

37. OTDK
KÉMIAI ÉS VEGYIPARI SEKCIÓ



**Technológiai sós vizek alumíniumtartalmának spektrofotometriai mérése –
Módszerfejlesztés, szedimentációs és koagulációs kísérletek**

OTDK dolgozat

Szerző: Csécsi Marcell Dániel

Vegyésszmérnök MSc 1. évf., Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyésszmérnöki Kar

Témavezető: Csorba Benjámín¹

¹PhD hallgató, BME Oláh György Doktori Iskola; Junior K+F mérnök, BorsodChem Zrt.

Konzulens: Mihalkó Andrea²

²K+F főmérnök, BorsodChem Zrt.

Lezárva: 2024. május 16.

Rövidítések jegyzéke

PVC	Poli(vinil-klorid)
MDI	Metilén-difenil-diizocianát
TDI	Toluilén-diizocianát
MDA	Metilén-difenil-diamin
VCM	Vinil-klorid monomer (klóretén, etilén-klorid)
ppm	Milliomodrész, mg/kg, µg/g
ppb	Milliárdodrész, µg/kg, ng/g
ECR	Eriokró-m-cianin-R
DTAB	Dodecil-trimetilammónium-bromid
CTAB	Cetil-trimetilammónium-bromid
ICP-OES	Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
ICP-MS	Induktív csatolású plazma tömegspektrometria
SDS	Nátrium-dodecil-szulfát
TRIS	Tris(hidroximetil)-aminometán
MOPS	3-(N-morfolino)propánszulfonsav
HEPES	4-(2- hidroxi etil)-1- p iperazin- e tánszulfonsav
GF-AAS.....	Grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
NMR	Mágneses magrezonancia
PMMA	Poli(metil-metakrilát)
CCD	Töltés-csatolt eszköz

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	2
1. Bevezetés	4
2. Analitikai módszerek	7
2.1. A spektrofotometria elve	7
2.2. Az ICP-mérés elve	9
3. Irodalmi összefoglaló	11
3.1. Elméleti bevezető	11
3.2. Komplexkémiái leírás	12
3.3. Tenzid- és egyéb hatások fotometriai vizsgálata	14
3.4. Szedimentációs és koagulációs kísérletek elmélete	15
4. A kísérletek kivitelezése	16
4.1. Alkalmazott pufferek	16
4.2. Oldatkészítés és mérési előkészületek	18
4.3. A szedimentációs kísérleti elrendezés	20
5. Kalibrációs eredmények	22
6. Különböző paraméterfüggések eredményei	24
6.1. Sókoncentráció függése	24
6.2. Időfüggés vizsgálata	25
6.3. Hőmérsékletfüggés vizsgálata	27
6.4. pH-függés vizsgálata	28
6.5. Bemérési sorrend vizsgálata	29
7. Szedimentációs eredmények	30
7.1. Mérés nem pufferelt oldatokkal	30
7.2. Mérési eredmények pufferelt oldatokra	30
8. Összefoglalás	33
Irodalomjegyzék	35

1. Bevezetés

Az alumíniumvegyületek jelentősége a kémiai tudományokban és az azzal kapcsolatos rokon tudományterületeken igen figyelemreméltó. Egyes alumíniumvegyületeknek gyulladáscsökkentő és antibakteriális hatásai vannak, valamint szabályozzák a lipidek metabolizmusát az élő szervezetekben. Felismerték azonban, hogy mindemellett veszélyes és toxikus hatást mutatnak, különféle betegségeket és halált is okozhatnak, különösen a krónikus veseelégtelenségben szenvedő betegeknél. Számos betegség köthető az alumíniumhoz, mint a demencia vagy az Alzheimer-kór, az alumínium hatással van a vörösvérsejtekre, a mellékpajzsmirigyek működésére és a kromoszómákra is [1]. Az Európai Bizottság határozata szerint a hígított dialízis folyadékok nem tartalmazhatnak 10 $\mu\text{g}/\ell$ -nél több alumíniumot [2]. Éppen ezen okok miatt intenzíven kutatott terület volt az alumínium könnyű és gyors meghatározására irányuló módszer kifejlesztése változatos mátrixokban [1]. Mindezen élettani hatásai mellett az iparban egészen más okok miatt válik szükségessé az alumíniumtartalom meghatározása.

A **Wanhua–BorsodChem Zrt.** a borsodi régió vezető vegyipari vállalata. Jogelődjét, a BVK-t (Borsodi Vegyi Kombinát) 1949-ben alapították, eredetileg nitrogénalapú műtrágyák gyártására, 1991-ben átnevezték BorsodChem Rt.-re, 2011-ben pedig a kínai *Wanhua Industrial Group* felvásárolta. [3] Ez a világ egyik legnagyobb poliuretán alapanyaggyártó cégcsoportja. A BorsodChem Zrt. termelési spektrumában megtalálhatók a poliuretán iparhoz kapcsolódóan a legjelentősebb izocianátok: az MDI és a TDI, emellett klór-alkáli termékek: nátrium-hidroxid, nátrium-hipoklorit, sósav, valamint vinil-klorid és ebből PVC, illetve 2023-tól pedig megindult az MDI alapanyagát, az anilint gyártó üzembrész is. A cég duális képzésben részt vett hallgatójaként bekapcsolódhattam témavezetőim már folyó kutatásába, és az újabb, közös eredményeink képezik e dolgozat tárgyát.

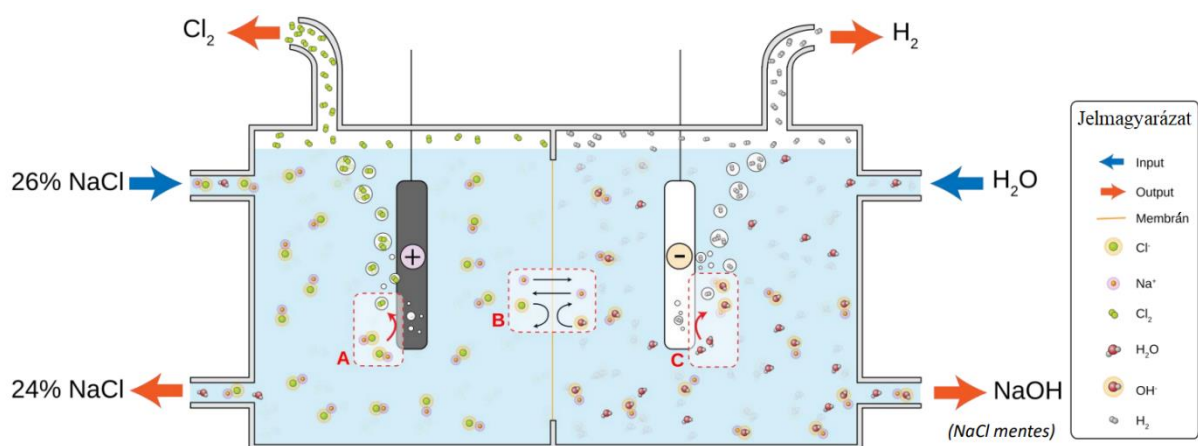
A BorsodChem-nél a foszféngyártáshoz elengedhetetlen klórgázt a nátrium-klorid membráncellás elektrolízisével állítják elő, illetve a technológiából adódóan hidrogént, illetve nátrium-hidroxidot is. Maga a nátrium-klorid két forrásból származik: nagyobb hányada egy romániai bányából származó kősó, míg kisebbik része leginkább az MDA-, emellett a TDI- és VCM-gyártás melléktermékeként keletkező bepárolt só, illetve visszaforgatott sóoldat. Korábban a higanykatódos eljárás volt világszerte a leginkább elterjedt a klór-alkáli iparban, azonban ez fokozatosan kivezetésre került, a higany ismert súlyos egészségügyi hatásai miatt. 2013-ban írták alá az ún. Minamata-egyezményt, mely a higanyt használó technológiák megszüntetésére irányult [4, 5], így a BorsodChem Zrt.-nek is át kellett állnia a klór más gyártási eljárására. Az egyezmény 2017-ben lépett hatályba [4], ezen év végéig meg is kellett szüntetni a higany ipari felhasználását [3]. 2018-ra építették meg a jelenleg is alkalmazott, lényegesen környezetbarátabb

membráncellás elektrolízis (membrane cell, MC) elvén működő újabb gyáregységet (MC-2 üzem, 1. ábra). (Az MC-1 üzemben azonban már 2006 óta működik a technológia.)



1. ábra - A 2018. június 26-án üzembe állt új, MC-2 nevű membráncellás üzemrész [3]

Az membráncellás elektrolízis kémiai folyamatai sematikusan az 2. ábrán láthatók. A módszer előnyei, hogy hatékony gáz-gáz és gáz-folyadék elválasztást valósít meg és nagy a membrán szelektivitása, így igen tiszta termékeket kapunk. A korábbi higanycellás technológiával összevetve kisebb a cella ohmikus ellenállása és nagy felületű elektródok használhatók, ami jó hatásfokot és ezáltal energiamegtakarítást is eredményez. Nagy hátránya azonban a katód- és anódrészt elválasztó ún. ionszelektív membrán nagyfokú érzékenysége az elektrolizálandó sólé (angolul: brine) szennyezőtartalmára. Egyes ionok ugyanis nagymértékben károsítják a membrán anyagát (melynek két oldalát perfluoroszulfonsav és perfluoroalkil-karbonsav (PFAC) film borítja [6]), így azon a sólé átjuthat, ezáltal csökken a kinyerhető termék mennyisége, romlik a minősége, nő a villamosenergia-fogyasztás és hamarabb kell membránt cserélni, mely egy speciális és drága anyag. A kationok közül ilyen előforduló, a membránra káros ionok például a kalcium, a magnézium, a bárium, a stroncium, a vas, és az alumínium, az anionok közül a szulfit, szulfát, a szilikát, illetve a TOC (teljes szerves széntartalom). Ezen ionokra a membrán gyártója koncentrációs határértékeket ad meg, melyeket az üzemeltetés során be kell tartani. Ezek a koncentrációk jellemzően a ppm-es (milliomodrész, mg/kg) vagy ppb-s (milliárdodrész, µg/kg) tartományban vannak; ez a határérték alumínium esetén a [7]-es forrás alapján például 0,1 ppm=100 ppb, mely igen alacsony érték.



2. ábra - A membráncellás elektrolízis sematikus ábrája. A kationszelektív membrán (B) a két elektródtér (A és C) között lehetővé teszi a Na^+ ionok szabad áramlását, de megakadályozza az anionok pl. OH^- és Cl^- ionok átjutását. Míg az anódon (A, titán) a klórgáz képződik, a katódon (C, nikkel) a víz redukálódik hidrogéngázzá és hidroxidionná. Végeredményben a NaCl oldat elektrolízise során NaOH, Cl_2 és H_2 termékek keletkeznek. A gyakorlatban azonban a katódra nem víz, hanem recirkulált, „híg”, 30 %-os NaOH-oldat jut, amiből töményebb, 32–33%-os oldat keletkezik ([8] szerinti ábra, módosítva)

Kutatásaink során ennek a ppb-s tartományban lévő csekély mennyiségű, de annál nagyobb jelentőségű alumíniumnak a mérését végeztük sós (NaCl-os) vizes közegben, ECR (erikró-m-cianin-R) és CTAB (cetil-trimetilammónium-bromid) jelenlétében, spektrofotometriai úton. E két anyag az alumíniummal – a későbbiekben részletezett módon – színes komplexeket hoz létre, az oldat ily módon válik fotometriásan mérhetővé. Céлом volt témavezetőim korábban megkezdett kutatását továbbfejleszteni, azaz optimalizálni azt a mérési módszert, mely a membráncellás technológiát használó üzemekben napi szinten, gyorsan elvégezhető alumíniumtartalom-meghatározást tesz lehetővé.

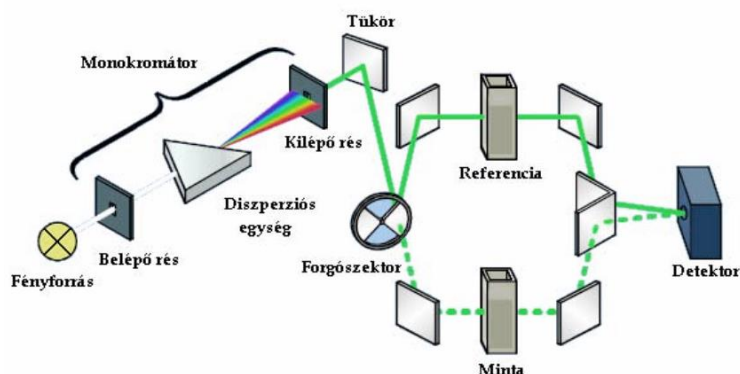
2. Analitikai módszerek

Az alumíniumtartalom-mérés eddigi szakirodalmainak bemutatása előtt a meghatározás analitikai módszerét, a spektrofotometriát, valamint a szedimentációs kísérleteknél (5.3. fejezet) a mennyiségi analízis másik alkalmazott műszerét, az ICP-OES-t ismertetem.

