háromszoros hígítással, majd a 4,02 és 5,04 mmol/dm³ koncentrációjú mintákat hatszoros hígítással mértem. A HDPCl-oldatokat 0,06 és 2,7 mmol/dm³ koncentráció között háromszoros, a 3,62 mmol/dm³ koncentrációt hatszoros, a 4,51 mmol/dm³ koncentrációjút kilencszeres és az 5,4 mmol/dm³ koncentrációjú oldatot tizenegyszeres hígítással mértem. Ezután 190-400 nm tartományban vettem fel a spektrumot, mert a BtCl 269 nm-en maximumot mutat, a HDPCl, pedig 259 nm-en.

4.7.2. Zéta-potenciál mérése

A minták zéta-potenciál mérését a Zetasizer NanoZS (Malvern) dinamikus fényszórásmérő berendezéssel végeztem, melyben a korrelátor egység folyamatosan végzi az adatok gyűjtését és feldolgozását. A műszer fényforrása egy 4 mW teljesítményű, He-Ne lézer ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

4.7.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Röntgendiffrakciós (XRD) mérésekkel szilárd anyagok kvantitatív analízise végezhető el, ami során a kristályos mintát monokromatikus sugárzásnak teszik ki. A sugárzás hullámhossza a mérés során összemérhető a kristály rácsállandójával, azok a kristályon áthaladva elhajlást, interferenciát szenvednek. Az interferencia jelenségéből analitikai információt kaphatunk a vizsgálandó minta kristályszerkezetére, anyagi minőségére, összetételére vonatkozóan. A Bragg-egyenlettel meghatározható az atomsíkok közötti távolság az elsőrendű reflexiókhoz tartozó $2\theta^\circ$ beesési szögekből [21].

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (7)$$

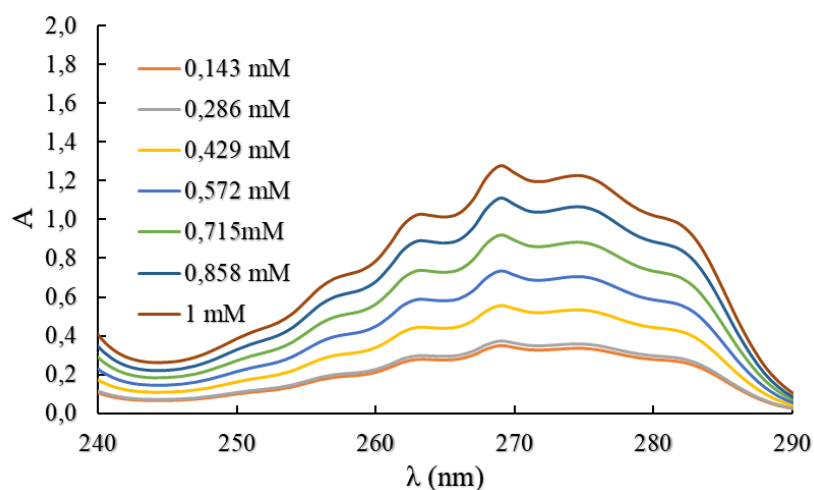
Az egyenletben a d a reflektáló atomsíkok távolsága, λ a röntgensugár hullámhossza, θ a beesési szög, n a reflexió rendüisége. A méréseket a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken található Philips PW1830 típusú röntgendiffraktométerrel végeztük. A berendezés sugárforrása réz-anód, amiket 40 kV gyorsító feszültséggel és 30 mA katódos árammal működtettünk. A mintára eső monokromatikus sugárzás hullámhossza 0,15419 Å. A mintákat üveg tárgylemezeken oszlattuk el, a mérés 25°C-on egy napi szárítás után történt. A BtCl-os sorozat pH=3 és pH=6 értéken lévő sorozat 0,06; 0,15; 1,8; 2,4; 9 mmol/dm³ koncentrációjú mintáit 80-90%-os relatív nedvességtartalomú hidratálás után is lemértük. A mérés során a mintákat beraktuk a mintatartóba, a minta alá egy nyitott mintatartóba ioncserélt vizet raktunk, lezártuk a röntgendiffraktométer mintatartóját, így, 1 óra hidratálás után történt a mérés.

5. Eredmények és értékelésük

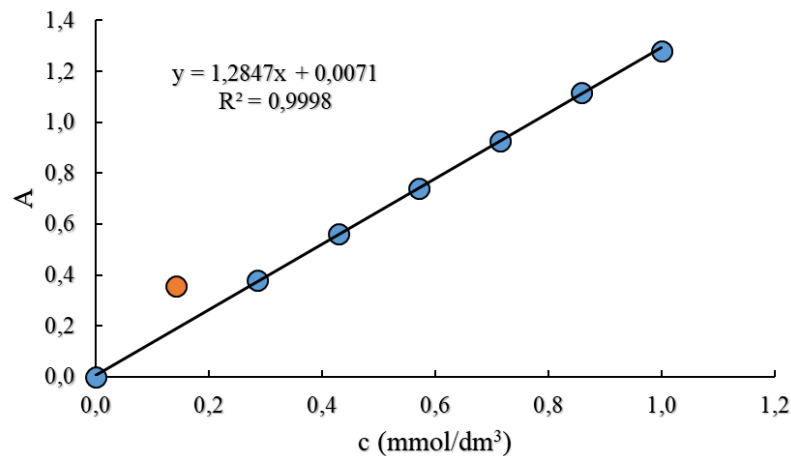
5.1. Spektrofotometriás mérések

5.1.1. A BtCl kalibrációja

A 10. ábrán a BtCl kalibrációja során 240-290 nm között UV-VIS spektrofotometriás módszerrel felvett spektrumok láthatóak. Mindegyik spektrum 269 nm-en maximumot mutat. Megfigyelhető, hogy a koncentráció növekedésével az abszorbancia is nőtt. Ez alapján meghatároztam a kalibrációs egyenest (11. ábra).



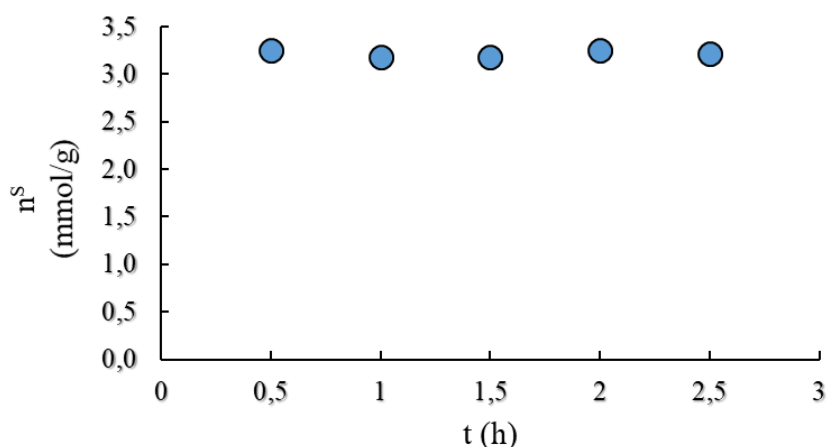
10. ábra: 5 mmol/dm³ koncentrációjú BtCl törzsoldatból hígítással készített kalibrációs oldatsorozat UV-VIS spektrofotometriás módszerrel felvett spektrumai



11. ábra: A BtCl vizes oldatainak UV-VIS spektrofotometriás módszerrel mért kalibrációs egyenese ($\lambda=269$ nm)

