

A Ca(II)-glükonát-hidroxid komplexek kimutatása és egyensúlyi leírása oldhatósági mérésekkel tömény lúgoldatokban

TDK-dolgozat

Készítette:

D. Nagy Fruzsina

VI. éves kémia-matematika tanárszakos hallgató



Témavezetők:

Dr. Peintler Gábor
Dr. Kutus Bence

Szegedi Tudományegyetem
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2022

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	2
2	Irodalmi előzmények	4
2.1.	Ca ²⁺ - és OH ⁻ -ionokat tartalmazó rendszerek vizsgálata	4
2.2.	Ca ²⁺ - és Gluc ⁻ -ionokat tartalmazó rendszerek vizsgálata	5
2.3.	Ca ²⁺ -, Gluc ⁻ és OH ⁻ -ionokat együttesen tartalmazó rendszerek vizsgálata	8
3	Célkitűzés	9
4	Kísérleti munka	10
4.1.	Felhasznált vegyszerek és a mérésekhez használt készülékek	10
4.2.	Oldatsorozatok összeállítása	11
4.3.	Gravimetriás mérések	13
4.4.	ICP-MS-mérések	14
4.5.	Ionkromatográfiás mérések	15
4.6.	XRD és IR mérések	15
5	Oldatszิมulációk matematikai háttere	19
5.1.	Ca ²⁺ - és OH ⁻ -ionokat tartalmazó rendszer	19
5.2.	Ca ²⁺ - és Gluc ⁻ -ionokat tartalmazó rendszer	20
5.3.	Háromkomponensű rendszer	21
5.4.	A számolásokhoz használt programok	23
6	Az eredmények értékelése	25
6.1.	A mérési adatok bemutatása és egyéb megfontolások	25
6.2.	Számolások	29
6.3.	Eddigi eredmények	30
7	Összefoglalás	34
	Köszönetnyilvánítás	36
	Függelék	37

1. fejezet

Bevezetés

Matematika-kémia tanárszakos hallgatóként számomra a magabiztos szaktudás mellett mindig az volt a legfontosabb, hogy megtanuljam érthető módon elmagyarázni mind a kémiát, mind a matematikát középiskolások számára. Ebből kifolyólag az eddigi tanulmányaim során a szakmódszertani, pedagógiai fejlődésemet helyeztem előtérbe. A szakdolgozatom megírása során merült fel az ötlet és a lehetőség, hogy tudományos alap kutatásban vegyek részt a Szegedi Tudományegyetem Kémia Intézetének egyik kutatócsoportjában, mely során gondosságot igénylő laboratóriumi munkát végezhetek, illetve mélyebb matematikai tudást feltételező értékelési módszereket tanulhatok, kihasználva a szakpárosításomat.

Az SZTE Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoportjának (**M**ATERIAL AND **S**OLUTION **S**TRUCTURE RESEARCH GROUP, MASOST) munkájába kapcsolódtam be, ahol több, mint tíz éve foglalkoznak lúgoldatokban létező egyensúlyi folyamatok leírásával. A MASOST csoport tevékenységét két nagy kutatási terület jellemzi: (1) a réteges kettős hidroxidok (LDH-k) vizsgálata (szintézis, módosítások, szerkezeti jellemzés, interkaláció, katalitikus alkalmazások), valamint (2) az ipari szempontból jelentős tömény elektrolitoldatok, pl. hiperalkalikus oldatok, illetve az ilyen rendszerekben képződő komplex részecskék jellemzése.

Ez utóbbi terület gyakorlati fontossága az alumíniumgyártáshoz kapcsolódik. Ha a kiindulási bauxitban az Al-tartalom 8% alá csökken, a több, mint egy évszázada használt Bayer-féle gyártási folyamat már nem nyereséges. Az Al-tartalmat jelentősen csökkenti a trikálcium-aluminát (TCA) kiválása; glükonát hozzáadásával azonban ez a folyamat részben visszaszorul, illetve lúgból is több nyerhető vissza. [1, 2]

Egy másik gyakorlati megfontolás a környezetvédelmi jelentőség; a radioaktív hulladéktárolók tartósságát ugyanis jelentősen csökkenthetik a természetben keletkező cukorsavak, így a glükonát is. [3]

Ezen folyamatok jelenleg nem ismertek annyira, hogy tervezni lehessen velük, így a glükonát reakcióinak vizsgálata szilárd anyaggal egyensúlyban lévő lúgoldatokban valós ipari, környezetvédelmi és alapkutatási problémák megoldására irányul.

A csoportban régebben a két legegyszerűbb rendszer oldhatósági vizsgálatait végezték el. Növekvő OH^- -koncentráció mellett $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal, illetve növekvő Gluc^- -koncentráció mellett CaGluc_2 -tal telített oldatok teljes $\text{Ca}(\text{II})$ -tartalmát határozták meg. Ez a teljes $\text{Ca}(\text{II})$ -koncentráció mindkét esetben fokozatosan csökkent, ami egybeesik az az egyszerű oldhatósági megfontolással, miszerint ha a csapadékkal egyensúlyban lévő oldat a csapadék valamely ionját feleslegben tartalmazza, az oldhatóság visszaszorul. Azonban, ha mindkét anion egyszerre volt jelen, egy váratlan jelenséget figyeltek meg, miszerint a szilárd anyag oldhatósága drasztikusan megnő azon oldatokhoz képest, amelyek csak az egyik aniont tartalmazzák. A kutatómunkába ezen a ponton kapcsolódtam be mindhárom iont ($\text{Ca}(\text{II})$, Gluc^- és OH^-) tartalmazó oldatok vizsgálatával.

Az említett jelenség lényegében azzal magyarázható, hogy az oldatban bonyolult összetételű részecskék vannak jelen. Az ezek bizonyítására szolgáló eddigi kutatómunkát több publikáció is tartalmazza. Az én célom a jelenség részletesebb feltárása főleg oldhatósági mérések alapján, illetve egy általános kémiai ismeretekkel is megérthető egyensúlyi modell felállítása és annak kísérleti bizonyítása.

2. fejezet

Irodalmi előzmények

Mind a kalcium(II)-ionok, mind a hidroxid és glükonát ligandumok oldatkémiájának irodalma hatalmas, ezért ebben a fejezetben csak azokat a cikkeket és egyéb kiadványokat részletezem, amelyek a munkám közvetlen előzményei. Ezek hivatkozzák az összes fontos irodalmat, ami megjelent a tudományterület alapkülvének számító könyv [4] után.

2.1. Ca^{2+} - és OH^- -ionokat tartalmazó rendszerek vizsgálata

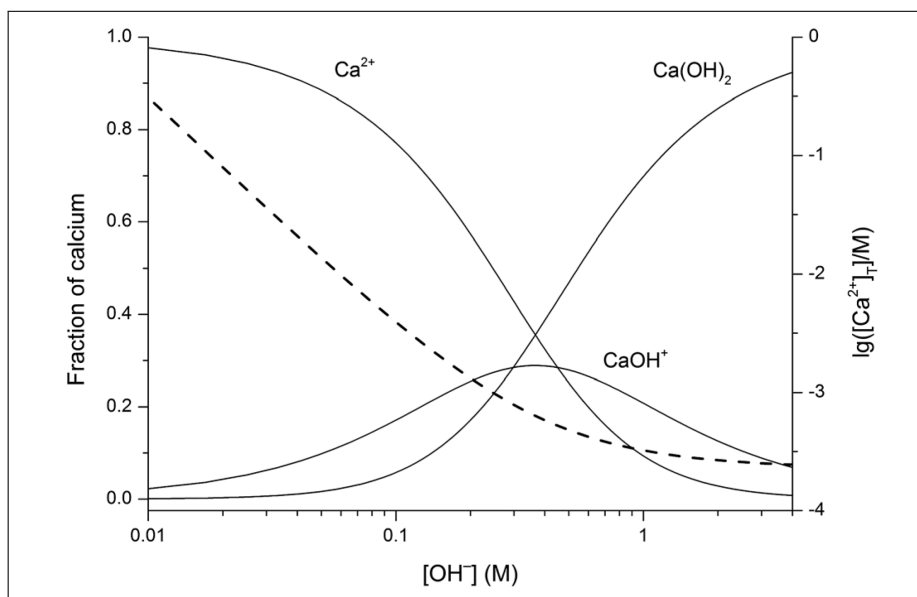
A számunkra fontos első közleményben a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatóságát vizsgálták növekvő NaOH-koncentráció mellett, 25 °C-on [5]. Méréseket végeztek csak NaOH-ot tartalmazó, változó ionerősségű oldatokban (maximális $T_{\text{NaOH}}=12,5 \text{ M}$); illetve NaCl segítségével 1 M-os ionerősségre beállított NaOH-oldatokban (maximális $T_{\text{NaOH}}=0,95 \text{ M}$) is. Az alapoldatokhoz fokozatosan adagolták az előzetesen kiégetett, majd vákuumexszikkátorban tárolt CaO-ot, miközben az oldatokat folyamatosan kevertették 24 órán keresztül. A hőmérsékletet egy házilag készített, több munkahelyes, vízzel termosztálható mágneses keverőberendezéssel tartották állandó értéken. Ezután a teljes Ca(II)-koncentrációt ($T_{\text{Ca}^{2+}}$) ICP-AES spektrométer segítségével határozták meg.

A mérések alapján a NaOH-koncentráció növekedésével a $T_{\text{Ca}^{2+}}$ fokozatosan csökken. Röntgendiffrakciós mérésekkel bizonyították, hogy a kiégetett CaO nem tartalmaz zavaró mennyiségű CaCO_3 -ot, valamint a 24 órán át kevertetett rendszerben a CaO teljesen átalakult $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dá. A mért adatokat többféle egyensúlyi modell anyagmérleg-egyenletei, stabilitási állandói és az oldhatósági szorzat figyelembevételével illesztették. A legjobb közelítést a $\text{Ca}(\text{OH})_{(\text{aq})}^+$ feltételezése adta, ez (szemben az analitikai számolási példákban megszokottakkal) többszörös koncentrációban van jelen a Ca^{2+} -hoz képest.

A továbbiakban átfogó mérésorozatok készültek az egyensúly pontos leírására, amelyek eredményeit pár évvel később közölték [6]. Szélesebb koncentrációtartományt

vizsgáltak; az ionerősség vagy 1 M, vagy 4 M volt (NaCl-ot alkalmazva); N_2 -atmoszférát alkalmaztak, a méréssorozatot 5, 25, 50 és 75 °C-on is megismételték az alacsonyabb ionerősségen.

Ugyanazt tapasztalták, a $T_{Ca^{2+}}$ fokozatosan csökkent a NaOH-koncentráció növekedésével. A mért adatpontokra modelleket illesztve arra a (korábbtól eltérő) eredményre jutottak, hogy a képződő rendszerekben a $Ca(OH)_{(aq)}^+$ mellett a $Ca(OH)_{2(aq)}$ részecske is mérvadó, minél lúgosabb az oldat, annál inkább. Ezzel a modellel sikerült a kísérleti bizonytalanságon belül szimulálni a mért görbéket és számolni az egyensúlyi állandókat. A fentiek szemléltetésére a számolt eloszlási diagramot a 2.1 ábra [6] mutatja.



2.1. ábra. Ca(II)-ot tartalmazó részecskék eloszlási diagramja (folytonos vonal, bal oldali tengely), illetve a teljes kalciumkoncentráció (szaggatott vonal, jobb oldali tengely) szilárd $Ca(OH)_2$ jelenlétében, 25 °C-on és 4 M (NaCl) ionerősségen. Az x tengelyen a szabad hidroxidionok koncentrációja van feltüntetve. Az ábra eredeti forrása a [6]-as referencia.

Mindkét kísérletsorozat során a ChemMech programot [7] használták a számításokhoz.

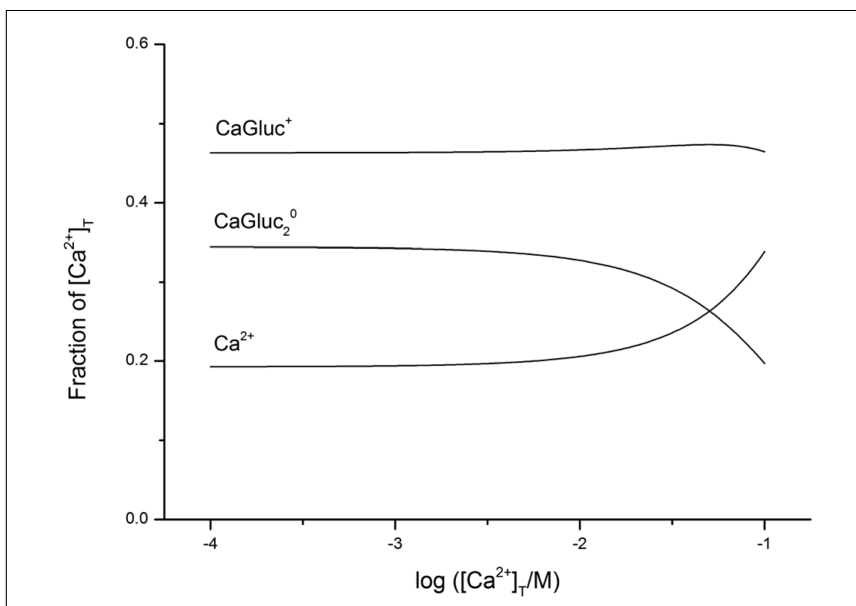
2.2. Ca^{2+} - és $Gluc^-$ -ionokat tartalmazó rendszerek vizsgálata

A kalcium-glükonát-komplexek képződését semleges oldatokban az előzőektől eltérő módszerekkel vizsgálták [8]. A különböző $Gluc^-$ -koncentrációjú, NaCl-dal állandó 1 M-os ionerősségre beállított oldatokat ismert koncentrációjú $CaCl_2$ -oldattal titrálták, végpontjelzésre pedig kalcium ionszelektív elektródot használtak. A méréseket 5, 15, 25 és 40 °C-on is elvégezték.

A potenciometriás mérések mellett fagyáspontcsökkenést is vizsgáltak. A NaGluc-ot és $CaCl_2$ -ot is tartalmazó oldatokban a számolt és mért fagyáspontcsökkenésének el-

térése egyre nagyobb az oldott anyagok koncentrációjának növekedésével, ami szintén komplex(ek) képződésére utal.

A mért potenciometriás adatokra görbét illesztve, kezdetben csak a CaGluc^+ -ionokat vették figyelembe, mely szisztematikus eltérésekhez vezetett a mért és számolt értékek között. A számításokat újra elvégezve, a legjobb eredményeket a CaGluc^+ és a CaGluc_2 együttes jelenlétének feltételezése adta, ami teljesen analóg a kalcium-hidroxidot tartalmazó rendszerrel. A számításokat a PSEQUAD programmal [9] végezték; a számított eloszlási diagram a teljes kalciumkoncentráció függvényében a 2.2 ábrán látható.



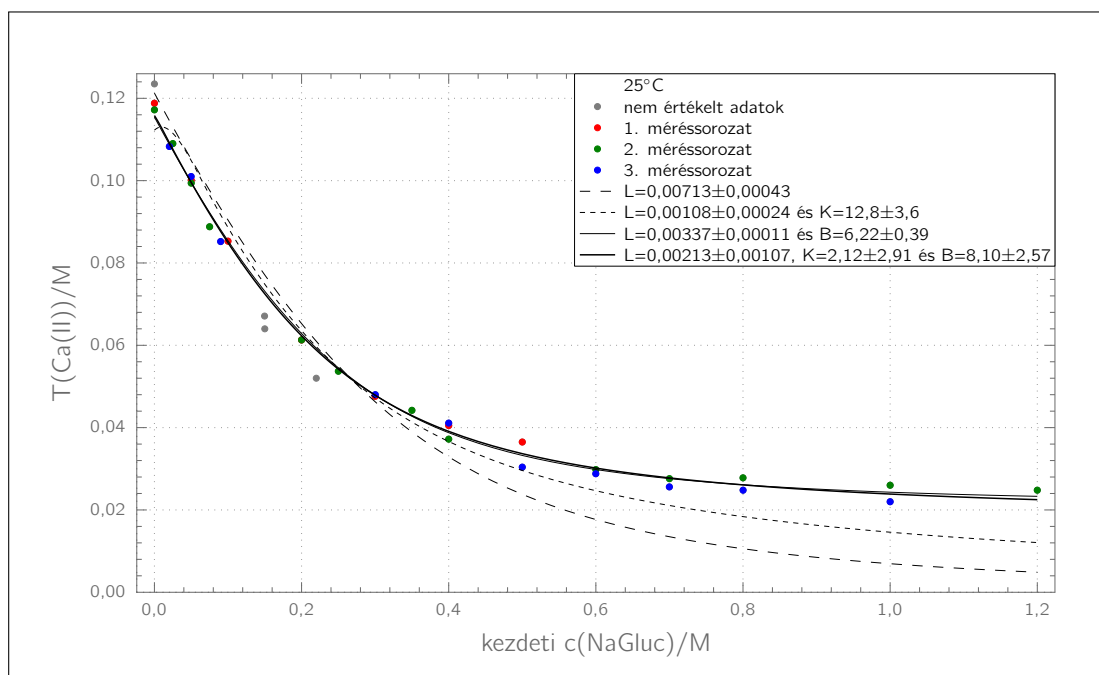
2.2. ábra. Ca(II)-ot tartalmazó részecskék eloszlási diagramja a teljes kalcium(II)-koncentráció függvényében, 25 °C-on és 4 M (NaCl) ionerősségen. Az ábra eredeti forrása a [8]-os referencia.

