

**Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság**

**Magyar nyelvű szakelőadások  
a 2000-2001-es tanévben**

**Babeş-Bolyai Tudományegyetem  
Vegyésmérnöki Kar**

**Szerzők**

dr. Bódis Jenő

dr. Kékedy-Nagy László

dr. Muzsnay Csaba

Veress Erzsébet

dr. Vodnár János

**Kolozsvár, 2001**

**Támogató**  
Apáczai Közalapítvány - Budapest

**Lektor**  
dr. Majdik Kornélia - adjunktus  
Babeş-Bolyai Tudományegyetem  
Vegyésszmérnöki Kar, Biokémia Tanszék

**Kiadó**  
Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság

**Nyomdai előkészítés**  
Technorex Kft. - Kolozsvár

**Nyomtatás**  
Incitato Nyomda - Kolozsvár

## *Tartalomjegyzék*

*dr. Vodnár János*

### **Vegyipari alapfogalmak**

*dr. Vodnár János*

### **Energetikai fogalmak**

*dr. Vodnár János*

### **Az ivóvíz és az ipari víz technológiája**

*dr. Vodnár János*

### **Környezetvédelem - Környezetszennyezés**

*Veress Erzsébet*

### **A szilárd testek szerkezete és tulajdonságai**

*Veress Erzsébet*

### **Technológiai anyagvizsgálati módszerek**

*dr. Muzsnay Csaba*

### **Az analitikai kémiáról napjainkban**

*dr. Bódis Jenő*

### **Szerves vegyületek izomériája**

*dr. Kékedy-Nagy László*

### **Modern analitikai kémiai eljárások - Atomabszorpciós analízis**

*dr. Kékedy-Nagy László*

### **Modern analitikai kémiai eljárások - Elektrokémiai eljárások**

# Vegyipari alapfogalmak

Dr. Vodnár János, D. Sc.ny. egyetemi tanár

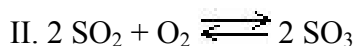
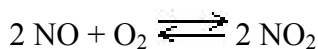
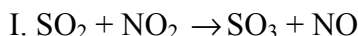
## 1. A technológia tárgya és alkotóelemei

Az ipari termelés fő célja a természeti kincsek fizikai és kémiai úton való feldolgozása. Ezáltal állítják elő az emberi léthez szükséges közhasználati cikkeket és gyártják az ipari termeléshez és újratermeléshez szükséges termelési eszközöket. Mindezek tanulmányozásával és gyakorlati kivitelezésével a *technológia* tudománya foglalkozik. Ennek egyik ága a kémiai technológia, amely azokat a módszereket és eljárásokat tanulmányozza és alkalmazza, amelyek lehetővé teszik a különböző eredetű és természetű nyersanyagoknak kémiai hatóanyagokká és végtermékekké való átalakítását, kémiai úton. Bármely kémiai jellegű folyamat ipari alkalmazása feltételezi egy egész sor készülék, gép és művelet használatát. Ezzel magyarázható, hogy a kémiai technológia nem tanulmányozható kellő alaposítással az alapfogalmak, alapfolyamatok és alapműveletek ismerete nélkül. Ez utóbbiak kapcsán az olvasó megismeri a legfontosabb készülékeket és gépeket is, amelyek az ipari berendezések alkotóelemeinek tekinthetők.

A vegyipari termelés technológiai folyamatok útján valósul meg. Ezek alapját azok a módszerek és eljárások képezik, amelyeket rendszerint laboratóriumi körülmények között dolgoznak ki.

A *módszer* azoknak a fizikai és kémiai jelenségeknek az összessége, amelyek lehetővé teszik a nyersanyagok formai, szerkezeti és összetételbeli változásait. E változásokon keresztül alakul át a nyersanyag terméké.

Az *eljárás* nem más, mint az adott körülmények között alkalmazott módszer. Ebből következik, hogy az eljárás magába foglalja a módszert alkotó jelenségeket, de ugyanakkor függ a használt készülékek, gépek, berendezések, katalizátorok, oldószerek stb. milyenségétől is. Például a kénsav előállítására két jelentősebb módszer szolgál: a nitrogén-dioxidos, és az ún. kontaktkatalitikus módszer. Az elsőnél a  $\text{NO}_2$  illetve  $\text{N}_2\text{O}_3$ , míg a másodiknál különböző szilárd anyagok játsszák a katalizátor szerepét, amelyek oxigén jelenlétében a kén-dioxidot kén-trioxidá alakítják át:



I Mindkét módszer több eljárás kidolgozását tette lehetővé. A nitrogén-dioxidos módszer képezi alapját az *ólomkamrás*, *Pettersen-* és az *intenzív elnyelőtornyos* eljárásnak. Ezek a használt berendezést alkotó készülékek hatékonysága és szerkezeti elemei szerint differenciálódnak, térnek el egymástól. A kontaktkatalitikus módszer alapján fejlődött ki a platina, ezüst-vanadát és vanádium-pentoxid alapú katalizátort alkalmazó eljárás (katalizátor szerinti elkülönülés); ezek tovább rétegződnek aszerint, hogy milyen oxidáló reaktort igényelnek (többszörös, több katalizátor rétegű, belső vagy belső és külső hőcserélővel ellátott reaktor).

Az iparban alkalmazott eljárások technológiai folyamatok. Összetevőik az alapműveletek és alapfolyamatok.

Az *alapműveletek* alapját fizikai, illetve fizikai-kémiai jelenségek képezik. Itt említjük meg, hogy az alapműveletek egymagukban is képezhetnek technológiai folyamatokat, míg az alapfolyamatok csak alapműveletekkel együtt képeznek ilyeneket. Az alapművelet szó az angol szakirodalomból származik, ahol *unit operation* a neve. A fontosabb alapműveletek: aprítás, osztályozás, ülepítés, szállítás, adagolás, keverés, szűrés (mechanikai alapműveletek), valamint a melegítés, hűtés, bepárlás, kristályosítás, desztillálás, kondenzálás, abszorpció, szárítás, stb. (hőcserés és termodiffúziós alapműveletek).

*Alapfolyamatok* alatt kémiai jelenségeket értünk. Nevüket az angol *unit process*-ből nyerték. Ide sorolhatók: az oxidáció, a redukció, a hidrogénezés, dehidrogénezés, halogénezés, nitrálás, szulfonálás, észterezés, polimerizáció, polikondenzáció stb.

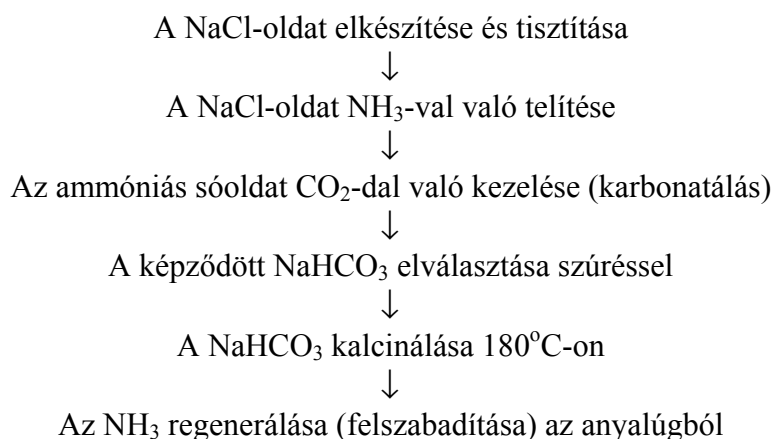
Ez az osztályozás, amely uralja a szakirodalmat és nagyban megkönnyíti a fogalomrendszerező munkát, nem mondható teljesnek, vagy legalábbis arra kötelez, hogy ne tekintsük túlságosan merevnek. Ennek magyarázatára szolgáljon a következő példa. A nitrogén-dioxid vízben való elnyelését az *abszorpció* nevű alapművelet egyik egyedi esetének tekintjük, jóllehet itt egy kémiai reakció is lejátszódik, amely salétromsavat eredményez. Ezt tehát alapfolyamatnak is minősíthetnénk. Ennek ellenére, valahányszor egy gázt folyadékban oldunk, abszorpcióról beszélünk. Ez pedig a technológiai fogalomkör keretében alapműveletnek számít.

Több alapművelet és alapfolyamat, vagy több alapművelet együttevén *technológiai* vagy *gyártási folyamatot* képez. Ebből következik a megállapítás, hogy az alapműveletek és alapfolyamatok éppen úgy összetevői a technológiai folyamatnak, amint a szavak összetevői a mondatnak.

Az ipari vállalatok tevékenységüket egy többé-kevésbé összetett folyamat szerint fejtik ki, amit *termelési folyamatnak* nevezünk. Ez rendszerint több technológiai folyamatot foglal magában.