5.1.2. A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának időfüggése

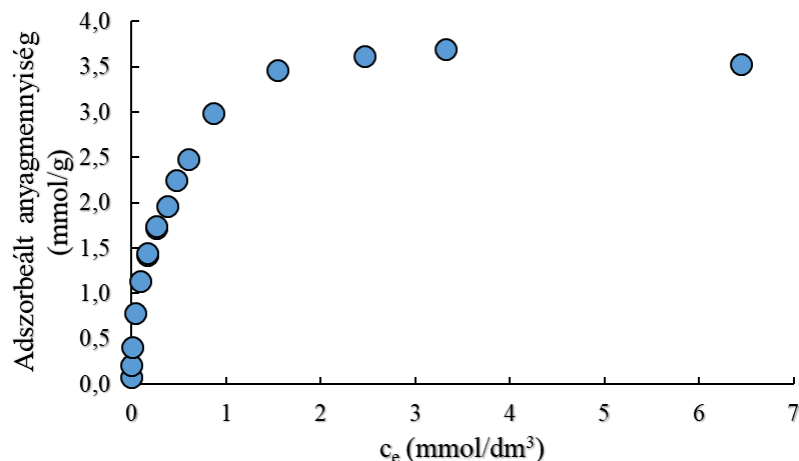
Ahhoz, hogy megtudjuk mennyi legyen az adszorpció idő, meg kellett vizsgálni a különböző időpontok alkalmával vett minták adszorbeált anyagmennyiségét. A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának időfüggésének vizsgálatakor a különböző időpontoknál lemerített minták adszorbeált anyagmennyiségei közel azonosak, megközelítőleg $3,2 \text{ mmol/dm}^3$ adszorbeált anyagmennyiségűek. Ez alapján elmondható, hogy az adszorpció 1 óra után végbemegy (12. ábra).



12. ábra: BtCl GO-n való megkötődésének időfüggése pH=9 értéken, 10 mmol/dm^3 ionerősség mellett

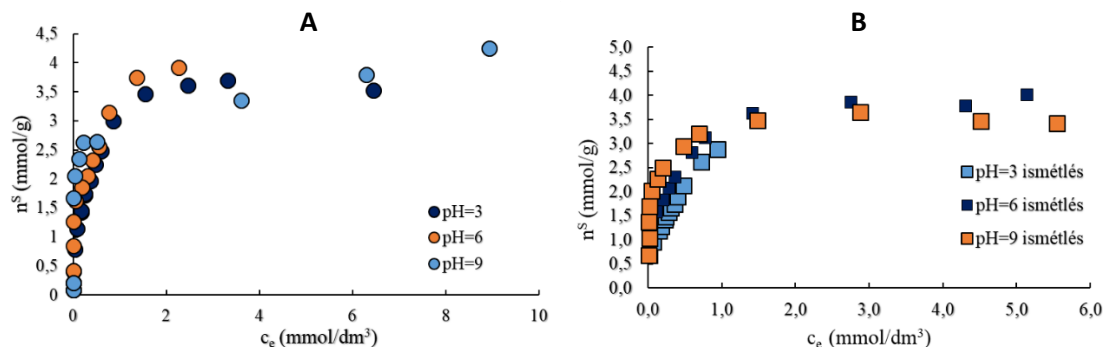
5.1.3. A BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának pH-függése

A pH=3 értéken lévő sorozat adszorpciójáról kaphatunk információt a 13. ábrán látható izotermából. A kiértékelés során némely spektrumot korrigálni kellett, mert a grafit-oxid diszpergálva volt a közegben. Kis koncentrációk esetén 1 mmol/g adszorbeált anyagmennyiségig szinte teljesen megkötődik, végül $3,6 \text{ mmol/g}$ adszorbeált anyagmennyiség környékén alakul ki a monomolekulás borítottság.



13. ábra: A BtCl GO-n való megkötődésének adszorpciós izotermája, pH=3 esetén, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

Ahhoz hogy lássuk a pH befolyásolja-e az adszorbeált anyagmennyiség értékét, pH=3, pH=6 és pH=9 értékű sorozatokat 10 mmol/dm³ ionerősségen is megmértem, ezek a mérések a 14. ábra „A” részén láthatóak. A pH=3 és pH=6 értéken lévő sorozatoknál egy L-típusú, a pH=9 értéken lévő sorozatnál egy H-típusú görbét láthatunk az irodalmi részben említett Giles-féle izoterma osztályozás alapján (lásd 2.3.1. fejezet).

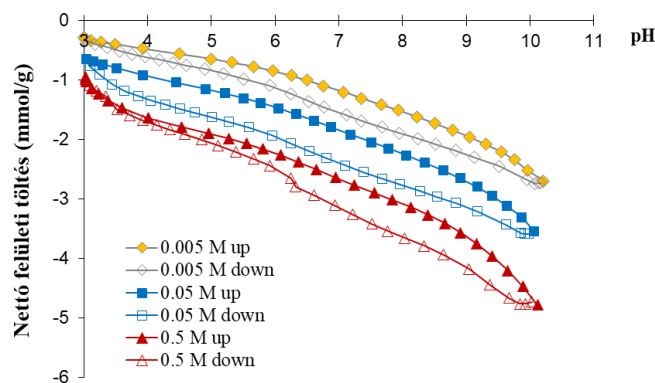


14. ábra: A BtCl GO-on való megkötődésének pH-függése 10 mmol/dm³ ionerősség mellett (A) és a sorozatok ismétlései (B)

A pH=6 értéken a telítés 3,916 mmol/g adszorbeált anyagmennyiség környékén következik be, ellenben a pH=9 esetén, egy lineáris szakasz látható, ahol az adszorbeált anyagmennyiség folyamatosan nő, telítés nélkül. Nem történik kemisorpció, még pH=9 esetén sem, mert a felfelé irányuló telítési szakasz gyenge kölcsönhatást jelez.

A vizsgált sorozatok mérését megismételtem, az ismételt mérések izotermái a 14. ábra „B” részén láthatóak. Összehasonlítva az első mérésekkel, megállapítható, hogy az izotermák jól reprodukálhatók. Azonban, a pH=9 sorozat esetén eltérést mutatott az ismétlés során, a telítési szakasz felfelé irányulása helyett a telítés bekövetkezett 3,5 mmol/g adszorbeált anyagmennyiség környékén, ami így erősebb kölcsönhatást mutat a megkötődés során.