A két eloszlási diagramot összehasonlítva látható, hogy a potenciometriásan mérhető koncentrációtartományban alig van változás a koncentrációk arányaiban, emiatt az egyensúlyi állandók meghatározásához a sokkal nagyobb koncentrációkat is kezelni képes oldhatósági mérésekre van szükség.

A kalcium(II) – glükonát rendszerben az oldhatósági méréseket három hallgatótársam végezte előttem a kutatócsoportban. Ennek eredményeit még nemzetközi folyóiratban nem publikálták, egy szakdolgozat [10] született eddig ebből a munkából. Ezen mérések eredményei, és illesztett modelljei a 2.3 ábrán láthatók:

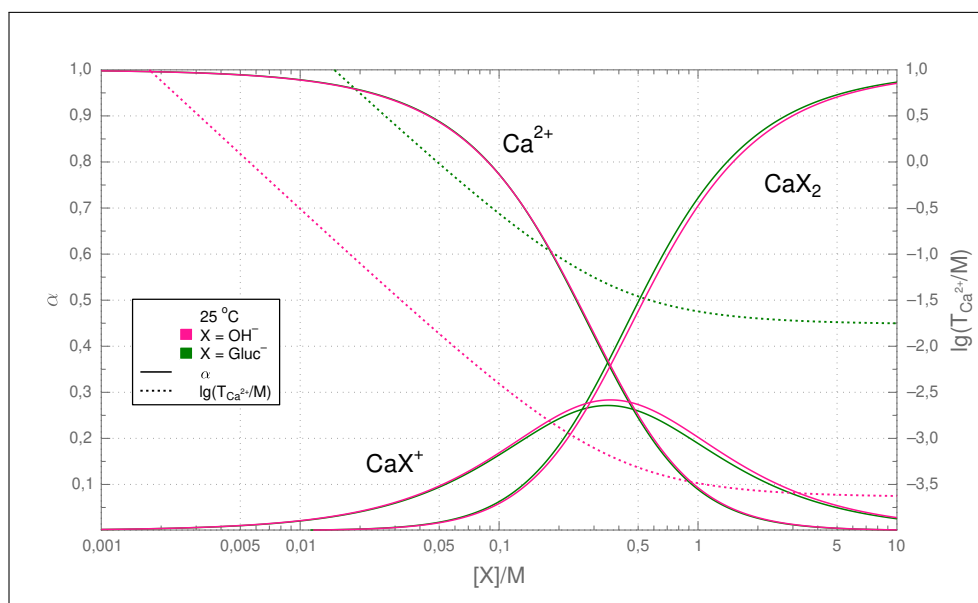
Az ábra meggyőzően mutatja, hogy a kísérleti adatok nem írhatóak le komplexek képződése nélkül, ezen belül is a biszkomplex szerepe jelentősebb, mint a monokomplexé. A jelmagyarázat doboza az egyensúlyi állandók számított értékeit is tartalmazza, ami azért fontos, mert ezeket az adatokat is használtuk a számításaink során.

A 2.4 ábra együtt mutatja a (fentebb már bemutatott) hidroxidos, valamint a glükonátos rendszerek eloszlási diagramjait (α). Ezekben lényeges különbség nincs a



2.3. ábra. A teljes Ca^{2+} -koncentráció a kezdeti NaGluc-koncentráció függvényében, 25°C-on és 4 M (NaCl) ionerősségen, heterogén egyensúly esetén.

kémiai rendszerek között, azonban az ábra azt is mutatja, hogy a összes oldatban lévő kalcium(II) koncentrációja majdnem százszoros a glükonát esetén.



2.4. ábra. Ca(II) -ot tartalmazó részecskék eloszlási diagramja (folytonos vonal, bal oldali tengely), illetve a teljes kalciumkoncentráció (szaggatott vonal, jobb oldali tengely) szilárd Ca(OH)_2 vagy CaGluc_2 jelenlétében, 25°C-on és 4 M (NaCl) ionerősségen. Az x tengelyen a szabad anion koncentrációja van feltüntetve.

2.3. Ca^{2+} -, Gluc^- és OH^- -ionokat együttesen tartalmazó rendszerek vizsgálata

Az előzőekben bemutatott mérések ismeretében a következő lépés olyan oldatok vizsgálata volt, melyekben Ca(II) , Gluc^- és OH^- is található. A méréseket 25°C -on, NaCl -dal 1 M-ra beállított, állandó ionerősségen végezték [11]. A stabilitási állandók számításához a pH-potenciometriás titrálások mért adatait használták. A görbeillesztést a PSEQUAD program segítségével végezték, a több tucat megpróbált egyensúlyi modellben az egymagvú komplexeken kívül 16 kétmagvú, és 15 hárommagvú komplex esetleges létezését feltételezve. A legjobb illesztést a $[\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3]^0$ és a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]^0$ komplexek figyelembevételével sikerült megkapni. Az eredmények megerősítésének céljából további méréseket végeztek fagyáspontcsökkenés vizsgálatával, ESI-MS készülék segítségével, illetve konduktometriás titrálásokkal. Mindhárom módszer megerősítette a $[\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3]^0$ és a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]^0$ komplexek jelenlétét az oldatokban.

A kísérleteket igyekeztek úgy megtervezni, hogy az alumíniumgyártás során, körülbelül 6 M-os koncentrációjú oldatokban lejátszódó folyamatokat a lehető legjobban modellezze. Ez a cél azonban tisztán nem érhető el, a szerzőknek kompromisszumokat kellett kötni. Az ionerősség beállításához NaCl -ot használtak, amelynek oldhatósága 25°C -on $\sim 5,5 \text{ mol/dm}^3$. Ez nem teszi lehetővé a 6 M-os ionerősség elérését, így a további méréseket biztonsággal használható 4 M-os ionerősségű oldatokban végezték.

Ezekben a kísérletekben 25 , 50 és 75°C -on mérték meg a pH-potenciometriás titrálási görbéket [12]. Korábbi ismeretek alapján a potenciometriás mérések 60°C -ig működnek megbízhatóan; ezt szerették volna kitolni 75°C -ig. Két típusú titrálást végeztek: Ca(II) -ot, Gluc^- -ot, valamint kevés NaOH -ot is tartalmazó oldatokat titráltak 1 M-os NaOH -oldattal. A mérések másik típusában Gluc^- -ot és NaOH -ot tartalmazó oldatokat titráltak CaCl_2 -oldattal. A kapott oldatok teljes Ca(II) -koncentrációját ICP-OES készülékkel, a titrálás során keletkező szilárd anyagokat pedig por-röntgendiffrakciós módszerrel és infravörös spektroszkópiával vizsgálták.

A számításokat ebben az esetben is a PSEQUAD program segítségével végezték, felhasználva az 1 M-os ionerősségű oldatokban kapott, korábbi eredményeket. Körülbelül 50 lehetséges komplex oldatbeli létezését vizsgálták számos kombinációban. 25°C -on a legjobb illesztést a $[\text{CaGlucOH}]^0$ és a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]^0$, valamint egy harmadik komplex együttes jelenléte adta; ez a harmadik komplex lehet a $[\text{CaGluc}(\text{OH})_2]^-$ vagy a $[\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, melyek a potenciometriás mérésekkel nem különböztethetőek meg. 50 és 75°C -on a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]^0$ bizonyult a meghatározó részecskének.

3. fejezet

Célkitűzés

Az irodalmi áttekintésből látható, hogy a kutatócsoport rengeteg mérést végzett már az általam is vizsgált rendszerekben. Ezek csak olyan egyensúlyi modellekkel voltak leírhatóak a kísérleti bizonytalanságon belül, amelyek legalább egy (de sokszor több) bonyolult összetételű részecskét is tartalmaztak. Ezek a kutatási terület korábbi irodalmában nincsenek említve. Az eredeti célom az volt, hogy ezen részecskék létezésére további bizonyítékokat gyűjtssek a vizsgált koncentrációtartományok kiterjesztésével, új kísérletsorozatok összeállításával, illetve olyan módszerek használatával, melyek közvetlenebb, szemléletesebb, a megértést megkönnyítő eredményekhez vezetnek. Részletesebben:

- Szisztematikus oldhatósági vizsgálatokat a közelmúltig még nem végzett a csoport (valószínűleg a munkaigényessége miatt). Viszont ez az egyetlen módszer, amivel az eddig rutinszerűen vizsgált koncentrációtartományokat – általában néhány tized mol/dm^3 -es oldatokról van szó – akár fél-egy nagyságrenddel is ki tudjuk szélesíteni. TDK-munkám során többségében ilyen vizsgálatokat végeztem.
- A telített oldatokban a teljes Ca(II) -koncentráció meghatározása a cél, klasszikus gravimetriás módszerrel, ICP-MS készülékkel, illetve – későbbiekben ismerttetett indokok miatt – ionkromatográf segítségével. Ehhez a későbbiekben a teljes glükonát koncentráció meghatározása is társult.
- Az egyensúly beállítását követően leszűrt csapadékok vizsgálata por-röntgendiffrakciós módszerrel (XRD) és infravörös spektroszkópiával.
- A heterogén egyensúlyokat leíró, görbeillesztésekhez használható matematikai modell felállítása az anyagmérleg-egyenletek, az eddig ismert oldhatósági szorzatok, továbbá a homogén oldategyensúlyi folyamatok figyelembevételével.
- A fontos részecskék megtalálása, egy általános kémiai ismeretekkel megérthető modell megkonstruálása.

4. fejezet

Kísérleti munka

4.1. Felhasznált vegyszerek és a mérésekhez használt készülékek

A következő listában a munkám során használt vegyületek forrását és minőségét sorolom fel:

- | | |
|--|---|
| – NaGluc, Acros Organics,
98 %-os tisztaság | – NH_4Cl , VWR, ≥ 99 %-os tisztaság |
| – NaCl , VWR, ≥ 99 %-os tisztaság | – $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, VWR,
≥ 99 %-os tisztaság |
| – NaOH , Spektrum 3D,
≥ 98 %-os tisztaság | – $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich,
≥ 99 %-os tisztaság |
| – NaOH , VWR, $\geq 98,5$ %-os tisztaság | – 69 %-os HNO_3 -oldat, VWR, nyomelem-
analitikai célra |
| – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, VWR, 96 %-os tisztaság | – multielemes ICP kalibrációs sztenderd,
10 $\mu\text{g/l}$, VWR |
| – CaGluc_2 , Acros Organics,
99 %-os tisztaság | – Yttrium ICP standard 10000 $\mu\text{g/l}$,
Sigma-Aldrich |
| – 1 M-os CH_3COOH -oldat, Acidum-2 | |

Az oldatokat mindig ioncserélt vízzel (Merck Elix Type II) készítettem további tisztítás nélkül. A következő lista a munkám során használt készülékek típusát, illetve (ha lényeges) a mérés módját tartalmazza:

- Agilent 7900 ICP-MS készülék;
- Thermo Scientific ICS-6000 ionkromatográf;
- RIGAKU Miniflex II por-röntgendiffraktométer ($2\theta = 4 - 60^\circ$ tartomány, $4^\circ/\text{perc}$ adatgyűjtési sebesség, sugárforrás: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$);
- Jasco FT/IR-4700 spektroszkóp (4000 és 500 $1/\text{cm}$ között, spektrumonként 256 interferogram felvétele 4 $1/\text{cm}$ optikai felbontás mellett. A detektálás a csillapított teljes

reflexió módszerén alapult, ZnGe kristályt és piroelektromos detektort (deuterált triglicin-szulfát) alkalmazva.)

4.2. Oldatsorozatok összeállítása

A kísérleti munkát egy olyan, 14 oldatból álló oldatsorozat összeállításával kezdtem, ahol a minták kezdeti hidroxidion-koncentrációja 0,5 M, és növekvő koncentrációban tartalmaznak glükonátot (ld. részletesen a 4.1 táblázatot alább). Állandó, 4 M-os ion-erősségen dolgoztam, melyet NaCl segítségével állítottam be. Az egyes oldatokhoz a szilárd NaGluc-ot és a szilárd NaCl-ot analitikai mérlegen bemértem egy tiszta főzőpohárba, majd a főzőpohár tartalmát szakaszosan oldottam és átmostam desztillált vízzel egy 100 cm³-es mérőlombikba. Az oldódást ultrahangos kád használatával gyorsítottam. Átmosás után a mérőlombikba bemértem a szükséges, ~18 M-os – de pontosan ismert koncentrációjú és sűrűségű – NaOH-törzsoldat mennyiségét automata pipettával. A pontosabb mérés érdekében a szükséges mennyiségű oldat térfogatát állítottam be a pipettán, de a törzsoldat tömegét mértem az analitikai mérlegen, majd az oldat sűrűségét ismerve átszámoltam a mért adatot térfogatra. A NaOH-oldat azért utolsónként került a mérőlombikba, hogy minél kisebb része karbonátosodjon el a levegő szén-dioxidjának hatására. A lombikokat homogenizálás után jelre töltöttem, majd parafilmmel lezártam. Ezen sorozat jele a továbbiakban HS5.

A 14 oldat mindegyikéből kb. 70 cm³-t öntöttem át egy-egy száraz Erlenmeyer-lombikba, mindegyikbe mágneses keverőt helyeztem, majd a lombikokat parafilmmel lezártam. A lombikokat egy egyedileg készített, mágneses keverőpultra helyeztem, melyen egyszerre 15 oldatot lehet kevertetni (ld. 4.1 ábra).

Izzítókemencében Ca(OH)₂-ot (VWR, 96%-os tisztaság) égettem ki néhány órán keresztül, ~1000°C-on. Az így kapott CaO-ot adagoltam a lombikok tartalmához fokozatosan, több részletben, vegyszeres kanál segítségével. Hogy az egyensúly biztosan beálljon, több, mint 24 órán keresztül kevertettem a lombikok tartalmát, miközben a laborban állandó 25°C-os hőmérsékletet tartottam. A kapott, csapadékos oldatokat membránszűrő vagy G4-es üvegszűrő segítségével szűrtem le, így jutottam a további kísérletek törzsoldataihoz.

Hasonló kísérleti munkát végeztem el további 3 oldatsorozat összeállítása során. A HM1 jelű sorozat tagjainak kezdeti hidroxidion-koncentrációja 0,1 M, egyébként megegyezik az előző sorozattal.

A további két oldatsorozat tagjainak a kezdeti glükonátkoncentrációja állandó, és növekvő koncentrációban tartalmaznak hidroxidot. Ezen sorozatok rendre a GF0 és GZ0 jelet kapták, az összeállított oldatokhoz ebben az esetben viszont szilárd CaGluc₂-ot adagoltam.



4.1. ábra. Mágneses keverőpult.

4.1. táblázat. A vizsgált oldatsorozatok összetétele.

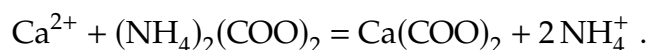
kódnév	$c_{\text{NaGluc}} / \text{M}$		$c_{\text{NaOH}} / \text{M}$
HS5	0,0; 0,02; 0,05; 0,09; 0,15; 0,22; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2		0,5
HM1	0,0; 0,02; 0,05; 0,09; 0,15; 0,22; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2		0,1
kódnév	$c_{\text{NaGluc}} / \text{M}$	$c_{\text{NaOH}} / \text{M}$	
GF0	0,04	0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,22; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,1; 1,5; 2,0	
GZ0	0,0	0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,22; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,1; 1,5; 2,0	

A négy oldatsorozat összetételét a 4.1 táblázat tartalmazza. Ezekben néhány áthúzott adat is látható. Ezekhez az oldatokhoz túl sok szilárd anyagot adtam feleslegben, nem sikerült elegendő folyadékot kiszűrni a további vizsgálatokhoz, így az értékelésben nem szerepelnek.

A továbbiakban meghatároztam a leszűrt törzsoldatok teljes Ca(II) -koncentrációját többféle módszerrel is. Gravimetriát minden oldat esetében alkalmaztam, és az oldatok többségében a meghatározást megismétltem ICP-MS, valamint ionkromatográfias módszerrel is. A törzsoldatokban megmértem a teljes glükonát koncentrációkat is ionkromatográf használatával.

4.3. Gravimetriás mérések

A gravimetria talán a legmunkaigényesebb eljárás, de gondosan végrehajtva pontos és reprodukálható eredményeket ad. A Ca^{2+} koncentrációjának gravimetriás meghatározásához az analitikai laboratóriumi gyakorlaton használt könyvben [13] leírt eljárásból indultam ki. Ennek lényege az, hogy az oldat kalciumtartalmát kalcium-oxalát-monohidrát csapadék formájában leválasztjuk ammónium-oxalátoldat segítségével, a következő egyenlet szerint:



A könyvben megtalálható recept alacsony Ca^{2+} -koncentrációjú, semleges kémhatású oldatok vizsgálatára alkalmas, így ezt néhány helyen megváltoztattuk.

Az oldatokból hasas pipettával mértem ki a megfelelő térfogatmennyiséget. Mivel a megfigyelések alapján az egyes oldatsorozatokban a $\text{Ca}(\text{II})$ -koncentráció folyamatosan nő, a törzsoldatokból egyre kisebb mennyiséget pipettáztam ki egy-egy 250 cm^3 -es főzőpohárba. A főzőpoharak tartalmához 1 M-os ecetsavat mértem ki mérőhengerrel változó mennyiségben, figyelembe véve, hogy a recept semleges oldatbeli meghatározást ír le, mi viszont tömény lúgos oldatokkal dolgoztunk. A főzőpoharakat desztillált vízzel $\sim 130 \text{ cm}^3$ -re egészítettem ki mérőhenger segítségével, majd két púpos mérőkanálnyi ($\sim 3 \text{ g}$) ammónium-kloridot adtam hozzájuk.