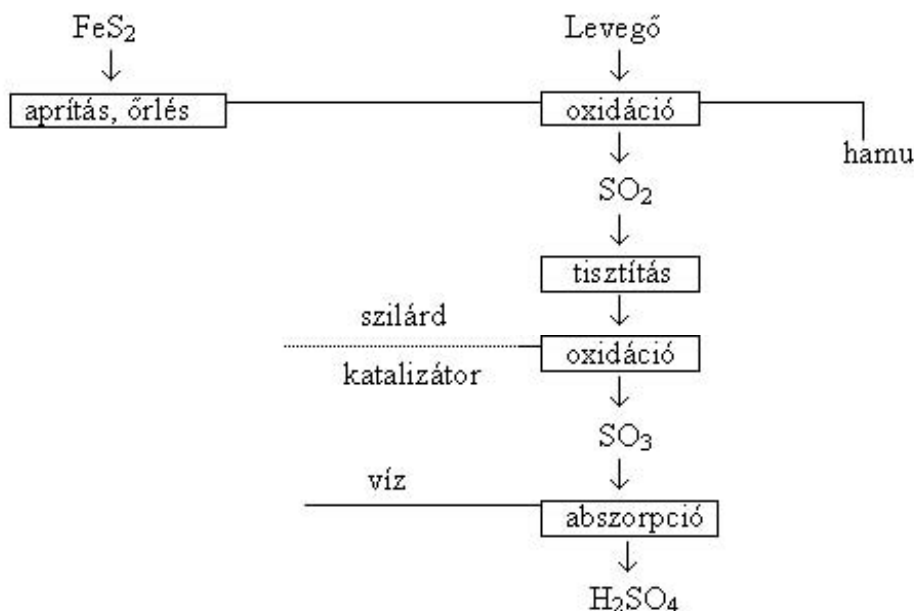
A technológiai vagy gyártási folyamat ábrázolására, vázlatos bemutatására a *gyártásmenet* szolgál, amely az illető gyártásban szereplő alapműveletek és alapfolyamatok sorrendjét és egymáshoz való kapcsolódását szemlélteti. Lehet vázlatos, amikor a technológiai folyamatnak csak a jellemző, fontosabb mozzanatait tartalmazza, az anyag útját is leegyszerűsítve adja, és főleg az oktatás és szemléltetés célját szolgálja (a technológiai folyamat vázlatának is tekinthető). Nevezik még egyszerű folyamatábrának is.

Példaként szolgáljon a mosószóda gyártásmenete:



Üzemekben, valamint tervezés során a teljes, részletes folyamatábrát használják.

A *technológiai* vagy *gyártási séma* olyan gyártásmenet, amelyben az alpműveletek és alapfolyamatok mellett a nyersanyagokat és a közben keletkező termékeket is feltüntetik. A jobb áttekinthetőség kedvéért a benne szereplő alpműveleteket és alapfolyamatokat bekeretezik. Ezt szemlélteti a kontakt kénsavgyártás technológiai sémája:



Üzemtervezés és üzemvezetés során, valamint a magasabb színvonalú technológiai szakkönyvekben a gyártásmenet és a technológiai séma helyett vagy mellett, a *technológiai folyamatábrákat* használják, amelyek magukban foglalják a használt berendezés minden készülékét és gépezetét. Ezeket úgy tüntetik fel, hogy a valóságos alakjuk és működésük vázlatosan kifejezésre jusson a rajzban.

A gyártásmenet esetenként magában foglalja a gyártás anyagforgalmát is, ami azt jelenti, hogy minden alpműveletnél és alapfolyamatnál feltüntetik a be- és kilépő anyagok mennyiségét. Erre alkalmasak a Sankey-diagramok is, amelyek lényegében (lásd 2. ábra, 3. fejezet.)

*Gyártási ciklusnak* vagy *átfutási időnek* nevezik azt az időt, amely alatt a nyersanyag a gyártás valamennyi alpműveletén és alapfolyamatán keresztül megy (a termék előállítása végett).

## 2. A technológiai folyamatok osztályozása

A technológiai folyamatokat több szempont szerint osztályozhatjuk. A követett cél alapján beszélhetünk építkezési, gyártási, bontási stb. technológiai folyamatokról. Lefutásukat tekintve lehetnek *szakaszosak*, *folyamatosak*, *félfolyamatosak* és *ciklikusak*, míg a nyersanyagokat átalakító jelenségek természetétől függően beszélhetünk *kémiai* és *fizikai-mechanikai* technológiai folyamatokról.

*Szakaszos* az olyan technológiai folyamat, amely időben periodikusan ismétlődő részműveletekből áll:

- a kiindulási anyagok adagolása;

- a művelet elvégzése, illetve a folyamat levezetése;
- a készülék kiürítése és újbóli előkészítése.

A készülék (reaktor) egyszeri feltöltésénél használt nyersanyagokat *töltetnek* vagy *sarzs-nak* (charge) nevezik.

*Folyamatos* az olyan technológiai folyamat, amelyben a gyártásban résztvevő anyagok állandó sebességgel haladnak át a kémiai reaktoron és az egész ipari berendezésen. A kémiai reaktorban (máskor gépben) olyan körülményeket kell megvalósítani, hogy a kívánt átalakulás lejátszódjék. Ez a paraméterek (hőmérséklet, nyomás, töménység, tartózkodási idő stb.) figyelembevételével történik, ezek a gyártási folyamat optimális lefutásának feltételeit teszik lehetővé. A képződő termék állandó sebességgel távozik a reaktorból (gépből) és áthalad más készülékeken, ahol a technológiai folyamat egyéb műveleteit (szűrés, tisztítás, töményítés stb.) végzik el, míg végül a keletkezett végtermék szintén állandó sebességgel hagyja el az ipari berendezést. A paraméter-értékek a készülék vagy a berendezés egy adott pontján állandóak (miután beáll az egyensúly a rendszerben). A folyamatos technológiai folyamatok rendszerint akkor gazdaságosak, ha a kérdéses terméket nagy mennyiségben kell gyártani, a kémiai technológiai folyamat alapját képező reakció reverzibilis és főleg akkor, ha gázfázisban játszódik le. Ez azzal magyarázható, hogy a folyamatos működésű, korszerű berendezések automatizáltak, az átépítésükhöz szükséges befektetési költségek nagyok, és nehezen térülnek meg kis termelési kapacitás esetén. Reverzibilis reakciókon alapuló gyártási folyamatok (nagy termelési kapacitás mellett) azért vihetők végbe gazdaságosabban folyamatos gyártásmóddal, mivel így a nyersanyagkeverék reaktorbeli tartózkodási ideje (az adott nyomáson és hőmérsékleten) úgy állítható be, hogy a már képződött terméknek minél kisebb hányada alakuljon vissza kiinduló anyagokká. Ha a reagáló anyagok gázhalmazállapotban vannak jelen a berendezésben, akkor szakaszos munkamód esetén a berendezésnek igen nagy méretűnek kellene lennie, ami növelné a befektetési, karbantartási és általában a termelési költségeket.

A folytonos gazdasági folyamatok gazdasági jelentősége és technológiai előnye többrétű. Ezek közül a következőket említjük meg:

- a használt berendezés kisebb méretű, termelési kapacitása nagy és könnyen kezelhető;
- az automatizálási lehetőségek nagyok;
- a kapott termékek tisztábbak, jobb minőségűek;
- a berendezés karbantartási költségei lényegesen kisebbek;
- az energiafogyasztás kisebb stb.

A folyamatos gyártási folyamatok paramétereit műszerek segítségével tartják állandó értéken. Itt említjük meg, hogy vannak olyan műszerek, amelyek lehetővé teszik egyes paraméterértékek számszerű leolvasását, és írásos rögzítését lassan mozgó papírszalagokra. Így az ellenőrzés bármely időszakra nézve visszamenőleg is elvégezhető. Vannak olyan műszerek is, amelyek automatikusan vezérelnek különféle berendezéseket. Az előbbieket *leolvasó*, az utóbbiakat pedig *szabályozó műszereknek* nevezik. Nagyobb üzemekben igen gyakran egy adott gyártási szakaszhoz tartozó összes műszert egyetlen műszerfalra szerelik, és innen irányítják a gyártás menetét. A teljesen automatizált nagyüzemekben az egész gyártási folyamatot szabályozó összes műszert egy külön terembe szerelik, aminek *vezérlő*-

vagy *diszpécserterem* a neve. Ma már számos korszerű nagyüzemben a hibakiigazításokat is automatikusan valósítják meg az erre a célra beállított elektronikus számítógépek segítségével.

Ha valamely termék mind szakaszos, mind folyamatos gyártással előállítható, akkor a fő gazdasági szempontok döntenek el, hogy végül is melyiket alkalmazzák. Ilyen szempont például az, hogy a szakaszos működésű berendezések beruházási költségei rendszerint kisebbek, mint a folyamatosaké, üzemeltetésük viszont drágább a nagyobb munkaerő-szükséglet miatt. A folyamatosan működő berendezések beruházási költségeit elsősorban az automatizáláshoz szükséges műszerek növelik.

*Félfolyamatos* az olyan technológiai folyamat, amelyben egyes műveletek vagy folyamatok szakaszosan, mások viszont folyamatosan játszódnak le. Erre példa a nyersvas előállítása, ahol az olvasztás állandó jellegű, míg a képződött nyersvasnak a kohóból való eltávolítása szakaszosan történik.

Végül említést kell tennünk a *ciklikus* technológiai folyamatokról, amelyeknél a reaktorból távozó, át nem alakult nyersanyagokat visszavezetik a berendezésbe. Így járnak el például az ammónia szintézisnél, ahol a rendszerből távozó hidrogént és nitrogént visszavezetik (recirkuláltatják).

A gyártásban az anyagban végbemenő változások természetét tekintve beszélhetünk kémiai és fizikai jellegű technológiai folyamatokról. Az előbbieken a nyersanyagok szerkezeti és összetételbeli változásokon mennek keresztül, míg az utóbbiakban a kémiai összetétel nem változik.