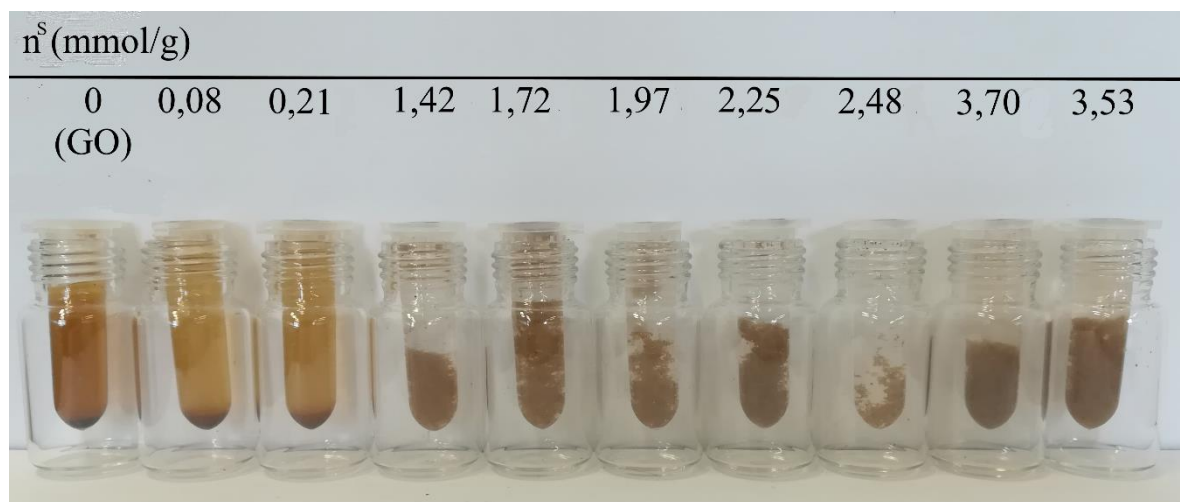
Az adszorpció mechanizmusának kiderítése szempontjából fontos lépés a grafit-oxid felületi töltésének mennyiségi jellemzése. Szakdolgozatomban ezt nem végeztem el, de egy korábbi diplomamunkában hallgatótársam, Barna Balázs sav-bázis titrálások során már meghatározta egy ugyanolyan módszerrel előállított grafit-oxid nettó felületi protontöbblet értékeit különböző elektrolitkoncentrációk mellett (15. ábra). A módszer részleteit terjedelmi korlátok miatt helyesebbnek láttam nem közölni ebben a dolgozatban. Azt azonban érdemes kiemelni, hogy a (3 különböző ionerősség esetén) bemutatott görbepárok azt mutatják, hogy mennyi az egységnyi tömegű szilárd adszorbensen kialakuló, negatív töltésű felületi helyek anyagmennyisége (fajlagos töltés). A görbepár egyik tagja a tiszta GO lúgmérőoldattal történő, „növekvő” (up), a másik pedig az ezt követően a lúgos közeg visszatitrálása során mért, csökkenő (down) szakaszoknál számolt protontöbbleteket mutatja [22]. A két görbe hiszterézishurkot alkot. Ennek az értelmezése nem világos, de egy lehetséges magyarázata az, hogy a határfelületi sav-bázis reakciók egy része, amiben esetleg a protonok gátolt pórusdiffúziója is szerepet játszik, nagyon lassú folyamat. Az eltérő pH-k esetén érvényes felületi helyek számát az „up” görbék alapján olvastam le, mert az adszorpciók kísérletekben felhasznált grafit-oxid szuszpenziók esetén a pH beállítását az eredetileg enyhén savas minta fokozatos lúgosításával végeztem el, nem pedig pH=10 értékre állított közegű szuszpenzió fokozatos visszasavanyításával.



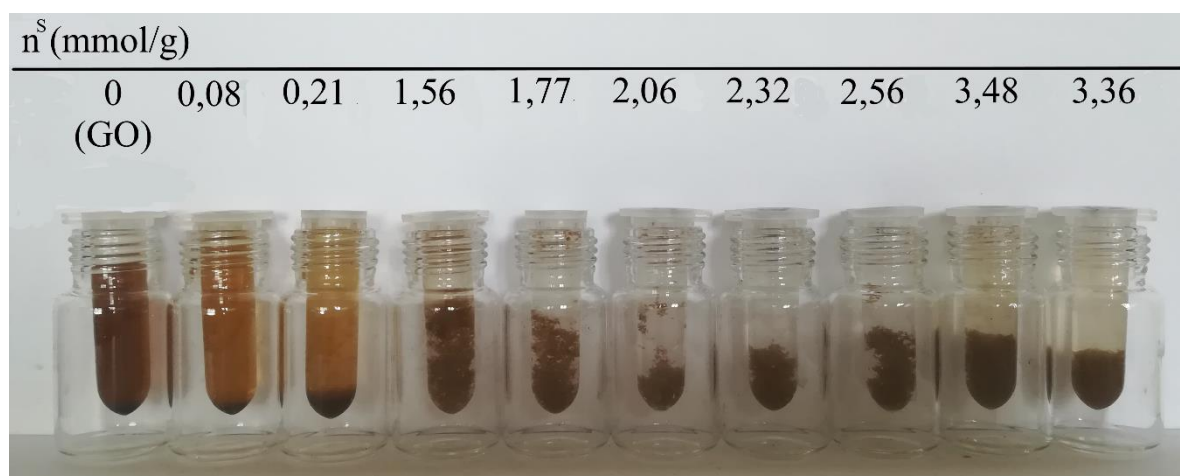
15. ábra: Az ultrahanggal kezeletlen GO szuszpenziók ciklikus titrálási görbéi eltérő ionerősségek mellett [22]

Bár az itt bemutatott adszorpciós kísérletekben használt 10 mmol/dm^3 -es ionerősségű közegben nem határozták meg a grafit-oxid pH-függő felületi töltését, az 15. ábra legfelső, sárga rombuszsal jelölt görbéjének $0,005 \text{ mol/dm}^3$ -es ionerőssége viszonylag jól egyezik az izotermasorozat közegének $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -es ionerősségével. Természetesen ezt lehet nagyon nagy eltérésnek is tekinteni, de a jelen kísérleti rendszerben, ahol a felületi töltéssűrűség nagyságrendi ionerősség-eltérések esetén változik jelentősen, ez a megfeleltetés nem okozhat kb. 20%-nál nagyobb különbséget az adott pH-ra vonatkozó fajlagos töltésben. Emiatt megállapítható, hogy a 10 mmol/dm^3 -es ionerősségnél a fajlagos felületi töltés pH=3 értéknél $0,2 \pm 0,02$; pH=6-nál $0,9 \pm 0,09$, illetve pH=9 esetén $2 \pm 0,2 \text{ mmol/g}$. Mindhárom kiválasztott pH-n ugyanakkor a kísérleti izotermákból meghatározott, az adszorpciós telítéshez tartozó fajlagos adszorbeált anyagmennyiségek 3-4 mmol/g közötti értékei jóval nagyobbak az adszorbens fajlagos felületi töltésénél. Ez pedig egyértelműen arra utal, hogy a kationos tenzid molekulák nemcsak elektrosztatikus kölcsönhatással, ioncsere-adszorpciós mechanizmussal, hanem más típusú kölcsönhatás(ok)kal is képes felhalmozódni a grafit-oxid részecskék felületén. A más típusú kölcsönhatás valószínűleg diszperziós (London-féle) erőket jelent a grafit-oxid apoláris felületrészi és a tenzid apoláris szénhidrogénlánc, vagy pl. dipól-dipól kölcsönhatást jelenthet a grafit-oxid és a BtCl poláris, de nem ionizált csoportjai (alkoholos OH, epoxid) között.

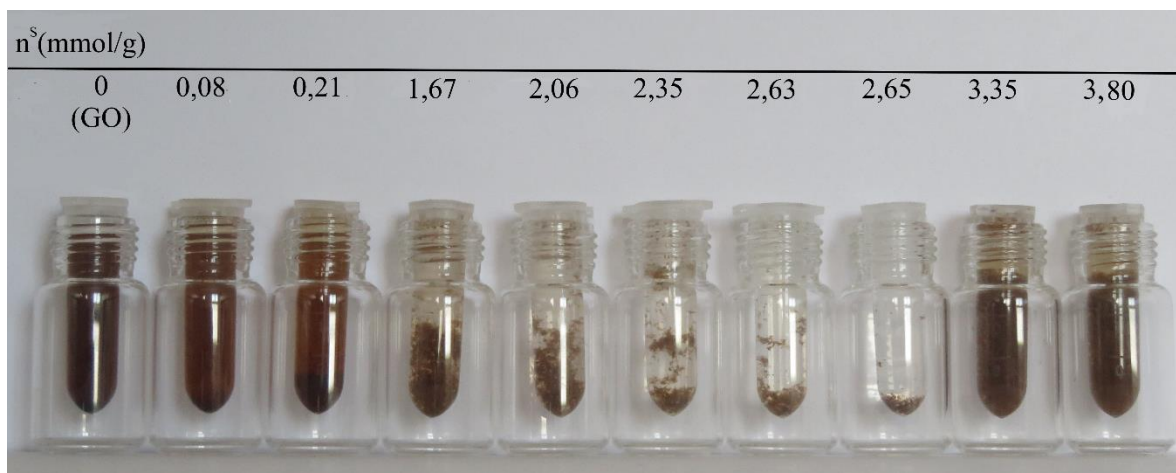
Ezekről a sorozatokról a 16., 17., és a 18. ábrákon láthatóak képek 15 perc ülepedés után. Látható, hogy pelyhes flokkulált csapadék keletkezett, a grafit-oxid gyorsan kiülepedett, kis mennyiségű tenzid is destabilizálja a grafit-oxid szuszpenziót.