Az oldatokat forrásig melegítettem, majd hozzájuk adtam 20 cm^3 , $\sim 50 \text{ g/dm}^3$ -es ammónium-oxalát oldatot, melyet szilárd $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bemérésével készítettem. Az első kísérletek során az ammónium-oxalátot melegítés nélkül adtam a felmelegített oldathoz, ekkor finom, pelyhes, nehezen szűrhető csapadék vált le. Ezért a továbbiakban mindkét oldatot forrásig melegítettem, ezután öntöttem őket össze, majd a keletkező csapadékos oldatot további 1–2 percig forraltam, miközben a főzőpoharat folyamatosan mozgattam. Így gyorsan ülepedő, jól szűrhető csapadékokat kaptam.

A főzőpoharakat óraüveggel lefedve egy éjszakán át állni hagytam. Előzetesen lemértem a szűrőpapírokat és az óraüvegeket analitikai mérlegen, majd membránszűrőre gyűjtöttem a csapadékot és többször átmostam desztillált vízzel. A csapadékos szűrőpapírokat óraüvegre helyeztem, és 100°C -on szárítottam őket 3 órán keresztül. Az óraüvegek lehűlése után megmértem az óraüveg, a szűrőpapír, és a csapadék együttes tömegét, melyből a csapadék tömege könnyen számolható.

Figyelembe véve a törzsoldatokból kipipettázott mennyiséget cm^3 -ben és a csapadék tömegét, egyszerűen kiszámolható a törzsoldatok teljes kalciumkoncentrációja. Mivel az értékelés sikeressége nagymértékben ezen adatok pontosságán alapul, más módszerekkel is meghatároztam ezeket a koncentrációkat.

4.4. ICP-MS-mérések

Az oldatok teljes kalciumkoncentrációját ICP-MS készülék segítségével is meghatároztam. Az első, HS5 jelű kísérletsorozat ICP mérésének időpontjában a gravimetriás mérés eredményei még nem voltak ismertek, így a minták teljes Ca^{2+} -koncentrációját a hozzáadott CaO mennyiségéből becsültem, lineáris növekedést feltételezve; ez alapján végeztem el a törzsoldatok hígítását. Ahogyan az a 6.1 ábrán látható, a OH^- -koncentráció növekedésével a $T_{\text{Ca}^{2+}}$ nem lineárisan változik, így az ICP-vel mért oldatok közül több is túl híg lett, a mérési eredmények pontatlanok lettek. Ehhez hozzájárulhatott az is, hogy a kalibrációs oldatok elkészítéséhez egy multieleemes törzsoldatot használtam.

Ezen okok miatt a mérést újra elvégeztem. Az ICP-MS által mért oldatok ideális koncentrációja kalciumra nézve 0 és 1000 ppb között van, ezt a tartományt fedte le a kalibrációs oldatsorozat. A következő törzsoldatokat készítettem el:

- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pontos bemérésével készítettem oldatot, melyet hígítva jutottam a 2,00 ppm-es Ca^{2+} -törzsoldathoz.
- 69 %-os salétromsavoldatból készítettem el a 10 %-os salétromsav oldatot.
- Az ICP mérésekhez használt ittrium-oldatból készítettem el az Y-törzsoldatot, melynek koncentrációja 500 ppb volt.

A törzsoldatok elkészítése után a következőképpen állítottam össze a mérendő oldatokat, 10 cm³-es mérőlombikokat használva. Minden mérőlombikba 1,00 cm³ ittrium-törzsoldatot mértem ki klasszikus pipettával, majd 2 cm³ salétromsav-törzsoldatot automata pipettával. A kalibrációs oldatsorozat esetén a CaCl_2 -os törzsoldatból mértem ki a megfelelő mennyiséget automata pipettával, a kimért oldat tömegét mérve analitikai mérlegen. A törzsoldat nagyon híg, sűrűsége a 25 °C-os vízával közelíthető, így a víz sűrűségének segítségével visszaszámoltam a térfogatot. A kapott kalibrációs sorozat így lefedte a 0 és 1000 ppb közötti tartományt.

A mérendő minták magas Ca-koncentrációja miatt az oldatokat háromszor hígítottam. A hígítások mértékének megtervezésekor az volt a célom, hogy az elért koncentrációk a kalibrációs tartomány felső felébe (500–1000 ppb) essenek. Az első két hígításnál klasszikus pipettát használtam, az utolsó hígítás esetén (a kalibrációs oldatokhoz hasonlóan) a megfelelő mennyiséget automata pipettával mértem ki, de a tömegből határoztam meg a térfogatot. A törzsoldatok bemérése után a mérőlombikokat homogenizáltam, jelre töltöttem, majd parafilmmel lezártam.

A méréseket a HM1 és a HS5 sorozatok esetén végeztem el. Didaktikai célból ezeket a méréseket a 3. fejezetben mutatom be, az eredményeket a 6.3 ábra szemlélteti. A két módszer egymással összehangban álló eredményeket adott, de az ICP mérésekben a reprodukálhatóság sokkal rosszabb volt, ami a többször mért kalibrációs görbékben

tisztán látszott. Nem volt célunk a pontos okok felderítése, de valószínűleg túlságosan híg oldatokat kellett készítenünk, így a többszörös hígítási folyamat és a környezet Ca(II)-tartalmának zavaró hatása az eredményeket bizonytalanabbá teszi a gravimetriához képest. Ráadásul a hosszú előkészítés miatt az időigénye sem jobb, mint a gravimetriáé.

4.5. Ionkromatográfiás mérések

Az ICP-MS mérések sikertelensége miatt más mérési módszert kerestem a teljes Ca^{2+} -koncentráció meghatározására. A választás az ionkromatográfiás módszerre (IC) esett, és a munkám során világos lett, hogy ennek a módszernek számos előnye van az ICP-vel szemben: nemcsak a kalcium, hanem a glükonát teljes koncentrációja is mérhető vele, valamint a minta-előkészítés sokkal egyszerűbb és gyorsabb. Nagyságrendekkel nagyobb koncentrációértékek mérhetők ezzel, ezért a környezeti hatások kevésbé zavarhatnak.

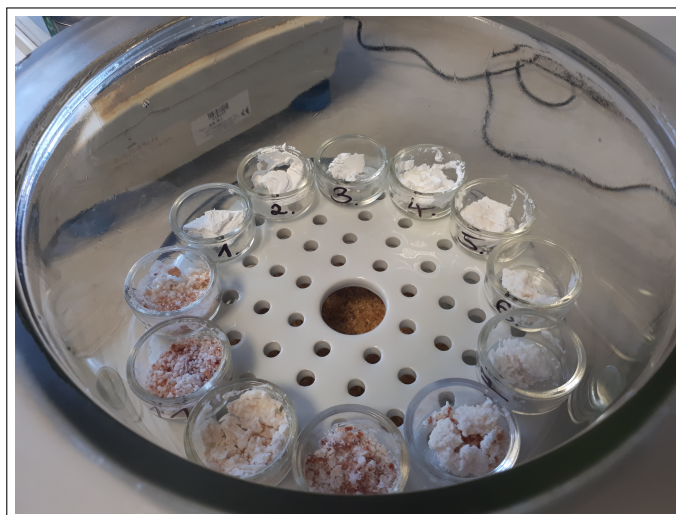
A Ca^{2+} és a glükonát kalibrációjához $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból illetve NaGluc-ból készítettem törzsoldatot. Az IC esetén az ideális koncentrációtartomány 10 és 100 ppm között helyezkedik el. Az ICP-s mérésekhez hasonlóan itt is a szükséges törzsoldatrészek tömegét mértem, és a térfogatot a víz sűrűségének segítségével visszaszámoltam. A mintaoldatok készítéséhez a törzsoldatokat kétszer hígítottam, először klasszikus pipetta segítségével, majd automata pipettával és tömegméréssel; a hígítási arányok megtervezésekor figyelembe véve a gravimetriás mérések során kapott adatokat.

A méréseket mind a négy sorozatra elvégeztem, didaktikai célból ezeket a méréseket a 3. fejezetben mutatom be, a mérési adatok a 6.4 és a 6.5 ábrákon láthatóak.

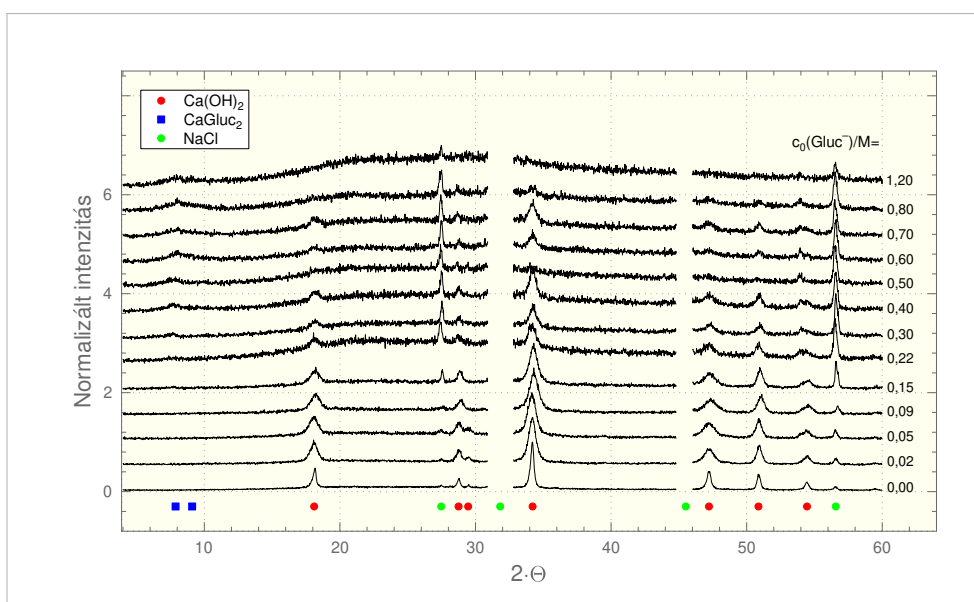
4.6. XRD és IR mérések

A gravimetriás, ICP-MS és ionkromatográfiás módszerek alkalmazása során a Ca^{2+} -tartalmú mintaoldatokat vizsgáltam. Ezen mintákat úgy kaptam, hogy a kiindulási oldatsorozat tagjaihoz szilárd anyagot (CaO -ot vagy CaGluc_2 -ot) adagoltam, majd az egyensúly beállta után a csapadékos oldatokat leszűrtem.

A kapott csapadékokat ezután további vizsgálatoknak vetettem alá. A csapadékokat infralámpa alatt szárítottam, végig exsikkátorban tárolva, majd dörzsmozsárban elporítottam. A GF0 sorozatban kapott csapadékok láthatóak a 4.2 ábrán. A szárított csapadékok kezdetben mindig fehérek voltak, a glükonát növekvő kezdeti koncentrációjának függvényében azonban egyre barnábbak lettek a szárítás során. Ez arra utal, hogy a kiváló csapadék összetétele egy adott sorozaton belül változik, és a megjelenő barna szín a csapadékban jelenlévő szerves anyag hő hatására történő bomlásának eredménye. A kivált szilárd anyag tehát glükonátot tartalmaz.



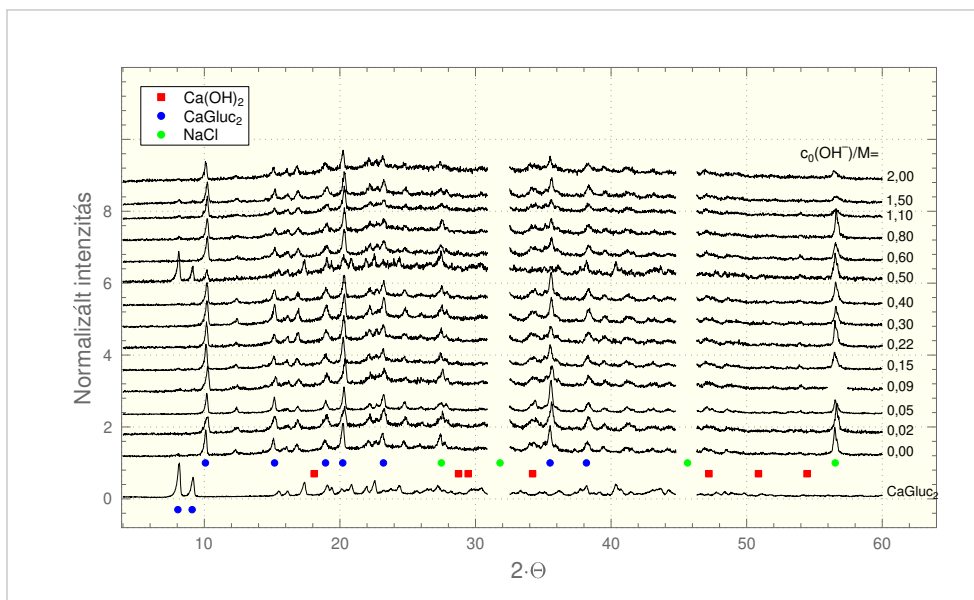
4.2. ábra. A GF0 sorozat oldataiból ($T_{\text{Gluc}^-}^0 = 0,04 \text{ M}$, $T_{\text{OH}^-}^0 = 0 - 2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M NaCl}$; hozzáadott szilárd anyag: CaGluc_2) leváló csapadékok.



4.3. ábra. A HS5 sorozatban ($T_{\text{OH}^-}^0 = 0,5 \text{ M}$, $T_{\text{Gluc}^-}^0 = 0 - 1,2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M NaCl}$; kiindulási szilárd anyag: Ca(OH)_2) az egyensúly beállta után leszűrt csapadékok diffraktogramjai. A kék pontokkal jelölt reflexió glükonátot tartalmazó fázis jelenlétére utal. Az ábrázolás során a NaCl két legintenzívebb reflexióját kivágtuk, majd a legnagyobb intenzitást 1-nek feleltettük meg.

A kapott szilárd anyagokat por-röntgendifrakciós módszerrel (XRD) és infravörös spektroszkópiával (IR) vizsgáltam a HS5 és a GZ0 sorozatok esetében. A mérési adatok a 4.3–4.6 ábrákon láthatóak.

Az XRD ábrákon megjelenő csúcsok a Ca(OH)_2 -hoz, a CaGluc_2 -hoz és a NaCl -hoz tartoznak. Mindkét vizsgált sorozat esetén elhagytuk a legnagyobb intenzitású csúcsokat, és a megmaradt adatokra normáltuk a mért intenzitásokat. Az ábrákon színes szimbólumokkal jelöltük azokat a szögértékeket, amelyeknél a létező csúcsok egy-egy bizonyos kristályos anyag jelenlétére utalnak.



4.4. ábra. A GZ0 sorozatban ($T_{\text{Gluc}}^0 = 0,00 \text{ M}$, $T_{\text{OH}^-}^0 = 0 - 2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M}$ NaCl; kiindulási szilárd anyag: CaGluc_2) az egyensúly beállta után leszűrt csapadékok diffraktogramjai. Az ábrázolás során a NaCl két legintenzívebb reflexióját kivágtuk, majd a legnagyobb intenzitást 1-nek feleltettük meg.

A HS5 sorozat esetén (ld. 4.3 ábra) a leszűrt csapadék Ca(OH)_2 -ot és NaCl-ot tartalmaz. A kezdeti glükonátkoncentráció emelkedésével a következő megfigyeléseket tehetjük:

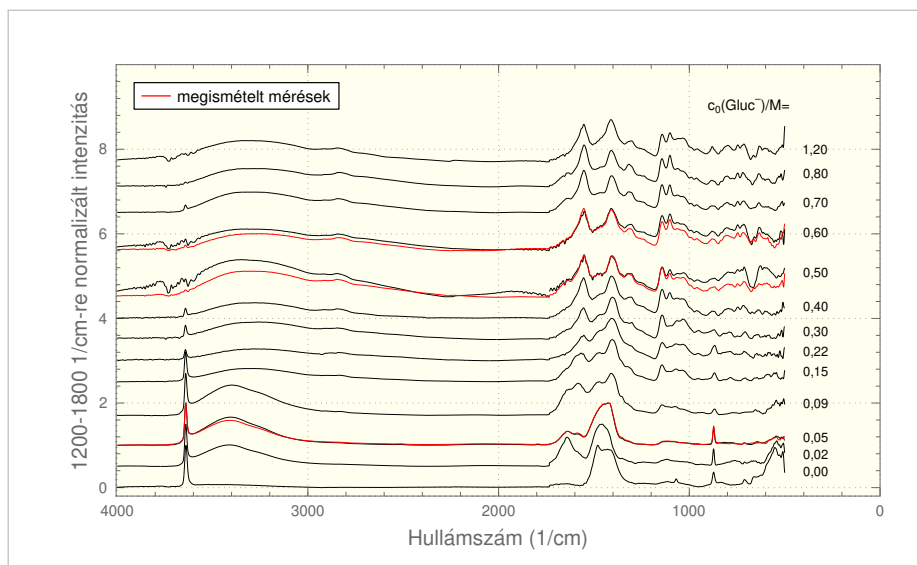
- alapvonal-emelkedést láthatunk, ami a csapadék amorf jellegének növekedésére utal;
- csúcshéyesedést is láthatunk, ami szintén lehet az amorf részek aránya növekedésének a jele;
- „zajosabbak” lesznek a grafikonok, ez talán a csapadékváltás miatt van; valamint
- a diffraktogramok alakjának drasztikus változása a koncentrációnövekedés függvényében egy új, glükonáttartalmú szilárd fázis képződésére utal, különösen a két utolsó minta esetén, ahol a Ca(OH)_2 reflexiói eltűnnek.