2.1. A spektrofotometria elve

Az UV-látható (UV-Vis) spektrofotometria a fényabszorpció jelenségét kihasználó optikai analitikai módszer. A fényabszorpció a molekulák ún. kromofór csoportjainak, az ionok kötésben lévő elektronjainak, illetve a molekula egyes atomjaihoz (például: O, N, S, P, halogének) tartozó magányos elektronpár elektronjának gerjesztésén alapuló módszer [9]. A molekulák fényelnyelése az atomokkal ellentétben nem vonalas, hanem sávos szerkezetű, azaz viszonylag széles, néhányszor 10 nm hullámhossz-tartományban jelentkezik. (Az atomok abszorpciós vonalának szélessége ennek kb. 1000-ed része, ezért vonalként jelennek meg.) [9] Előfordul, hogy a sávos elnyelési kép alakja megváltozik egy ún. auxokróm komponens hozzáadására, ami a kromofór csoportokkal lép reakcióba. A görbe irányváltozásai szerint megkülönböztetünk batokróm (hullámhossz nő), hipszokróm (hullámhossz csökken), hiperkróm (abszorbancia nő) és hipokróm (abszorbancia csökken) eltolódásokat [10]. A műszer az ultraibolya tartományban (180–400 nm), illetve a látható tartományban (400–800 nm) lévő fényt állít elő, számunkra a látható tartományra van szükség, mert az Al–ECR komplexnek itt van számottevő fényelnyelése [1]. Egy általános, kétfényutas spektrofotométer felépítése látható a 3. ábrán. A fényforrás UV esetében általában deutériumlámpa, a látható tartományban wolframlámpa. Ez a fény egy belépő résen és egy monokromátoron halad át, ahol a fényfelbontás történik. Ez lehet prizma vagy optikai rács, de napjainkban szinte kizárólag forgatható optikai rácsot használnak, így állítva elő az adott hullámhosszúságú fényt. A kilépő rés után lencsékkel fókuszálják a sugárnyalábokat. Az általunk használt kétutas spektrofotométerben ezután egy sugárosztó tükrön vagy forgószektor alkalmazásával a fényt kettéosztjuk. Ennek egyik része a referenciát tartalmazó küvettára, a másik a mintát tartalmazó küvettára eső fény. A kétutas megoldás előnye, hogy a lámpa intenzitásának ingadozása esetén a zavaró hatások a referencia minta egyidejű figyelésével a vizsgálandó mintára tekintettel kompenzálhatók. A forgószektor felváltva engedi a fényt a referenciára és a mintára, így kompenzálva azt. A fény áthalad a küvettákon, mely látható tartományban valamilyen műanyagból (nálunk PMMA-ból) készülő folyadéktartó edény; ezt követően a detektorba jut, mely lehet például diódasoros, fotoelektron-sokszorozóval ellátott vagy CCD-lapkás detektor, melyek a

beérkező fény intenzitását mérik [9]. A készülék kezelése és az adatsor felvétele számítógépen történik a spektrofotométer saját programjában.



3. ábra - A kétutas spektrofotométer elvi felépítése [11]

A referencián és a mintán átérésztett és mért intenzitások felhasználásával a számítógép kiszámolja az adott mintaoldat abszorbanáciáját az (1) egyenlet szerint.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T}, \quad (1)$$

ahol A az abszorbancia [–],

I_0 és I a mintára eső és a mintán átengedett fény intenzitásai [–] és

T a transzmittancia vagy átérésztőképesség [–].

Mivel a spektrofotometria nem abszolút analitikai módszer, így kalibrációs egyenes felvételére van szükség. Ehhez egy vakoldatot (mely nem tartalmazza a mérendő komponenst) és több, ismert koncentrációjú standard oldatot kell készíteni. Ha az adott koncentrációhoz tartozó abszorbanciókat ábrázoljuk és egyenest illesztünk az adatpontokra, akkor megkapjuk a kalibrációs egyenest, mely alapján az ismeretlen oldat koncentrációja meghatározható. Az egyenes illesztésének elméleti magyarázata a Lambert–Beer törvény:

$$A = \varepsilon c \ell, \quad (2)$$

ahol ε a moláris abszorpciós koefficiens [$\text{g}/(\text{ng} \cdot \text{cm})$ vagy $\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$]

c az oldat koncentrációja [ppb vagy mol/dm^3] és

ℓ a fényúthossz vagy kuvetta úthossza, $\ell=1 \text{ cm}$.

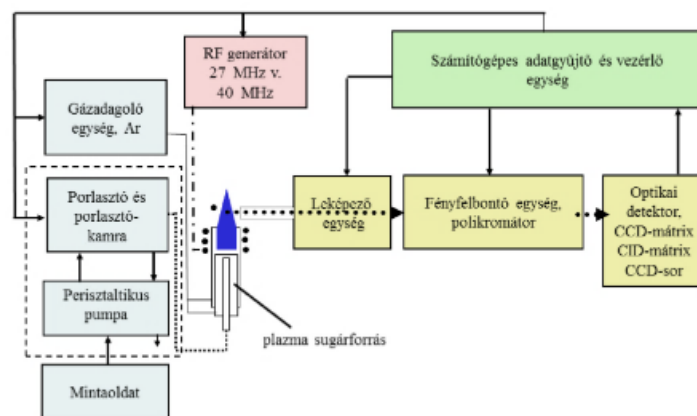
Ebből az $A=f(c)$ függvény az ún. kalibrációs görbe, melynek meredeksége, tehát az $\varepsilon \ell$ szorzat lesz a kalibráció analitikai érzékenysége (S). Általános megfogalmazás szerint az érzékenység a kalibrációs görbe dinamikus (lineáris) szakaszának meredeksége (deriváltja) [9]. Ezt azért fontos megemlíteni, mert nem mindegyik analitikai módszer kalibrációja lineáris a teljes kalibrálási tartományon; itt is csak azért élhetünk

ezzel az egyszerűsítéssel, mivel – alumíniumra nézve – nagyon híg oldatokkal dolgozunk és az abszorbancia általában nem megy 2 fölé. Az (1) egyenlet szerint a 2-es abszorbancia érték már azt jelenti, hogy a küvettán az adott hullámhosszú fény csupán 1%-a halad át, következésképpen azt lehet mondani, hogy nagyjából $A=2$ értékig alkalmazható a Lambert–Beer törvény, ha e feletti abszorbanciát kapunk, akkor csökken a (2) pontossága és éppen ezért hígítani szükséges az oldatot. A kísérletileg meghatározott mérési pontokra egyenest kell illeszteni, melynek jóságát a Pearson-féle korrelációs paraméter (R^2 , R -négyzet) jellemzi.

A kísérletek során az Analytik Jena Specord® 210 Plus UV-Vis spektrofotométert [12] használtam a hozzá tartozó AspectUV számítógépes kiértékelő programmal.

2.2. Az ICP-mérés elve

Az ICP (induktív csatolású plazma) egy hatékony, multielemes, műszeres analitikai módszer [9, 13, 14]. Felépítését tekintve fő eleme a plazmaégő (torch), ahol három koncentrikus üvegcső található, a fej körül egy nagyfrekvenciás indukciós tekercssel. Ez egy szikrát hoz létre és ionizálja a belépő argon vivógázt, ami plazma állapotba lép és igen magas hőmérsékletet tart fent [13]. Általában folyadékmintákat vizsgálnak a módszerrel, amit leggyakrabban pneumatikus porlasztásos módszerrel juttatnak a plazmába a vivógáz segítségével, de létező mintabeviteli mód az ultrahangos és hidraulikus porlasztás is [13]. Gáznemű és szilárd minták speciális eljárással is vizsgálhatók. A plazmafáklya mellett egy analitikai elemzési műszer is helyet kap, melyek lehetnek OES (optikai emissziós spektrometria) [14] és MS (tömegspektrometria) módszerek [15]. Az ICP-MS az atomspektrometria legsokoldalúbb és legérzékenyebb műszerei közé tartozik, azonban bonyolult felépítése és üzemeltetése miatt inkább az emissziós módszereket használják. A mi mintáink is ICP-OES készülékkel lettek megmérve. Itt a függőlegesen beépített központi csatornájában felfelé haladó, termikusan gerjesztett mintaalkotóktól származó emissziót leggyakrabban oldalirányban figyelik meg (radiális megfigyelés) [13]. Egyes műszerekben az emittált fényt axiális irányban figyelik meg, azonban ez a megoldás szintén kevésbé terjedt el. Az emittált fényt *szimultán* módszernél egy nagyfelbontású mono- vagy polikromátorral analizálják, a detektor a legtöbbször fotoelektron-sokszorozó, vagy újabban CCD (előfordul azonban szekvens, 1 elem adott idejű elemzését lehetővé tévő technika is) [14]. A 4. ábrán egy ilyen berendezés sematikus képe látható.



4. ábra - Az ICP-OES általános felépítése [14]

A működési hullámhossz-tartomány tipikusan a 180–800 nm; a 180 nm alatti hullámhossz-tartomány elérése vákuumban vagy argon öblítéses mono-/polikromátorral lehetséges [13]. A módszer előnye, hogy a koncentráció és az intenzitás közötti kapcsolat 4–6 nagyságrendnyi tartományban közel lineáris [9]. Másik előnye, hogy multielemes módszer lévén, egyszerre akár 75–80 elem is meghatározható [9], ezáltal az alumínium mellett a mintában lévő összes más szennyező elem (fém) koncentrációja is ismertté válik, mely jó alapot ad az ún. együttes leválásos kísérletek tervezéséhez (itt a valós sólé összetételét modelleztük; ez a dolgozatnak már nem tárgya). Mindemellett a tiszta kémiai zavaró hatás (pl. interferencia) az ICP-ben rendkívül ritka, általában inkább csak a mintabevitelhez kapcsolódó fizikai zavaróhatásokkal kell számolni [9].

3. Irodalmi összefoglaló

A dolgozat első felében a spektrofotometria elméletének bemutatása után az alumínium fotometriás mérését lehetővé tevő analitikai módszereket dolgoztam fel, szakirodalmi kutatás útján. E szakcikkék közül kiemelendő **A. Shokrollahi** és munkatársainak munkája [1], mely átfogó képet ad az általunk is használt, illetve továbbfejlesztett mérési módszerünk alapjáról, elméletéről. Ezen szerzők hozzánk hasonlóan ECR-t használtak ligandként, és kationos felületaktív anyag jelenlétében mérték az alumínium ECR-rel képzett színes komplexeit tartalmazó oldat abszorbanciáját, azonban híg vizes közegben. *Shull* és *Guthan* szintén ECR-es spektrofotometriás módszert dolgoztak ki híg vizes közeg és ecetsavas puffer alkalmazásával, azonban jóval korábban [16]. Mindemellett kiemelten még a konzulenseim korábbi munkája nyomán megjelent, „*Photometric Determination of Trace Amounts of Aluminum in Nearly Saturated Rock Salt Solutions Used by Chlor-alkali Industry*” című tudományos közleményre is hivatkozok, ahol a dolgozatban alkalmazott pufferek előzményeként használt ecetsavas puffert alkalmaztak a mérés során [17].

3.1. Elméleti bevezető

A nyomnyi mennyiségű alumíniumtartalom meghatározására számos analitikai módszer létezik. Például a GF-AAS vagy az NMR és az ICP-módszerek, azonban ezen eszközök beruházásigénye nagy és üzemeltetésük jelentős szakértelmet igényel [1, 17]. Bár ezek működő referencia módszerek, de egyes esetekben az ún. interferenciaeffektus (más ionokkal való kölcsönhatás) megnehezíti a pontos méréseket [1, 17]. Az előzőekhez képest az elektrokémiai módszerek, például az elektrogravimetria és a coulometria közepesen szelektívek, érzékenyek és gyorsak, de erős pufferelés szükséges pl. a polarográfiánál és a voltammetriánál is [1, 18, 19].

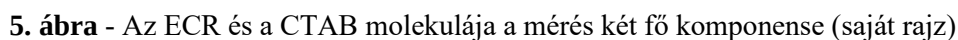
A spektrofotometriás módszereknek számos előnyük van, mint az általánosan jó pontosság, a nagy precizitás, az alacsony költségek és az egyszerű üzemeltethetőség, melyek mind hozzájárultak ahhoz, hogy alacsony koncentrációban előforduló fémek meghatározására használják. Számos reagensről, szerves festékről beszámoltak [17, 20], melyek alkalmasak az alumíniumtartalom spektrofotometriai úton történő meghatározására. Ilyen színes reagensek például a krómazurol S [21], a xilenolnarancs [22], a timolkék [23], az indigó kármin [24], a stilbazo [25] vagy a klórfoszfonazo I [20]. Ezek a festékek molekulaszervezetük miatt egyrészt komplexeket képeznek az alumíniummal és a kolloidális alumínium-hidroxiddal [16], valamint kromofor csoportjaik révén válnak színessé és lesznek alkalmasak a fotometriai analízisre. A felsorolt reagensek azonban relatíve alacsony analitikai érzékenységgel rendelkeznek,

szemben az ECR-rel, ami igen nagy érzékenységgű mérést tesz lehetővé (a moláris abszorpciós koefficiens: $\varepsilon=6,5 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ [1]). Ugyanakkor az ECR alkalmazása pontos pH- és hőmérsékletszabályzást igényel. Emellett számos reagens, mint a krómazurol S és a pirokatechin ibolya [26] esetén szükséges felületaktív anyagok használata a szelektivitás és érzékenység növeléséhez [1, 27]. Bizonyos reagensok használatánál (8-hidroxikinolin [27], alizarin [28]) viszont elválasztási eljárás is szükségessé válik a fotometriás mérés előtt (pl. extrakció). Azonban önmagában az ECR erős interferenciát mutat a Fe(III), Mn(II) és F^- ionokkal (ezek gyakran fordulnak elő természetes mintákban), valamint maximum 500-szoros Na/Al és Cl/Al arányig tekintették alkalmasnak a módszert, ami ppb-s Al-koncentráció esetén kevesebb, mint 1%-os sóoldatot jelent (esetünkben pedig egy nagyságrenddel töményebb NaCl-közeget használtunk), így ez a módszer nem volt még alkalmas az alumínium kis koncentrációban történő kimutatásához [1].

Az analitikai kémiában a micellák sok esetben előnyösen befolyásolják a fémion-ligandum komplexek spektrális tulajdonságait, mely az asszociációs hajlamra vezethető vissza. A felületaktív anyagok (tenzidek) könnyedén vihetnek oldatba oldhatatlan komplexeket és/vagy ligandumokat [29, 30] oly módon, hogy másodlagos kötőerők segítségével micellaszerkezetet alakítanak ki. Egy másik lehetőség erre, hogy tercier komplexet alakítanak ki a tenzidmolekulák, amely jelentős változást okoz az érzékenységben és számos esetben batokróom eltolódást is eredményez (a maximális abszorbanciacsúchoz tartozó hullámhossz kb. 50–150 nm-rel megnő) [28, 31]. Mindezen előnyök miatt a szerzők munkájukban egy kationos tenzidet is adtak az ECR-hez (lásd 3.3. fejezet) és kidolgoztak egy érzékeny és szelektív spektrofotometriás eljárást a nyomnyi mennyiségű alumíniumion meghatározására híg vizes közegben [1].