16. ábra: A BtCl és GO adszorpciós sorozata, pH=3 értéken, 15 perc ülepedési idő után



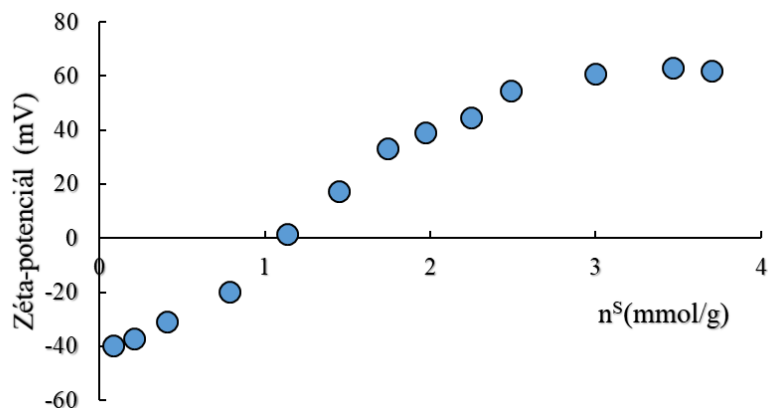
17. ábra: A BtCl és GO adszorpciós sorozata, pH=6 értéken, 15 perc ülepedési idő után



18. ábra: A BtCl és GO adszorpciós sorozata, pH=9 értéken, 15 perc ülepedési idő után

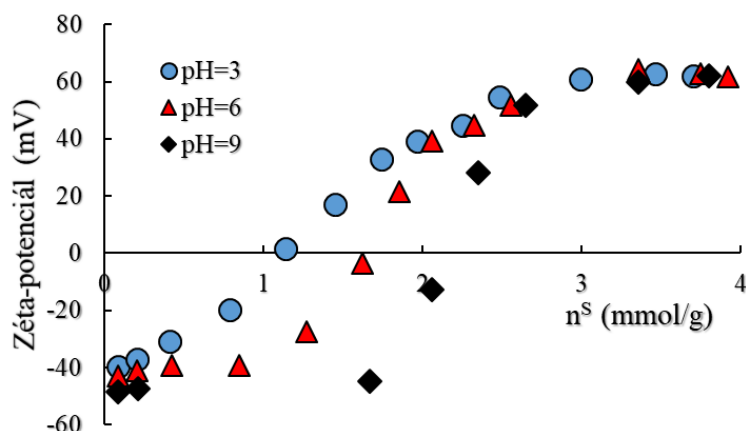
5.2. Zéta-potenciál mérés

A zéta-potenciál értékkel információt kapunk a felületi töltésről. Az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével pH=3 esetén, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett a felületi töltés nő (19. ábra). Az áttöltődés 1,019 mmol/g adszorbeált anyagmennyiségnél következik be.



19. ábra: A BtCl és GO adszorpciós sorozatának, pH=3 értéken lévő sorozat zéta-potenciál értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényében, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

A pH=6 és pH=9 értékeknél, szintén 10 mmol/dm³ ionerősség mellett is nő a felületi töltés. A kiindulási zéta-potenciál annál kisebb, minél nagyobb a pH érték, de a végső mindháromnál közel azonos, mivel a kationos molekula fokozatosan árnyékolja le a felületi töltést majd áttölti a felületet (20. ábra).

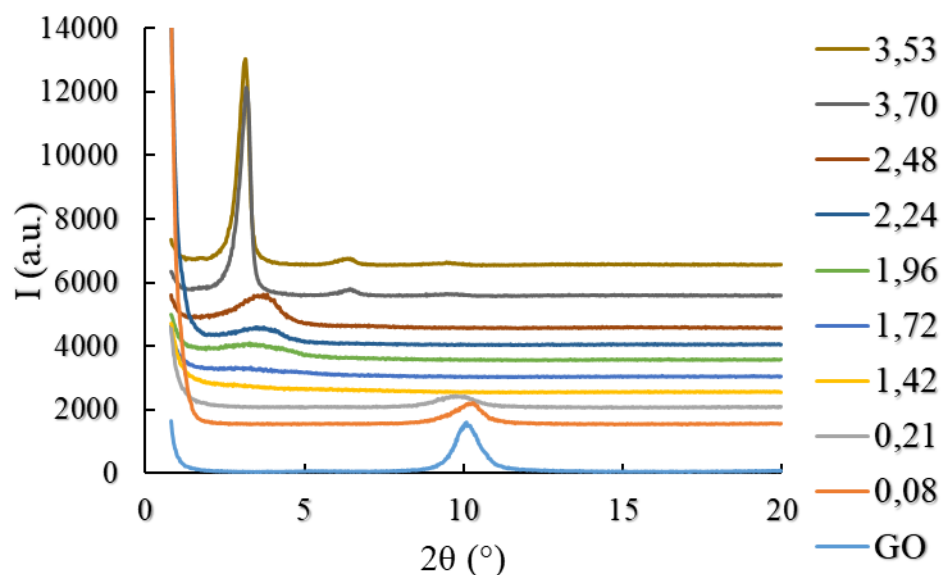


20. ábra: A BtCl és GO adszorpciós sorozatának, pH=3, pH=6 és pH=9 értéken lévő sorozatainak zéta-potenciál értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényben, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

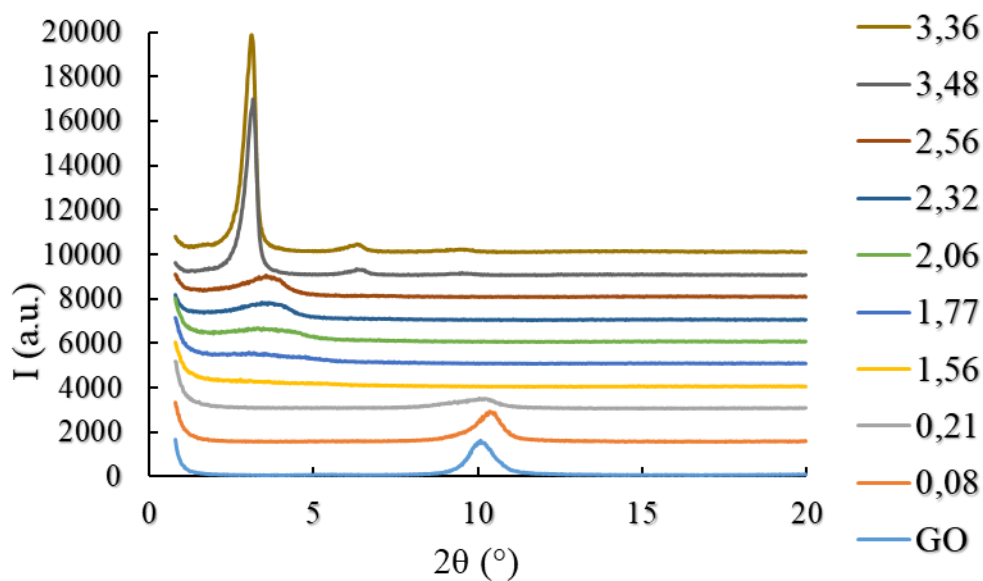
Mindhárom pH értéknél, a felület töltés növekedésével párhuzamosan nő a töltéskompenzáláshoz szükséges adszorbeált anyagmennyiség. A pH=6 esetén 1,157 mmol/g, pH=9 esetén 2,113 mmol/g-nál töltődik át a felület. Vagyis minél nagyobb a pH értéke, annál nagyobb adszorbeált anyagmennyiségnél következik be az áttöltődés.