A GZ0 sorozat esetén (ld. 4.4 ábra) a leszűrt csapadék CaGluc_2 -ot és NaCl-ot tartalmaz. A kezdeti hidroxidkoncentráció emelkedésével a HS5 sorozattal ellentétben a diffraktogramok nem változnak számottevően, de az alapvonal enyhe emelkedése itt is megfigyelhető.

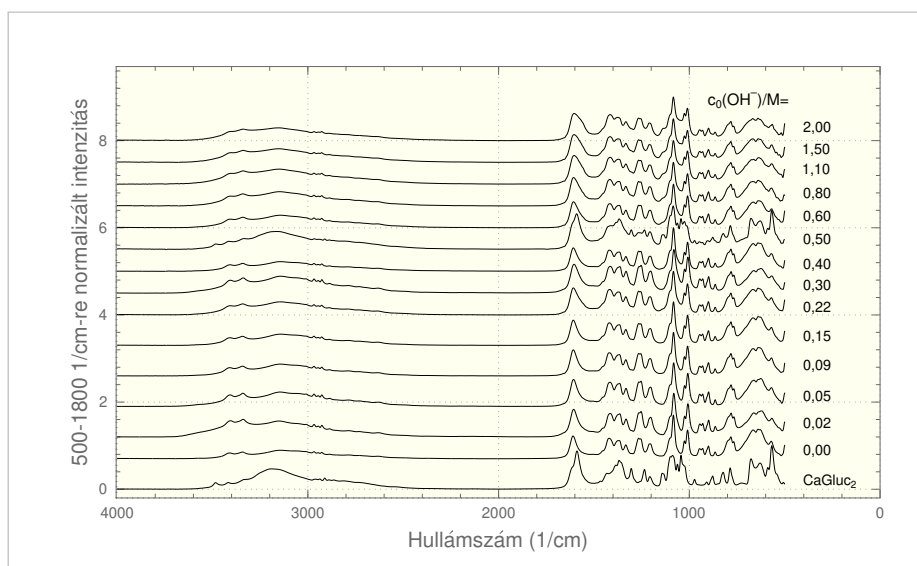
Az adatok érékelésekor ezek a diffraktogramok sokat segítenek abban, hogy mely anyagok oldhatósági szorzataival kell számolni, amikor kipróbáljuk, hogy a különböző heterogén egyensúlyi modellek mennyire képesek visszaszámolni a mért teljes koncentráció értékeket.

Az infravörös spektrumokból kevesebb információt sikerült kinyernünk. Ennek egyik oka lehet a rosszabb reprodukálhatóság, amit a 4.5 ábra szemléltet. Itt látható három megismételt spektrum is. A csúcsok helye lényegében reprodukálható, de az

alapvonal bizonytalan. A ligandumok kezdeti koncentrációinak változása függvényében sem a 4.5, sem a 4.6 ábra nem mutat olyan egyértelmű és szignifikáns változást, ami az értékelésben hasznos lehetne, ezért ezeket a méréseket a továbbiakban nem elemeztük.



4.5. ábra. A HS5 sorozatban ($T_{\text{OH}^-}^0 = 0,5 \text{ M}$, $T_{\text{Gluc}^-}^0 = 0 - 1,2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M NaCl}$; kiindulási szilárd anyag: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) az egyensúly beállta után leszűrt csapadékok infravörös spektrumai. Az ábrázolás során az 1200 – 1800 1/cm-es tartományon a legnagyobb intenzitást 1-nek feleltettük meg.



4.6. ábra. A GZ0 sorozatban ($T_{\text{Gluc}^-}^0 = 0,00 \text{ M}$, $T_{\text{OH}^-}^0 = 0 - 2 \text{ M}$, $I = 4 \text{ M NaCl}$; kiindulási szilárd anyag: CaGluc_2) az egyensúly beállta után leszűrt csapadékok infravörös spektrumai. Az ábrázolás során az 500 – 1800 1/cm-es tartományon a legnagyobb intenzitást 1-nek feleltettük meg.

5. fejezet

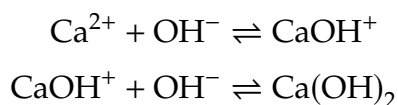
Oldatszimulációk matematikai háttere

Jelölések:

$[Z]$ a Z részecske egyensúlyi koncentrációja.	T_Z^k a kivált Z részecske teljes koncentrációja.
T_Z a Z részecske teljes koncentrációja.	$T_{Ca(OH)_2}^{h.a.}$ a $Ca(OH)_{2(aq)}$ hipotetikus teljes koncentrációja, ha az összes hozzáadott $Ca(OH)_{2(s)}$ feloldódott volna.
T_Z^0 a Z részecske kezdeti teljes koncentrációja.	$T_{CaGluc_2}^{h.a.}$ a $CaGluc_{2(aq)}$ hipotetikus teljes koncentrációja, ha az összes hozzáadott $CaGluc_{2(s)}$ feloldódott volna.
T_Z^m a Z részecske mért teljes koncentrációja.	

5.1. Ca^{2+} - és OH^- -ionokat tartalmazó rendszer

Az egyik vizsgált kétkomponensű rendszer Ca^{2+} - és OH^- -ionokat tartalmazott. Ezen rendszerben a jelen lévő részecskék a Ca^{2+} , OH^- , $CaOH^+$, $Ca(OH)_{2(aq)}$ és $Ca(OH)_{2(s)}$.¹ A rendszerben a következő egyensúlyi folyamatok játszódhatnak le:



A továbbiakban a $Ca_x Gluc_y (OH)_z^{2x-y-z}$ összetételű részecskéhez tartozó stabilitási állandó jele β_{xyz} , semleges részecske esetén pedig az oldhatósági szorzat L_{xyz} . Az összetett részecskék, és stabilitási állandóik az 5.1 táblázatban láthatóak.

Korábbi tanulmányokban az oldatok teljes kalcium- és hidroxidkoncentrációját mérték[5, 6], ezek a következőképpen számolhatók, felhasználva a vízionszorzat definíciója

¹ Ha egy részecske két fázisban is létezik, akkor a továbbiakban alsó indexszel jelölöm ha szükséges, hogy melyik fázisban található részéről van szó.

$$K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]:$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Ca}^{2+}} &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] \\ &= [\text{Ca}^{2+}] + K \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} T_{\text{OH}^-} &= [\text{OH}^-] + [\text{CaOH}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] - [\text{H}^+] \\ &= [\text{OH}^-] + K \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + 2\beta \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} \end{aligned}$$

5.1. táblázat. A Ca^{2+} -ot és OH^- -ot tartalmazó, kétkomponensű rendszerben jelenlévő összetett részecskék és stabilitási állandóik.

részecske	stabilitási állandó	$\lg \beta$
CaOH^+	$\beta_{101} = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]}$	0,34 ^[6]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\beta_{102} = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2}$	0,88 ^[6]

Ha a rendszerben szilárd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is jelen van, felírható az oldhatósági szorzata a következőképpen:

$$L_{102} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2,$$

melynek értéke 25 °C-on $3,03 \cdot 10^{-5}$ [6]. Az L kifejezését behelyettesítve az (1)-es egyenletbe, a következő formulához jutunk:

$$T_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{L_{102}}{[\text{OH}^-]^2} + \beta_{101} \cdot \frac{L_{102}}{[\text{OH}^-]} + \beta_{102} \cdot L_{102}$$

A teljes kalciumkoncentráció mérésével, és a mért adatpontokra való illesztéssel megkapható a három állandó (K, β, L) értéke, illetve a komponensek egyensúlyi koncentrációja.

5.2. Ca^{2+} - és Gluc^- -ionokat tartalmazó rendszer

A másik vizsgált kétkomponensű rendszer Ca^{2+} - és Gluc^- -ionokat tartalmazott. Ezen rendszerben a jelen lévő részecskék a Ca^{2+} , Gluc^- , CaGluc^+ , $\text{CaGluc}_{2(\text{aq})}$ és $\text{CaGluc}_{2(\text{sz})}$.

Az előző, kétkomponensű rendszer mintájára itt is felírhatók az egyensúlyi folyamatok stabilitási állandói (5.2 táblázat), illetve a teljes kalcium- és glükonátkoncentráció

kiszámítási módja:

$$\begin{aligned} T_{\text{Ca}^{2+}} &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaGluc}^+] + [\text{CaGluc}_{2(\text{aq})}] \\ &= [\text{Ca}^{2+}] + K \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-] + \beta \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T_{\text{Gluc}^-} &= [\text{Gluc}^-] + [\text{CaGluc}^+] + 2 \cdot [\text{CaGluc}_{2(\text{aq})}] \\ &= [\text{Gluc}^-] + K \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-] + 2\beta \cdot [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

5.2. táblázat. A Ca^{2+} -ot és Gluc^- -ot tartalmazó, kétkomponensű rendszerben jelenlévő részecskék és stabilitási állandók.

részecske	stabilitási állandó	β
CaGluc^+	$\beta_{110} = \frac{[\text{CaGluc}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]}$	2,11 ^[11]
CaGluc_2	$\beta_{120} = \frac{[\text{CaGluc}_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2}$	8,10

Ha a rendszerben szilárd CaGluc_2 is jelen van, felírható az oldhatósági szorzata a következőképpen:

$$L_{120} = [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2,$$

melynek értéke 25 °C-on $2,13 \cdot 10^{-3}$. Az L kifejezését behelyettesítve a (2)-es és (3)-as egyenletekbe, a következő formulákhoz jutunk:

$$T_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{L_{120}}{[\text{Gluc}^-]^2} + \beta_{110} \cdot \frac{L_{120}}{[\text{Gluc}^-]} + \beta_{120} \cdot L_{120}$$

$$T_{\text{Gluc}^-} = [\text{Gluc}^-] + \beta_{110} \cdot \frac{L_{120}}{[\text{Gluc}^-]} + 2\beta_{120} \cdot L_{120}$$

A teljes kalcium- vagy glükonátkoncentráció mérésével, és a mért adatpontokra való illesztéssel megkapható az állandók értéke, illetve a komponensek egyensúlyi koncentrációja.

5.3. Háromkomponensű rendszer

A Ca(II) -ot, Gluc^- -ot és OH^- -ot is tartalmazó rendszerben feltételezhetően jelen lévő összetett részecskék kiválasztása a korábbi publikációk alapján történt. Az általunk vizsgált többkomponensű részecskék, stabilitási állandójuk, illetve a semleges töltésű részecskék oldhatósági szorzatai az 5.3 táblázatban találhatók meg. A

5.3. táblázat. A háromkomponensű rendszerben jelenlévő részecskék és stabilitási állandók.

részecske	stabilitási állandó	$\lg\beta$	oldhatósági szorzat
CaOH^+	$\beta_{101} = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]}$	0,34 ^[6]	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\beta_{102} = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2}$	0,88 ^[6]	$L_{102} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 (= 3,03 \cdot 10^{-5})$ ^[6]
CaGluc^+	$\beta_{110} = \frac{[\text{CaGluc}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]}$	0,32 ^[11]	
CaGluc_2	$\beta_{120} = \frac{[\text{CaGluc}_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2}$	0,91	$L_{120} = [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2 (= 2,13 \cdot 10^{-3})$
GlucOH^{2-}	$\beta_{011} = \frac{[\text{GlucOH}^{2-}]}{[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]}$	0,36 ^[12]	
$\text{Gluc}(\text{OH})_2^{3-}$	$\beta_{012} = \frac{[\text{Gluc}(\text{OH})_2^{3-}]}{[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]^2}$	-0,30 ^[12]	
CaGlucOH	$\beta_{111} = \frac{[\text{CaGlucOH}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]}$	2,53 ^[12]	$L_{111} = [\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]$
$\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$\beta_{224} = \frac{[\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4}$	10,50 ^[12]	
$\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4$	$\beta_{324} = \frac{[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4]}{[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4}$	13,24 ^[12]	$L_{324} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4$

$\text{Ca}_x\text{Gluc}_y(\text{OH})_z^{2x-y-z}$ összetételű részecskéhez tartozó stabilitási állandó β_{xyz} , semleges részecske esetén pedig az oldhatósági szorzat L_{xyz} .

Méréseink során a komponensek teljes koncentrációját mértük az egyes oldatokban. Ezen teljes koncentrációkat az egyensúlyi koncentrációk, illetve a stabilitási állandók segítségével a (4), (5) és (6) egyenletekkel számolhatjuk ki:

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Ca}^{2+}} &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{CaGluc}^+] + [\text{CaGluc}_{2(\text{aq})}] + \\
 &\quad + [\text{CaGlucOH}_{(\text{aq})}] + 2 \cdot [\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}] + 3 \cdot [\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_{4(\text{aq})}] \\
 &= [\text{Ca}^{2+}] + \beta_{101}[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta_{102}[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{110}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-] + \quad (4) \\
 &\quad + \beta_{120}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2 + \beta_{111}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-][\text{OH}^-] + \\
 &\quad + 2 \cdot \beta_{224}[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4 + 3 \cdot \beta_{324}[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{\text{Gluc}^-} &= [\text{Gluc}^-] + [\text{CaGluc}^+] + 2 \cdot [\text{CaGluc}_{2(\text{aq})}] + [\text{GlucOH}^{2-}] + [\text{Gluc}(\text{OH})_2^{3-}] + \\
 &\quad + [\text{CaGlucOH}_{(\text{aq})}] + 2 \cdot [\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}] + 2 \cdot [\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_{4(\text{aq})}] \\
 &= [\text{Gluc}^-] + \beta_{110}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-] + 2 \cdot \beta_{120}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-]^2 + \beta_{011}[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-] + \quad (5) \\
 &\quad + \beta_{012}[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]^2 + \beta_{111}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-][\text{OH}^-] + \\
 &\quad + 2 \cdot \beta_{224}[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4 + 2 \cdot \beta_{324}[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{\text{OH}^-} &= [\text{OH}^-] + [\text{CaOH}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{GlucOH}^{2-}] + 2 \cdot [\text{Gluc}(\text{OH})_2^{3-}] + \\
&\quad + [\text{CaGlucOH}_{(\text{aq})}] + 4 \cdot [\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}] + 4 \cdot [\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_{4(\text{aq})}] - [\text{H}^+] \\
&= [\text{OH}^-] + \beta_{101}[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] + 2 \cdot \beta_{102}[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{011}[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-] + \\
&\quad + 2 \cdot \beta_{012}[\text{Gluc}^-][\text{OH}^-]^2 + \beta_{111}[\text{Ca}^{2+}][\text{Gluc}^-][\text{OH}^-] + \\
&\quad + 4 \cdot \beta_{224}[\text{Ca}^{2+}]^2[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4 + 4 \cdot \beta_{324}[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Gluc}^-]^2[\text{OH}^-]^4
\end{aligned} \tag{6}$$

Mivel erősen lúgos oldatokat vizsgálunk, a teljes OH^- -koncentráció számolása során a H^+ egyensúlyi koncentrációja elhanyagolható. Szilárd anyag kiválása esetén ezen egyenletek tovább egyszerűsíthetők (vagy változtatandók) a megfelelő oldhatósági szorzatok helyettesítésével. Mindhárom egyenlet bal oldalát ismerjük, így egy három egyenletből álló, háromismeretlenes nemlineáris egyenletrendszerhez jutunk, melynek minden mért pontban van pozitív valós megoldása ismert egyensúlyi állandók esetén.

5.4. A számolásokhoz használt programok

Amint azt a 3. fejezetben írtam, a munka megkezdésekor a célunk az volt, hogy megállapítsuk, az oldhatósági méréseket képesek-e leírni azon részecskéket tartalmazó modellek, amelyeket más módszerekkel, jóval kisebb koncentrációknál történt mérésekből valószínűsítették. Ez a gyakorlatban azt igényli, hogy a nemlineáris egyenletrendszereket minden mért pontban megoldjuk, majd az egyensúlyi állandók, esetleg a feltételezett részecskék szisztematikus módosításával minimalizáljuk a mért és a számított görbék közötti eltéréseket. Ez a gyakorlatban egyenletrendszerek megoldását és nemlineáris paraméterbecslést jelent. Ezen számolások és prezentációjuk elvégzéséhez az értékelés során négy programot használtam:

- Az egyenletrendszerek megoldását a Maxima [14] program használatával kezdtem. Ez a szoftver kiválóan működik a szimbolikus számításokban, azonban szimulációra, esetlegesen görbeillesztésre már csak nehézkesen használható. Arra viszont kitűnő, hogy egy-egy típusú egyenletrendszerre a megoldási módszert lépésről-lépésre kifejlesszük.
- A Maxima-val szerzett tapasztalatok alapján az „éles” számításokat az Octave [15] szoftverrel végeztem. Ez egy NASA közreműködéssel fejlesztett, „MATLAB-like” program, ugyanolyan numerikus számolásokra alkalmas, mint a MATLAB [16], de jóval kevesebb számítógépes erőforrást igényel, és bárki legálisan használhatja. A szimulációkat és az „illesztés-kezdeményeinket” végrehajtó Octave programot a függelékben (37. oldal) mellékeltem.
- Néha szükségünk volt homogén egyensúlyi számolásokra is, ezeket a PSEQUAD [9] programmal végeztem.

- A fentebbi programok grafikus képességei mellett a bemutatásra kerülő ábrák a GLE [17] grafikus programmal készültek.