3.2. Komplexkémiái leírás

Shokrollahi és munkatársai az alumínium meghatározáshoz potenciometriás kísérleteket is végeztek annak érdekében, hogy az eltérő koncentrációjú Al–ECR oldatok fényabszorpciós képességéről információkat kapjanak [1]. A ligandumok protonálódási (disszociációs) állandói és az alumínium kelátkomplexek stabilitási- és hidrolízisállandóinak meghatározásához a „Best” programot használták [1, 32], melyet *Martell* és *Motekaitis* írt le korábban [31]. Potenciometriás titrálásokat követően ez a program egy pontos képet adott a binér ligand–fémion rendszer tanulmányozásához [1, 32]. A kezdeti kísérletekben először csak a teljesen protonált ECR-formát titrálták KOH-oldattal, hogy információt kapjanak a savi disszociációs állandóiról. Ezeket az állandókat a titrálási görbe alapján a program segítségével számították [1]. Az ECR-ben található szalicil- és (*p*-kinonmetid-2-karboxil)-savmaradékcsoportok, melyek potenciális koordinációs helyként szolgálnak (lásd 5. ábra).



A sztöchiometria és a rendszer stabilitási állandóinak meghatározásához Al–ECR rendszert titráltak 1:3 molarányban 0,099 M koncentrációjú KOH-dal 25 °C-on és 0,1 M-os ionerősség mellett, melyet KNO₃-tal állítottak be [1]. Az *ionerősség* az oldatban található ionok molalitásának és töltésének függvénye [33], mely nagyban befolyásolja a rendszer viselkedését. A titrálási görbéket használták az egyensúlyi állandók meghatározására. A kumulatív stabilitási állandókat ($\beta_{m\ell n}$) [34] az (3) egyenlet szerint definiálták (a töltések elhanyagolva):

ahol M az Al^{3+} ion, L az ECR, H a proton és m, ℓ, h az adott speciesz sztöchiometriai együtthatói. Mivel a ligandumok és a komplexek aktivitási együtthatói ismeretlenek a $\beta_{m\ell h}$ értékeket a koncentrációk segítségével definiálták. A hibák minimalizálására állandó 0,1 M-os ionerősséget és 0,003 M-os ECR-koncentrációt alkalmaztak. A jelentősebb specieszek a következők: MLH , ML_2 , ML_3 , ML_3H , ML_3H_2 , $ML(OH)$ és $ML_2(OH)$, melyek logaritmikus stabilitási állandói ($\lg \beta$) 19,37–33,28 között vannak, a legnagyobb értéket az ML_3H_2 speciesz adta [1]. A pH-vizsgálatból kitűnik, hogy pH=2–3 esetén az MLH forma, 5-ig az ML_3H forma, 5–8 között pedig az $ML_2(OH)$ speciesz vannak túlsúlyban vizes oldatban [1].

13

3.3. Tenzid- és egyéb hatások fotometriai vizsgálata

Shokrollahi és munkatársai irodalmi kutatásuk alapján összehasonlították Al–ECR oldatok abszorpciós koeficienseit több hullámhosszon tenzidekkel illetve azok hiányában és azt találták, hogy a tenzid hozzáadásának hatására növekszik a módszer analitikai érzékenysége [1]. Ezt bizonyítandó, kísérleti oldatokat állítottak össze 2 ppm Al^{3+} -ból, 0,15 mM ECR-ből és 3,0 mM DTAB-val, illetve ennek hiányában, a kémhatást (pH=5) pedig hexamin pufferrel biztosították [1]. DTAB-val batokróm és hiperkróm eltolódás is mutatkozik a tenzid nélküli esethez képest, mely utóbbi hatás (az abszorbancia megnövekedése) a mérés érzékenységének növekedésére is utal. Ehhez még rövidebb egyensúlyi idő is tartozott (ami alatt az analitikai jel állandósul): DTAB nélkül 30 perc, DTAB-val viszont csupán 30 s [1]. (Ennek hasonló jelentősége lesz a pufferek időfüggésének vizsgálatakor.) Különböző tenzideket is összehasonlítottak az abszorbancia-maximumra és az ehhez tartozó hullámhosszra nézve. Tenzid nélkül, SDS (anionos), Triton X-100 és Brij 35 nevű (nemionos) felületaktív anyagok esetén az abszorbancia-maximuma 0,310–0,486 között volt, az ehhez tartozó hullámhossz pedig 535–536 nm [1]. DTAB és CTAB esetén viszont egyaránt mindkét érték megemelkedett, az abszorbanciák 0,798 és 0,724, a hullámhosszok pedig 584 és 595 nm értéket vettek fel [1]. Mindebből látható, hogy utóbbi kettő esetén szignifikáns növekedés van, mely alapján az Al–ECR mérés tekintetében a legalkalmasabb tenzideknek bizonyulnak. Ezen megfontolás alapján választottunk a mi kísérleteinkhez a DTAB-hez nagyon hasonló szerkezetű CTAB-t.

Beszámolnak emellett a pH-nak érzékenységre gyakorolt hatásáról is. Azt találták, hogy pH=5-ön a legnagyobb a DTAB-t is tartalmazó kísérleti oldat abszorbanciája [1]. Történtek még vizsgálatok az ECR mennyiségének az érzékenységre gyakorolt hatásáról, valamint végeztek több kalibrációt azonos körülmények között és vizsgálták az eljárás analitikai teljesítményjellemzőit is. DTAB esetén 584 nm-en az alumínium dinamikus tartománya 4–400 ppb között volt, erre a kalibrációra az R -négyzet 0,996-nek, a kimutatási határ pedig 0,14 ppb-nek adódott [1]. Más tudományos cikkek is foglalkoztak az alumíniumtartalom mérésével. Mások vasércek analitikai vizsgálatát fejlesztették tovább a korábbi gravimetriás módszerről, és az alumínium meghatározására eriokróm-cianin-R-t és ammónium-acetát puffert használtak [37].

Témavezetőim korábban az említett szerzők mérési módszerét alapul véve, telített sós vizes mátrixban, ecetsavval pufferelve vizsgálták a rendszer viselkedését [17]. Ők azt találták, hogy a korábban leírt [1] interferenciaeffektus megfelelő kalibrációval kiküszöbölhető, tehát a mérési módszer alkalmasan használható ilyen közegben is, ráadásul a módszer érzékenysége még növekedett is a sótartalom növelésekor.

3.4. Szedimentációs és koagulációs kísérletek elmélete

A BorsodChem Zrt. kazincbarcikai üzemében a bányászott kősó és a párolt só keverékét a klórüzem sóoldó része dolgozza fel legelőször. A kristályos állapotú só eljut a sóoldóba, ahol visszaforgatott, hígult sólevet adnak hozzá és tömény oldatot készítenek belőle. Elsőként egy durva és egy finom szűrést alkalmaznak, valamint 60 °C-on beállítják az oldat pH-ját, kémiaileg kezelik azt (nátrium-hidroxid oldat, valamint szén-dioxid hozzáadásával a fémszennyezők hidroxid- és karbonátcsapadékainak leválasztására), majd Dorr-ülepítőbe kerül a sólé, ahol leülepednek a benne található szennyezők, földmaradványok és az egyes fémionok is részben kiválnak. A sólé – egyéb műveletek után – ezután kerül az elektrolízis üzembe további feldolgozásra. A továbbiakban az alumíniumnak a szedimentációs és koagulációs viselkedését vizsgáltam egy modellreaktorban a pH értékek változtatásával, valamint egyéb más fémionok jelenlétében, miközben a kifejlesztett módszerünkkel követtem az oldott alumíniumtartalom változását a folyadék felső rétegében, az oldat felszínétől mérve 1-2 cm-es mélységből mintát véve, az idő előrehaladtával.

Maga a szedimentáció szó latin eredetű és ülepedést, üledékképződést jelent [38]. Ez arra utal – a mi esetünkben –, hogy az ülepítőben a sós vízből 60 °C-on a kivált alumíniumtartalom is leülepedhet. A folyamat első lépése a kolloidális csapadékképződés, melynek feltétele, hogy az alumíniumtartalmú ionok koagulálódjanak. Kolloidkémiailag az alumíniumtartalmú csapadékot tartalmazó sós víz egy kolloid diszperz rendszernek tekinthető, amelyben az alumíniumtartalmú szemcsék (pl. oxidok, hidroxidok [35, 36]) a méretüktől és a felületi töltéssűrűségüktől függően (lásd DLVO-elmélet [39, 40]) idővel aggregálódnak, azaz nagyobb méretű szemcséket képeznek, majd szedimentálódnak, azaz leülepednek. (Az aggregáció és a szedimentáció párhuzamosan is folyhat, de az aggregáció elősegíti a szedimentációt.) Ekkor már heterogén durva diszperz rendszert kapunk.

A folyamat vizsgálata során alapvetően el kell különíteni az *oldott*- és a *teljes/összes* alumíniumtartalmat. A folyamat során a kezdetben ionos formában lévő alumínium előbb csapadékként kiválik, koagulálódik, majd szedimentálódik. A koagulációt követően az aggregáció és a szedimentáció nem pillanatszerű: a folyamat elején a kivált kolloidális csapadék még az oldat teljes térfogatában jelen van, de már nem oldott, ionos formában, hanem csapadékként [38]. Az általunk kifejlesztett spektrofotometriás módszerrel kizárólag a tömény sóoldatok oldotalumínium-tartalmát tudjuk mérni, míg a teljes alumínium (ami lehet akár kolloidális csapadék, oldott vagy egyéb formában) a 2.2. fejezetben ismertetett ICP-OES módszerrel mérhető meg. A két mérés eredményének különbsége adja az adott időbeli kivált, koagulálódott, de még le nem ülepedett alumíniumot (ami az oldat felső rétegéből vett mintákban van, és így jó eséllyel modellezi az üzemi sólét). A kísérletek annak megállapítását célozták, hogy mely pH-n a leghatékonyabb az alumínium szedimentációja a sós vízből 60 °C-on.

4. A kísérletek kivitelezése

Az előbbi irodalmi összefoglalóból kiderült, hogy a CTAB igen alkalmas mint komplexképződést elősegítő felületaktív anyag, így a kísérleteink során ezt az Al–ECR–CTAB rendszert vizsgáltuk. Az [1] forrásban a fent részletezett módokon, azonban vizes közegben végezték a meghatározást és a méréseket. A mi módszerünk abban különbözik jelentősen, hogy oldószerként (mátrixként) különböző töménységű nátrium-klorid oldatokat alkalmaztunk desztillált víz helyett (igazodva az üzemi mérési körülményekhez). Ennek jelentősége ott mutatkozik meg, hogy változik az oldat *ionerőssége*. Kísérleteinkben, a korábban KNO₃-val elért 0,1 M-os ionerősség [1] helyett a Na⁺ és Cl⁻ ionok következtében ennél jóval nagyobb ionerősség lesz jelen (főként tömény sóoldat esetén), így az eredmények el fognak térni a vizes közegű kísérletektől. Pontosan ezt vizsgálták témavezetőim korábban [17], ahol is vizsgálva az analitikai jel pH-függését, azt tapasztalták, hogy a mérés optimális pH-ja nem 5 körül van, ahogy híg vizes közegben [1], hanem annál magasabban, 6–6,5 közötti pH érték esetén mérhető a legnagyobb abszorbancia. Azonban ezen pH-tartományban már az ecetsav-acetát pufferrendszer helyett más puffert kell alkalmazni. Közös kísérleteink során ezen az úton indultunk el. Többféle paraméter (pl. hőmérséklet, pH) vizsgálatával és változtatásával igen széles kép kapható ennek az Al–ECR–CTAB sóoldatos rendszernek a tulajdonságairól.

4.1. Alkalmazott pufferek

Az Al–ECR oldatok mérésére *Shokrollahi* és munkatársai pH=5-ös kémhatást választottak, mivel híg vizes közegben itt volt a legnagyobb az oldat elnyelése [1]. Ezt hexamin pufferrel érték el, mely enyhén savas kémhatást biztosít. A kísérletek során mi azonban többféle puffer-rendszert is kipróbáltunk, melyek különféle, *állandó* pH-értékeket állítanak be az oldatok mérésénél és a pH-függés okán javulhatnak a mérési módszer paraméterei. A kívánt pH eléréséhez szükséges sav/bázis és só koncentrációját az ismert Henderson–Hasselbach egyenlet (pufferképlet) alapján számítottuk.

$$[\text{H}^+] = K_s \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}}, \text{ ill. } [\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{bázis}}}{c_{\text{só}}} \quad [34] \quad (4)$$

ahol [H⁺] és [OH⁻] a koncentrációk a puffer-pH számításához,

K_s és K_b a sav-, ill. bázisállandók és

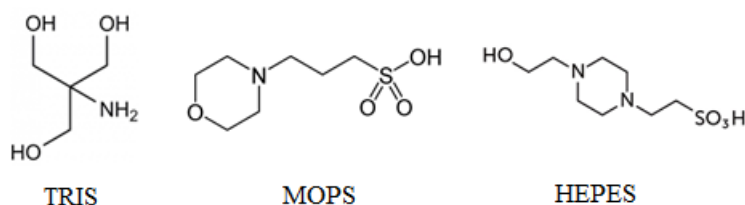
c_{sav}, c_{bázis} és c_{só} a bemérési koncentrációk az indexben lévő anyagból.

A kiválasztott pufferrendszereknek számos követelménynek meg kellett felelniük. Ezen szempontok a következők voltak:

- csapadékképzés ne következzen be (foszfátpuffer kizárva)

- ne képezzen stabil komplexet az alumíniummal (citrátpuffer, malonátpuffer kizárva)
- ne reagáljon más jelenlévő anyagokkal sem
- sav-, ill. bázisállandója megfelelő legyen az adott pH beállítására való alkalmazhatóságához
- kellően nagy vízdoldhatóságú legyen (hogy adott pufferkapacitás eléréséhez minél kevésbé kelljen a puffer oldatával hígítani a mintát – ehhez kellően tömény puffer-törzsoldat készítése szükséges)

Mindezen megfontolások alapján négyféle puffer-rendszert vizsgáltunk. Az ecetsav–nátrium-acetát puffer (pH=5) alapvetően könnyű hozzáférhetősége miatt került elsőként vizsgálatra még korábban, mely igen biztató eredményeket adott. További vizsgálatainkat többnyire ún. Good-pufferekkel végeztük. Ezek olyan biológiai pufferek, melyek többek között veszélytelenek, minimális a sóhatásuk, stabil vegyületek és semleges környéki pH értékek beállítására alkalmasak [41]. A választott pufferek a TRIS [tris(hidroximetil)-aminometán] (ennek származékait sorolják a Good-pufferek közé), a MOPS [3-(N-morfolino)-propánszulfonsav] és a HEPES [4-(2-hidroxietil)-1-piperazin-etánszulfonsav] volt (6. ábra).