5.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

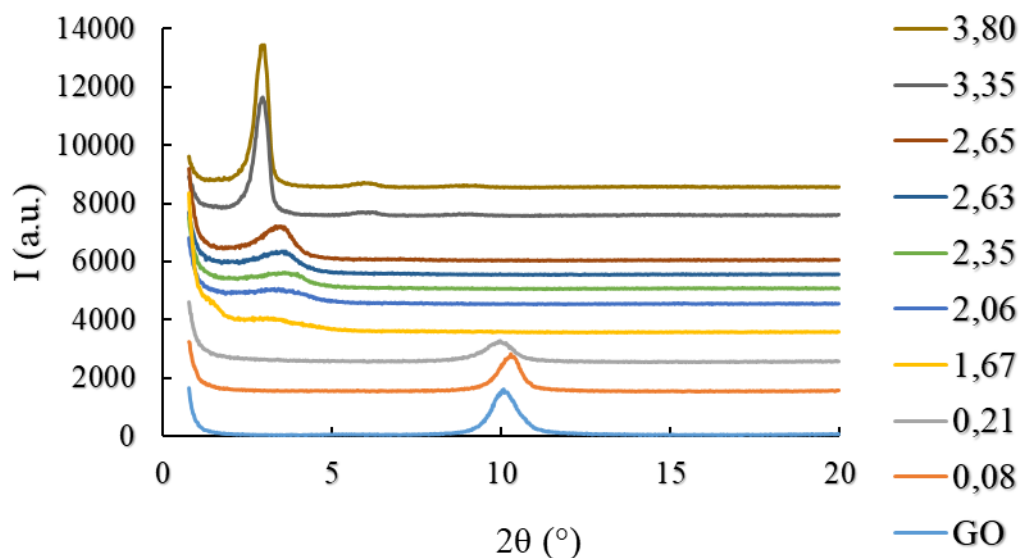
Az előző vizsgálatok során kaphattunk információt az adszorpcióról és a felületi töltésről, de az röntgendiffrakciós vizsgálatok során a szerkezeti változásokról tudhatunk meg többet. A röntgendiffraktogramokon látható, hogy a grafit-oxidnál előforduló reflexió szöge a BtCl-ot adszorbeált grafit-oxidoktól különböző, először csökken a reflexió szöge majd pH=3 (21. ábra), pH=6 (22. ábra) és pH=9 (23. ábra) értéken az 1,42; 1,56 és 1,67 mmol/g adszorbeált anyagmennyiségnél eltűnik a csúcs. Ezután a reflexió az előzőeknél kisebb szögeknél jelenik meg.



21. ábra: A BtCl GO-on történő adszorpciós sorozatának, pH=3 értéken, 10 mmol/dm^3 ionerősségű sorozat különböző adszorbeált anyagmennyiség értékeknél lévő (mmol/g) röntgendiffraktogramja ,(az alapvonalakat az átláthatóság miatt eltoltam)

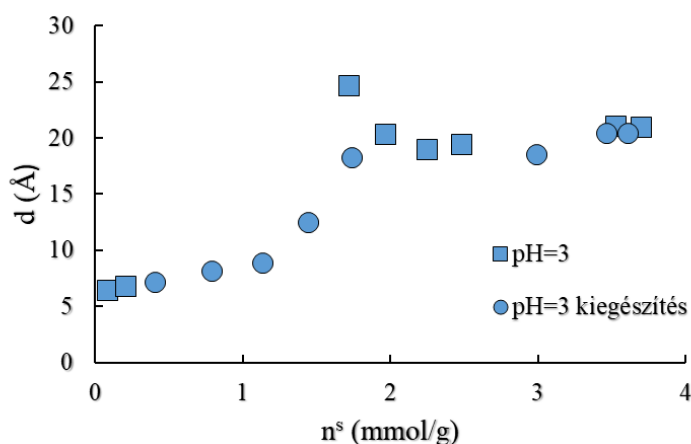


22. ábra: A BtCl GO-on történő adszorpciós sorozatának, pH=6 értéken, 10 mmol/dm^3 ionerősség mellett sorozat különböző adszorbeált anyagmennyiség értékeknél (mmol/g) lévő röntgendiffraktogramjai (az alapvonalakat az átláthatóság miatt eltoltam)

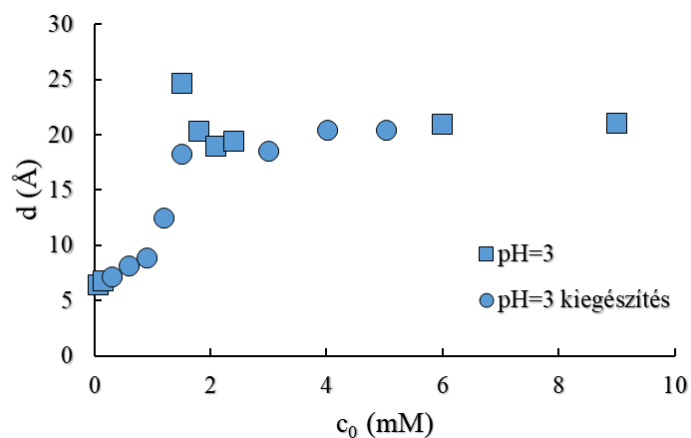


23. ábra: A BtCl GO-on történő adszorpciós sorozatának, pH=9 értéken, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett sorozat különböző adszorbeált anyagmennyiség értékeknél (mmol/g) lévő röntgendiffraktogramjai (az alapvonalakat az átláthatóság miatt eltoltam)

A diffraktogramok alapján a Bragg-egyenlet segítségével kiszámíthatók a rétegtávolságok. Ezeket az értékeket ábrázoltam a 24. ábrán az adszorbeált anyagmennyiség és a 25. ábrán az kiindulási koncentráció függvényében. Annak érdekében, hogy több információt kapjunk a sorozatról, kiegészítő pontokat is vettem fel.