A kémiai természetű technológiai folyamatok sebességét a bennük lejátszódó kémiai reakciók határozzák meg, amelyek végbemehetnek gáznemű, cseppfolyós és szilárd közegben. Attól függően, hogy a feldolgozásra szánt nyersanyagok milyen halmazállapotúak és milyen mértékben elegyednek egymással, beszélhetünk *homogén* és *heterogén* rendszerű reakciókról.

Előbbi esetben egyetlen fázis van jelen, az utóbbinál pedig legalább kettő: gáz-folyadék, gáz-szilárd, folyadék-szilárd, nem elegyedő folyadék-folyadék.

Beszélhetünk *egyirányú* vagy *irreverzibilis* és *kétirányú* vagy *reverzibilis* folyamatokról. Az utóbbiaknál egy bizonyos idő után dinamikus egyensúly áll be (állandó nyomáson és hőmérsékleten), amelyben az anyag átalakuló molekuláinak a száma megegyezik a keletkezett termék visszaalakuló molekuláinak a számával:



*Homogén* vagy egynemű gáz vagy cseppfolyós kémiai rendszerben az egyensúlyi összetételt főleg a nyomás, a hőmérséklet és a reagáló anyagok közötti moláris viszony határozza meg. A reverzibilis halmazállapotú folyamatokat állandójukkal ( $K_C$ ) szokták jellemezni, amelyet *Guldberg* és *Waage* vezetett be. Ez a fenti reakcióra a következőképpen adható meg:

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

ahol  $K_C$  az egyensúlyi állandót, A,B,C és D pedig a rendszerben szereplő anyagok töménységét jelentik mólban kifejezve. Gáznemű rendszerek esetében az egyensúlyi állandó



az összetevők parciális nyomásainak a függvényében is meghatározható, ebben az esetben  $K_p$ -vel jelölik.

A gáznemű rendszerek egyensúlya könnyebben befolyásolható a nyomás, a hőmérséklet és a komponensek töménységének a változtatásával. Erre az esetre érvényes a *Le Chatelier*-féle elv, amely kimondja, hogy ha egy egyensúlyban lévő kémiai rendszerre külső tényező hat, akkor az egyensúly olyan irányban változik, hogy a külső tényező hatását csökkentse. Ha a reakció térfogatnöveléssel jár, akkor a nyomás növelésével az ellentétes irányú reakciót segítjük elő, amely térfogatcsökkenéssel jár. Például az ammónia szintézisének:

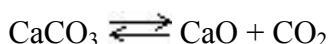


a nyomás növelése az egyensúlyt jobbra tolja, elősegítvén az  $\text{NH}_3$  képződését. A nyomás csökkenése az  $\text{NH}_3$  bomlását segíti elő.

Amennyiben a gázfázisú reakcióban résztvevő kiinduló anyagok és a reakció útján képződő anyagok molekuláinak aránya azonos, akkor a nyomás változása nem befolyásolja az egyensúlyi állapotot.

A hőfejlődéssel járó egyensúlyi reakciók (*exoterm*;  $\Delta H < 0$ ) melegítés hatására ellentétes irányba tolódnak el, mivel ez hőelnyelést igényel, míg a hőt igénylő egyensúlyi folyamatok (*endoterm*;  $\Delta H > 0$ ) egyensúlya melegítés hatására jobbra tolódik el.

*Heterogén* rendszerű egyensúlyi reakciókban az egyensúly szilárd anyagok és gázok, illetve folyadékok között jön létre. Például a  $\text{CaCO}_3$  termikus bontásánál az egyensúlyi állapot a következőképpen adható meg:



ahonnan az egyensúlyi állandó lesz:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}},$$

ahol  $P_{\text{CaO}}$  és  $P_{\text{CaCO}_3}$  a  $\text{CaO}$  és a  $\text{CaCO}_3$  gőznyomását jelöli. Mivel ezek meghatározott hőmérsékleten állandók, befoglalhatók az egyensúlyi állandóba, s így lesz:

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

$P_{\text{CO}_2}$  a szén-dioxid egyensúlyi parciális nyomása, amit disszociációs nyomásnak is neveznek. Ennek értéke a hőmérséklettel változik.

Az egyensúlyi helyzetbe jutott kémiai rendszereket energiatartalmuk szerint is jellemezhetjük. Ennek érdekében jelöljük az egyensúlyi folyamatot a legáltalánosabban:



Legyen A állapot energiája  $E_1$ , míg a B-é  $E_2$ , amely kisebb, mint  $E_1$ . Azok a molekulák, amelyek az A állapotból a B-be kerülnek,  $\Delta E$  energiát veszítenek, mely a következő képpen adható meg:

$$|\Delta E| = E_1 - E_2$$

Nagyszámú molekula esetén a két állapotnak megfelelő molekulák koncentrációjának a viszonyát a *Boltzmann*-féle megoldási egyenlettel fejezhetjük ki:

$$\frac{[A]}{[B]} = e^{-\frac{|\Delta E|}{R \cdot T}}.$$

Amennyiben  $|\Delta E|$  értéke igen nagy, az A állapotban lévő molekulák száma kicsi lesz, míg ha  $\Delta E$  a zéróhoz közeledik, az  $[A]/[B]$  viszony az 1 felé tart. Ugyanez érvényes magas hőmérsékletekre is. A hőmérséklet csökkenésével az arány zéróhoz közeledik.

A vegyipari gyakorlat szempontjából nem annyira a két állapot közötti energiakülönbség a fontos, hanem az a különbség, amely mind az energia mennyiségből, mind az *entrópiáéból* adódik. Ezt a különbséget *szabadentalpiának* ( $G$ ) nevezzük, ami azt a maximális energiamennyiséget jelöli, amelyet egy rendszer szolgáltathat. Ez függ az entalpiától ( $H$ ), entrópiától ( $S$ ) és az abszolút hőmérséklettől ( $T$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$[\Delta H = \Delta E + p \cdot \Delta V].$$

A kémiai reakciók egyensúlyi állandója szoros összefüggésben áll a standard szabadenergiával ( $\Delta G^\circ$ ), mely az 1 mólra eső szabadenergia-változást jelenti standard körülmények között:

$$-\Delta G^\circ = R \cdot T \ln K.$$

$\Delta S$  értékére igen sok egyensúlyi reakció esetében következtetni lehet a molekula szimmetriaváltozásából. Ez az érték általában kicsi, ezért  $\Delta E$  rendszerint nemcsak  $\Delta H$  értékét határozza (közelíti) meg, hanem  $\Delta G$ -ét is. Következésképpen, az egyensúlyi állandó ( $K$ ) értékét igen gyakran meghatározhatjuk a következő egyenlet segítségével:

$$-\Delta E^\circ \approx R \cdot T \cdot \ln K.$$

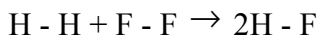
$\Delta E^\circ$  értékét a reakcióban résztvevő anyagok kötési energiájából számíthatjuk ki, melyeket a megfelelő táblázatokban találunk meg. Például:

H-H..... 104 kcal/mol

H-F..... 135 kcal/mol

F-F..... 37 kcal/mol

Ezeknek az adatoknak a birtokában, a



104                      37                      2x135

reakció  $K = \frac{[HF]^2}{[H_2][F_2]}$  egyensúlyi állandóját a következőképpen számítjuk ki. A  $H_2$  és  $F_2$

molekulában szereplő kötés felszakításához 141 kcal energiára volt szükségünk. A képződött atomok egyesülésekor 2 mól hidrogén-fluorid képződik, amikor is 270 kcal szabadul fel, ami azt mutatja, hogy a reakció exoterm, mégpedig egy mól hidrogénre számítva

$$270 - 141 = 129 \text{ kcal hőt termel.}$$

Vagyis  $\Delta E$  értéke megközelítőleg 129 kcal/mol, az egyensúlyi állandó pedig 0°C-on megközelítőleg a már megadott egyenlet szerint számítható ki:

$$-129 \text{ kcal/mol} = (0,002 \text{ kcal/mol} \cdot \text{fok}) \cdot (273^\circ) \cdot \ln K$$

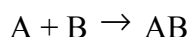
ahonnan

$$\ln K = 236 \text{ és } K = 10^{103}$$

Ez azt jelenti, hogy a HF képződése csaknem 100%-os (az egyensúly a HF képződése irányába tolódik el).

A *reakció sebessége* az illető kémiai technológiai folyamat sebességét is meghatározza, ezért kellőképpen ismernünk kell azokat a tényezőket, amelyek befolyásolják. Ezek közül megemlítjük: a reagáló anyagok tulajdonságai és töménysége, a reakció hőmérséklete, nyomása és esetenként a használt katalizátor hatása.

A *reakciósebesség* egyenesen arányos a reagáló anyagok koncentrációjának és a reakciósebességi állandónak a szorzatával. Példaképpen vegyük a következő reakciót:



$$v = k[A][B],$$

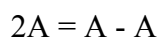
ahol  $v$  a reakció sebessége,  $k$  a reakció sebességi állandója, amely független a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációjától, ha a hőmérséklet állandó; A és B a reagáló anyagok koncentrációja.