6. ábra - A három vizsgált puffermolekula: TRIS – Tris(hidroximetil)-aminometán, MOPS – 3-(N-morfolino)propánszulfonsav, HEPES – 4-(2-hidroxietil)-1-piperazin-etánszulfonsav

Tekintettel az enyhén savas, ill. lúgos hidrolízisükre, pufferpárnak sósavat és nátrium-hidroxidot alkalmaztunk. Az így vizsgált puffer-rendszerek elkészítési receptjei a következők voltak (a mérési eljárás egyszerűsítése végett az alkalmazott tenzidet is a pufferoldatban oldottuk – így eggyel kevesebb mérőoldatot kellett alkalmazni, és a kiindulása minta is kevésbé hígult):

- TRIS–HCl (22,5 w% TRIS, 0,546 w% CTAB, sósavval pH=7,0-re állítva),
- MOPS–NaOH (13,5 w% MOPS, 0,546 w% CTAB, NaOH-dal pH=6,5-re állítva) és
- HEPES–HCl (18 w% HEPES-Na só, 0,546 w% CTAB, sósavval pH=6,2-re állítva)

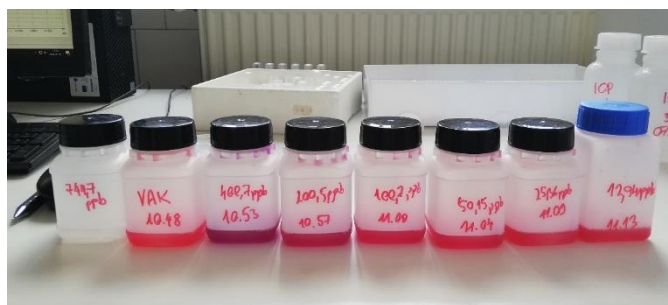
A pontos puffer-pH megállapítása részben a szakirodalomban írt semleges körüli pH-n, de leginkább saját kísérleti tapasztalatainkon alapult. Ez a későbbiekben részletezett pH-függés vizsgálata volt, ahol is megállapítást nyert, hogy a fenti pH-kon adja az összeállított modelloldat a legjobb eredményt.

4.2. Oldatkészítés és mérési előkészületek

A tömegek bemérésére a Sartorius Quintix 224-1CEU analitikai mérleget (0,0001 g pontosságú), a pH és az oldathőmérséklet mérésére Mettler Toledo FiveEasy kombinált műszert, az oldatok kevertetésére pedig fűthető mágneses keverőt használtam. A tömegmérés talán a legfontosabb mozzanat, ugyanis a beméréseket $\pm 0,02$ g precizitással kellett végrehajtani, tekintettel az analitikai módszer érzékenységre és a kis koncentrációban lévő alumíniumra.

Az oldatok összemérése egy zárható műanyag dobozban történt. Nem használtunk üvegeszközöket, mivel korábban azt találták, hogy az üveg képes adszorbeálni az alumíniumot bizonyos körülmények között [16]. A mintákból a legtöbb esetben 15,00 grammot mértünk be, de például a szedimentációs vizsgálatok során egyes esetekben ez kevesebb volt annak érdekében, hogy a töményebb minták alumíniumtartalma a kalibrációs tartományba eső értékre híguljon. Ezekben az esetekben az alumíniumtartalmú minták a sótartalmuknak megfelelő mátrixszal (adott töménységű sóoldattal; lásd következő bekezdés) lettek hígítva összesen 15,00 g-ra. Az említett 15,00 g alumíniumtartalmú sóoldathoz hozzáadtunk 2,50 g ECR-oldatot (0,0800 w% ECR, ecetsavval pH=2,90-re állítva), valamint a pufferelegyet és CTAB-t együttesen tartalmazó oldat 5,00 g-ját. Az elkészített oldatokat az összeállítást követően – az időfüggés vizsgálatának kivételével, az itt kapott eredmények alapján – az adott pufferre általunk megállapított időablakban kell megmérni (lásd 6.2. fejezet) az optimálisnak talált 600 nm hullámhossz környékén (lásd 5. fejezet). Fontos, hogy az elkészített minták a kalibráció kémhatásán és hőmérsékletén legyenek megmérve, hiszen a mérési módszernek pH- és hőmérsékletfüggése is van (6.3. és 6.4. fejezetek). Önmagában a savas ECR-oldat akár egy évig is eláll, míg sav nélkül, semleges körüli pH-n (a mérés 5-7 közti értékén is), CTAB jelenlétében az oldat *degradálódik* és a megfelelő időablakon túl az abszorbanciát megmérve téves eredményt kapunk [16].

A sókoncentráció függésének vizsgálatához különböző töménységű sóoldatokat készítettem: 0, 5, 10, 15 és 20 w% koncentrációjú, illetve a mérés hőmérsékletén (szobahőmérséklet, 25 °C) telített oldatokat, laboratóriumi minőségű szilárd nátrium-klorid és desztillált víz felhasználásával. Mindegyik töménységre *kalibrációkat* készítettem, nevezetesen 400; 200; 100; 50,0; 25,0; 12,5 és 0 (vak) ppb koncentrációjú „standard” oldatok mérésével. Ezeket egy törzsoldat hígításával készítettem el, ami egy alumínium-klorid oldat, mely szilárd alumínium sósavban történő feloldásával készült. A standardokat a fenti normál receptúra szerint állítottam össze, kezdve először az alumínium-törzsoldattal, folytatva a szükséges mennyiségű ECR-rel és végül a CTAB-s pufferoldat bemérésével. A kalibráció elkészítése során a bemért tömegek alapján adódó, fent felsorolt koncentrációértékekhez közeli, pontosan kiszámolt értékeket használtam. Egy ilyen kalibrációs oldatsorozatot szemléltet a 7. ábra.



7. ábra – Egy kalibráló oldatsorozat műanyag dobozokban. A feliratok a pontos koncentrációt és az összeállítás pontos idejét mutatják. A fénykép az oldatok megmérése után készült. (saját fotó)

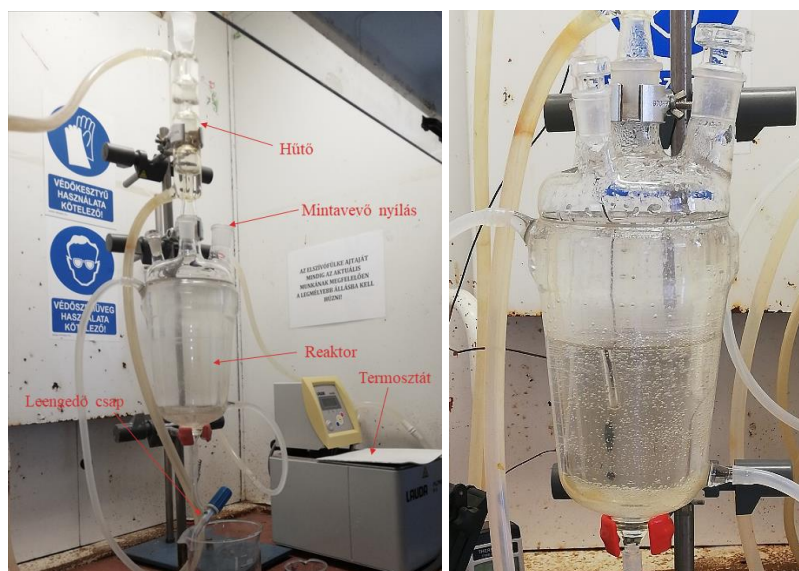
A paraméterfüggések további vizsgálata során *mindig* a korábban bevált [17] *telített* sóoldatos közegben dolgoztam. Ezekhez egy vakoldatra és csak kétféle ismert koncentrációjú (kb. 80 és 260 ppb-s) alumínium standard oldatra volt szükség, hogy hozzávetőleges képet kapjunk az adott paraméter hatásáról egy alumíniumra közepesen- és egy „nagyon” tömény oldat esetén. A továbbiakban ezzel a 3 oldattal végeztem a méréseket.

Vizes oldatok kémiai egyensúlyainak alakításában a vízionszorzatnak nagy jelentősége van. A vízionszorzat azonban hőmérsékletfüggő, megváltozása a pH változását is kíséri, így az alumíniumkomplexek egyensúlyi arányaiban, ezáltal az oldat színének és az abszorbanciának a változásában is szerepet játszhat. A hőmérséklet vizsgálatát szintén az ismert koncentrációjú alumíniumoldatokkal végeztem oly módon, hogy a pH-mérőbe épített hőmérsékletszenzorral mértem az oldatok hőmérsékletét, majd az adott hőmérséklet elérésekor gyorsan (hogy pontos legyen a mérés) a spektrofotométerbe helyeztem és fölvettem a spektrumot. A temperáláshoz az elkészített oldatokat először kettéválasztottam: egyik részét melegítettem fűthető mágneses keverő segítségével, míg másik részét hűtöttem jeges fürdővel. A vizsgált hőmérsékletek a következők voltak: 5, 10, 20, 25, 30, 40, 60 °C. Itt is megjegyzendő azonban a mérési időablak fontossága: csak a minimális idő letelte után kezdtük el a hőmérsékletek beállítását, majd a fotometriás mérést.

A pH-függés vizsgálatát szintén a kombinált mérőelektróddal végeztem az összeállításkor meglévő (pH=5) kémhatásról indulva körülbelül két tized egységenként felfelé és lefelé is. Az oldatokat itt is kettéosztottam és a pH beállítását híg sósav-, ill. nátrium-hidroxid oldatokkal, a szélső értékek (0 és 14) felé közeledve már tömény oldatokkal, esetenként szilárd NaOH granulátum segítségével biztosítottam. Utóbbi szerepe az volt, hogy a lúgos tartományban minél kisebb legyen a lúgoidat adagolása következtében a hígulás mértéke. A mérés közben ügyeltem, hogy a sav, ill. bázis hozzáadásakor a hőmérséklet nagyjából állandó szobahőmérsékleten maradjon, minimalizálva a hőmérsékletfüggés zavaró hatását.

4.3. A szedimentációs kísérleti elrendezés

A szedimentációs kísérletek a 8. ábrán látható köpenyes reaktorban (duplikátorban) folytak. Az edényt egy köpeny veszi körül, amiben víz áramlik, mely egy fűthető termosztáthoz kapcsolódik. A víz 60 °C-on áramlik a reakció során csakúgy, mint az üzemben. Az edény tetején egy golyós hűtő található, hogy a hőmérséklet miatti párolgásból adódó vízvesztéset és ezáltal a koncentráció időbeli eltolódását megakadályozzuk.



8. ábra – A szedimentációs kísérleti berendezés (saját fotók)

A kiindulási oldat a következőképpen készült: a bányászott kősóból 25%-os oldatot készítettem, 2 óra kevertetés mellett, 60 °C hőmérsékleten, sósavval pH=1 értékre állított közegben végezve a feloldást. Ezután a kapott anyagot redős szűrőn átszűrtem, a szűrletet használtam fel a továbbiakban. A savazásra azért volt szükség, mert ilyen alacsony pH-n még biztosan nem indul meg az alumínium kiválása (a disszociációs egyensúly el van tolva) idejekorán, a tárolás közben. Ebből az oldatból az egyes kísérletekhez kimértem 1000 g-ot, majd 60 °C-ra való felmelegítés után az adott kísérletben vizsgálni kívánt pH-értéket beállítottam. A szedimentálandó kősóoldatnak az elérni kívánt pH-hoz szükséges puffer-rendszerek alább láthatók:

- pH=3: nincs szükség pufferre
- pH=4–5: ecetsav + nátrium-acetát puffer
- pH=6: MOPS + NaOH puffer
- pH=7–8: TRIS + HCl puffer
- pH=9–10: NH_3 + NH_4Cl puffer
- pH=11–12: nincs szükség pufferre.

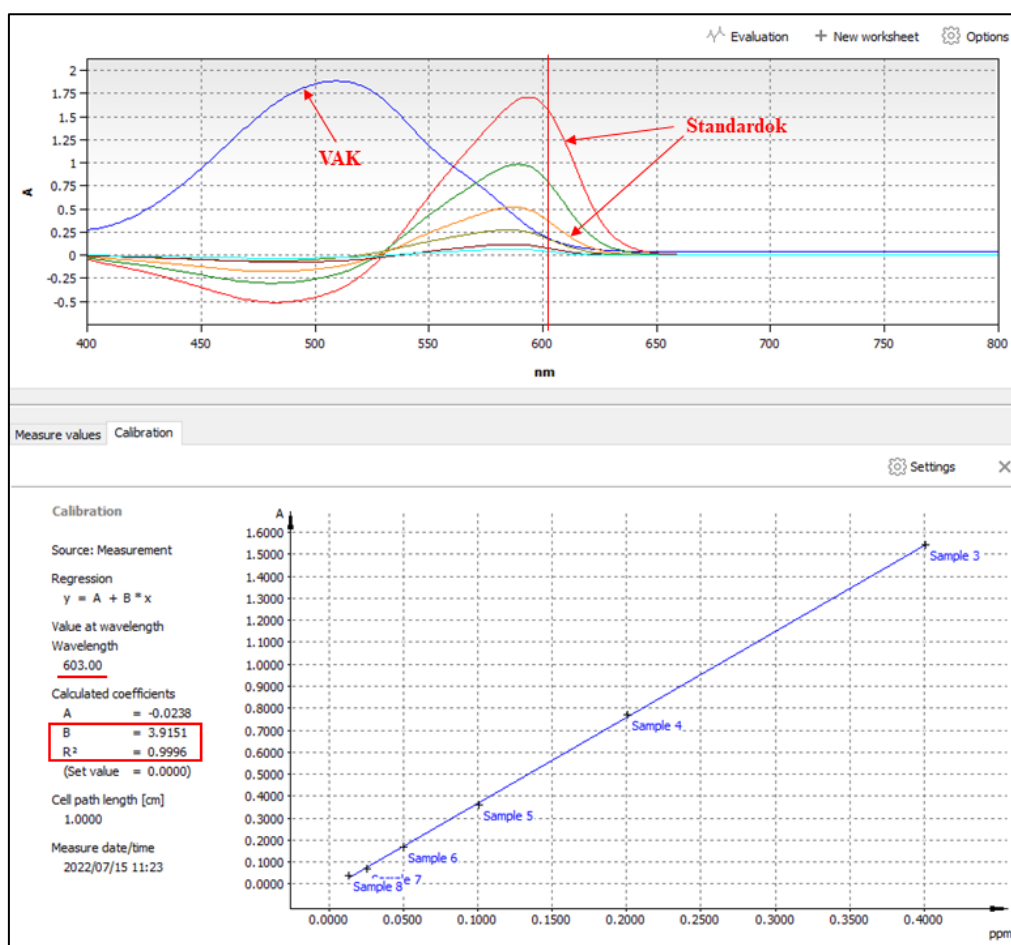
A pH-tartomány két szélén lévő esetekben a mérés közben esetlegesen beoldódó szén-dioxid nem befolyásolta az oldat kémhatását, így nem volt szükség puffereelésre. A közelítő pH-állítást a kezdetben savas oldatból kiindulva nátrium-hidroxid oldattal végeztem, ügyelve arra, hogy a titrálási görbének megfelelően az ekvivalenciapont környékén az oldat nagyon érzékeny a lúg adagolására, így ezt a finom adagolást mikropipettával végeztem, vagy ha kissé a kívánt érték fölé ment a pH, akkor sósavval korrigáltam. A kezdeti kísérletek és a szélső pH-k kivételével az adott pH-nak megfelelő pufferelegyből is tettem az oldatba egy keveset. Az így beállított oldatból 0 perces mintát vettem hasas pipettával, ezután a reaktorba töltöttem, majd a stopperóra elindításával a kísérlet elkezdődött. Ezek után 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 és 240 perc elteltével vettem mintákat az oldat *felszínéről* (a korábban említett 1-2 cm mélységből) a spektrofotometriai vizsgálathoz. Minden második időpontnál pedig mintát vettem ICP-OES vizsgálat céljából is, illetve ellenőriztem az oldat pH-ját.