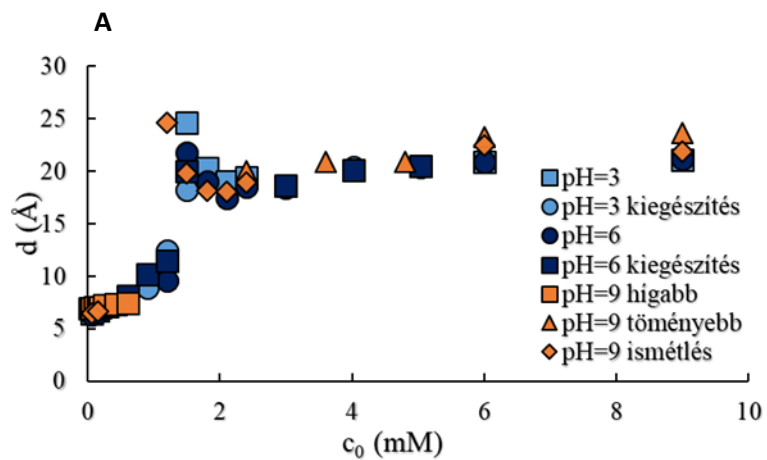


24. ábra: A BtCl GO-on történő adszorpciójának, pH=3 értéken lévő, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett sorozatának és kiegészítő pontjainak, d-értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényében

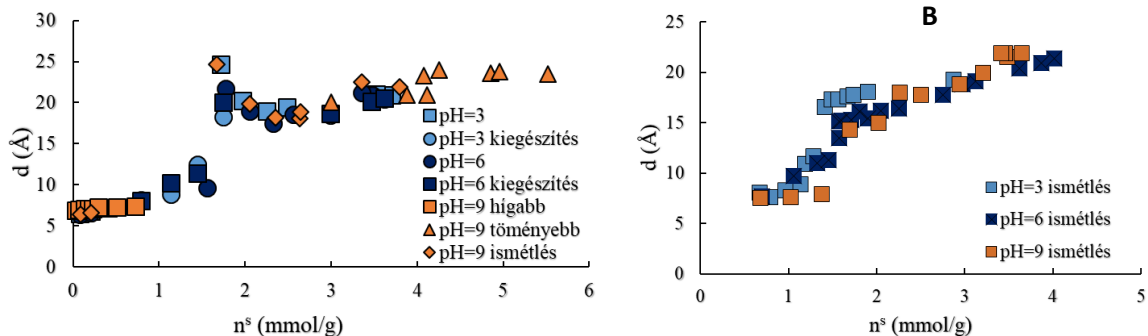


25. ábra: A BtCl GO-on történő adszorpciójának, pH=3 értéken lévő, 10 mmol/dm^3 ionerősség melletti sorozatának és kiegészítő pontjainak d -értékei a kiindulási koncentráció függvényében

Látható, hogy a kiindulási koncentráció és az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével nő a rétegtávolság, de a görbe maximumot is mutat, ami oka ismeretlen, valószínűleg mérési hiba. A 26. ábrán, ugyanezeket az értékeket ábrázoltam a pH=3, pH=6 és pH=9 értékű sorozatok során.



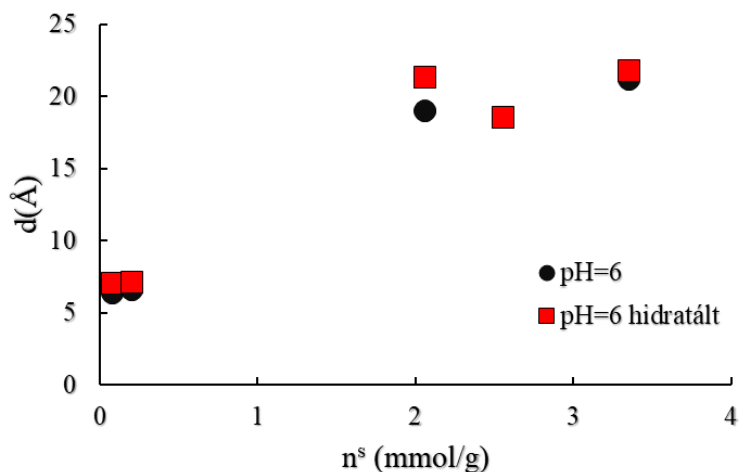
26. ábra: A BtCl GO-on való adszorpciójának, pH=3, pH=6 és pH=9 értéken lévő, 10 mmol/dm^3 ionerősség melletti sorozatainak d -értékei a kiindulási koncentráció függvényében



27. ábra: A BtCl GO-on való adszorpciójának, pH=3, pH=6 és pH=9 értéken lévő, 10 mmol/dm³ ionerősség melletti sorozatainak d -értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényében (A) és a sorozatok ismétlései (B)

A mérések ismétlésénél ezek a maximumok eltűnnek, amik a 27. ábra „B” részén láthatóak. Ez arra mutat, hogy a megmutatkozó maximumot mérési hiba eredményezhette.

Mivel a grafit-oxidnak hidrofil tulajdonságai is vannak, meg tudja kötni a levegő nedvességtartalmát, a vízmolekulák beépülnek a szerkezetbe. Ez miatt a rétegek közötti távolság megnő.



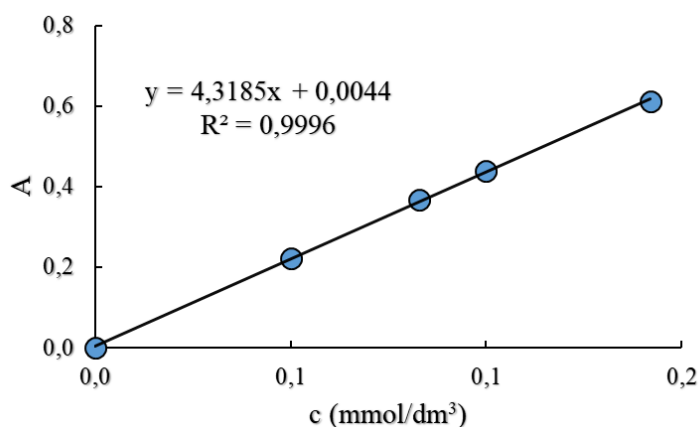
28. ábra: A BtCl GO-on való adszorpciójának, pH=6 értéken lévő sorozatának és pH=6 értéken lévő hidratált sorozat d -értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényében

A 28. ábrán látható, hogy a hidratáció után a rétegtávolságok mindkét sorozatban kevésbé nőttek, ebből következik, hogy a benzetónium-klorid adszorpciója nem befolyásolta a GO vízmegkötő képességének mértékét.

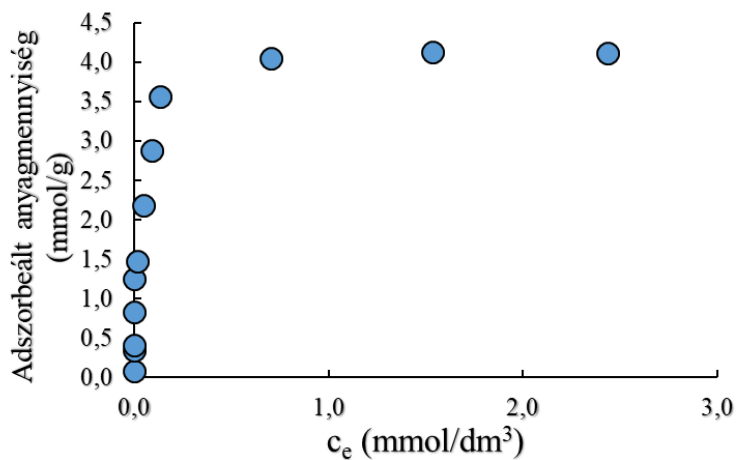
5.4. BtCl összehasonlítása HDPCl-dal

5.4.1. Izotermák

Először, a HDPCl kalibrációs egyenesét vettem fel, ami a 29. ábrán látható. A 30. ábrán a HDPCl GO-n való adszorpciójának izotermája látható pH=6 értéken. 3,0 mmol/g adszorbeált anyagmennyiségig szinte teljesen megkötődik, végül 4,0 mmol/g adszorbeált anyagmennyiség környékén alakul ki a monomolekulás borítottság.