6. fejezet

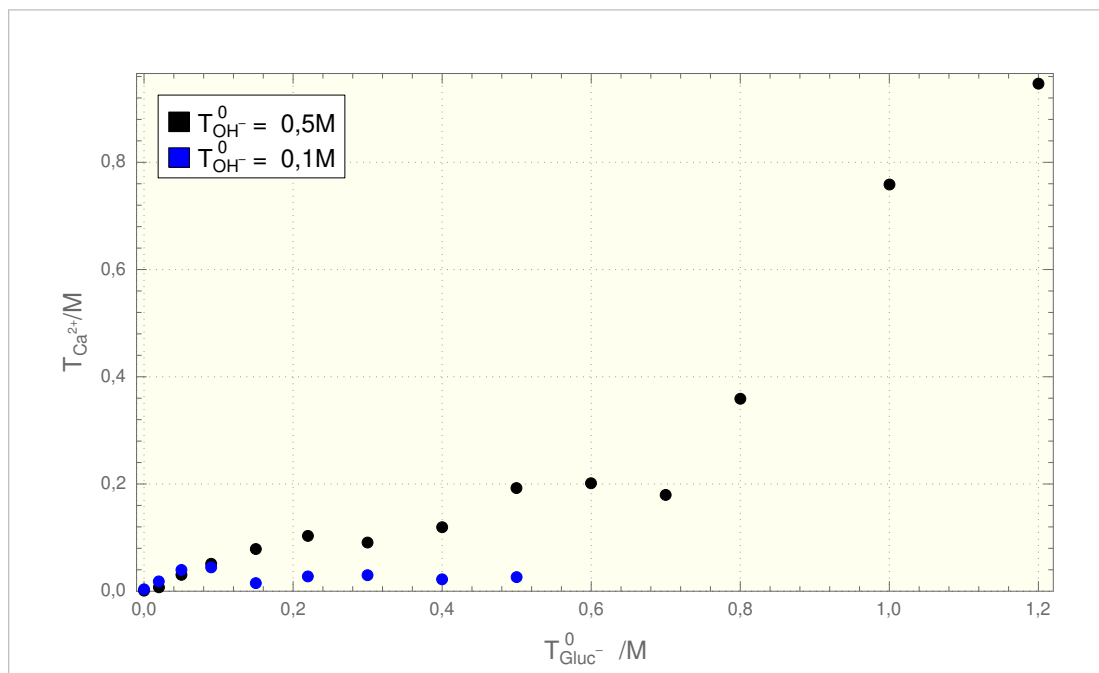
Az eredmények értékelése

Az értékelés során az 5.3 alfejezetben bemutatott egyenletrendszerrel ((4)–(6)) dolgoztam. Ezen 3 ismeretlenes egyenletrendszer megoldásához a teljes kalcium(II)-, a teljes glükonát-, valamint a teljes hidroxidkoncentrációkra szükség van.

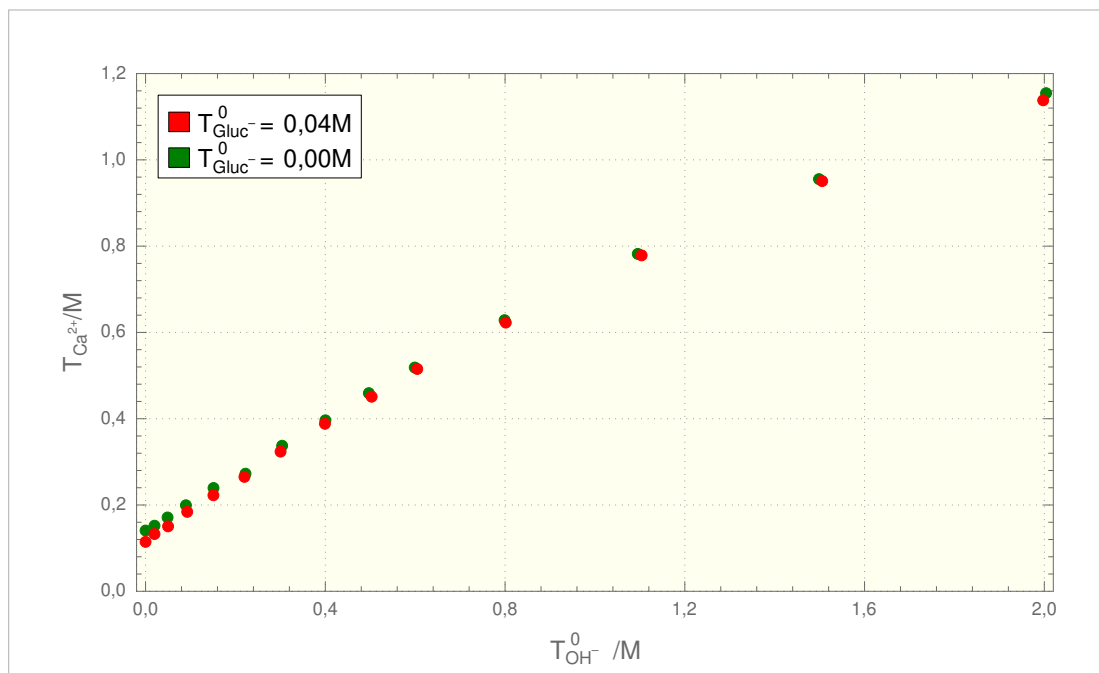
6.1. A mérési adatok bemutatása és egyéb megfontolások

Az oldatok teljes kalciumkoncentrációját ($T_{Ca^{2+}}$) mind a négy oldatsorozat esetén meghatároztam gravimetriás módszerrel, a mérési eredményeket a 6.1 és a 6.2 ábrák mutatják be.

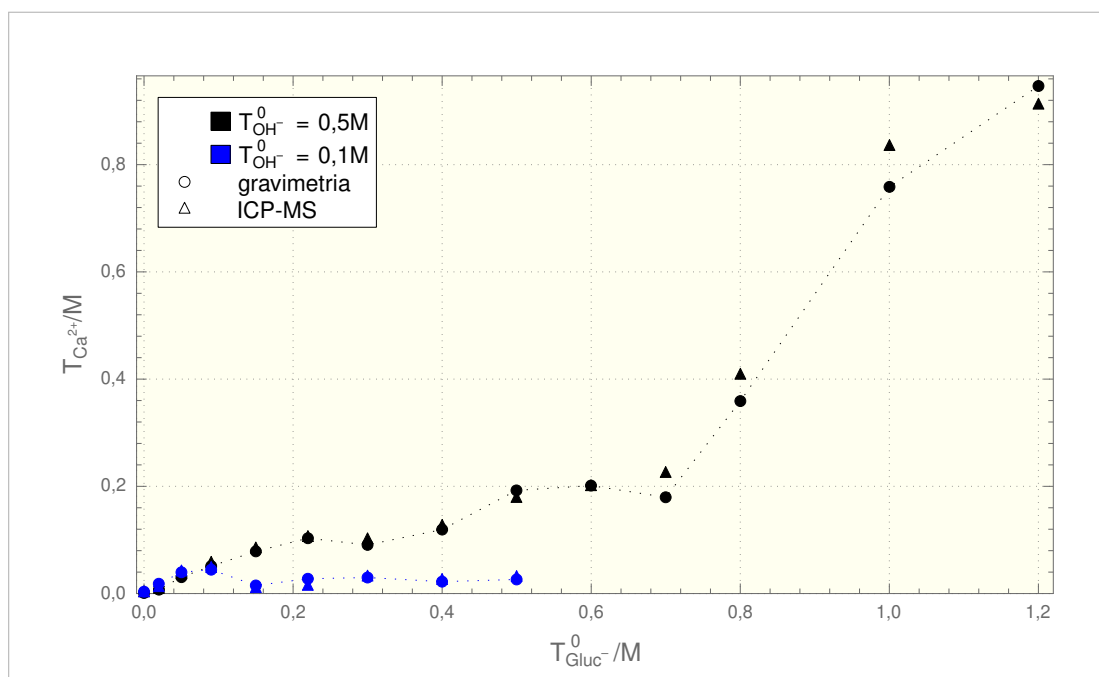
A HS5 és HM1 sorozatok esetén a $T_{Ca^{2+}}$ -t ICP-MS készülékkel is megmértem (6.3 ábra). Ahogy azt már korábban is említettem, és az ábra is alátámasztja, hogy az ICP mérés



6.1. ábra. A HS5 (fekete) és HM1 (kék) sorozatok gravimetriás mérési eredményei.



6.2. ábra. A GF0 (piros) és GZ0 (zöld) sorozatok gravimetriás mérési eredményei.



6.3. ábra. A HS5 (fekete) és HM1 (kék) sorozatok gravimetriás és ICP-MS mérési adatai. A pontozott vonalak csak a szem vezetésére szolgálnak, plusz információt nem hordoznak.

eredményei jelentősen pontatlanabbak a gravimetriás adatoknál, így ezen adatok végül nem kerültek felhasználásra.

A teljes glükonátkoncentrációt (T_{Gluc^-}) ionkromatográfiás mérések során határoztam meg. Ezzel a módszerrel korábban a $T_{\text{Ca}^{2+}}$ -t is meghatároztam, azonban a kapott koncentrációk a gravimetriás adatoknál kb. 10 %-kal kisebbek voltak. Ennek valószínű indoka az, hogy az IC-mérés során soft ionizáció történik, vagyis a vizsgált oldatokban továbbra is jelen lehetnek komplexek. Feltételezve tehát, hogy a glükonátionok egy része CaGluc^+ formában van jelen, a mért Gluc^- -koncentrációkat korrigáltam. Az első számolások során az ily módon korrigált értékeket vettem figyelembe.

Ezen értékekkel számolva azonban pontatlan eredményekhez jutottam, ezért további két módon korrigáltam az ionkromatográfiás mérések eredményeit. Az első esetben a méréssel és számolással meghatározott értékek közötti abszolút eltérést szerettem volna figyelembe venni, majd ezzel korrigálni. A számolt érték a kezdeti glükonátkoncentráció (a hígulást figyelembe véve) és a mért kalciumkoncentráció kétszeresének (szilárd CaGluc_2 -ot adagoltunk) összegével egyenlő. Így a G kódjelű sorozatok első értékeiből számolt eltérés a mért és számolt adatok között

$$T_{\text{Gluc}^-}^m - (2 \cdot T_{\text{Ca}^{2+}}^m + T_{\text{Gluc}^-}^0),$$

mely a GF0 sorozat esetén $0,2855 - (2 \cdot 0,1146 + 0,0399) = 0,0163$; a GZ0 sorozat esetén pedig $0,2937 - (2 \cdot 0,1408 + 0,0000) = 0,0121$.

A GF0 sorozat esetén 0,0163-at, a GZ0 sorozat esetén 0,0121-et, a H kódjelű sorozatok esetén pedig ezen értékek számtani közepét; 0,0142-t vontam le a mért T_{Gluc^-} értékekből.

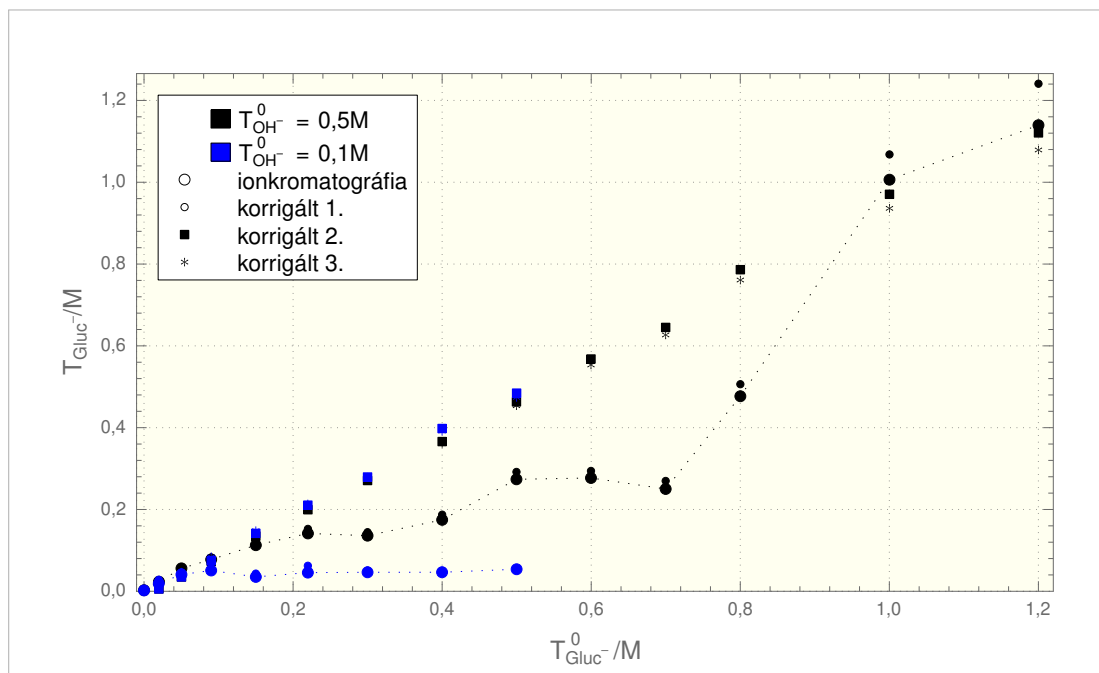
A másik esetben a méréssel és számolással meghatározott értékek közötti relatív eltérést határoztam meg, ehhez szintén a G kódjelű sorozatok első értékeiből számoltam a

$$\frac{2 \cdot T_{\text{Ca}^{2+}}^m + T_{\text{Gluc}^-}^0}{T_{\text{Gluc}^-}^m}$$

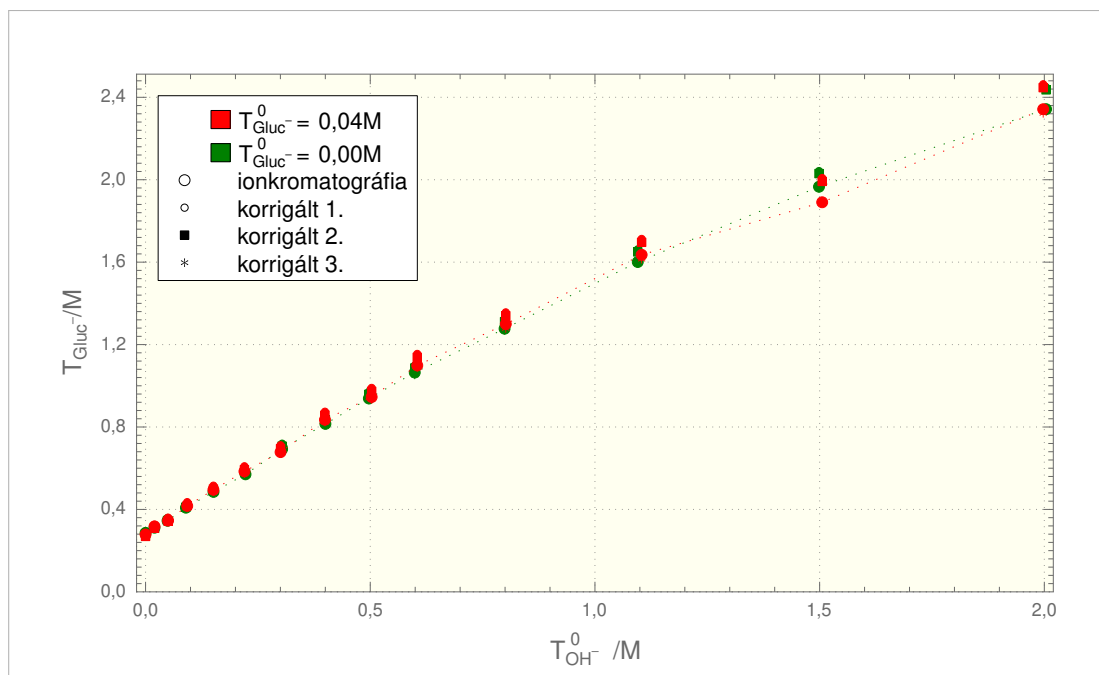
értéket, mely a GF0 sorozat esetén $\frac{2 \cdot 0,1146 + 0,0399}{0,2855} = 0,9429$; a GZ0 sorozat esetén pedig $\frac{2 \cdot 0,1408 + 0,0000}{0,2837} = 0,9588$.

A GF0 sorozat esetén 0,9429-cel, a GZ0 sorozat esetén 0,9588-cal, a H kódjelű sorozatok esetén pedig ezen értékek mértani közepével; 0,9508-cal szoroztam a mért T_{Gluc^-} értékeket. Az eredeti és a korrigált adatokat szemléltetem a 6.4 és 6.5 ábrákon.

A teljes hidroxidkoncentrációt (T_{OH^-}) kétféle számolással kaptam meg. Az első esetben a HS5 és HM1 sorozatok esetén a kezdeti OH^- -koncentrációból és a hozzáadott $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mennyiségéből; a GF0 és GZ0 sorozatok esetén szintén a kezdeti OH^- -koncentrációból, minden esetben figyelembe véve az oldatok hígulását a szilárd anyag hozzáadása miatt.



6.4. ábra. A HS5 (fekete) és a HM1 (kék) sorozatok ionkromatográfias mérési adatai. A három korrekciós módszer leírása a szövegben található. A pontozott vonalak csak a szem vezetésére szolgálnak, plusz információt nem hordoznak.