Itt azonban fontos elkülöníteni a szedimentációs oldat kezdeti pH-jának beállítására szolgáló, változó, előbb felsorolt puffereket, és a spektrofotometriás meghatározásnál használt állandóan azonos, ecetsav–nátrium-acetát pufferrendszert. Ugyanakkor ez utóbbi nagyságrendileg nagyobb pufferkapacitású volt, így a szedimentációs vizsgálatok során használt kis mennyiségű puffer az analitikai mérést nem zavarta. A mérés a korábban leírtak alapján történt, *telített* sós vizes közegben (mivel a kősóból is gyakorlatilag telített oldatot készítettünk). A mintaelőkészítésnél a reaktoredényből vett 5–15 g mintát (a minta alumínium koncentrációjától függ) előbb telített sóoldattal 15,0 g-ra hígítottam, majd hozzáadtam az ECR-oldatot és a CTAB–puffer közös oldatát. (A bemért minta pontos tömegéből számítom vissza a koncentrációt.) Az alkalmazott puffer-rendszer a meghatározáshoz a már bevált [17] *ecetsav–nátrium-acetát puffer* volt. Bármely más, vizsgált puffert használhattuk volna, de a leírtak alapján, a mérési idő szempontjából ez a legalkalmasabb. Ecetsavas puffer esetén az abszorbanciamérés pH=5-ön történik, mely a pH=11 és kisebb pH értékeken történő szedimentáció során az adagolt pufferrel megfelelően beállítható volt. Azonban pH=12 esetén a megfelelő mennyiségű puffer hozzáadására a mintaoldat kémhatása alig változott. Ekkor a puffer hozzáadásán kívül a pH mérése mellett néhány csepp tömény sósavval beállítottam 5-ösre az oldatot (ez egy hibaforrás is volt, de a néhány csepp oldat számottevő további hígulást nem okozott).

Gyakorlati szempontból meg kell még említeni, hogy az előző fejezetekben leírt hibaokokon túl 10-es pH felett csapadékkiválást észleltem. A kísérlet elején a kősós mintaoldat a nátrium-hidroxid hozzáadására opálos lett, majd a kísérlet során fehér csapadék ülepedett le. Ennek magyarázata valószínűleg a kősóban előforduló kalcium- és magnéziumsók hidroxidcsapadékainak kiválása lehet. Az oldatban úszó csapadékot 1 µm-es pórusú fecskendőszűrő segítségével távolítottam el a minták fotometriás mérése előtt.

5. Kalibrációs eredmények

Elsőként kalibrációkat készítettünk, hogy megvizsgáljuk a sókoncentráció hatását az illesztési paraméterre (R^2), illetve az érzékenységre. A 9. ábrán a spektrofotométer programjából kimetszett kép látható felül a minták spektrumaival, valamint alul a koncentráció – abszorbancia adatpontokra illesztett kalibráló egyenessel. A spektrumon késsel a vakolat, egyéb színekkel az elkészített standard oldatsorozat láthatók, utóbbiak már a vakkal való korrekció után ábrázolva (a mért spektrumból ki van vonva a vak abszorbanciája minden hullámhosszon). Piros keretben az R -négyzet és a meredekség olvashatók le (mely utóbbi megfelel a 2.1. részben tárgyalt analitikai érzékenységnek).

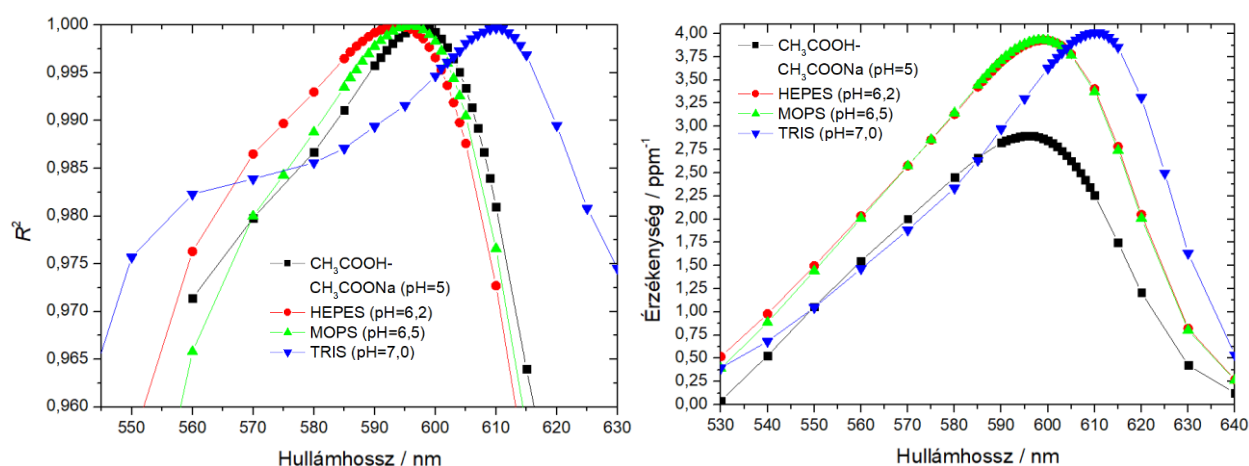


9. ábra – A fotometriás spektrum és kalibrációs egyenes

(Szerkesztett képernyőmetszet a spektrofotométer „ASpect UV” nevű számítógépes segédprogramjából, egy telített sóoldatos, ecetsavas-acetátos kalibrációról)

A kalibrációs egyenes meghatározásánál 600 nm környékén azt az optimális hullámhosszt kerestem (a spektrumon piros függőleges vonallal jelölve), melyhez a lehető legnagyobb R -négyzetű illesztés tartozik. Ez kalibrációként némileg eltért, de minden esetben sikerült $R^2 = 0,9990$ – $0,9999$ közötti értékeket elérni (lásd 10. ábra), mely alapján a kalibráció megfelelően pontosnak tekinthető. A kiértékelés során a

kalibrációknál minden törzsoldatra felvett spektrumból a legjobb illeszkedésű kalibrációs egyeneshez tartozó hullámhosszt választottam ki és a paraméterfüggések vizsgálatánál csak az itt leolvasott abszorbaniciákat hasonlítottam össze, valamint a leolvasott érzékenységet a diagramok készítéséhez és összehasonlításához használtam. Lényeges megjegyezni, hogy a 10. ábrán lévő – valós – érzékenységek az alumínium oldatok hígítása (15,00 g-ról 22,50 g-ra) miatt az oldatokra mért kalibrációk meredekségének 2/3 részei. Ez a hatás a többi vizsgált paraméternél nem jelentkezik.



10. ábra - A kalibráló egyenesek regressziós együtthatói (bal) és érzékenységei (jobb) a hullámhossz függvényében puffereként, telített sóoldatos mátrixban

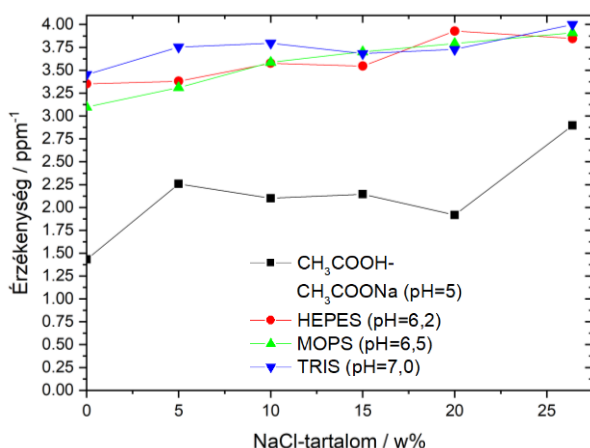
Látható, hogy a telített sóoldatos közegben a kalibrációk egyaránt kiemelkedően magas R -négyzet értékeket adtak (0,9997–0,9999), mely az oldatkészítés precizitására, valamint a mérési módszer jóságára utal. Ennél szembetűnőbb, hogy az R -négyzet értékének maximumhelye a TRIS kivételével (610 nm) minden puffernél egyaránt (597 ± 2) nm-en van. Az analitikai érzékenység tekintetében is hasonló egybeesés látható, itt éppen a TRIS-nél volt a legnagyobb az érzékenység ($S_{\max}=4,0095 \text{ ppm}^{-1}$), mely a korábbi ecetsavas pufferhez képest ($2,9000 \text{ ppm}^{-1}$ [17]) több, mint 30%-os növekedést jelent, ami már számottevő különbségnek mondható. Ugyanakkor a Good-pufferek egymás közötti eltérése csak néhány százalék.

6. Különböző paraméterfüggések eredményei

A következőkben a TRIS, a MOPS és a HEPES pufferek (összehasonlításképp helyenként a korábban vizsgált ecetsavas-acetátos puffert is ábrázolva) különböző paraméterekre (sókoncentráció, idő, hőmérséklet, pH és bemérési sorrend) kifejtett hatásait elemeztem *egymástól függetlenül* (tehát mindig csak egy paramétert változtattam, egyébként a fenti receptúrát követtem). A mérések célja volt, hogy alapos képet kapjunk ennek az Al–ECR rendszernek a tulajdonságairól, kémiai és analitikai viselkedéséről és továbbfejlesszük a meglévő módszerünket.

6.1. A sókoncentráció hatása a mérési módszer érzékenységre

Az ipari felhasználás tekintetében és a többi paraméterfüggés vizsgálatához a legfontosabb, hogy megtaláljuk a legalkalmasabb közeget (oldószert) az alumínium mérése során. Ehhez az elkészített, különböző töménységű sóoldatokat használtam mint mérési mátrixot. *Kalibrációkat* végeztem külön-külön az egyes sókoncentrációkon minden egyes puffer esetében. Ez a gyakorlatban összesen legalább 18 db független, megfelelő kalibrációs mérési sorozatot jelentett. Az összehasonlításához a kalibrációk analitikai érzékenységeit ábrázoltam a sókoncentráció függvényében. Az eredményeket a 11. ábrán foglaltam össze.



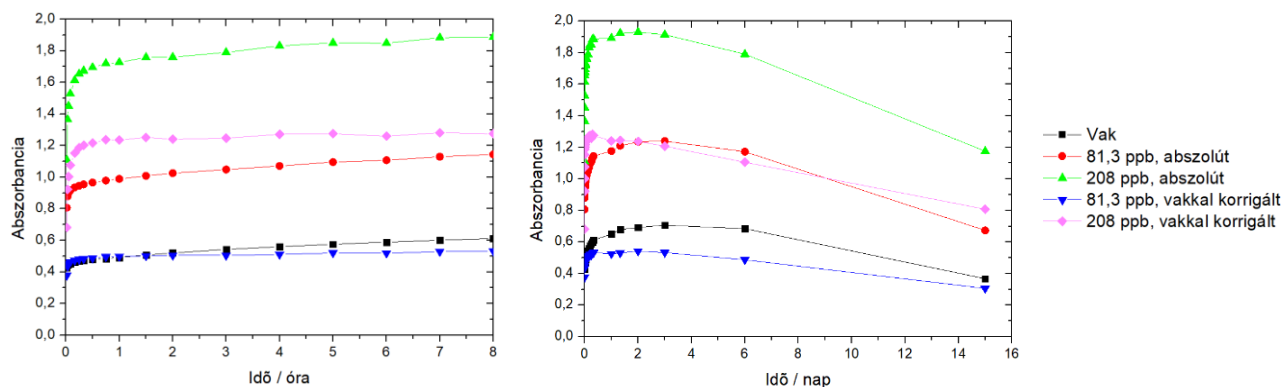
11. ábra - A sókoncentráció hatása a kalibrációs egyenesek érzékenységére

A diagramon megfigyelhető, hogy a korábban alkalmazott ecetsav-acetát puffer esetén nagyjából kétszeresére nőtt (+102%) az érzékenység a NaCl-mentes és a tömény sótartalmú esetet összevetve [17], míg a többi puffernél is közel egy egységgel, de mindenképpen *növekedett* az érzékenység a sótartalom növekedésének hatására. Ez alapján megállapítható, hogy telített sóoldatban lehet a legnagyobb analitikai érzékenységet elérni az összes puffer esetén (pl. HEPES-re $S_{\max}=3,9303 \text{ ppm}^{-1}$), így ezzel a kb. 27% NaCl-os közeggel végeztük a további méréseinket is. Ezen eredmény szintén kedvező az általunk felvázolt ipari felhasználás tekintetében is, hiszen a membráncellás elektrolízisből származó oldatok éppen tömény kősóoldatok.