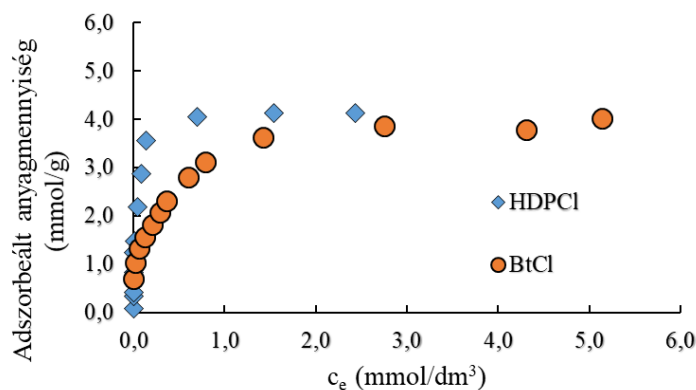


29. ábra: A HDPCl UV-VIS spektrofotometriás módszerrel készített kalibrációs egyenese ($\lambda=259$ nm)



30. ábra: A HDPCl GO-on való adszorpciójának izotermája, pH=6 értéken, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

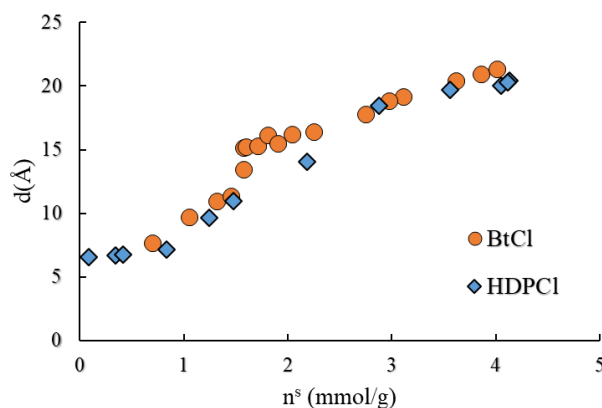
Összehasonlítva a BtCl és HDPCl megkötődését pH=6 esetén, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett, a 31. ábrán észrevehető, hogy a HDPCl erősebben kötődik a felülethez, mint a BtCl. Ebből következik, hogy a BtCl alkalmazása kedvezőbb, mert a hatóanyagleadás könnyebben valósulhat meg a gyengébb kölcsönhatás eredményeképpen.



31. ábra: A HDPCl és BtCl GO-on való adszorpciós sorozatok izotermáinak összehasonlítása, pH=6 esetén, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

5.4.2. Röntgendiffrakciós mérések összehasonlítása

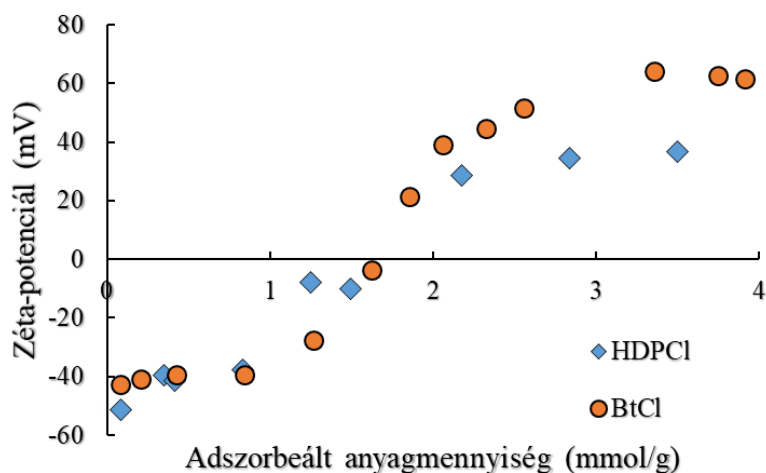
A HDPCl és BtCl rétegtávolságainak összehasonlítása a 32. ábrán látható. Az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével mindkét anyag adszorpciója során nő a rétegtávolság, körülbelül 1 mmol/g után, majd 3,5 mmol/g adszorbeált anyagmennyiségig.



32. ábra: a HDPCl és BtCl GO-on való adszorpciós sorozatainak d-értékei az adszorbeált anyagmennyiség függvényében, pH=6 értéken 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

5.4.3. Zéta-potenciál mérések összehasonlítása

A BtCl és HDPCl sorozat pH=6 értékű és 10 mmol/dm³ ionerősségű sorozat összehasonlítása a 33. ábrán megfigyelhető. A kiindulási zéta-potenciál a két sorozat esetén közel azonos a HDPCl-os sorozat esetén az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével szintén nő a felületi töltés, ám kisebb mértékben mint a BtCl-os sorozat esetén, az utolsó pontok között nagyobb különbség vehető észre a zéta-potenciál értékeknél. Az áttöltődés közel azonos ponton következik be mindkét vegyület esetén.



33. ábra: A BtCl és HDPCl GO-on való adszorpciós sorozatainak, zéta-potenciál méréseinek összehasonlítása, pH=6 értéken, 10 mmol/dm³ ionerősség mellett

6. Összefoglalás

A tudományos diákköri dolgozatom elkészítése során célul tűztem ki a BtCl grafit-oxidon való adszorpciójának vizsgálatát, mennyiségi viszonyok szempontjából történő jellemzését.

A BtCl vizes oldatának UV-VIS spektrofotometriás módszerrel történő kalibrációja és a grafit-oxidon történő adszorpció idejének megállapítása után, az egyensúlyi adszorpció méréseket pH=3, pH=6 és pH=9 értéken végeztem el, 10 mmol/dm³-as ionerősség mellett 25 °C-on. Az eredményekből látható, hogy az adszorpció mértéke nem függ a pH-tól. Mivel a GO felületi töltése pH-függő, arra következtethetünk, hogy a kationos tenzid molekulák nem csak ioncsere-adszorpció mechanizmussal képesek felhalmozódni a grafit-oxid felületén, hanem ebben szerepe van a hidrofób kölcsönhatásnak is. Az izotermák alakja reverzibilis kötésre utal, tehát nem történik kemisorpció, ami a hordozón rögzített antibakteriális felületeknél előnyös. Ez ellentétben van más kationos tenzidek, pl. a hexadecil-piridínium-klorid megegyező körülmények között történő adszorpció viselkedésével, melyek erősebben kötődnek a grafit-oxid felületéhez, ami viszont nem kedvező a biológiai hatással rendelkező hatóanyag leadása, felületről történő deszorpciója szempontjából.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok során kapott eredményekből megállapítható, hogy az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével a grafit-oxid rétegeinek távolsága is nő, a BtCl beépül a rétegek közé.

A zéta-potenciál mérések során a grafit-oxid felületi töltésének nagyságáról és előjeléről kaptunk információt. Azt találtam, hogy minél nagyobb az adszorbenssel egyensúlyban levő folyadékfázis pH értéke, annál nagyobb adszorbeált anyagmennyiségnél következett be az áttöltődés. A HDPCl és BtCl, pH=6 értéken lévő és 10 mmol/dm³ ionerősségű sorozatok összehasonlításánál megfigyelhető, hogy a kiindulási zéta-potenciál a két sorozat esetén közel azonos, a HDPCl-os sorozat esetén az adszorbeált anyagmennyiség növekedésével szintén nő a felületi töltés.

Elmondható, hogy a BtCl adszorbeálódik grafit-oxid felületén és interkalálódik a rétegei között, valamint a kötés reverzibilis, melynek alapján alkalmas a hordozón rögzített antibakteriális felületek kialakítására.