6.5. ábra. A GF0 (piros) és GZ0 (zöld) sorozatok ionkromatográfias mérési eredményei. A három korrekciós módszer leírása a szövegben található. A pontozott vonalak csak a szem vezetésére szolgálnak, plusz információt nem hordoznak.

A második esetben figyelembe vett megfontolásokat a HS5 és HM1 sorozat esetén mutatom be.

Az egyensúly beállása során kivált csapadék semleges töltésű, ez alapján

$$2 \cdot T_{\text{Ca}^{2+}}^k = T_{\text{Gluc}^-}^k + T_{\text{OH}^-}^k$$

Emellett a $T_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{h.a.}}$ megkapható az oldatban maradt (mért) és kivált Ca^{2+} teljes koncentrációjának összegeként

$$T_{\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})}^{\text{h.a.}} = T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}} + T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{k}}$$

A kapott egyenletrendszer rendezve a következőre jutunk:

$$2 \cdot \left(T_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{h.a.}} - T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}} \right) = T_{\text{Gluc}^-}^{\text{k}} + T_{\text{OH}^-}^{\text{k}}$$

Felhasználva, hogy $T_{\text{Gluc}^-}^{\text{k}} = T_{\text{Gluc}^-}^0 - T_{\text{Gluc}^-}^{\text{m}}$, valamint $T_{\text{OH}^-}^{\text{k}} = T_{\text{OH}^-}^0 + 2 \cdot T_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{h.a.}} - T_{\text{OH}^-}^{\text{m}}$:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \left(T_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{h.a.}} - T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}} \right) &= T_{\text{Gluc}^-}^0 - T_{\text{Gluc}^-}^{\text{m}} + T_{\text{OH}^-}^0 + 2 \cdot T_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{h.a.}} - T_{\text{OH}^-}^{\text{m}} \\ -2 T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}} &= T_{\text{Gluc}^-}^0 - T_{\text{Gluc}^-}^{\text{m}} + T_{\text{OH}^-}^0 - T_{\text{OH}^-}^{\text{m}} \end{aligned}$$

Ezek alapján a mért hidroxidkoncentráció a következőképpen számolható:

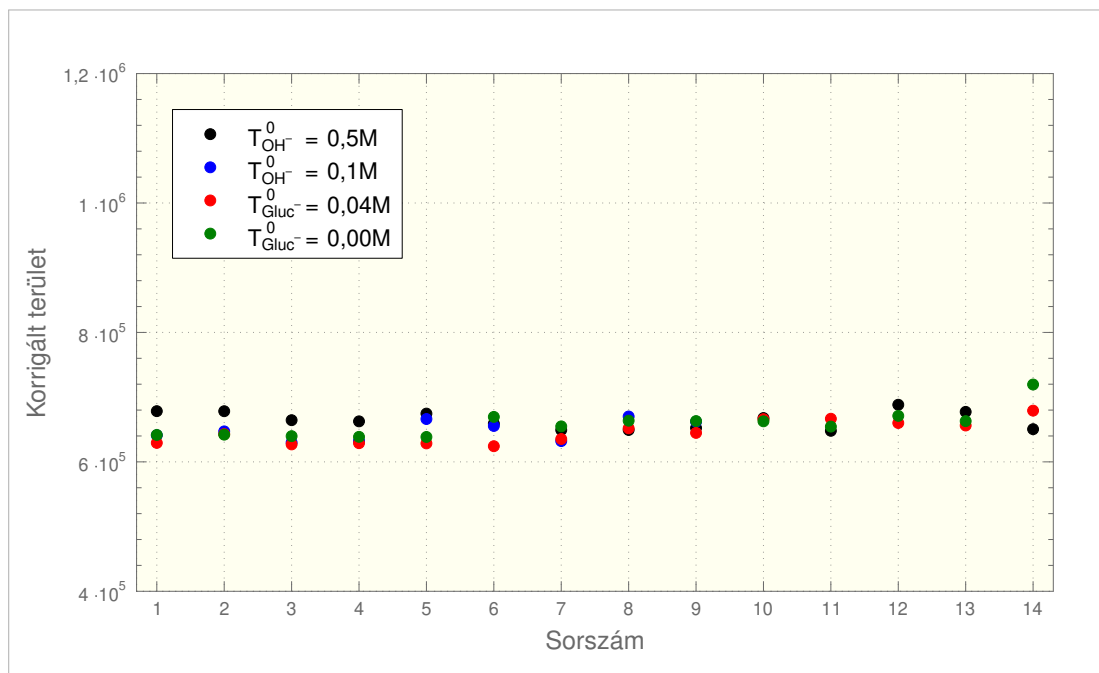
$$T_{\text{OH}^-}^{\text{m}} = 2 T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}} - T_{\text{Gluc}^-}^{\text{m}} + T_{\text{Gluc}^-}^0 + T_{\text{OH}^-}^0 \quad (7)$$

A feltételezett részecskék az 5.3 táblázatban találhatók. Kizárólag olyan részecskék kiválását feltételeztem, amelyek nem tartalmaznak nátriumiont.

Az ionkromatográfiás mérések során csak a Ca^{2+} és Gluc^- méréséhez készítettem kalibrációs oldatsorozatot, viszont a műszer jellegéből adódóan az oldatokban található nátriumionok mennyiségéről is kaptam információt. Kalibrációs oldatsorozat hiányában a kapott kromatogramokon a nátriumhoz tartozó csúcs alatti területet számoltam ki, majd ezeket az adatokat a hígulás mértékével korrigáltam. A kapott korrigált területértékek láthatóak a 6.6 ábrán. Az ábra szépen mutatja, hogy az oldatok Na^+ -koncentrációja közel azonos, nincs jelentős koncentrációcsökkenés, így az értékelés során azt feltételeztem, hogy kivált csapadékokban csak Ca^{2+} -, Gluc^- - és OH^- -ionok lehetnek jelen.

6.2. Számolások

Az eddigiekben bemutattam, hogyan állítottam össze a kísérleti adatokat, amelyek alapján szeretnék válaszolni a célkitűzésben leírt kérdésekre. Kezdetben a Maxima programban játszottam sokat, hogyan kell az egyenletrendszer megoldó rutinokat használni és programba foglalni, hogy az egyedi oldatokban számolni is tudjam a teljes kalcium(II)-koncentrációt. Ezután az összes kísérleti adatot együttesen kezelő



6.6. ábra. Az egyes oldatsorozatokban ionkromatográfiás méréssel kapott korrigált területértékek, melyek a Na^+ -tartalommal arányosak.

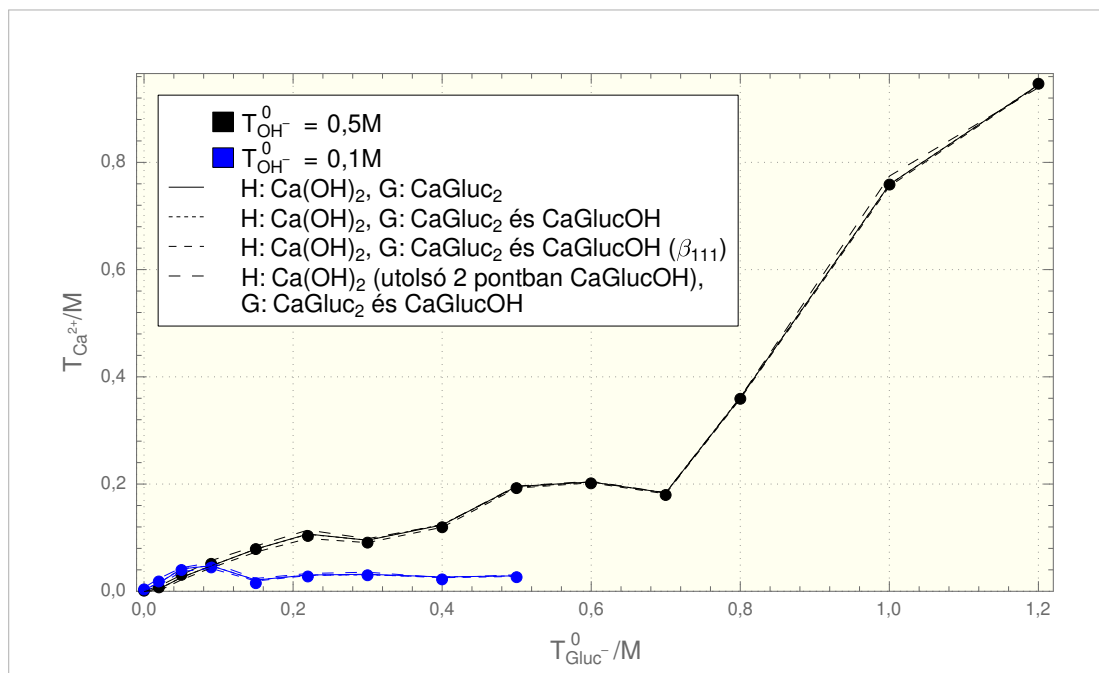
programokat¹ az Octave-ban írtam meg, ennek jelenlegi változata a függelékben látható:

- A 11. sortól adom meg az illesztendő paramétereket, valamint az előzetes mérésekből származó oldhatósági és stabilitási szorzatokat. A $CaGlucOH$ és a $Ca_3Gluc_2(OH)_4$ részecskékre eddig nincs meghatározva oldhatósági szorzat, ezért az értékek becslések.
- A 39. sorral kezdve szerepelnek a szimulálandó/illesztendő kísérleti adatok.
- A 128. sorral kezdődő `ceqcalc` nevű függvény célja megfelelő kezdeti becslések számolása.
- A 200. sortól a `TCacalc` nevű függvényt definiálok. Ennek szerepe, hogy a feltételezett csapadékoknak megfelelő lineáris egyenletrendszert adja át a következő függvénynek.
- A 275. sorban kezdődik a `modelTCas` függvény, ami rögzített egyensúlyi állandókkal az összes mért adatra számítja a teljes koncentrációt az aktuális modell alapján.
- A 335–355. sorok hajtják végre az illesztést és a statisztikai paraméterek számítását.
- A program további része a mért és számított értékeket rajzolja meg.

6.3. Eddigi eredmények

Legelőször azt számoltuk ki, hogy csapadékként (1) csak $Ca(OH)_2$ -ot feltételezve a HS5 és HM1 sorozatokban, továbbá (2) csak $CaGluc_2$ -ot feltételezve a GZ0 és GF0

¹ Octave és MATLAB terminológiában ezeket szkripteknek nevezik.



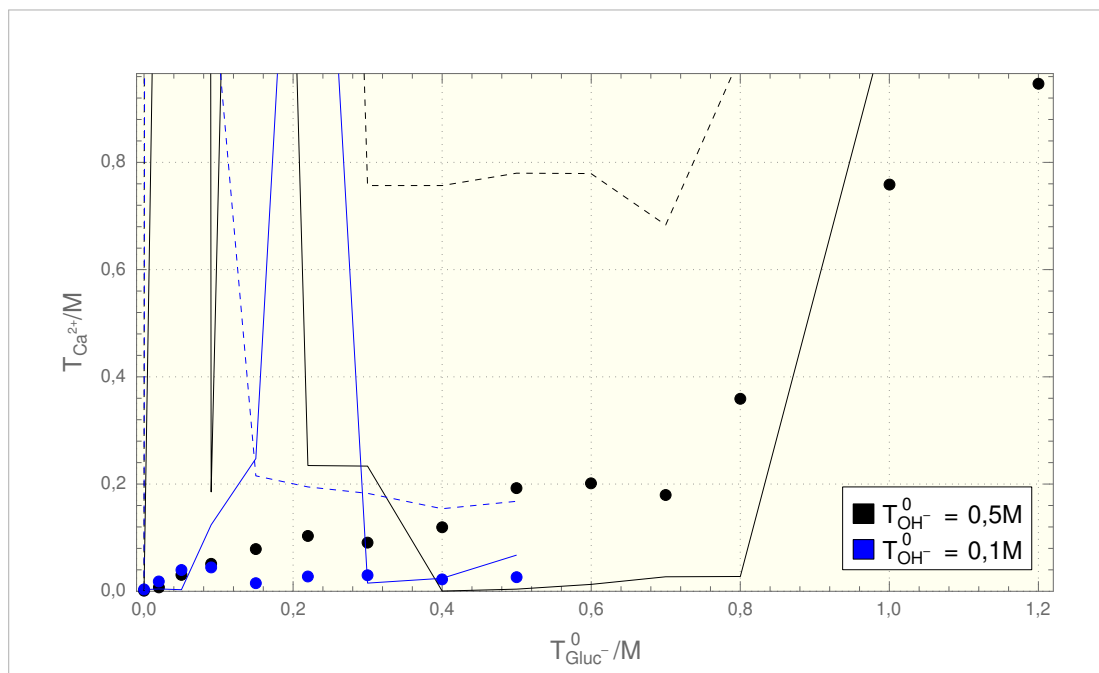
6.7. ábra. A HS5 (fekete) és HM1 (kék) sorozatok gravimetriás mért adatai és számolási eredményei. A jelmagyarázat mutatja az egyes esetekben feltételezett csapadékokat. A második modell esetén a β_{111} értékét az irodalmi adatra rögzítettem, a harmadik modell esetén pedig illesztettem ezt az értéket is.

sorozatokban, mekkora az egyezés a számolt és mért adatok között. Az eredményeket folytonos vonallal a 6.7 és 6.9 ábrákon tüntettem fel.

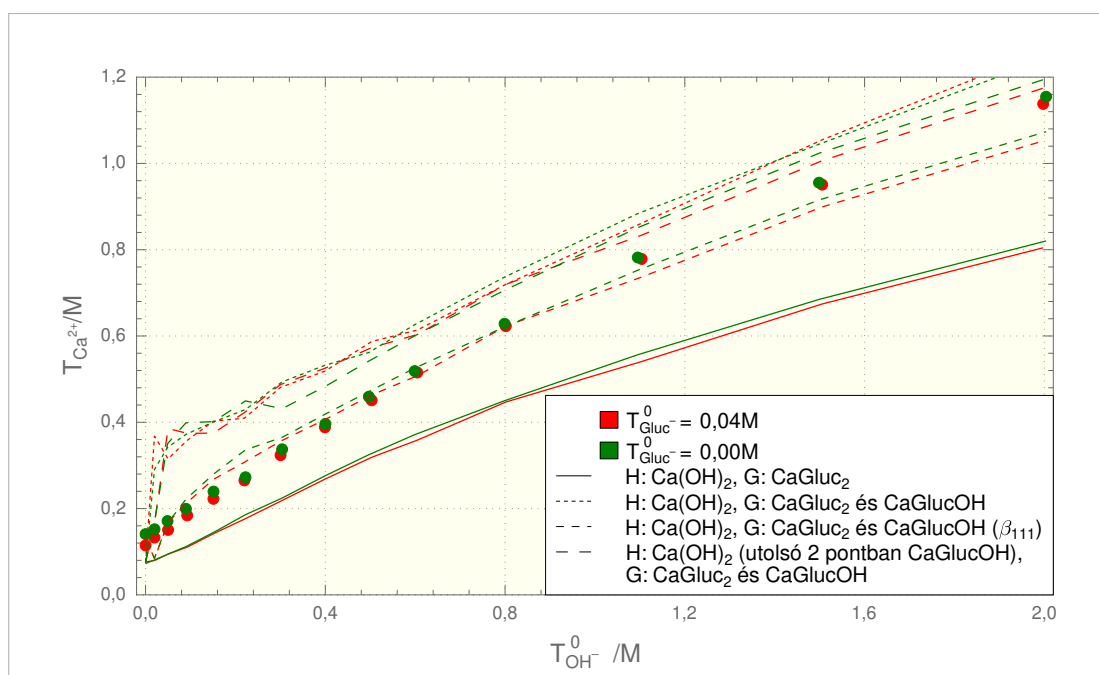
Tisztán látszik, hogy a HS5 és HM1 sorozatokban a modell majdnem teljesen pontosan visszaadja a kísérleteket. Viszont a görbealak váratlan, már innen nyilvánvalóvá vált, hogy sűrűbb méréseket kell még végezni, hogy a sejthető minimum és maximum valós létezését alátámasszam. Ehhez már kezdeti számolásokat homogén oldatokban végeztünk a PSEQUAD programmal, és a szimulációk ott is hasonló görbealakot adtak, de ennek közel sincs vége.

A GZ0 és GF0 sorozatoknál a görbealak megfelel a méréseknek, viszont a meredekségekben nagy a különbség. Emiatt a következő illesztések során az 1:1 összetételű részecskék mellett a CaGlucOH (folytonos vonal) vagy a $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{OH}_4$ (szaggatott vonal) részecske kiválását feltételeztem. A 6.8 ábrán szépen látszik, hogy a HS5 és HM1 sorozat adatpontjaira a kapott görbék nem illeszkednek, amiből arra következtettünk, hogy ezen sorozatokban a Ca(OH)_2 -on kívül nincs más csapadék.

Ezért a következő illesztések során a H kódjelű sorozatokban csak Ca(OH)_2 , a G kódjelű sorozatokban pedig CaGluc_2 és CaGlucOH együttes kiválását feltételeztem. A 6.7 és 6.9 ábrák szépen mutatják, hogy javultak az eredmények, de az illeszkedés még mindig nem tökéletes. Azonban, ha ugyanezen esetben a β_{111} stabilitási állandó értékét is illesztjük, szinte tökéletesen illeszkedő görbét kapunk!