A reakciósebesség mértékéül a reakcióban résztvevő egyik anyag koncentrációjának az 1 mp alatti megváltozását értjük. Mivel a koncentrációk változása folytán a reakció sebessége is változik, a reakciósebesség kiszámítására igen kis  $dt$  idő alatt bekövetkezett  $dc$  koncentrációváltozásból kell kiindulni:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = k[A][B]$$

Megjegyzendő, hogy ez az összefüggés csak homogén fázisban végbemenő reakciók esetében érvényes. A *sebességi állandó számszerűen egyenlő a reakció sebességével, ha a reagáló anyagok koncentrációja egységnyi*. A reakciósebesség kifejezésében szereplő  $dc$  előjele pozitív, ha a képződő termék koncentrációnövekedését jelöli, és negatív, ha valamelyik reakciópartner koncentrációcsökkenését jelöli.

Ha a folyamatban ugyanannak az anyagnak két molekulája vesz részt, akkor a sebesség a reagáló anyag koncentrációjának a négyzetével arányos:

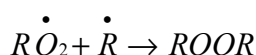
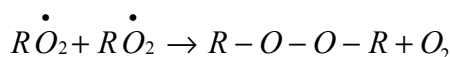
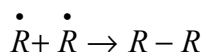
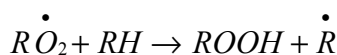
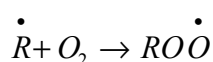
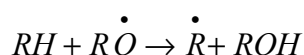
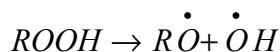


$$-\frac{dc}{dt} = k[A]^2 = k \cdot c^2$$

Az ilyen reakciókat, amelyeknek a sebessége két koncentráció szorzatával vagy egy koncentráció négyzetével arányos, *kinetikusán másodrendű reakciónak*; míg azokat, melyekben a sebesség az átalakuló anyag koncentrációjának első hatványával arányos, *kinetikusán elsőrendűeknek* nevezik. Ilyen a bomlási reakciók nagy része, melyekben csak egyetlen molekula alakul át:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k[A] = k \cdot c$$

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a reakció kinetikus rendősége nem mindig ad megbízható felvilágosítást a reakció mechanizmusára, valamint arra nézve, hogy hány molekula ütközése hozza létre a reakciót, vagyis, hogy monomolekuláris, vagy bimolekuláris reakcióval állunk-e szemben. Gyakori eset, hogy multimolekuláris reakciónak a rendősége egyenlő 1-gyel, ami azt jelenti, hogy a globális reakció sebességét egy monomolekuláris reakció határozza meg. Például a szerves anyagok iniciált autooxidációja a következő reakciókon keresztül valósul meg:



Az egész folyamat sebességét az első reakció határozza meg, ezért az egész folyamatnak a hidroperoxida (R-O-O-H) vonatkoztatott rendősége egyenlő 1-gyel (monomolekuláris reakció).

A reagáló anyagok koncentrációjának növekedése elősegíti a molekulák közötti ütközéseket, vagyis növeli a reakció sebességét. Gázok esetén a koncentráció egyenesen arányos a nyomással. Ha az adott reakció sebessége nagyobb a kelleténél, ennek értéke csökkenthető a reagáló anyagoknak inert anyagokkal való hígítása útján (például a propán pirolízise vízgőz jelenlétében).

A kémiai reakciók kinetikájának tanulmányozása során rendszerint a reakciósebességi állandó ( $k$ ) értékét kell meghatároznunk. Ennek érdekében a reakció kinetikáját leíró differenciál-egyenletet integrálás után közvetlenül alkalmazhatóvá kell tennünk. Kinetikailag elsőrendű reakciónál ezt a következőképpen végezzük:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a - x} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = k \cdot t, \text{ ahonnan } k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

ahol:

$a$  - a hatóanyag eredeti koncentrációja, mol/l egységben kifejezve

$x$  - a  $t$  időpontig átalakult hatóanyag, mol/l egységben kifejezve.

Megjegyzendő, hogy a reakció sebessége az időben változik,  $k$  értéke állandó marad.

Kinetikailag másodrendű reakciókra nézve  $k$  értékét a következőképpen fejezhetjük ki:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

integrálva:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

ahol  $a$  és  $b$  a hatóanyagok eredeti koncentrációja,  $a$ ,  $b$ ,  $x$  és  $t$  közvetlenül mérhető mennyiségek, így  $k$  könnyen kiszámítható.

Ha a másodrendű reakcióban azonos anyag molekulái reagálnak, akkor a következő egyenletek érvényesek:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2;$$

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{a-x} \right)$$

A kinetikailag harmadrendű reakciók száma kicsi, ritkán fordulnak elő.

A reakciósebességet érzékenyen befolyásolja a hőmérséklet. Homogén reakciók sebessége 2-4-szeresére növekszik a hőmérsékletnek  $10^\circ\text{C}$ -kal való emelésekor ( $10$ - $100^\circ\text{C}$  között). E változás mennyiségi kifejezésére érvényes *Arrhenius* egyenlete:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

ahol:

$k$  - a reakció sebességi állandója;

$P$  - egy szterikus faktor;

$Z$  - a másodpercenkénti ütközések száma;

$e^{-E/RT}$  - a Maxwell-Boltzmann-féle sebesség eloszlási faktor, amely megadja a rendszerben levő azon molekuláknak a számát, melyeknek energiája egyenlő vagy nagyobb  $E$ -nél, amely a reakció aktivációs energiája (az az energia, amely szükséges ahhoz, hogy az anyagok reagáljanak).

A fenti egyenlet azt mutatja, hogy  $k$  értéke a hőmérséklet emelésével növekszik. Ezért a kémiai reakciókat a lehető legmagasabb hőmérsékleten valósítják meg. Ennek határt szab azonban az ellentétes irányú reakció sebességének növekedése (reverzibilis reakcióknál), a képződött termékek bomlása, a használt berendezés milyensége, különböző gazdasági tényezők, amiket mind figyelembe kell venni egy technológiai folyamat beállításánál.

A nyomás különösen a gázfázisú reakciók esetére van nagy hatással, mivel általa lényegesen megnövelhető a hatóanyagok koncentrációja. A nagy nyomás kedvezően befolyásolja azoknak a reakcióknak a sebességét, amelyek térfogatcsökkenéssel járnak, míg az alacsony

nyomás azokét, amelyek térfogat-növekedéssel járnak. Az egyensúlyi állandóknak a nyomással való változását az alábbi egyenlet fejezi ki:

$$\frac{d \ln K_p}{dp} = -\frac{\Delta V}{R \cdot T},$$

ahol  $\Delta V$  a rendszer térfogatváltozását jelenti a reakció folyamán.

A reakciósebesség növelése végett gyakran *katalizátorokat* használnak. Ezek olyan anyagok, amelyek jelenlétükkel lényegesen megkönnyítik a reakció lefolyását. Jellemző rájuk az, hogy bármilyen módon vesznek részt a reakcióban, annak befejezése után változatlan mennyiségben nyerjük őket vissza. Rendszerint igen kis mennyiségű katalizátor elegendő nagy mennyiségű hatóanyag átalakítására. A katalizátorokkal szemben támasztott követelmények közül megemlíjtük a következőket:

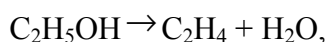
- egyszerű és olcsó előállítási mód;
- nagy aktivitás;
- hosszú élettartam;
- könnyű regenerálhatóság;
- szennyeződésekkel szembeni ellenállóképesség;
- nagy termelékenység.

Mivel a modern vegyiparban alkalmazott katalitikus gyártási folyamatoknak a száma egyelőre nő, külön katalizátorgyártó központokat szerveznek, melyeknek feladata az ipari katalizátorok gyártása, valamint új katalizátorok előállítása és tanulmányozása. Egyensúlyi reakciók esetén tudnunk kell, hogy a katalizátor gyorsabbá teheti az egyensúly elérését, de nem változtathatja meg az egyensúlyi állandó ( $K$ ) értékét. Úgyszintén szükséges megjegyezni, hogy bármilyen aktív is legyen az adott katalizátor, csakis a termodinamikailag lehetséges reakciókat segíti elő. Mivel az egyensúlyi állandó a direkt és az ellenkező irányban lejátszódó reakciók akciósebességi állandóinak hányadosával egyenlő:

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

ez a viszony a katalizátor jelenlététől független, vagyis a katalizátor egyformán befolyásolja a képződési és bomlási reakció sebességét. Ennek a megállapításnak nagy gyakorlati (főleg laboratóriumi) jelentősége van, mivel lehetővé teszi egy adott katalizátor aktivitásának meghatározását a reverzibilis folyamat bomlási reakciójának tanulmányozása útján, amely igen gyakran lényegesen könnyebben kivitelezhető, mint a képződési reakció. Például az ammónia bomlása sokkal könnyebben elvégezhető, mint  $H_2$ -ből és  $N_2$ -ből való szintézise.

A katalizátornak *specifikus (szelektív)* hatása is lehet, amikor elősegíti az általunk kívánt reakciót, semleges a mellékreakciókkal szemben. Például az etil-alkohol bomlása  $400^\circ C$ -on lehet dehidratáció (vízlehasadás) vagy dehidrogénezés:



Az első reakció szelektív katalizátora az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , míg a másodiké a réz. A fentiekből következik, hogy a szelektív katalizátorok lehetővé teszik tiszta termékek előállítását és a nagy termékhozamok elérését.