Irodalomjegyzék

- [1] Hórvölgyi Z.: *A Nanotechnológia kolloidkémiai alapjai Egyetemi tananyag*; Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Typotex Kiadó; 2011 ISBN 978-963-279-467-9 ISBN 978-963-279-467-9
- [2] Dékány I.: *Természetes és módosított felületű (organofil) agyagásványok elegyadszorpciós tulajdonságai*, kandidátusi értekezés, (1979)
- [3] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, Z. Zhang: *Biomedical Applications of Graphene, Theranostics*, 2, 283-294, 2012.
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Benzethonium_chloride 2021.03.05.
- [5] Patzkó Á.: *Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok* Jatepress, 2012, ISBN: 9789633150825
- [6] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/benzethoniumchloride4480812154011?lang=hu®ion=HU>
- [7] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzethonium_chloride 2021.02.27
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31239#section=CAS> 2022.11.05
- [9] Szabó T., *A grafit-oxid kémiai és nanoszerkezete*, Doktori (Ph.D.) értekezés, SZTE, Szeged, (2006)
- [10] R. K. Singh, R. Kumar és D. P. Singh, *Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications*, RSC. Advances., 69, 2016
- [11] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu és J. M. Tour, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, ACS Nano., 4, 8, 4806–4814 (2010)
- [12] M. Böhmer : *Adsorption and micellization of surfactants*, 1991
- [13] Y. Matsuo, T. Niwa, Y. Sugie: *Preparation and characterization of cationic surfactant-intercalated graphite oxide*, Carbon 37, (1999), 879-901
- [14] Y. Matsuo, T. Fukutsuka, Y. Sugie: *Photochemical dimerization of acenaphthylene in surfactant-intercalated graphite oxide*, Carbon 40, (2002), 955-971
- [15] Á. Mastalir, M. Hancsárik, T. Szabó: *Immobilization of a Pd(II) complex on hydrophilic graphite oxide and its catalytic investigation in the Heck coupling reaction*, Applied Organometallic Chemistry 34, (2020)

- [16] I. Dékány, R. Krüger-Grasser, A. Weiss: *Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures*, Colloid Polym Sci 276, (1998), 570-576
- [17] Luxbcher T.: *The Zeta Potential for Solid Surface Analysis A practical guide to streamin potential measurement*, 1st edition Anton Paar GmbH Austria, 2014 ISBN 978-3-200-03553-9
- [18] A. Paar :*Litesizer™ 500 Light-Scattering Instrument for Particle Analysis Instruction Manual* GmbH D51IB001EN-C
- [19] T. Szabó, E. Tombácz, E. Illés, I. Dékány: *Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of succesively oxidized graphite oxides*, Carbon 44, (2006), 537-545
- [20] Domokos L.: *Pufferspecifikus hatás benzetónium-klorid magnetit nanorészecskéken történő adszorpciójában*, diplomamunka, Szeged, 2019
- [21] W. P. Atkins: *Fizikai kémia II.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002
- [22] Barna B.: *Szonokémiai módszerrel méretszabályozott ionce-oxid lamellák kolloid stabilitásának vizsgálata és funkcionalizálása kationos polielektrolittal* , diplomamunka, Szeged, 2019

Függelék

1. táblázat: A BtCl-os, pH=9 esetén az első sorozat összetétele (BtCl: benzetónium-klorid, GO: grafit-oxid)

C_{BtCl} (mmol/dm ³)	V_{BtCl} 2,4 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{NaCl} 10 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{GO} hígított (cm ³)
0,03	0,05	1,95	2,00
0,06	0,10	1,90	2,00
0,11	0,18	1,82	2,00
0,15	0,25	1,75	2,00
0,19	0,32	1,68	2,00
0,24	0,40	1,60	2,00
0,42	0,70	1,30	2,00
0,60	1,00	1,00	2,00
1,20	2,00	-	2,00

2. táblázat: A BtCl-os, pH=9 esetén, a második sorozat összetétele

C_{BtCl} (mmol/dm ³)	V_{BtCl} 48 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{NaCl} 10 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{GO} hígított (cm ³)
1,20	0,10	1,90	2,00
2,40	0,20	1,80	2,00
3,60	0,30	1,70	2,00
4,80	0,40	1,60	2,00
6,00	0,50	1,50	2,00
9,00	0,75	1,25	2,00
12,0	1,00	1,00	2,00
18,0	1,50	0,50	2,00
24,0	2,00	-	2,00

3. táblázat: A BtCl-os, pH=9 esetén a harmadik és pH=3, pH=6 értékű sorozat

összetételei

c_{BtCl} (mmol/dm ³)	V_{BtCl}	V_{BtCl}	V_{NaCl}	V_{GO}
	2,4 mmol/dm ³	48 mmol/dm ³	10 mmol/dm ³	hígított
	(cm ³)	(cm ³)	(cm ³)	(cm ³)
0,060	0,100	-	1,900	2,000
0,150	0,250	-	1,750	2,000
1,200	-	0,100	1,900	2,000
1,500	-	0,125	1,875	2,000
1,800	-	0,150	1,850	2,000
2,100	-	0,175	1,825	2,000
2,400	-	0,200	1,800	2,000
6,000	-	0,500	1,500	2,000
9,000	-	0,750	1,250	2,000

4. táblázat: a pH=3 és pH=6 értéken lévő sorozat kiegészítő sorozatok összetételei

c_{BtCl} (mmol/dm ³)	V_{BtCl}	V_{BtCl}	V_{NaCl}	V_{GO}
	2,4 mmol/dm ³	48 mmol/dm ³	10 mmol/dm ³	hígított
	(cm ³)	(cm ³)	(cm ³)	(cm ³)
0,300	0,500	-	1,500	2,000
0,600	1,000	-	1,000	2,000
0,900	1,500	-	0,500	2,000
1,200	2,000	-	-	2,000
1,500	-	0,125	1,875	2,000
3,000	-	0,250	1,750	2,000
4,020	-	0,335	1,665	2,000
5,040	-	0,420	1,580	2,000

5. táblázat: A HDPCl-os, pH=6 értékű sorozat mintáinak összetételei

C_{HDPCl} (mmol/dm ³)	V_{HDPCl} 2 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{HDPCl} 48 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{NaCl} 10 mmol/dm ³ (cm ³)	V_{GO} hígított (cm ³)
0,06	0,12	-	1,88	2,00
0,25	0,50	-	1,50	2,00
0,30	0,60	-	1,40	2,00
0,60	1,20	-	0,80	2,00
0,90	1,80	-	0,20	2,00
1,08	-	0,40	1,60	2,00
1,62	-	0,60	1,40	2,00
2,16	-	0,80	1,20	2,00
2,70	-	1,00	1,00	2,00
3,62	-	1,34	0,66	2,00
4,51	-	1,67	0,33	2,00
5,40	-	2,00	-	2,00

6. táblázat: A BtCl-os, pH=3, pH=6 és pH=9 értékek esetén a sorozatok hígításai

C_{BtCl} (mmol/dm ³)	pH=3	pH=6	pH=9
0,06	3x-os	3x-os	3x-os
0,15	3x-os	3x-os	3x-os
1,20	6x-os	3x-os	3x-os
1,50	6x-os	3x-os	3x-os
1,80	3x-os	3x-os	3x-os
2,10	3x-os	3x-os	6x-os
2,40	3x-os	3x-os	12x-es
6,00	6x-os	6x-os	12x-es
9,00	10x-es	10x-es	12x-es

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szabó Tamásnak hogy a szakdolgozatom elkészítése során szakmailag támogatott, szakmai segítséggel és hasznos tanácsokkal segítette a szakdolgozatom létrejöttét.

Köszönetet szeretnék mondani Nyergesné Dr. Illés Erzsébetnek a szakmai és gyakorlati segítségért és a hasznos tanácsokért.

Szeretném megköszönni Hala Roumiának a röntgendiffrakciós méréseknél a nyújtott segítségét.

Végül szeretnék köszönetet mondani a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken dolgozó többi munkatársnak a segítségükért és türelmükért.