6.2. Időfüggés vizsgálata

A vizsgálat célja azon időablak kimérése pufferenként, ahol az analitikai jel (az abszorbancia) eléri maximumát és közel állandó, stabil marad (nem növekszik és nem is csökken szignifikánsan), tehát maximális érzékenységű mérés válik lehetővé, valamint ezen időablak alkalmas további specifikus paraméterfüggések mérésére is. A jel változásának oka a színt okozó alumínium-ECR komplexek kialakulási ideje, majd a már említett ECR-CTAB degradáció. A minimálisan szükséges időtől beszélhetünk az egyensúly beálltáról, míg az időablak másik vége után fokozódik az ECR degradációja. Az oldatokat összemérés után behelyeztem a spektrofotométerbe és megadott időközönként felvettem a spektrumot. A spektrumokból kiválasztottam a kalibrációnál megállapított legjobb hullámhosszt és leolvastam a hozzá tartozó abszorbancia értékeket. Ezek a mérések eleinte gyakrabban voltak (1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 és 60 perc), majd amennyiben azt láttam, hogy a *kalibráció hullámhosszán* az abszorbancia nem (vagy alig) változik, akkor a mérési időpontok meghosszabbítása mellett döntöttem (1 munkanap alatt legfeljebb 8 órás intervallum, óránkénti mérésekkel, illetve napos felbontásban naponta egyszeri mérés akár több héten át).

A diagramokon látható az alumínium-mentes vakminta, valamint a két, különböző koncentrációjú minta abszolút- és a vakminta jelével korrigált abszorbanciáinak időfüggése. TRIS puffer esetén ezek a görbék a 12. ábrán láthatók.

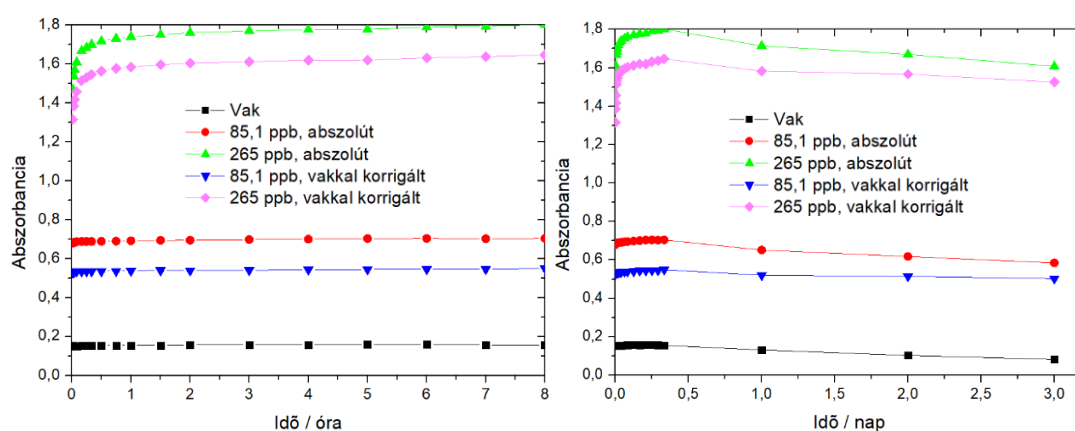


12. ábra – Időfüggés vizsgálata TRIS-es pufferrel készített törzsoldatok esetén, órás és napos felbontásban

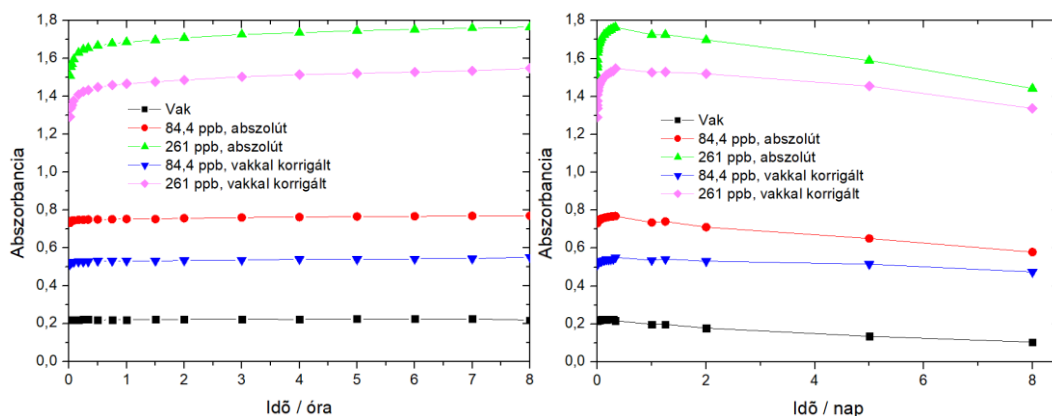
Itt a 8 órás standard mérési tartomány alatt nem érte el a kívánt fényelnyelési maximumát egyik oldat sem, épp ezért vizsgáltuk napos felbontásban is. Látható, hogy 1–3 nap között változott a maximális abszorbancia eléréséhez szükséges idő, mely időigény a 81,3 ppb-s mintánál 3 nap, a töményebb 208 ppb koncentrációjú mintánál a korrigált értékek alapján 7 óra is elég volt (kék és rózsaszín görbék). Azonban meg kell jegyezni, hogy a hígabb mintánál a maximum eléréséhez szükséges idő és a vizsgálatainkhoz már elégséges abszorbanciához szükséges idő között jelentős különbség mutatkozik. Tehát a 81,3 ppb-s minta

jele 6 óra és 3 nap között mindössze 0,01-dal növekedett, ami számunkra elhanyagolható. Hasonlóképp a töményebb mintánál már 4 óra alatt elérte a jel a maximum 99,2%-át. A maximum környékén az abszorbancia nagyjából stagnált, majd kb. két nap elteltével indult határozott csökkenésnek. Mindazonáltal szembevetendő az is, hogy a minták abszolút abszorbanciái a koncentráció növelésével emelkedtek (3 napnál a vak: 0,69, a 81,3 ppb: 1,23, a 208 ppb: 1,90 értékeket adtak), ami a képződött komplex mennyiségének növekedésével magyarázható. Ez az oldat – egyébként nagyon szép lila – színének mélyülését és ezáltal a fényelnyelés növekedését okozza, amit a mért értékek is visszaadnak.

Ugyanezt a vizsgálatot elvégeztem a másik két pufferrel készített oldatokra, így a MOPS és HEPES pufferek esetén végzett vizsgálataink eredményét mutatják a lenti diagramok (13-14. ábra).



13. ábra – Időfüggés MOPS puffer esetén órás és napos felbontásban



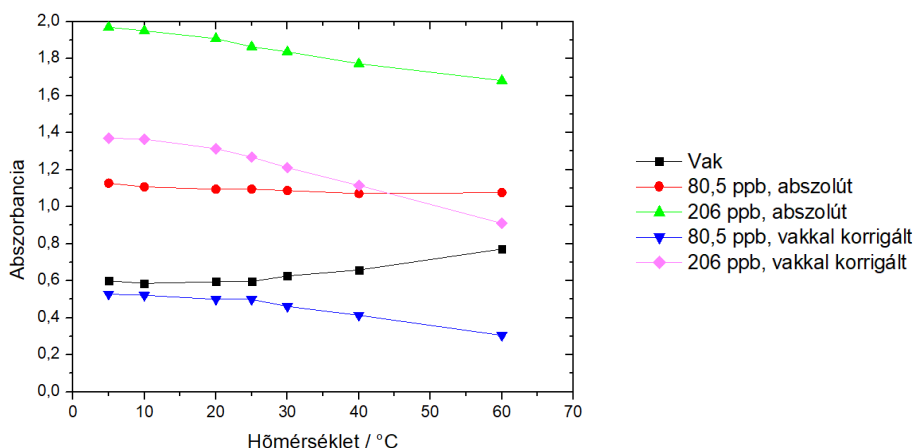
14. ábra – Időfüggés HEPES puffer esetén órás és napos felbontásban

MOPS puffer alkalmazása esetén a 85,1 ppb-s minta 6 óra után, 265 ppb-s minta 8 óra után érte el az abszorbancia-maximumot, azonban a görbe lefutása nagyon lapos, így már 2 óra után eléri a maximum 97,4–98,7%-át. HEPES-nél a maximum egységesen kb. 8 óra elteltével jelentkezik, azonban már 4 óránál eléri a csúcs 97,8-98,1%-át. Az abszolút abszorbanciák koncentrációtól függő növekedéséről hasonló mondható el, mint a TRIS puffer esetén.

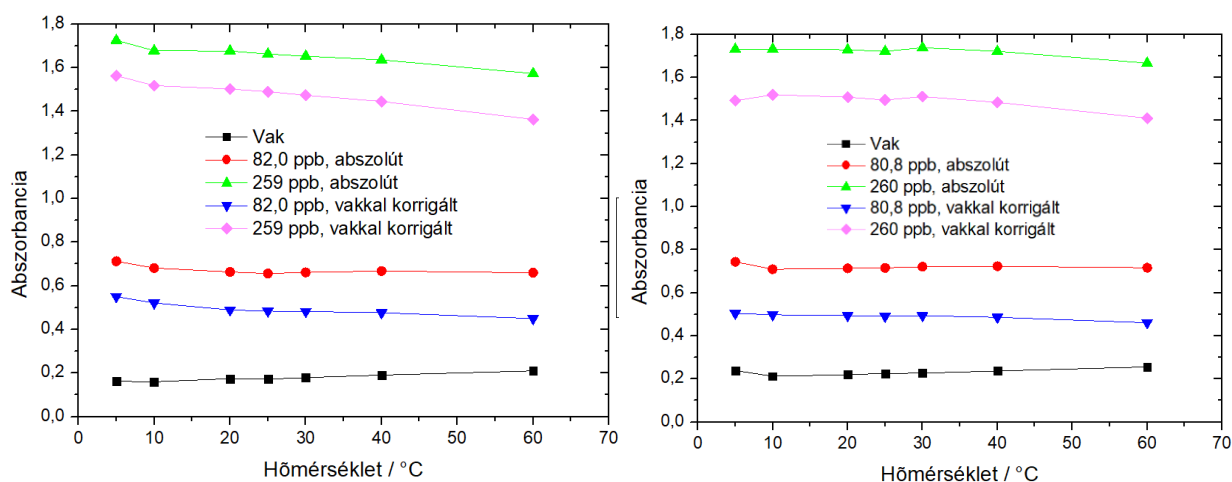
A fenti eredmények alapján a továbbiakban a TRIS és MOPS pufferrel elkészített oldat-rendszereknél 2-2 óra, a HEPES-es oldatoknál 4 óra elteltével mértünk a spektrofotométerrel az oldat összeállítását követően (ugyanaz ecetsavnál 15 perc volt [17], ami mutatja ezen új pufferek hátrányát). Mindemellett lényeges megemlíteni gyakorlati szempontból, hogy adott mérési sorban minden oldatot nagyjából ugyanannyi idő elteltével mérjük meg, az ebből adódó hibák elkerülésére.

6.3. Hőmérsékletfüggés vizsgálata

A hőmérséklet a pH-val együtt igen fontos paraméterek, amelyek jelentősen befolyásolják az alumínium-ECR komplex képződését. Kísérleteimben az oldatokat a meghatározott idő elteltével hűtésnek és melegítésnek vetettem alá 5–60 °C közötti tartományban, majd pedig megmértem őket. A kiértékelésnél az abszorbancia értékeket hasonlítottam össze a hőmérséklet függvényében, pufferenként (15-16. ábrák).



15. ábra – Hőmérsékletfüggés vizsgálata TRIS pufferes törzsoldatok esetén

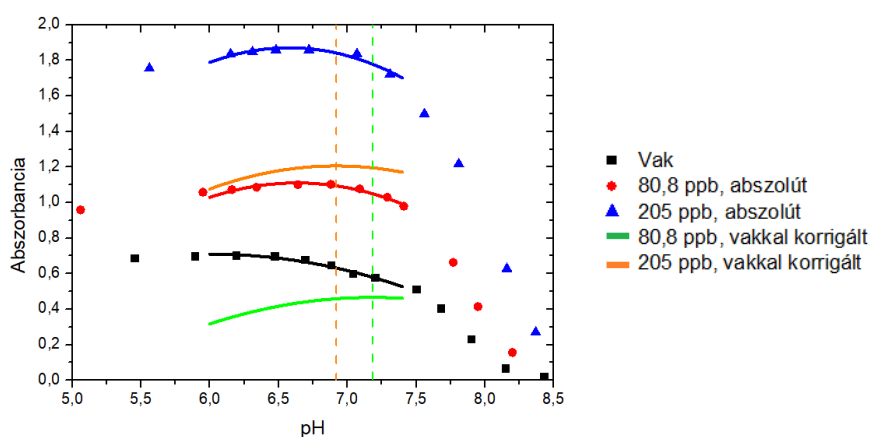


16. ábra – Hőmérsékletfüggés vizsgálata MOPS és HEPES esetén

Látható, hogy a hőmérsékletfüggés az egyes pufferek esetén igen eltérő, és a minta alumíniumtartalmának függvényében szintén különbség mutatkozik. TRIS esetén megfigyelhető, hogy az abszolút jelek növekvő alumíniumtartalom és hőmérséklet hatására csökkennek, például a 206 ppb-s oldat abszorbanciája 25-ről 60 °C-ra történő melegítése 8,1%-os csökkenést eredményez az abszorbanciában. Éppen ezen nagy függés miatt fontos a TRIS-es kalibrációk és mérések esetén a precíz hőmérséklet beállítása. Ugyanezt megvizsgálva MOPS-ra, hasonló abszorbanciacsökkenést csak a teljes hőmérséklettartományon, HEPES-nél még itt sem ér el a rendszer. Így lényeges megállapítás az, hogy ezen pufferek kevésbé érzékenyek a hőmérséklet változására, ezért ipari alkalmazásban sokkal alkalmasabbak, szemben a TRIS-szel, ahol már a kalibráció és a mérés közti kisebb hőmérsékletkülönbség is jelentős hibát okozhat. (Érdekesség, hogy az ecetsavas rendszernél fordított hőmérséklet-abszorbancia hatást értek el, tehát a hőmérséklet növelésével az abszorbancia is nőtt [17].)