A rendszer természetétől függően, amelyben a katalitikus reakció játszódik, beszélhetünk *homogén*, *heterogén* és *mikroheterogén katalízis*ről. A homogén katalízisben (vagy másként, a homogén katalitikus reakciókban) a reagáló anyagok és a katalizátor egyetlen fázist alkot (gáz, folyadék vagy szilárd). Heterogén katalízis esetében a hatóanyagok és a katalizátor külön fázist alkot, amely lehet szilárd-gáz (a leggyakoribb eset), szilárd-folyadék, folyadék-gáz, folyadék-folyadék (nem elegyedő folyadékok esetén). A mikroheterogén katalízisre jellemző, hogy a katalizátor kolloid állapotú (fémkolloidok, enzimek, komplex vegyületek).

A katalitikus folyamatok energiafogyasztása kisebb, mint a nem katalitikusoké. Ez azzal magyarázható, hogy a katalizátor jelenlétében olyan új közbeeső reakciók játszódnak le, amelyek aktivációs energiájának ( $E$ ) összege kisebb, mint a nem katalitikus reakcióé.

A gyakorlatban használt katalizátorok lehetnek gáznemű, cseppfolyós és szilárd anyagok (ez utóbbiak a leggyakoribbak). A gáz-szilárd és folyadék-szilárd rendszerekben használt szilárd katalizátorok aktivitása annál nagyobb, minél nagyobb a felületük, mivel ez határozza meg az adszorbeálható hatóanyagok mennyiségét, az abszorpció pedig egyike a katalitikus reakció jelenségeinek. A felület növelése végett az általában drága katalizátorokat nagy fajlagos felületű ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ún. *katalizátorhordozókra* viszik fel. Ilyen hordozók például: aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid, szintetikus alumino-szilikátok ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), molekuláris sziták, ioncserélő gyanták stb. A katalizátorok aktivitását néha kis mennyiségű anyagok hozzáadásával növelhetjük meg. Ezeket *promotoroknak* nevezzük. Ha az előállítás során több, egymással összehasonlítható mennyiségű anyagot használunk, akkor az ún. *keverék katalizátorokat* nyerjük.

A használható szilárd katalizátoroknak bizonyos követelményeknek kell megfelelniük. Ilyenek: nagy aktivitás és szelektivitás, hosszú élettartam, nagy ellenálló képesség, a túlmelegedéssel szembeni érzéketlenség, a katalizátormérgekkel szembeni ellenállóság, könnyen megvalósítható regenerálás, az előállításhoz szükséges anyagok hozzáférhetősége és alacsony ára.

A katalizátorok aktivitását *termelési kapacitásukkal* szokás megadni, amely alatt az egységnyi tömegű katalizátorral, egységnyi idő alatt előállított termék mennyiségét értjük. Ez fogja meghatározni a gáznemű vagy cseppfolyós hatóanyagok térfogatsebességét ( $V_t$ ), lineáris sebességét és a kontakt időt. *Térfogatsebesség* alatt az egységnyi idő alatt áthaladó hatóanyagok (főleg gázok) térfogata és a katalizátorréteg szabad térfogata közötti viszonyt értjük. A *lineáris sebességet* az egységnyi idő alatt átmenő gáz vagy folyadék térfogata és a reaktor keresztmetszetének felülete közötti viszony formájában szokták megadni. A *kontakt időt* pedig a katalizátorréteg szabad térfogata és az egységnyi idő alatt áthaladó gáz (folyadék) térfogata közötti viszony formájában szokták megadni, rendszerint másodpercekben.

A katalizátorok aktivitása időben változik. Használatuk során három szakaszt különböztetünk meg: érlelési, állandó aktivitási és kimerülési vagy dezaktiválási szakaszt. Az érlelési szakaszban olyan jelenségek játszódnak le, amelyek a katalizátor maximális aktivitását fogják eredményezni. Az állandó aktivitás szakasza tág határok között változhat a különböző katalizátoroknál (néhány héttől több évig). A katalizátorok aktivitásának csökkenését gyakran az ún. *katalizátormérgek* okozzák. Ezek olyan anyagok, melyek irreverzibilisen adszorbeálódnak a katalizátor felületén (az adott körülmények között). Ha ezek az anyagok bizonyos körülmények között eltávolíthatók, akkor a mérgezést (dezaktiválódást) reverzibilisnek, ellenkező esetben irreverzibilisnek mondjuk. Leggyakoribb katalizátormérgek, melyek a katalizátorok aktív centrumaira adszorbeálódnak, a következők:

kénvegyületek (főleg a  $\text{H}_2\text{S}$ ), foszfor-hidrogének (foszfinek, például  $\text{PH}_3$ ), szén-monoxid, víz, halogének stb.

### 3. A technológiai folyamatok gazdaságosságával kapcsolatos fogalmak

A kitermelés vagy *hozam* %-ban fejezi ki, hogy a termék hányad része a sztöchiometrikus mennyiségnek.

Képletben ezt így fejezzük ki:

$$\eta = \frac{T_k}{T_c} \cdot 100\%$$

ahol:

$\eta$  a %-ban kifejezett hozam;

$T_k$  - a kapott termék mennyisége;

$T_c$  - az a termékmennyiség, amelynek elméletileg kellett volna képződnie.

Ha egy bizonyos termék előállításánál több nyersanyagot használunk fel, akkor a hozamot mindegyik viszonylatban ki kell számítanunk. Ha például nitro-benzolt állítunk elő benzolból és salétromsavból, akkor a fenti képletben szereplő  $T_c$  értékét mind benzolra, mind a salétromsavra nézve ki kell számítanunk.

Kiszámítható a hozam úgy is, hogy az elméletileg szükséges és a gyakorlatilag használt nyersanyagmennyiségre vonatkoztatunk:

$$\eta = \frac{N_t}{N_h} \cdot 100\%$$

ahol:

- $N_t$  valamely termék adott mennyiségének előállítására elméletileg szükséges (számított) nyersanyag mennyiségét jelöli;
- $N_h$  - valamely termék adott mennyiségének előállítására gyakorlatilag elhasznált nyersanyag mennyisége.

Igen jelentős azon technológiai folyamatoknak a száma, amelyek során több hasznos termék képződik. Ilyen esetekben meg szokták adni az ún. *technológiai hozamot* (tulajdonképpen ez a kitermelés), amelyet az adott hasznos terméké alakult nyersanyag-molekulák száma közötti százalékos viszony formájában adnak meg. Példaként vegyük a metán oxidációját, amelyben a következő termékek képződnek:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ , és  $\text{CH}_3\text{OH}$ . A felsorolt anyagok mindegyike egy-egy metánmolekulából képződik. A formaldehid ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) technológiai hozama ( $\eta_t$ ) egyenlő lesz:

$$\eta_t = \frac{\text{Formaldehiddé alakult metánmolekulák száma}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH molekulák száma}} \cdot 100$$



A *konverzió* vagy *átalakulás* azt fejezi ki, hogy a reaktorban egyszeri áthaladáskor a nyersanyag hány százaléka alakult át különböző anyagokká. Beszélhetünk *hasznos* és *összes* konverzióról. Az előbbi *kitermelésnek* nevezzük, és azt mutatja meg, hogy a nyersanyag hány százaléka alakult át az általunk kívánt hasznos anyagokká, míg az utóbbi %-ban fejezi ki a különféle anyagokká átalakult nyersanyag mennyiségét. Ha például 100 kg nyersanyagból 80 kg alakult át, s ebből 70 kg a kívánt terméké alakult, akkor az összes konverzió 80%, a hasznos konverzió pedig 70%.

A *gyártási kapacitás* az adott reaktorban egy bizonyos idő alatt gyártható termék mennyiségét jelenti (például valamely készülék napi gyártási kapacitása 400 tonna). Nem tévesztendő össze a *kapacitással*, amely befogadóképességet jelent.

A *termelékenység* az egységnyi idő alatt gyártott terméket jelenti mennyiségben vagy értékben kifejezve. A munka termelékenysége pedig a termelésben közvetlenül, vagy közvetve foglalkoztatott dolgozók egy főre eső termékértéket vagy termékmennyiséget jelenti. Például az egy főre eső termelési érték egy hónap alatt 81500 USD. A termelékenységnek ez a kifejezési módja jellemző lehet a gyártás gépesítésének mértékére is.

A *termelési költségek* több tételből tevődnek össze. Fontosabbak a következők:

- a nyersanyagköltség, a gyártáshoz közvetlenül felhasznált nyersanyagok értéke;
- az energiaköltség, a gyártásnál elhasznált energia értéke;
- a közvetlen munkabér, vagyis azoknak a dolgozóknak a munkabére, akik a termékek előállításával közvetlenül foglalkoznak (mérnökök, munkások);
- az amortizáció, a gyártóberendezés elhasználódása következtében beálló - értékcsökkentés, amit beszámítanak a termelési költségekbe;
- a rezszi jellegű általános költségek, a gyár azon részeinek a költségei, melyek nem végeznek közvetlenül termelőmunkát (igazgatás, irodák, karbantartó műhelyek, fürdők, stb.)
- általános amortizáció (a nem közvetlen termelőmunkát végző berendezések épületek, - utak stb. elhasználódásával járó értékcsökkenés beszámítása a termelési költségbe);
- egyéb költségek, a termék árának az a része, amit adóra, kutatásra, a gyár fejlesztésére, új épületekre, új gépekre, új eljárások bevezetésére és a szociális kiadások egy részére fordítanak (gyermekotthon, óvoda, üdülő, sport stb.).