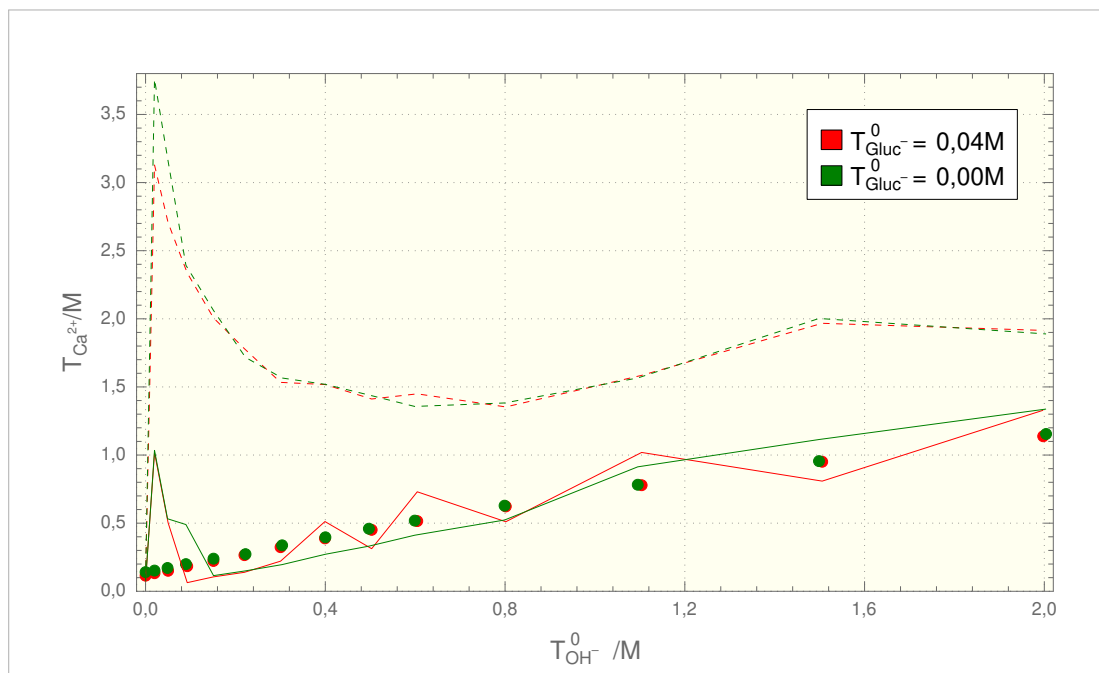


6.8. ábra. A HS5 (fekete) és HM1 (kék) sorozatok gravimetriás mért adatai és számolási eredményei. A folytonos vonalak a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és CaGlucOH , a szaggatott vonalak pedig a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{OH}_4$ együttes kiválását feltételező modellt szemléltetik.



6.9. ábra. A GF0 (piros) és GZ0 (zöld) sorozatok gravimetriás mért adatai és számolási eredményei. A jelmagyarázat mutatja az egyes esetekben feltételezett csapadékokat. A második modell esetén a β_{111} értékét az irodalmi adatra rögzítettem, a harmadik modell esetén pedig illesztettem ezt az értéket is.

A további esetekben a H kódjelű sorozatokban csak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a G kódjelű sorozatokban pedig CaGluc_2 és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{OH}_4$ (folytonos); illetve CaGluc_2 és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (szaggatott) együttes kiválását feltételeztem. A 6.10 ábrán jól látható, hogy egyik eset sem állhat fenn, ezen csapadékok nem jelenhetnek meg együttesen.



6.10. ábra. A GF0 (piros) és GZ0 (zöld) sorozatok gravimetriás mért adatai és számolási eredményei. A folytonos vonalak a CaGluc_2 és $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{OH}_4$, a szaggatott vonalak a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és CaGluc_2 együttes kiválását feltételező modellt szemléltetik.

Az utolsó illesztést úgy hajtottam végre, hogy a HS5 sorozatra felvett porröntgen-diffraktogramok (4.3 ábra) által jelzett csapadékváltást próbáltam figyelembe venni annak feltételezésével, hogy nagyobb kezdeti hidroxidkoncentrációknál a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mellett/helyett a CaGlucOH lesz a kiváló csapadék. Ennek a számolásnak az eredményeit is a 6.7–6.9 ábrákon tüntettem fel szaggatott vonalakkal. Jól látható, hogy ez az illesztés lényegesen rosszabb, mint amikor csak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kiválását feltételezzük.

Ezen szimulációk közül egyértelműen a 6.7 és 6.9 ábrákon sűrűn szaggatott vonallal jelölt modell adja a legjobb illeszkedést. Ekkor a H sorozat esetén $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a G sorozat esetén pedig CaGluc_2 és CaGlucOH a feltételezett csapadék, a β_{111} értékének illesztésével. Ezen modell feltételezett csapadékait, illetve a hozzájuk tartozó oldhatósági szorzatot és stabilitási állandót a 6.1 táblázatban gyűjtöttem össze. A többi oldhatósági értékkel összehasonlítva (ld. az 5.3 táblázat 2., 4. és 7. adatsorait a 22. oldalon) a számértékek elfogadhatónak tűnnek.

6.1. táblázat. A legjobb illesztés során kiszámolt oldhatósági szorzatok és stabilitási állandók a H és G kódjelű sorozatokban.

feltételezett csapadékok	illesztett értékek
H: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$L_{102} = (1,0015 \pm 0,386) \cdot 10^{-5}$
G: CaGluc_2 és CaGlucOH	$L_{120} = (3,084 \pm 0,022) \cdot 10^{-3}$
(β_{111} illesztése)	$L_{111} = (2,940 \pm 0,048) \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{111} = 453,8 \pm 2,558$

7. fejezet

Összefoglalás

A TDK-munkám kezdetekor kitűzött célok nem valósultak meg maradéktalanul, de így is számos következtetésre lehetőséget engednek. A mérések eredményei egyértelműen mutatják, hogy lehet és érdemes széles koncentrációtartományban, oldhatósági mérésekkel vizsgálni a Ca^{2+} -, OH^- - és glükonáttartalmú rendszereket.

A legtöbb laboratóriumi munkával megkapható, de legmegbízhatóbb adatokat a gravimetriás mérések szolgáltatták. Az ionkromatográfia nemcsak a kalcium(II)-, hanem a glükonát koncentrációjának meghatározására is használható. A por-röntgendiffrakciós módszerrel pedig szemléletes ábrákat kaphatunk az egyensúly beállta során képződő csapadékokról. Ezzel szemben az ICP-MS készülék használata ilyen tömény oldatokban megfontolandó, nem biztos, hogy megbízható eredményeket szolgáltat. Az infravörös spektroszkópiás adatokat sem tudtuk felhasználni az értékelés során.

A mérések értékelése még közel sem ért véget, de annyi már most bizonyos, hogy az oldhatósági mérések is leírhatók a korábban javasolt, vagy azokhoz hasonló egyensúlyi modellekkel. Ennek az állításnak a bizonyításához a munkám rengeteg kísérleti tapasztalattal és egy értékelő program első változatával járult hozzá. Az is valószínűsíthető, hogy CaGlucOH részecske csapadékként kiválik, a számolt oldhatósági szorzatok a 6.1 táblázatban láthatóak.

Annak érdekében, hogy a dolgozatomban bemutatott eredmények publikálásra érdemesek legyenek, további mérések kellenek a sikeres módszerek alkalmazásával. Az egyik lehetőség a kezdeti koncentráció finomabb változtatása az oldatsorozatokban. A másik lehetőség jóval hosszabb kísérleti munkát igényel. Az általam bemutatott rendszerekben a kiindulási oldatok mind 4 M-os ionerősségűek. A telítés során hozzáadott szilárd anyag mennyisége viszont változó az egyes oldatok esetén; ezért a kapott törzsoldatok ionerőssége nem lesz azonos. Így a következő lépés olyan oldatsorozat készítése, amelyben a kezdeti ionerősségek úgy vannak beállítva, hogy a – korábbi mérésekből számolt, szükséges mennyiségű – szilárd anyag hozzáadása után érjük el a 4 M-os ionerősséget.

A harmadik lehetőség pedig a törzsoldatokban a teljes hidroxidkoncentráció meghatározása pH-potenciometriás titrálás segítségével. Ekkor a $T_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{m}}$ és a $T_{\text{OH}^-}^{\text{m}}$ ismeretében a (7) egyenlet átrendezésével a $T_{\text{Gluc}^-}^{\text{m}}$ számolható minden mérési pontban.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Peintler Gábornak az önzetlen segítségét és az alapkutatás csínjának-bínjának a megismertetését; valamint Dr. Kutus Bencének az éles meglátásait és a műszeres mérések javának kivitelezésének, kiértékelésének elvégzését.

Köszönet illeti Dr. Ziegenheim Szilvesztert és Dr. Kása Zsoltot az ionkromatográfiás és ICP-MS mérések kivitelezéséért és tanácsaikért.

Szeretném megköszönni az előttem dolgozó hallgatók; Kuklis Loretta, Nagy Sára és Nyerges Boglárka kitartó munkáját, az általuk elért eredmények nélkül nem jöhetett volna létre a TDK-munkám.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm a MASOST tagjainak kedvességét, segítőkészségét; különösen Halasiné Varga Ica gondoskodó figyelmét és labormunkám során adott tanácsait.

Függelék

A használt Octave szkript forrásszövege

```
1 clc
2 clear variables;
3 clear global variable;
4 global gICPdata modelnumber j
5 format short e
6 format uppercase
7 pkg load optim
8 clear result;
9 result={};
10 parameters=[
11 0 3.03E-05; %L2 Ca(OH)2
12 0 2.13E-03; %L4 CaGluc2
13 0 1.00E-05; %L7 CaGlucOH
14 1 2.00E-15; %L9 Ca3Gluc2OH4
15 1 10^0.34; %B1
16 1 10^0.88; %B2
17 1 2.11; %B3
18 1 8.1; %B4
19 1 10^0.36; %B5
20 1 10^(-0.3); %B6
21 1 10^2.53; %B7
22 1 10^10.5; %B8
23 1 10^13.24 %B9
24 ];
25 LBs=parameters(:,2);
26 fixtted=parameters(:,1);
27
28 %HS5, HM1, GF0, GZ0
29 %Tca_meas, TGluc_meas, TOH_meas point_model ...
30 % xT(OH,Gluc) T_0(OH,Gluc) dilution
31 %model samples:
32 % 0_1000 : 2 components, CaOH2
33 % 0_0100 : 2 components, CaGl2
34 % 1_1000 : 3 components, CaOH2
35 % 1_0100 : 3 components, CaGl2
36 % 1_0010 : 3 components, CaGlOH
37 % 1_0001 : 3 components, Ca3Gl2OH4
38
39 gICPdata0=[
40 0.00112 0.0 0.493719029 0b0_1000 0.0000 0.4915 1.0000 %*****
41 0.00725 0.019953106 0.507533173 0b1_1000 0.0200 0.4931 0.9999
42 0.03063 0.049130182 0.543853882 0b1_1000 0.0502 0.4927 0.9794
43 0.05119 0.087981128 0.585536144 0b1_1000 0.0901 0.4946 0.9768
44 0.07873 0.149143581 0.649585296 0b1_1000 0.1500 0.4949 0.9944
45 0.10321 0.213632683 0.692302608 0b1_1000 0.2199 0.5001 0.9717
46 0.09075 0.285019701 0.652805741 0b1_1000 0.2999 0.4959 0.9504
47 0.11943 0.380213173 0.710768461 0b1_1000 0.4000 0.4965 0.9504
```

```

48 0.19239 0.477280534 0.860593735 0b1_1000 0.4997 0.4982 0.9551
49 0.20135 0.582070207 0.882911877 0b1_1000 0.5997 0.4947 0.9706
50 0.17959 0.659270668 0.827236070 0b1_1000 0.6999 0.4969 0.9420
51 0.35904 0.800448313 1.293291450 0b1_1000 0.8001 0.5749 1.0005
52 0.75859 0.984764465 2.081618679 0b1_1010 1.0002 0.5733 0.9845
53 0.94667 1.134862746 2.437488090 0b1_1010 1.2001 0.5754 0.9456
54 0.0035 0.0 0.110425357 0b0_1000 0.0000 0.1034 1.0000 %*****
55 0.01831 0.019978772 0.137246070 0b1_1000 0.0198 0.0997 1.0093
56 0.03967 0.049287186 0.175177411 0b1_1000 0.0502 0.0975 0.9826
57 0.04454 0.088878242 0.185867667 0b1_1000 0.0901 0.0981 0.9867
58 0.0151 0.155834386 0.131417375 0b1_1000 0.1500 0.0974 1.0391
59 0.02756 0.224735352 0.155088729 0b1_1000 0.2198 0.0978 1.0224
60 0.02987 0.293572747 0.157286989 0b1_1000 0.2999 0.0996 0.9790
61 0.02224 0.41213385 0.149106141 0b1_1000 0.3999 0.1015 1.0306
62 0.02628 0.498624552 0.151410745 0b1_1000 0.4999 0.0991 0.9974
63 0.1146 0.2855 0.0 0b0_0100 0.0000 0.0399 1.0000 %*****
64 0.1327 0.3251 0.020168717 0b1_0110 0.0199 0.0399 1.0110
65 0.1505 0.3601 0.049351487 0b1_0110 0.0501 0.0400 0.9860
66 0.1841 0.4353 0.089840992 0b1_0110 0.0927 0.0403 0.9688
67 0.2226 0.5152 0.146185905 0b1_0110 0.1510 0.0403 0.9683
68 0.2652 0.6093 0.207344004 0b1_0110 0.2200 0.0399 0.9425
69 0.3237 0.7114 0.279751328 0b1_0110 0.3004 0.0400 0.9314
70 0.3883 0.8741 0.370761954 0b1_0110 0.3992 0.0401 0.9287
71 0.4510 0.9896 0.453628463 0b1_0110 0.5031 0.0400 0.9016
72 0.5153 1.1545 0.533543353 0b1_0110 0.6046 0.0400 0.8824
73 0.6228 1.3562 0.695900262 0b1_0110 0.8016 0.0400 0.8681
74 0.7786 1.7126 0.88780162 0b1_0110 1.1039 0.0400 0.8042
75 0.9508 2.0082 1.131084514 0b1_0110 1.5057 0.0402 0.7512
76 1.1380 2.4631 1.404442071 0b1_0110 1.9975 0.0400 0.7031
77 0.1408 0.2937 0.0 0b0_0100 0.0000 0.0000 1.0000 %*****
78 0.1520 0.3208 0.01991440 0b1_0110 0.0199 0.0000 1.0007
79 0.1711 0.3584 0.048310597 0b1_0110 0.0489 0.0000 0.9870
80 0.1994 0.4234 0.088437794 0b1_0110 0.0898 0.0000 0.9853
81 0.2394 0.5034 0.147409759 0b1_0110 0.1512 0.0000 0.9752
82 0.2726 0.5875 0.216504425 0b1_0110 0.2224 0.0000 0.9735
83 0.3374 0.7190 0.289380597 0b1_0110 0.3039 0.0000 0.9522
84 0.3963 0.8469 0.375350802 0b1_0110 0.4002 0.0000 0.9380
85 0.4593 0.9707 0.45719764 0b1_0110 0.4969 0.0000 0.9200
86 0.5187 1.0982 0.540871911 0b1_0110 0.5990 0.0000 0.9030
87 0.6284 1.3234 0.687786675 0b1_0110 0.7989 0.0000 0.8609
88 0.7820 1.6618 0.896866851 0b1_0110 1.0953 0.0000 0.8188
89 0.9554 2.0419 1.156469974 0b1_0110 1.4986 0.0000 0.7717
90 1.1546 2.4483 1.426589604 0b1_0110 2.0039 0.0000 0.7119
91 ];
92
93 ismulti=false%!!!
94 if (ismulti)
95     isshift=false
96 else
97     isshift=false%!!!
98 endif
99 if (issshift)
100     gICPdata0(1:23,2)=gICPdata0(1:23,2)-0.0142;
101     gICPdata0(24:37,2)=gICPdata0(24:37,2)-0.0163;
102     gICPdata0(38:51,2)=gICPdata0(38:51,2)-0.0121;
103 endif
104 if (ismulti)
105     gICPdata0(1:23,2)=gICPdata0(1:23,2)*0.9508;
106     gICPdata0(24:37,2)=gICPdata0(24:37,2)*0.9429;

```

```

107 gICPdata0(38:51,2)=gICPdata0(38:51,2)*0.9588;
108 endif
109
110 gICPdata0(1:51,3)=2*gICPdata0(1:51,1)-gICPdata0(1:51,2) ...
111 +(gICPdata0(1:51,5)+gICPdata0(1:51,6)).*gICPdata0(1:51,7);
112
113 gICPdata=gICPdata0([1:51],:);
114
115 %fTcaOH:Ca + B1*Ca*OH + B2*Ca*OH^2;
116 %fTOH2:OH + B1*Ca*OH + 2*B2*Ca*OH^2;
117 %fTcaG:Ca + B3*Ca*G + B4*Ca*G^2;
118 %fTG2:G+B3*Ca*G + 2*B4*Ca*G^2;
119 %fTca:Ca + B1*Ca*OH + B2*Ca*OH^2 + B3*Ca*G + B4*Ca*G^2 + B7*Ca*G*OH +
120 % 2*B8*Ca^2*G^2*OH^4 + 3*B9*Ca^3*G^2*OH^4;
121 %fTG:G+B3*Ca*G + 2*B4*Ca*G^2 + B5*G*OH + B6*G*OH^2 + B7*Ca*G*OH
122 % + 2*B8*Ca^2*G^2*OH^4 + 2*B9*Ca^3*G^2*OH^4;
123 %fTOH:OH + B1*Ca*OH + 2*B2*Ca*OH^2 + B5*G*OH + 2*B6*G*OH^2
124 % + B7*Ca*G*OH + 4*B8*Ca^2*G^2*OH^4 + 4*B9*Ca^3*G^2*OH^4;
125
126 % x(1) = Ca, x(2) = G, x(3) = OH
127
128 function y = ceqcalc(x,LBs)
129 global gICPdata modelnumber j
130 L2 = LBs(1,1);
131 L4 = LBs(2,1);
132 L7 = LBs(3,1);
133 L9 = LBs(4,1);
134 B1 = LBs(5,1);
135 B2 = LBs(6,1);
136 B3 = LBs(7,1);
137 B4 = LBs(8,1);
138 B5 = LBs(9,1);
139 B6 = LBs(10,1);
140 B7 = LBs(11,1);
141 B8 = LBs(12,1);
142 B9 = LBs(13,1);
143 if (modelnumber < 0b1_0000)
144 y = zeros(3,1);
145 if (modelnumber == 0b0_1000)
146 y(1) = abs(x(1)) + B1*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
147 B2*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,1);
148 y(2) = abs(x(2)) + B1*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
149 2*B2*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,3);
150 else
151 y(1) = abs(x(1)) + B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
152 B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,1);
153 y(2) = abs(x(2)) + B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
154 2*B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,2);
155 endif
156 y(3) = abs(x(1))*abs(x(2))^2 - abs(x(3));
157 else
158 y = zeros(7,1);
159 y(1) = abs(x(1)) + B1*abs(x(1))*abs(x(3)) + ...
160 B2*abs(x(1))*abs(x(3))^2 + B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
161 B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 + ...
162 B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
163 2*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
164 3*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - gICPdata(j,1);
165 y(2) = abs(x(2))+B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...