6.4. pH-függés vizsgálata

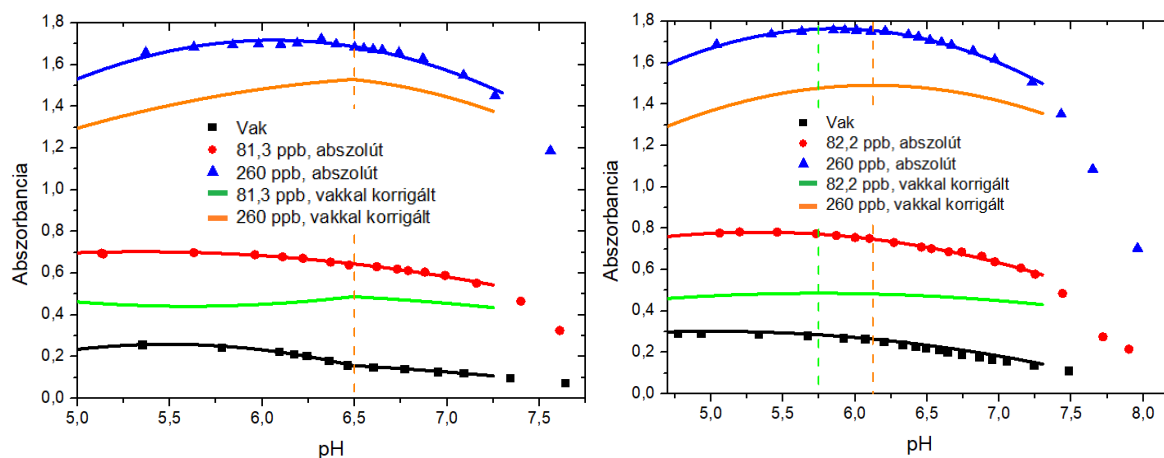
A pH változásának – mint látni fogjuk – önmagában is hatása van a rendszerre, mely számottevőbb is lesz, mint a hőmérséklet hatása. A pH-hatását az egyes pufferek esetében az eddig is alkalmazott optimális mérési időablakban és hullámhosszon vizsgáltuk, mindemellett sósavas, illetve nátrium-hidroxidos kezeléssel értem el a kívánt pH-t. A kapott eredményeket a 17. és 18. ábra diagramjai tartalmazzák. Az ábrákon a vakkal korrigált görbék maximumhelyei az oldatok optimális pH-értékeit mutatják, vagyis ahol a legnagyobb a fényelnyelés.



17. ábra – A TRIS pufferes mintaoldatok pH-függése

Ez a maximumhely TRIS-re a 80,8 ppb-s oldatnál kb. pH=7,2, a 205 ppb-snél pedig pH=6,9 lett. A következőkben bemutatott MOPS és HEPES pufferekhez képest a TRIS (18. ábra) azonos pH tartományaiban nézve a vakminta elnyelése magasabb, majdnem eléri a 0,8-at, ami a számunkra érdekes komponens meghatározása szempontjából egy *hátrány*. Hiszen nagy koncentrációnál a vak jelére

„ráadódik” az alumíniumkomplex elnyelése, ami összességében már megközelíti a 2-es abszorbanciát, ahol kevésbé megbízható a meghatározás.



18. ábra – A MOPS és a HEPES pufferek pH-függése

Az abszorbancia-maximumhoz itt is meghatározható az optimális pH: MOPS-ra pH=6,5 és HEPES-re 82,2 ppb-nél pH=5,75, illetve 260 ppb-nél pH=6,2. Látható, hogy nemcsak az alkalmazott puffer típusától, de az alumíniumkoncentrációtól is némileg függ az optimális pH. Ez azzal magyarázható, hogy a pufferek pH-beállító hatásukon túl egyéb kémiai sajátágaik révén is befolyásolják a mérés érzékenységét. Ugyanakkor a pontsereg főként a MOPS és HEPES esetén igen lapos lefutású a feltételezett maximum körül, tehát az optimális pH nem olyan határozott, mint a TRIS-nél, aminek azonban *előnye*, hogy a pH-beállítás esetleges hibája nem okoz jelentős hibát a végeredményben. A MOPS *előnye* továbbá, hogy az optimális pH a másik két pufferhez képest legközelebb van a nagyobb pufferkapacitás elérésében résztvevő puffer pK_a értékéhez.

A fentiek alapján a spektrofotometriás mérés során az optimális pH az éppen alkalmazott puffer-rendszertől függ és ezért az imént megállapított értékeket használtam fel a pufferelegyek készítésekor: TRIS – pH=7, MOPS – pH=6,5, HEPES – pH=6,2.

6.5. Bemérési sorrend vizsgálata

A bemérési sorrend vizsgálatának célja az volt, hogy felderítsük a minta és a reagens anyagok összemérési sorrendjének esetleges hatását a létrejövő oldat abszorbanciájára nézve. Az eredmény az lett, hogy **minimális különbség** adódik, a mért analitikai jelek különbsége minden esetben kevesebb, mint 1%-os volt, mely akár mérési pontatlanságnak is tekinthető (azonosan készített vakminták szórását is vizsgáltuk és az eltérés ezzel összemérhető). A vizsgálatot elvégeztem a többi mérésnél is használt alumínium-törzsoldatokkal és egyik esetben sem tapasztaltam számottevő különbséget.

7. Szedimentációs eredmények

A különböző paraméterek vizsgálata után arra a felismerésre jutottunk, hogy az általunk kifejlesztett alumínium-meghatározási módszer kiválóan alkalmas ipari célra is, ennek érdekében a 4.3.-as részben leírt szedimentációs és koagulációs kísérleteket végeztünk a kősóban található alumínium ülepedési hajlamának vizsgálatára, különböző kémhatású rendszerekben, 60 °C-on, egy modellreaktorban.

7.1. Mérés nem pufferelt oldatokkal

A kezdeti méréseink során nem volt pufferelve a szedimentálandó kősóoldat. Ezt azért fontos kiemelni, mert azt vettük észre, hogy semleges körüli pH-jú oldatnál a kémhatás nem marad állandó, hanem változik a 4 óra során. Ez viszont nem előnyös, hiszen így nem egy meghatározható, állandó pH-n történik a mérés. A pH-eltérés magyarázata enyhén lúgos oldatok esetén az lehet, hogy mivel nem volt biztosítva inert atmoszféra, a levegőből beoldódó szén-dioxid időközben megsavanyította a kísérleti oldatot. Összességében ezek a kísérletek próba jellegűek voltak, és megerősítették a pufferelt kísérletekre való áttérést.

7.2. Mérési eredmények pufferelt oldatokra

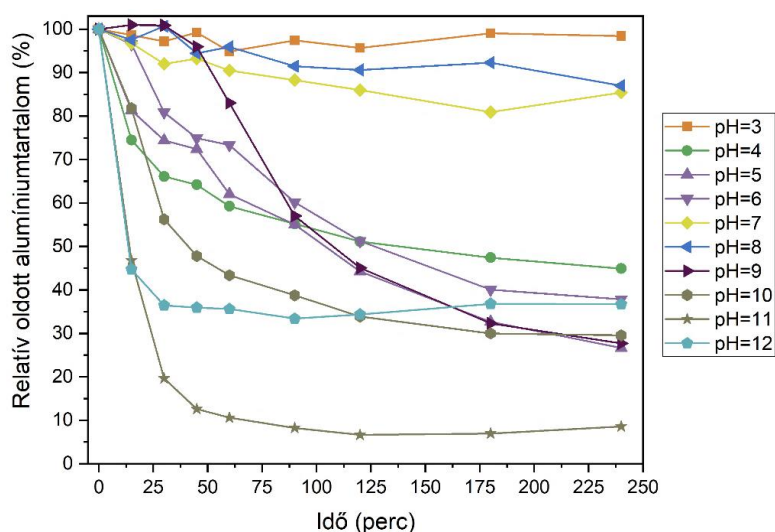
A szedimentálandó kősóoldatok kémhatását 3 és 12 között állítottam be, igyekezve az egész pH-értékekre. Minden pH-n több, szükség esetén akár 5 mérést is végeztem az eredmények ingadozása, vagy a mérést rontó körülmény, mérési hiba miatt (tekintettel arra is, hogy megbízható eredmény érdekében adott pH-n 2-3 teljesen azonos mérés szükséges). Kis mennyiségű pufferoldat hozzáadása azt eredményezte, hogy a kősóoldat szedimentációja során a pH állandó vagy közel állandó maradt. A pH beállításhoz használt pufferek azonosak voltak a korábban, az alumínium fotometriás meghatározásának vizsgálata során használt pufferekkel, kivéve az ammónia–ammónium-kloridot.

Az 1. táblázatban látható néhány mérés savas pH-ra beállított puffer-rendszerek esetén. A szedimentációs rendszerből való mintavételek időpontjai, a spektrofotometriásan meghatározott oldott alumínium és a korábban ismertetett, ICP-OES módszerrel megmért összes alumíniumtartalom feltüntetésével láthatók a következő oldalon.

1. táblázat – Savas pH-n (pH=4, 5, 6) pufferelt mérések 3 mérési sorozata a fotometriásan mért oldott alumínium és az ICP-OES műszerrel mért teljes alumíniumtartalom feltüntetésével

Mintavétel ideje (perc)	Oldott Al (ppm)	Össz. Al (ppm)	pH=4	Oldott Al (ppm)	Össz. Al (ppm)	pH=5	Oldott Al (ppm)	Össz. Al (ppm)	pH=6
0	0,8271	1,04	3,99	0,2605	0,84	5,07	0,4858	0,84	6,00
15	0,6161			0,2118			0,4690		
30	0,5467	0,90	4,00	0,1938	0,78	5,08	0,3929	0,80	6,06
45	0,5310			0,1887			0,3641		
60	0,4900	0,85	3,99	0,1615	0,71	5,08	0,3562	0,72	6,06
90	0,4566			0,1433			0,2924		
120	0,4228	0,68	3,98	0,1153	0,58	5,07	0,2489	0,57	6,06
180	0,3923			0,0851			0,1946		
240	0,3716	0,58	3,98	0,0694	0,32	5,06	0,1839	0,34	6,06

A táblázat alapján megfigyelhető, hogy pl. 4-es pH-n a kiindulási oldott alumíniumkoncentráció a mérés végére 55%-os csökkenést szenved, ugyanez a csökkenés pH=5 esetén 73,4%-os, pH=6 esetén 62,1% lett, ami közepesen jó szedimentációs tulajdonságra utal. Az ICP által mért össz. alumínium is körülbelül hasonló 50%-os csökkenést szenvedett. A kiindulási koncentrációk eltérőek az egyes mérések között, melynek oka a kiindulási kőszóma inhomogenitása folytán a belőle készített oldatban jelenlévő eltérő kezdeti alumíniumtartalom. A pufferelés hatása egyértelműen látható, eredményeként a pH időben állandó maradt, mely már jó alapot ad a különböző pH-jú szedimentációs oldatok összehasonlítására. A következő diagramon az összes vizsgált pH-n az oldott alumíniumtartalom van ábrázolva a szedimentációs idő függvényében relatív módon, a kiindulási koncentrációra vonatkoztatva, a fenti táblázatok, és további mérési eredmények alapján (19. ábra).



19. ábra – Relatív oldott alumíniumtartalom változása a szedimentáció során

A 19. ábra alapján kétféle görbetípust tudunk megkülönböztetni. Az egyik típus esetén az alumínium az időben állandó (pH=3; 7; 8) vagy enyhén csökken (pH=5; 6; 9), míg a másik esetén a mérés elején nagyot csökken az oldotalumínium-tartalom, majd a csökkenés jóval lassabban folytatódik (pH=4; 10; 11; 12). Egyes esetekben megfigyelhető enyhe növekedés is, illetve helyenként a tendenciát rontó kiugró adatpontok is, melyek a mérés hibáiból adódtak. Az eredményekből néhány megállapítás látható: általánosságban elmondható, hogy a relatív oldott alumíniumtartalom az idővel csökken, valamely pH-n jobban, valahol kevésbé, ennek kapcsán egyértelmű összefüggés nem fedezhető fel. Azonban igen gyors koaguláció és szedimentáció megy végbe **pH=11** esetén, ahol már fél óra elteltével a kezdeti oldott alumíniumtartalom a 20%-ára csökken. Ugyanakkor pH=5 esetén egy érdekes, fokozatos (lineárisal közelíthető) csökkenés figyelhető meg és még két óra múltán is a kezdeti alumínium fele (0,61 ppm) megtalálható az oldat felső rétegében. Megállapítható még, hogy a szedimentációs rendszer pufferelése eredményesnek bizonyult a pH-k időszakos mérése nyomán (0,1 egységen belül).

Megállapítható tehát, hogy a csapadékképzés és a szedimentáció szempontjából a lúgos, pH=11 kémhatás tűnik a legkedvezőbbnek és már 1 órán belül elégséges a szedimentáció mértéke a kősóoldatban. Ezen beállítás mellett a jelenlegi sólé tisztítási folyamatának jelentős fejlesztési lehetősége merül fel. Mivel az ICP-elemzés megmutatja a sólében jelen lévő többi szennyező fémiont is, így szelektív információt kapunk, hogy mely pH-n mennyire kedvezményezett a kalcium, magnézium stb. leválása. Ezek alapján tervezhetővé válnak az együttes leválások kísérletek, ahol ismert mennyiségű szennyezőt adunk a modell rendszerhez és így vizsgáljuk az alumínium szedimentációját. Ennek érdekében további előkísérleteket végeztünk és tervezünk is.

8. Összefoglalás

Kutatásom során a nyomnyi mennyiségű alumíniumtartalom eriokróm-cianin-R szerves festékkel történő meghatározás **módszerfejlesztésével** foglalkoztam, amit CTAB kationos tenzid és biológiai pufferek (TRIS, MOPS, HEPES) jelenlétében térképeztem fel. Mindezt UV-látható spektrofotometriával vizsgáltam, többféle paramétert változtatva. A módszernek a klór-alkáli iparban történő konkrét alkalmazhatóságával is mélyrehatóan foglalkoztam modellkísérletek keretében.