Az *anyagmérleg* a gyártási folyamatok szakszerű követését, ellenőrzését teszi lehetővé. Magában foglalja a nyersanyagokat, a kapott termékeket (főtermék, melléktermék, selejtáru, maradékanyag, hulladék) és a veszteséget. Az anyagmegmaradás törvényén alapszik. Összeállításánál figyelembe kell venni azokat a reakciókat, melyek a nyersanyagok (anyagok) átalakításának alapját képezik.

A gondosan összeállított anyagmérleg fölhívja az illetékesek figyelmét a technológiai folyamat lejátszódásában mutatkozó mindenféle rendellenességre (a hozam csökkenése, a selejt növekedése, a hulladék anyag megjelenése stb.), amely a szakemberek beavatkozását sürgeti. Ha minden szükséges intézkedést megteszünk, s a hiányosságok részben vagy egészében így is megmaradnak, akkor a berendezések kezelésével megbízott személyzet hiányos szakmai felkészültségére kell gondolnunk. A felmerülő rendellenességek leküzdése során gyakran olyan módszereket alkalmaznak és dolgoznak ki, amelyek a termelés modernizálását, a technológiai fejlődését szolgálják.

Az anyagmérleg kifejezésére a következő egyenlet szolgál:

$$G_k = G_v + v,$$

ahol

$G_k$  - a kiinduló anyag (nyersanyagok) mennyisége;

$G_v$  - a végtermékek mennyisége;

$v$  - a veszteségek mennyisége.

Az anyagmérleg lehet *részleges* vagy *parciális*, amikor a gyártási folyamat egyik vagy másik műveletére vagy folyamatára, esetleg egyik egész szakaszára vonatkozik, és *általános*, ha az egész technológiai folyamatot felöleli. Ugyancsak parciális az anyagmérleg, ha csupán valamelyik hatóanyagra érvényes. Például a NaCl vizes oldatának elektrolízise során a Na-ra vonatkozó parciális anyagmérleget a következőképpen adhatjuk meg:

Nyersanyagok		Végtermékek	
Kezdeti formában	A Na mennyisége, kg	Végső formában	A Na mennyisége, kg
NaCl	.....	NaOH	.....
		NaCl	.....
		NaClO	.....
		NaClO <sub>3</sub>	.....
100%	100%	100% veszteség	100% veszteség

1. táblázat

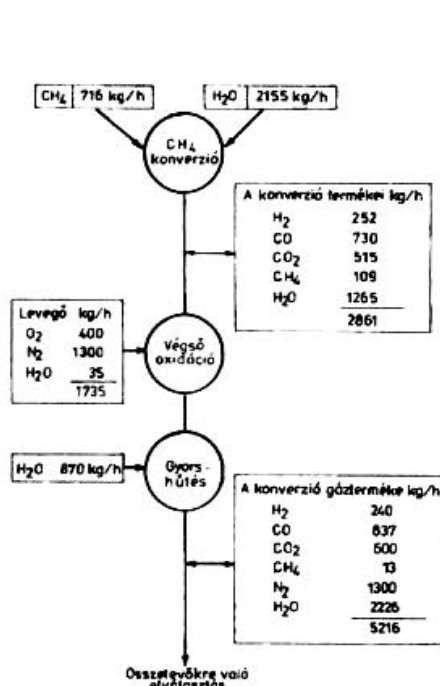
A bonyolultabb készülékeknél az anyagmérleg elkészíthető azoknak csupán egy részére. Például ezt a desztilláló oszlopoknak minden tányérjára nézve el kell készíteni, hogy annak működését figyelemmel kísérhessük.

Az anyagmérleg fontos kelléke a készülékek és berendezések méretezésének is. Elkészítésénél gyakorlatilag a következőképpen járunk el:

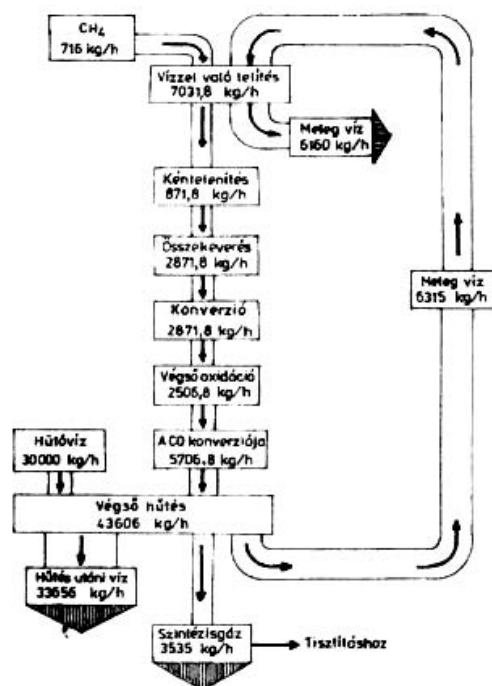
- felvázoljuk a gyártás folyamatábráját (sémáját);
- meghatározzuk a gyártás során elért hozamot (a lejátszódó kémiai reakciók figyelembevételével);
- összeállítjuk a technológiai folyamat mindegyik szakaszára nézve a parciális anyagmérleget (amelyet a megfelelő szakaszon belül szereplő alpműveletek és folyamatok anyagmérlegeinek összegzése útján nyerünk);
- a szakaszonkénti anyagmérlegek összegzésével az egész berendezésre (technológiai folyamatra) szóló általános anyagmérleg birtokába jutunk. Ennek segítségével könnyen kiszámítható a különböző nyersanyagok fajlagos fogyasztása, az anyagmérlegben szereplő mennyiségeknek a kapott termékek mennyiségével való osztása útján (a nyersanyag mennyisége, t/végtermék, t = fajlagos fogyasztás).

Az anyagmérleg jobb szemléltetésére táblázatszerűen feltüntethetők a képződő anyagok is, amelyek megkönnyítik a gyártás nyomon követését. Ezt a megoldást szemlélteti az 1. ábra, amely a metánnak vízgőzzel való krakkolását mutatja be.

Az anyagmérleg igen szemléltetően mutatható be a Sankey-féle diagramokkal; a metán krakkolására nézve ezt a 2. ábra mutatja be.



1. ábra. A metán vízgőzzel való krakkolása



2. ábra. Sankey-féle diagram

Az *energiamérleg* az energia megmaradásának törvényén alapszik. Magában foglalja a rendszerbe belépő és távozó összes energiaformákat. Az anyagmérleghez hasonlóan lehet parciális és általános. Ipari körülmények között leggyakoribb a hőenergiára vonatkozó energiamérleg. Szakaszos folyamatokra nézve a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$\sum Q_k + \sum Q_j = \sum Q_l + \sum Q_m,$$

ahol:

$Q_k$  - a rendszerrel közölt hőmennyiségek;

$Q_j$  - a rendszerben eleve jelenlevő hőenergia;

$Q_l$  - a rendszer által leadott hőenergia;

$Q_m$  - a folyamat végén a rendszerben megmaradt hőenergia.

$\sum Q_k$  - a nyersanyagok hőtartalma + a rendszerrel közölt hőmennyiség + a reakcióhő (exoterm reakciók esetén);

$$\sum Q_l = L$$

A folyamatosan működő berendezések energiamérlege lényegesen egyszerűbben fejezhető ki:

$$\sum Q_k = \sum Q_l$$

Az anyag- és energiamérleget a vállalat általános gazdasági mérlegének az összeállításánál is felhasználják.

A legmegfelelőbb *gyártástechnológia kiválasztásánál* nagy figyelmet kell fordítani a gazdaságosságra, amelyet a rendelkezésre álló szakirodalom gondos tanulmányozása, a hazai adottságok felmérése, a külföldön elért megvalósítások, és főképpen a laboratóriumi kísérleti eredmények alapján lehet felmérni. A kiszemelt folyamatot előbb laboratóriumban, majd *pilot*, esetleg félipari berendezésben kell tanulmányozni teljes részletességgel, csak ezután kerülhet sor az ipari berendezés megépítésére. Nagy mennyiségű termék gyártása esetén félipari berendezés építése is célszerű. A különböző szinten folytatott kísérletezés során igen sok tényezőt kell figyelemmel kísérni. Ezek közül megemlíjtük a legfontosabbakat:

- a nyersanyagok fizikai és kémiai tulajdonságainak tanulmányozása és tárolásuk kivitelezési módjának megismerése;
- a feltételezett nyersanyagforrás gondos felmérése;
- a folyamat kivitelezésével kapcsolatos minden tudnivaló összegezése (paraméterértékek meghatározása, ellenőrzése és szabályozása, az adagolás megoldása stb.);
- a reaktor geometriájának gondos megválasztása, a megépítéséhez szükséges ötvözet kiválasztása;
- a termékek minőségének meghatározására szükséges módszerek leírása;
- az anyag- és energiamérleg elkészítése;
- a gyártás hozamának a megállapítása;
- a gyártás folyamatábrájának a megszerkesztése;
- a melléktermékek és a hulladék anyagok értékesítésének a megjelölése;
- a gyártáshoz szükséges vízforrás kiválasztása;
- az ipari szennyvizek tisztításának leírása az alkalmazott analitikai módszerek pontos megjelölésével és részletes leírásával;
- a fajlagos fogyasztások kiszámítása stb.