```

```

166         2*B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 + B5*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
167         B6*abs(x(2))*abs(x(3))^2 + ...
168         B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
169         2*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
170         2*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - gICPdata(j,2);
171     y(3) = abs(x(3)) + B1*abs(x(1))*abs(x(3)) + ...
172         2*B2*abs(x(1))*abs(x(3))^2 + B5*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
173         2*B6*abs(x(2))*abs(x(3))^2 + ...
174         B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
175         4*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
176         4*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - gICPdata(j,3);
177     if (bitget(modelnumber,4) == 1)
178         y(4) = abs(x(1))*abs(x(3))^2 - abs(x(4));
179     else
180         y(4) = x(4) - 1.00;
181     endif
182     if (bitget(modelnumber,3) == 1)
183         y(5) = abs(x(1))*abs(x(2))^2 - abs(x(5));
184     else
185         y(5) = x(5) - 1.00;
186     endif
187     if (bitget(modelnumber,2) == 1)
188         y(6) = abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) - abs(x(6));
189     else
190         y(6) = x(6) - 1.00;
191     endif
192     if (bitget(modelnumber,1) == 1)
193         y(7) = abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - abs(x(7));
194     else
195         y(7) = x(7) - 1.00;
196     endif
197     endif
198 endfunction
199
200 function y = TCacalc(x,LBs)
201     global gICPdata modelnumber j
202     L2 = LBs(1,1);
203     L4 = LBs(2,1);
204     L7 = LBs(3,1);
205     L9 = LBs(4,1);
206     B1 = LBs(5,1);
207     B2 = LBs(6,1);
208     B3 = LBs(7,1);
209     B4 = LBs(8,1);
210     B5 = LBs(9,1);
211     B6 = LBs(10,1);
212     B7 = LBs(11,1);
213     B8 = LBs(12,1);
214     B9 = LBs(13,1);
215     if (modelnumber < 0b1_0000)
216         y = zeros(3,1);
217     if (modelnumber == 0b0_1000)
218         y(1) = abs(x(1)) + B1*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
219             B2*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - abs(x(3));
220         y(2) = abs(x(2)) + B1*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
221             2*B2*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,3);
222         y(3) = abs(x(1))*abs(x(2))^2 - L2;
223     else
224         y(1) = abs(x(1)) + B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...

```

```

225         B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - abs(x(3));
226     y(2) = abs(x(2)) + B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
227           2*B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 - gICPdata(j,2);
228     y(3) = abs(x(1))*abs(x(2))^2 - L4;
229 endif
230 else
231     y = zeros(4,1);
232     y(1) = abs(x(1)) + B1*abs(x(1))*abs(x(3)) + ...
233           B2*abs(x(1))*abs(x(3))^2 + ...
234           B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 + ...
235           B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
236           2*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
237           3*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - abs(x(4));
238     y(2) = abs(x(2))+B3*abs(x(1))*abs(x(2)) + ...
239           2*B4*abs(x(1))*abs(x(2))^2 + ...
240           B5*abs(x(2))*abs(x(3)) + B6*abs(x(2))*abs(x(3))^2 + ...
241           B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
242           2*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
243           2*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - gICPdata(j,2);
244     y(3) = abs(x(3)) + B1*abs(x(1))*abs(x(3)) + ...
245           2*B2*abs(x(1))*abs(x(3))^2 + ...
246           B5*abs(x(2))*abs(x(3)) + 2*B6*abs(x(2))*abs(x(3))^2 + ...
247           B7*abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) + ...
248           4*B8*abs(x(1))^2*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 + ...
249           4*B9*abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - gICPdata(j,3);
250     switch (modelnumber)
251     case 0b1_1000
252         y(4) = abs(x(1))*abs(x(3))^2 - L2;
253     case 0b1_0100
254         y(4) = abs(x(1))*abs(x(2))^2 - L4;
255     case 0b1_0010
256         y(4) = abs(x(1))*abs(x(2))*abs(x(3)) - L7;
257     case 0b1_0001
258         y(4) = abs(x(1))^3*abs(x(2))^2*abs(x(3))^4 - L9;
259     case 0b1_1100
260         y(4) = (L2/L4)^(1/2)*abs(x(2)) - abs(x(3));
261     case 0b1_1010
262         y(4) = (L2/L7)*abs(x(2)) - abs(x(3));
263     case 0b1_1001
264         y(4) = (L2^3/L9)^(1/2)*abs(x(2)) - abs(x(3));
265     case 0b1_0110
266         y(4) = (L7/L4)*abs(x(2)) - abs(x(3));
267     case 0b1_0101
268         y(4) = (L9/L4^3)^(1/4)*abs(x(2)) - abs(x(3));
269     case 0b1_0011
270         y(4) = (L9/L7^3)*abs(x(2)) - abs(x(3));
271     endswitch
272 endif
273 endfunction
274
275 function [actTCas,cLall,TCaall] = modelTCas(LBs)
276     global gICPdata modelnumber j
277     L2=LBs(1,1);
278     L4=LBs(2,1);
279     L7=LBs(3,1);
280     L9=LBs(4,1);
281     B1=LBs(5,1);
282     B2=LBs(6,1);
283     B3=LBs(7,1);

```

```

284 B4=LBs(8,1);
285 B5=LBs(9,1);
286 B6=LBs(10,1);
287 B7=LBs(11,1);
288 B8=LBs(12,1);
289 B9=LBs(13,1);
290 clear cLall TCaall
291 cLall = zeros(0,7);
292 TCaall = zeros(0,4);
293 nofdata = size(gICPdata)(1);
294 for j = 1:nofdata
295     modelnumber = gICPdata(j,4);
296     if (modelnumber < 0b1_0000)
297         if (modelnumber == 0b0_1000)
298             [sol, fval, info] = fsolve(@(x) ceqcalc(x, LBs), ...
299                                     [gICPdata(j,1); gICPdata(j,3); L2], ...
300                                     optimset("TolX", 1e-12));
301             sol = [abs(sol(1)); NaN; abs(sol(2)); abs(sol(3)); NaN; NaN; NaN];
302         else
303             [sol, fval, info] = fsolve(@(x) ceqcalc(x, LBs), ...
304                                     [gICPdata(j,1); gICPdata(j,2); L4]);
305             sol = [abs(sol(1)); abs(sol(2)); NaN; NaN; abs(sol(3)); NaN; NaN];
306         endif
307     else
308         [sol, fval, info] = fsolve(@(x) ceqcalc(x, LBs), ...
309                                     [gICPdata(j,1); gICPdata(j,2); gICPdata(j,3); ...
310                                     L2; L4; L7; L9], optimset("TolX", 1e-12));
311     endif
312     cLall = [cLall; abs(sol')];
313     if (modelnumber < 0b1_0000)
314         if (modelnumber == 0b0_1000)
315             [sol, fval, info] = fsolve(@(x) TCacalc(x, LBs), [cLall(j,1); ...
316                                                         cLall(j,3); gICPdata(j,1)], optimset("TolX", 1e-12));
317             sol = [abs(sol(3)); abs(sol(1)); NaN; abs(sol(2))];
318         else
319             [sol, fval, info] = fsolve(@(x) TCacalc(x, LBs), ...
320                                     [cLall(j,1); cLall(j,2); gICPdata(j,1)], ...
321                                     optimset("TolX", 1e-12));
322             sol = [abs(sol(3)); abs(sol(1)); abs(sol(2)); NaN];
323         endif
324     else
325         [sol, fval, info] = fsolve(@(x) TCacalc(x, LBs), ...
326                                     [cLall(j,1); cLall(j,2); cLall(j,3); gICPdata(j,1)], ...
327                                     optimset("TolX", 1e-12));
328         sol = [abs(sol(4)); abs(sol(1)); abs(sol(2)); abs(sol(3))];
329     endif
330     TCaall = [TCaall; abs(sol')];
331 endfor
332 actTCas=TCaall(:,1);
333 endfunction
334
335 settings = optimset("objf_type", "wls", "MaxIter", 40, ...
336                    "TolFun", 1.0E-12, "ret_covd", true, "ret_covp", true, ...
337                    "ret_corp", false, "fixed", fixtted);
338 [Lfinal, model_values, cvg, outp] = nonlin_curvefit(@modelTCas, ...
339            LBs, gICPdata(:,5), gICPdata(:,1), settings);
340
341 k = 1;
342 if (cvg > 0)

```

```

343 info = curvefit_stat (@modelTCas, LBs, ...
344   gICPdata(:,5), gICPdata(:,1), settings);
345   result{k}.averresi=(sum((model_values - gICPdata(:,1)).^2) ...
346     /(numel(gICPdata(:,1)) - (size(Lfinal,1) - ...
347       sum(optimget(settings,"fixed")))).^0.5;
348   clear diagcovp;
349   for i=1:size(info.covp)
350     diagcovp(i)=info.covp(i,i);
351   endfor
352   result{k}.Lfinal=Lfinal;
353   result{k}.sepact= ...
354     ((diagcovp./info.covd(1,1)).^0.5.*result{k}.averresi)';
355 endif
356
357 clf;
358 figure(1,"position",[20 100 900 550], "papertype","a4", ...
359   "paperorientation","landscape", ...
360   "paperposition",[0.25 0.25 11.189 7.769])
361 hold on
362 grid on
363 axis([0 1.22 0 1.0]);
364 title("Series_HS5_and_HM1","interpreter","tex");
365 xlabel("T_0(Gluc^-)_M","interpreter","tex");
366 ylabel("T(Ca^2+)_M","interpreter","tex");
367 plot(gICPdata(1:14,5),gICPdata(1:14,1), "marker","o", ...
368   "markersize",4.0, "color","black", "markeredgecolor","auto", ...
369   "markerfacecolor","auto", "linestyle","none", "linewidth",1, ...
370   "displayname","HS")
371 plot(gICPdata(1:14,5),model_values(1:14,1),"marker","none", ...
372   "markersize",3.0, "color","red", "markeredgecolor","auto", ...
373   "markerfacecolor","auto", "linestyle","-", "linewidth",0.3, ...
374   "displayname","fitted_line")
375 plot(gICPdata(15:23,5),gICPdata(15:23,1), "marker","s", ...
376   "markersize",4.0, "color","black", "markeredgecolor","auto", ...
377   "markerfacecolor","auto", "linestyle","none", "linewidth",1, ...
378   "displayname","HM")
379 plot(gICPdata(15:23,5),model_values(15:23,1),"marker","none", ...
380   "markersize",3.0, "color","red", "markeredgecolor","auto", ...
381   "markerfacecolor","auto", "linestyle","-", "linewidth",0.3, ...
382   "displayname","fitted_line")
383
384 figure(2,"position",[20 100 900 550], "papertype","a4", ...
385   "paperorientation","landscape", ...
386   "paperposition",[0.25 0.25 11.189 7.769])
387 hold on
388 grid on
389 axis([0 2.02 0 1.2]);
390 title("Series_GF0_and_GZ0","interpreter","tex");
391 xlabel("T_0(OH^-)_M","interpreter","tex");
392 ylabel("T(Ca^2+)_M","interpreter","tex");
393 plot(gICPdata(24:37,5),gICPdata(24:37,1), "marker","v", ...
394   "markersize",4.0, "color","black", "markeredgecolor","auto", ...
395   "markerfacecolor","auto", "linestyle","none", "linewidth",1, ...
396   "displayname","GF")
397 plot(gICPdata(38:51,5),gICPdata(38:51,1), "marker","d", ...
398   "markersize",4.0, "color","black", "markeredgecolor","auto", ...
399   "markerfacecolor","auto", "linestyle","none", "linewidth",1, ...
400   "displayname","GZ")
401 plot(gICPdata(24:37,5),model_values(24:37,1), "marker","none", ...

```

```
402 "markersize",3.0, "color","red", "markeredgecolor","auto", ...
403 "markerfacecolor","auto", "linestyle","-", "linewidth",0.3, ...
404 "displayname","fitted_line")
405 plot(gICPdata(38:51,5),model_values(38:51,1), "marker","none", ...
406 "markersize",3.0, "color","red", "markeredgecolor","auto", ...
407 "markerfacecolor","auto", "linestyle","-", "linewidth",0.3, ...
408 "displayname","fitted_line")
409 beep
410 return
```

Irodalomjegyzék

- [1] B.I. Whittington. The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the bayer process. *Hydrometallurgy*, 43(1):13–35, 1996.
- [2] S. Rosenberg, D. Wilson, and C. Heath. *Some Aspects of Calcium Chemistry in the Bayer Process*, pages 210–216. 01 2016.
- [3] X. Gaona, V. Montoya, E. Colfs, M. Grivé, and L. Duro. Review of the complexation of tetravalent actinides by is and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102(3):217–227, 2008. Radiogeochemical Aspects of Nuclear Waste Disposal.
- [4] C. F. Baes and R. E. Mesmer. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley, 1976.
- [5] A. Pallagi, Á. Tasi, A. Gácsi, M. Csáti, I. Pálinkó, G. Peintler, and P. Sipos. The solubility of Ca(OH)₂ in extremely concentrated NaOH solutions at 25°C. *Central European Journal of Chemistry*, 10(2):332–337, Apr 2012.
- [6] B. Kutus, A. Gácsi, A. Pallagi, I. Pálinkó, G. Peintler, and P. Sipos. A comprehensive study on the dominant formation of the dissolved Ca(OH)₂(aq) in strongly alkaline solutions saturated by Ca(II). *RSC Adv.*, 6:45231–45240, 2016.
- [7] G. Peintler. *ChemMech (formerly ZiTa), A comprehensive program package for fitting parameters of chemical reaction mechanisms, Versions 2.1-5.99*. Department of Physical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary, 1989-2022.
- [8] B. Kutus, D. Ozsvár, N. Varga, I. Pálinkó, and P. Sipos. ML and ML₂ complex formation between Ca(II) and d-glucose derivatives in aqueous solutions. *Dalton Trans.*, 46:1065–1074, 2017.
- [9] L. Zékány, I. Nagypál, and G. Peintler. *PSEQUAD for Chemical Equilibria, Update 5-5.10*. Hungary, 2000-2008.
- [10] Nyerges B. *Oldhatósági vizsgálatok összetett részecskék kimutatására kalcium(II)-t és glükonátot tartalmazó lúgos oldatokban, Szakdolgozat*. Szegedi Tudományegyetem, TTIK, 2019.
- [11] A. Pallagi, É. G. Bajnóczi, S. E. Canton, T. Bolin, G. Peintler, B. Kutus, Z. Kele, I. Pálinkó, and P. Sipos. Multinuclear complex formation between Ca(II) and gluconate ions in hyperalkaline solutions. *Environmental Science & Technology*, 48(12):6604–6611, Jun 2014.
- [12] Á. Buckó, B. Kutus, G. Peintler, I. Pálinkó, and P. Sipos. Temperature dependence of the acid-base and Ca²⁺-complexation equilibria of d-gluconate in hyperalkaline aqueous solutions. *Polyhedron*, 158:117–124, 2019.

- [13] A. Károly-Lakatos, K. Gajda-Schranz, É. Enyedy, and A. Dombi. *Mennyiségi analitikai kémiai gyakorlatok*, pages 32–33. SZEK Juhász Gyula Felsőoktatási Kiadó, Szeged, 6. edition, 2013.
- [14] The Maxima Group. *Maxima, a Computer Algebra System. Version 5.46.0*. <https://maxima.sourceforge.io/>, 2022.
- [15] J. W. Eaton, D. Bateman, S. Hauberg, and R. Wehbring. *GNU Octave version 6.3.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations*, 2021.
- [16] MATLAB. *versions R2013a–R2022a*). The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2013–2022.
- [17] C. Pugmire, St.M. Mundt, V. LaBella, and J. Struyf. *Graphics Layout Engine, GLE version 4.3.0*, 2021.