A korábban vizes közegben [1], valamint témavezetőim által különböző töménységű sós vizes közegben, ecetsavas pufferrel [17] kifejlesztett és működőképes Al-ECR meghatározási módszert fejlesztettük tovább oly módon, hogy **telített NaCl**-os mátrixban, új pufferpárokkal (TRIS-HCl: pH=7, MOPS-NaOH: pH=6,5 és HEPES-HCl: pH=6,2) vizsgáltuk a komplexképződési folyamatot. A mátrix sókoncentrációjának növelésével a módszer analitikai érzékenysége növekszik minden puffer esetén, így választottam a telített sóoldatot közegként. Az optimális hullámhosszt a kalibrációk *R*-négyzet értékének maximumánál határoztam meg. Az illesztések minden esetben legalább 0,9990 értéket értek el és a meghatározási hullámhossz 595–610 nm között változott az aktuális puffer és a sókoncentráció függvényében. Ezen a megfelelő hullámhosszon hasonlítottam össze pufferenként az egyes vizsgált paramétereket. A **paraméterfüggések** vizsgálatának számos eredménye született. A legfontosabb paraméter az idő volt, ahol azt vizsgáltam, hogy mennyi idő elteltével alakul ki az összemért oldatban állandó analitikai jel (abszorbancia) és éri el a maximumot. Ez mindegyik puffer-rendszer alkalmazásánál több óra volt. Alkalmazhatóság szempontjából ugyancsak igen lényeges az optimális mérési hőmérséklet és pH megtalálása. A TRIS kivételével, az *abszorbancia-maximum* környékén a hőmérséklet és a pH nem befolyásolja szignifikánsan az eredményeket, azonban a vizsgált 5–60 °C és pH=3–12 tartományok szélén már szemmel látható színbeli változás is előfordul. A TRIS puffer használata a nagyobb függés miatt kevésbé előnyös. Így elmondható, hogy mindegyik vizsgált puffer alkalmas alumíniumtartalom meghatározására, emellett **előnyük** az ecetsavas pufferhez képest a nagyobb analitikai érzékenységük, valamint alacsonyabb kimutatási határral bírnak. **Hátrányuk**, hogy sok idő szükséges, míg az analitikai jel állandósul, emellett nem elhanyagolható szempont, hogy a MOPS és a HEPES igen drága vegyszerek.

A továbbiakban a módszer egyik alkalmazhatóságával foglalkoztam, ahol a kősóból készített 60 °C-os oldat különböző pH-kon történő **szedimentációját** vizsgáltam pufferelt körülmények között. Fő célom volt, hogy találjak egy olyan pH-t, ami optimális az alumínium mint szennyező koaguláltatására és üledítésére a sólé feldolgozása során. Adott pH-tartományban a megismert puffer-rendszereket hozzáadtam a modell-sólékhez, majd a rendszerből mintákat vettem – az oldat felső rétegéből – és egyik részét a bevált

ecetsavas pufferes meghatározási módszerrel megmértem a spektrofotométerrel, a másik részét ICP-vel. Fotometriásan az *oldott*-, míg ICP-sen az *összes* (oldott+kolloidális) alumíniumtartalmat lehetséges mérni. Az fotometriás adatokat összevetve megtudtam, hogy adott pH-n az idő függvényében hogyan változik az oldottalumínium-tartalom. Az eredményekből megállapítottam, hogy az alumínium csökkenése nem egységes lefutású az idő előrehaladtával, viszont a legnagyobb csökkenést pH=11 esetén értem el.

Összességében elmondható, hogy a kutatás során vizsgált biológiai puffereknek egyaránt vannak előnyei és hátrányai, amik megmutatkoznak az általuk elérhető semleges körüli pH stabilitásában, az analitikai teljesítőképességben, valamint az ipari felhasználhatóság kérdésében. A módszerfejlesztés során a **MOPS** bizonyult a legmegfelelőbbnek érzékenység, optimális pH és az alumínium meghatározási határának tekintetében. Ugyan bármelyik puffer alkalmas a spektrofotometriai meghatározási módszerhez és több paraméterben is *jobban* teljesítenek, hozzáférhetőség, alkalmazhatóság, mérési idő és ár szempontjából a dolgozatban kevésbé taglalt *ecetsavas-acetátos puffer* sajnos verhetetlen.

A kutatás tudományos relevanciáját mutatja az, hogy témavezetőim korábbi kutatásából a többször idézett [17]-es hivatkozás egy már megjelent cikkre utal. Emellett azonban a témavezetőimmel közös kutatásunkból „***Facile determination of aluminum content in industrial brine, studying effects of buffer systems***” címmel írt angol nyelvű publikációnk jelenleg bírálati szakaszban van a *ChemistryOpen* nevű Q2-es szakfolyóiratnál. Egy másik „***Removal of aluminum content of concentrated salt solutions by precipitation, coagulation and sedimentation***” címmel pedig beküldés előtt áll, a közeljövőben várható ezeknek a megjelenése.

Köszönettel tartozom mindazoknak, akik segítették ezen dolgozat elkészülését, elsősorban konzulenseimnek az eredeti mérési módszer kifejlesztéséért és a kutatás irányának meghatározásáért. Máté Aranka laboráns igen sok segítséget nyújtott a kísérleti részben, a BorsodChem Zrt. Analitikai laboratóriumának pedig az ICP-OES-méréseket köszönjük.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Shokrollahi, M. Ghaedi, M. S. Niband, and H. R. Rajabi, "Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2–3, pp. 642–648, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.06.037.
- [2] H. H. Malluche and M. C. Faugere, "Aluminum: Toxin or Innocent Bystander in Renal Osteodystrophy," *Am. J. Kidney Dis.*, vol. 6, no. 5, pp. 336–341, Nov. 1985, doi: 10.1016/S0272-6386(85)80090-1.
- [3] "Hét évtizedes vegyipari tapasztalattal a fenntartható fejlődés szolgálatában." <https://borsodchem.com/het-evtizedes-vegyipari-tapasztalattal-a-fenntarthato-fejlodes-szolgalataban> (accessed Nov. 15, 2023).
- [4] "Hungary | Minamata Convention on Mercury." <https://minamataconvention.org/en/parties/hun> (accessed Oct. 21, 2023).
- [5] H. Selin, S. E. Keane, S. Wang, N. E. Selin, K. Davis, and D. Bally, "Linking science and policy to support the implementation of the Minamata Convention on Mercury," *Ambio*, vol. 47, no. 2, pp. 198–215, Mar. 2018, doi: 10.1007/S13280-017-1003-X/FIGURES/2.
- [6] S. Lakshmanan and T. Murugesan, "The chlor-alkali process: Work in Progress," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 16, no. 2, pp. 225–234, May 2014, doi: 10.1007/S10098-013-0630-6.
- [7] V. M. Sedivy, "High purity salt for membrane chloralkali electrolysis: What exactly does it mean?," 2018, p. 8, [Online]. Available: [https://www.salt-partners.com/pdf/Amsterdam2018_PresentationSedivy\(Min\).pdf](https://www.salt-partners.com/pdf/Amsterdam2018_PresentationSedivy(Min).pdf).
- [8] T. V. Bommaraju, P. J. Orosz, and E. A. Sokol, "Brine Electrolysis," *Electrochem. Encycl.*, 2007.
- [9] J. Dr. Lakatos, O. Dr. Bánhidi, A. Dr. Lengyel, Z. Dr. Lovrity, and G. Muránszky, *Analitikai kémia anyagmérnököknek*. Miskolc: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2010.
- [10] "14.10: Interpreting Ultraviolet Spectra - The Effect of Conjugation - Chemistry LibreTexts." https://chem.libretexts.org/Courses/can/org/14%3A_Conjugated_Compounds_and_Ultraviolet_Spectroscopy/14.10%3A_Interpreting_Ultraviolet_Spectra_-_The_Effect_of_Conjugation (accessed Oct. 21, 2023).
- [11] *Spektrofotometria: Dr. Fábián István által összeállított silabusz átdolgozott kiadása*. Debreceni Egyetem, 2009.
- [12] "SPECORD PLUS – UV/Vis Spectrophotometer - Analytik Jena." <https://www.analytik-jena.com/products/chemical-analysis/molecular-spectroscopy/uv-vis/specord-plus-series/> (accessed Oct. 25, 2023).
- [13] G. Galbács, I. Ilisz, A. Felinger, and B. Csóka, *Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához*. Szeged, Pécs: Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem, 2012.
- [14] G. Pokol, *Analitikai kémia (egyetemi tananyag)*. Budapest: BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, 2011.
- [15] "6.2. Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)." <https://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch06s02.html> (accessed Oct. 27, 2023).
- [16] K. E. Shull and G. R. Guthan, "Rapid Modified Eriochrome Cyanine R Method for Determination of Aluminum in Water," *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 59, no. 11, pp. 1456–1468, Nov. 1967, doi: 10.1002/J.1551-8833.1967.TB03476.X.
- [17] B. Csorba, L. Farkas, A. Mihalkó, R. Z. Boros, and I. L. Gresits, "Photometric Determination of Trace Amounts of Aluminum in Nearly Saturated Rock Salt Solutions Used by Chlor-alkali Industry," *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 67, no. 3, pp. 442–451, Aug. 2023, doi: 10.3311/PPCH.22051.
- [18] M. Soylak, U. Şahin, A. Ülgen, L. Elci, and M. Doğan, "Determination of Aluminum at Trace Level in Water Samples by Visible Absorption Spectroscopy with a Laser Diode," *Anal. Sci.*, vol. 13, no.

- 2, pp. 287–289, Apr. 1997, doi: 10.2116/ANALSCI.13.287/METRICS.
- [19] I. Narin, M. Tuzen, and M. Soylak, “Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin,” *Talanta*, vol. 63, no. 2, pp. 411–418, May 2004, doi: 10.1016/J.TALANTA.2003.11.005.
 - [20] Z. Ying-Quan, Z. Lin, and L. Jun-Yi, “Spectrophotometric determination of aluminium with chlorophosphonazo I,” *Talanta*, vol. 30, no. 4, pp. 291–293, Apr. 1983, doi: 10.1016/0039-9140(83)80068-X.
 - [21] P. Pakalns, “Spectrophotometric determination of aluminium with chrome azurol s,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 32, no. C, pp. 57–63, Jan. 1965, doi: 10.1016/S0003-2670(00)88892-3.
 - [22] I. Carpani, E. Scavetta, and D. Tonelli, “Spectrophotometric Determination of Aluminium and Nickel,” *Ann. Chim.*, vol. 94, no. 5–6, pp. 365–372, Jun. 2004, doi: 10.1002/ADIC.200490046.
 - [23] E. M. Hafez, R. El Sheikh, M. Fathallah, A. A. Sayqal, and A. A. Gouda, “An environment-friendly supramolecular solvent-based liquid–phase microextraction method for determination of aluminum in water and acid digested food samples prior to spectrophotometry,” *Microchem. J.*, vol. 150, p. 104100, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.MICROC.2019.104100.
 - [24] H. L. Zheng, W. Q. Xiong, Y. K. Gong, D. J. Peng, and L. C. Li, “Catalytic spectrophotometric determination of trace aluminium with indigo carmine,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4–5, pp. 1243–1247, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.SAA.2006.06.014.
 - [25] C. U. Wetlesen and S. H. Omang, “Spectrophotometric determination of aluminium with stilbazo,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 24, no. C, pp. 294–297, Jan. 1961, doi: 10.1016/0003-2670(61)80054-8.
 - [26] S. Tagashira, “Distribution equilibria of aluminum-pyrocatechol violet-quaternary onium salt ion-pairs in micellar systems : Spectrophotometric Determination of Aluminum,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 157, no. C, pp. 343–348, Jan. 1984, doi: 10.1016/S0003-2670(00)83636-3.
 - [27] Z. Marczenko, *Spectrophotometric Determination of Elements*. New York, USA: Wiley, 1976.
 - [28] M. Chamsaz, M. H. A. Zavar, and M. S. Hosseini, “Flotation Spectrophotometric Determination of Aluminium with Alizarin,” *Anal. Lett.*, vol. 33, no. 8, pp. 1625–1633, 2000, doi: 10.1080/00032710008543149.
 - [29] M. Ghaedi, “Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using α -benzyl dioxime in surfactant media,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 2, pp. 295–301, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.SAA.2006.02.055.
 - [30] M. Ghaedi, E. Asadpour, and A. Vafaie, “Sensitized spectrophotometric determination of Cr(III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using α -benzoin oxime,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 63, no. 1, pp. 182–188, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.SAA.2005.04.049.
 - [31] A. E. Martell and R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2nd ed. New York, USA: VCH Publishers, 1992.
 - [32] M. Ghaedi, M. K. Amini, A. Rafi, S. Gharaghani, and A. Shokrollahi, “Adsorptive stripping voltammetric determination of copper(II) ion using phenyl pyridyl ketoneoxime (PPKO),” *Ann. Chim.*, vol. 95, no. 6, pp. 457–464, Jun. 2005, doi: 10.1002/ADIC.200590052.
 - [33] T. Solomon, “The Definition and Unit of Ionic Strength,” *J. Chem. Educ.*, vol. 78, no. 12, p. 1691, 2001, doi: 10.1021/ED078P1691.
 - [34] Z. Benkő, T. I. Kőmivesné, and É. Stankovics, *Kémiai alapok (egyetemi tananyag)*. Budapest: Typotex, 2011.
 - [35] J. D. Hem and C. E. Roberson, “Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution,” Washington D. C., USA, 1967. doi: 10.3133/wsp1827A.
 - [36] A. J. Rubin and P. L. Hayden, *Studies on the hydrolysis and precipitation of aluminum(III)*. Ohio State University. Water Resources Center, 1973.
 - [37] U. T. Hill, “Direct Photometric Determination of Aluminum in Iron Ores,” *Anal. Chem.*, vol. 28, no. 9, pp. 1419–1424, Sep. 1956, doi: 10.1021/AC60117A018/ASSET/AC60117A018.FP.PNG_V03.

- [38] F. Szántó, *A kolloidkémia alapjai*. Budapest: Gondolat, 1987.
- [39] B. Derjaguin and L. Landau, “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1–4, pp. 30–59, May 1993, doi: 10.1016/0079-6816(93)90013-L.
- [40] E. J. W. Verwey, “Theory of the stability of lyophobic colloids,” *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 3, pp. 631–636, 1947, doi: 10.1021/J150453A001.
- [41] T. Thiel, L. Liczkowski, and S. T. Bissen, “New zwitterionic butanesulfonic acids that extend the alkaline range of four families of good buffers: Evaluation for use in biological systems,” *J. Biochem. Biophys. Methods*, vol. 37, no. 3, pp. 117–129, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0165-022X(98)00022-0.