A gyártási folyamat kiválasztásánál, illetve kidolgozásánál nagy gondot kell fordítani a *munkavédelmet* biztosító berendezésekre, a *tűzvédelemre* és a robbanásveszélyre, melynek elhanyagolása igen sok balesetnek és anyagi veszteségnek lehet az okozója. Ezek megoldásával minden gazdasági egységben külön ügyosztály foglalkozik, amelynek az élén rendszerint egy mérnök áll.

A munka biztonságát szolgálja mindenekelőtt a munkahelyeken a munka végzésére, a közlekedés lebonyolítására szükséges tér kellő nagysága. Így például a közlekedési közök legalább 0,8 m szélesek kell hogy legyenek, és feltűnő, fehér, széles festékvonallal kell ellátni őket. Lepárló készülékekbe, edényekbe, tartályokba, csatornába, aknába, amelyek könnyen gyúló, lobbanékony gázokat vagy gőzöket tartalmazhatnak, beszállni és azokban világítani csak biztonsági lámpával szabad. Ha az áramütés veszélye is fennáll, és a világításra villamos lámpát használnak, annak feszültsége nem lehet nagyobb 24 voltnál. Gázvezetékek tömítésének vizsgálatát sohasem szabad nyílt lánggal, hanem mindenkor szappan vagy detergens vizes oldatával kell elvégezni. 1,3 m-nél magasabb karzatokat, dobogókat, feljárókat, állványokat legalább 1 m magas korláttal kell ellátni. A gépek és gépi

berendezések forgó, mozgó, veszélyt jelentő részeit úgy kell burkolni vagy elkeríteni, hogy a veszélyes helyekkel való véletlen érintkezést is biztosan megakadályozzuk. Így a gépek hajtószíjait okvetlenül burkolni kell. Mozgásban levő géprészek kenésére önműködő kenőkészülékeket kell alkalmazni. A szükséges helyeken önműködő jelzőberendezéseket kell elhelyezni. A könnyen hozzáférhető helyen lévő, égési sérülést okozó forró vezetékeket el kell keríteni, vagy kellő szigeteléssel kell ellátni.

Minden olyan munkahelyen, ahol a munkás testi épségének védelmére különleges felszerelés (bőr- vagy gumikesztyű, tűzálló kéz- és lábszárvédő, fatalpú cipő stb.) szükséges, azt az alkalmazottak rendelkezésére kell bocsátani, használatát pedig ellenőrizni kell. A termelőegységek dolgozóinak törekedniük kell arra, hogy üzemeiket minél korszerűbb és jobb biztonsági berendezésekkel lássák el, hogy így biztonságosabbá, gyorsabbá tegyék munkájukat, saját erejük és egészségük megvédése mellett.

A tűzvédelem szempontjából tudnunk kell, melyek a tűzbiztos anyagok. Ezek maguktól nem gyulladnak meg és nem gyújthatók meg. Az üzemi helyiségek, épületek közül azok tűzbiztosak, melyek tűzálló anyagokból, kellő falvastagsággal készültek, és jól zárhatók. A keletkezett tűz oltásánál három teendőt kell szem előtt tartani: a hőmérsékletet az égési hőfok maximuma alá kell szorítani; az oxigént a tüztől távol kell tartani; a gyúlékony égő anyagokat el kell távolítani. A tűz elkerülése végett különböző szabályokat írnak elő, főként a vegyszeti berendezések építésénél és működtetésénél. A tűzveszélyes üzetrészekben kéznél kell lenniük az ott előforduló tűzveszélyes anyagoknak megfelelő tűzoltó berendezéseknek, melyeknek a kezelésével minden dolgozónak tisztában kell lennie. Ezek közül a leghatásosabbak azok, amelyeknek a töltete szén-tetrakloridból és szén-dioxidból áll. Használatuk esetén gázmaszkot kell viselni, mivel oltás közben az igen mérgező foszgén képződhet. Kiválóan alkalmas villamos áram okozta tüzek oltására, mivel a szén-tetraklorid nem vezeti az elektromosságot. Ha a tűz oltásánál már előzőleg vízzel próbálkoztunk, gondosan kell eljárunk, mivel sósav keletkezhet, ami amellet, hogy savanyú, fojtó szagú, a berendezést is súlyosan korrodálhatja.

Az utóbbi időben egyre gyakoribbak a szén-dioxiddal és finom bentonitporral töltött tűzoltó készülékek, melyek mindenféle tűz oltására alkalmasak.

Raktárban, ahol olyan anyagot tárolunk, amely könnyen öngyulladást szenvedhet, valamint petrokémiai egységekben, igen tanácsos önműködő tűzoltó készülékeket alkalmazni. Nagy gyártelepeken meg kell teremteni az önálló tűzoltó-hálózatot, amely független a városi és helyi vízvezetékétől. Ezt el kell látni tűzszivattyúval és külön a tűzoltás részére létesített kúttal, amely biztosítja az oltáshoz szükséges vízmennyiséget akkor is, ha a városi vízszolgáltatás nem működik. Elektromos kapcsolókat és biztosítékokat robbanásveszélyes üzetrészben elhelyezni tilos! Ilyen esetben, ezeket az épületen kívül kell elhelyezni.

Miután a szükséges munkavédelmi és tűzbiztonsági intézkedéseket megtettük, elkezdhetjük a gyártási folyamatot, melyhez szükségünk van:

- nyersanyagokra;
- energiára;
- készülékekre, gépekre és berendezésekre;
- munkaerőre.

#### 4. Nyersanyagok

Azokat az anyagokat, melyeket a különböző gyártási folyamatok során termékekké alakítanak át, *nyersanyagoknak* nevezzük. Attól függően, hogy milyen szerepük, fontosságuk van a gyártásban, megkülönböztetünk *alapnyersanyagokat* (fő nyersanyag) és *segédnyersanyagokat*, ezeket röviden *alapanyagoknak* és *segédanyagoknak* nevezzük. Az előbbiekre jellemző, hogy a gyártott termékben az őket alkotó kémiai elemek mindegyikével vagy legalább hogy hiányukban a gyártás igen gyakran lehetetlenné válik. Például a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (kalcinált szóda) előállításához a Solvay-féle eljárás szerint a következő nyersanyagok szükségesek:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ . Ezek közül a konyhasó, a szén-dioxid és a víz alapanyagok, mert legalább valamelyik elemükkel szerepelnek a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  összetételében, míg az ammónia segédanyag, mivel a szóda összetételében sem a nitrogén, sem a hidrogén nem vesz részt. Ennek ellenére, ammónia nélkül, Solvay-féle eljárás szerint nem nyerhető  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Eredetüket tekintve, beszélhetünk *természetes* és *ipari* vagy *szintetikus* nyersanyagokról. Az előbbieket a természetes nyersanyagforrások kiaknázása útján nyerik, míg az utóbbiak valamilyen gyártási folyamat termékei:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}_2$ , különböző polimerizációs monomerek stb.

A természetes eredetű nyersanyagok tovább csoportosíthatók *ásványi*, *növényi* és *állati* eredetűekre. A jelentősebb ásványi eredetű nyersanyagok közül említésre méltó: a kőszén, kőolaj, földgáz, ércek, szervesetlen sók ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  stb.), melyeket a természetben előforduló megfelelő telepek kitermelése útján nyerik.

A növényi eredetű nyersanyagok igen nagy számban léteznek: gabonafélék, faféleségek, nád, burgonya, cukorrépa, kender, len, dohány, étolajat tartalmazó növényi magvak és bogyók, zöldségfélék, gyümölcsök (kerti és erdei gyümölcsök) stb.

A fontosabb állati eredetű nyersanyagok a következők: hús, bőr, csont, szőr, prémek, vér, tej, tejföl, belső szervek, gyapjú, chilei salétrom stb.

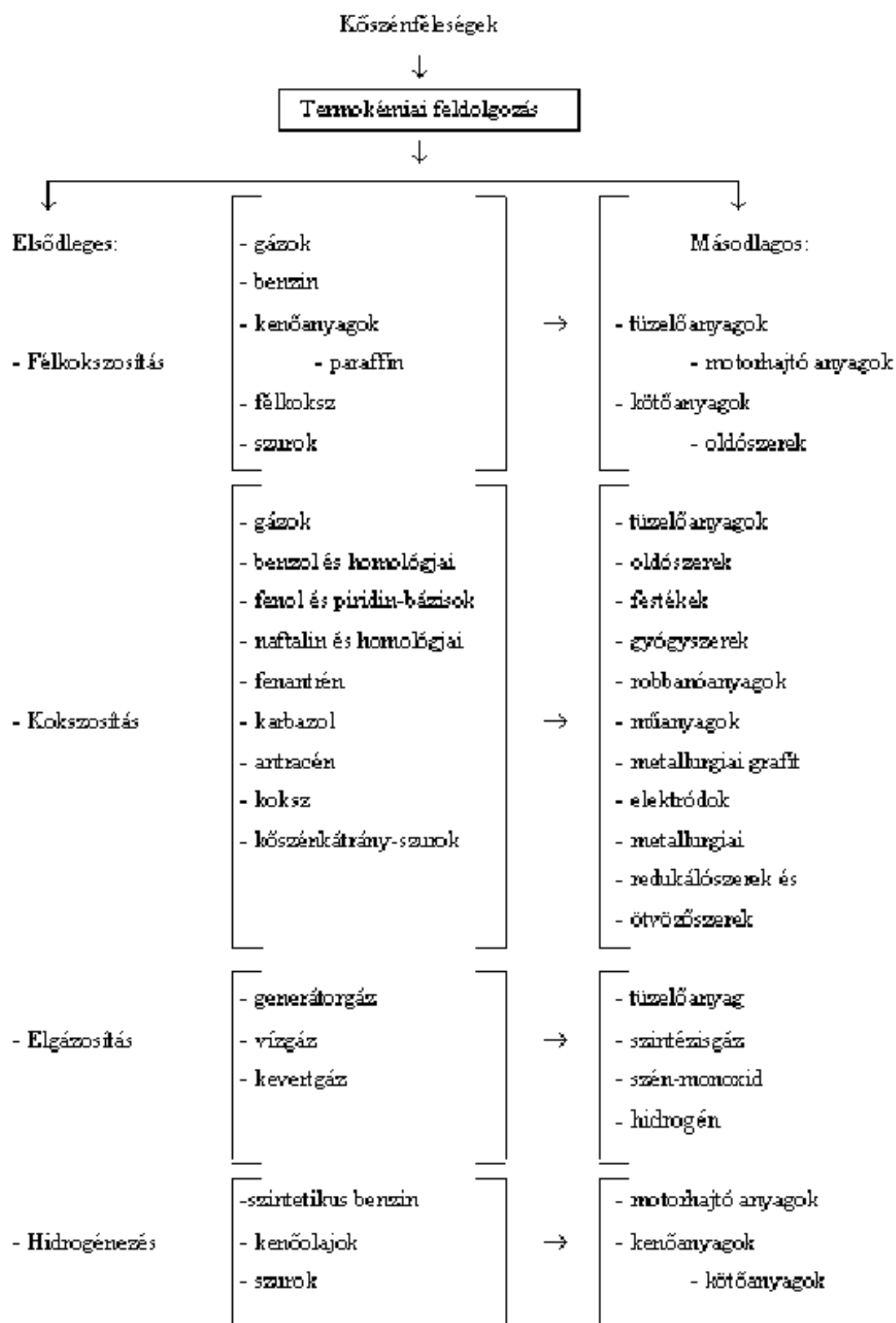
A növényi és állati eredetű nyersanyagokra jellemző, hogy újratermelhetők, illetve regenerálhatók, aminek igen nagy szociális és gazdasági jelentősége van. Ezzel szemben az ásványi eredetű nyersanyagforrások irreverzibilisen kimerülnek, nem termelhetők újra. Tárolásuk során biztosítani kell a romlásukat megelőző feltételeket.

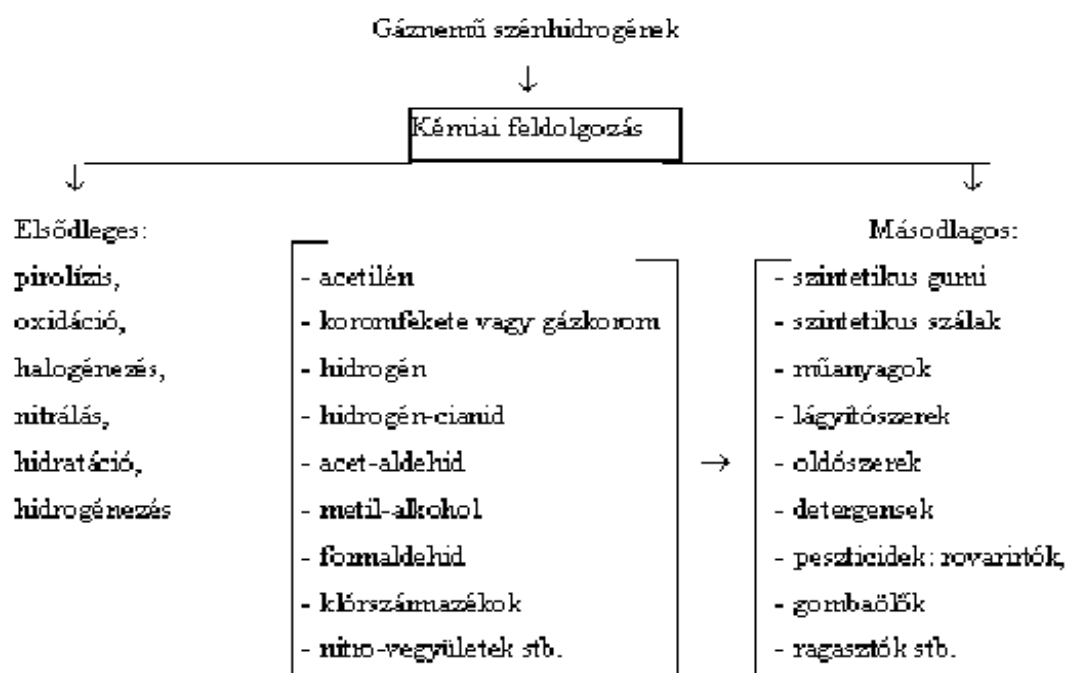
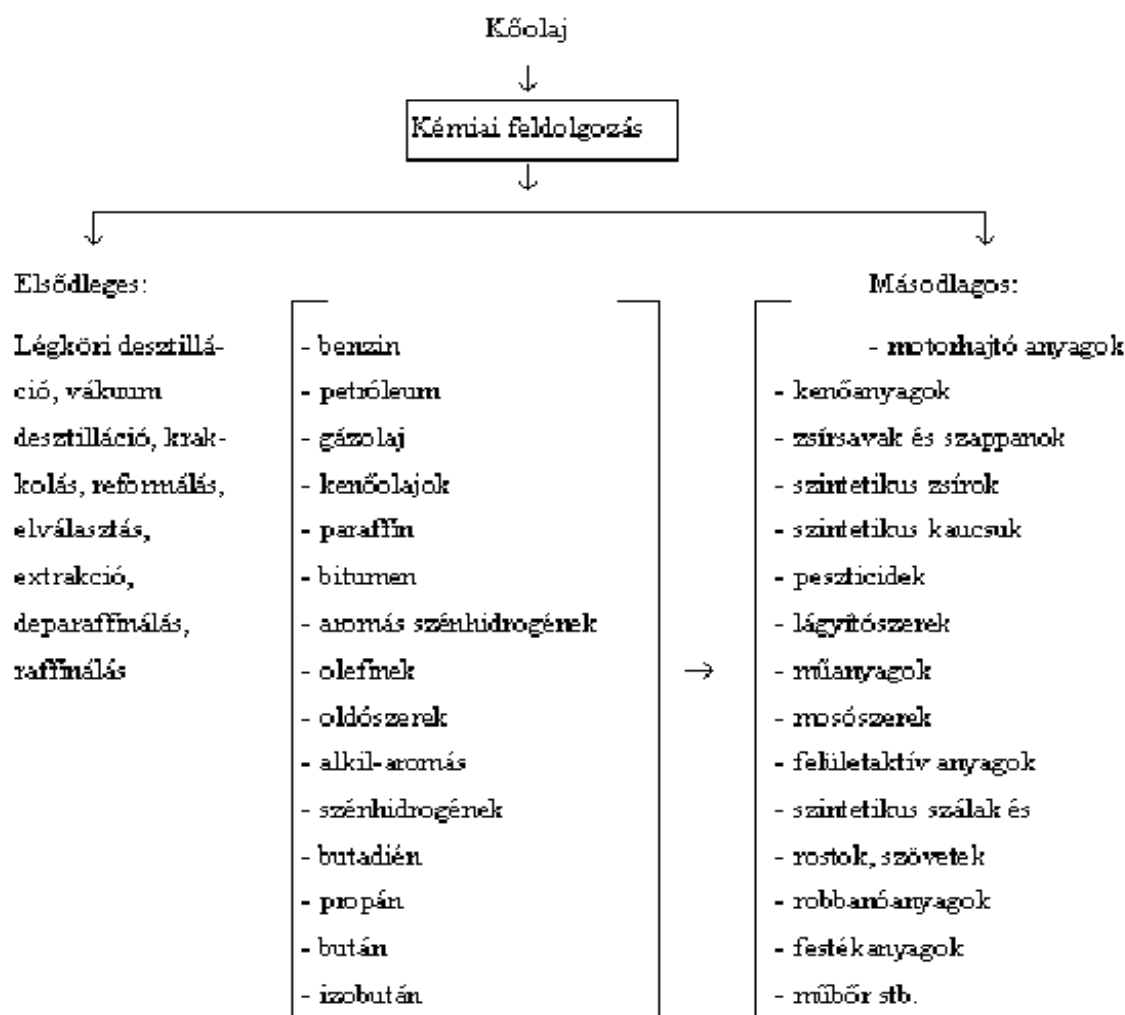
Az ásványi eredetű nyersanyagok feldolgozásával foglalkozik a kémiai ipar két ága, a szervesetlen és a szerves kémiai ipar (amely magában foglalja a petrokémiát is), az építőanyag-ipar, az extrakciós metallurgia (fémek előállítása), a szénfeldolgozó ipar stb.

A növényi és állati eredetű nyersanyagok feldolgozásával foglalkozik a szerves kémiai ipar (gyógyszeripar, festékipar stb.), az élelmiszer- és textilipar, a bőr- és zsírfeldolgozó ipar stb.

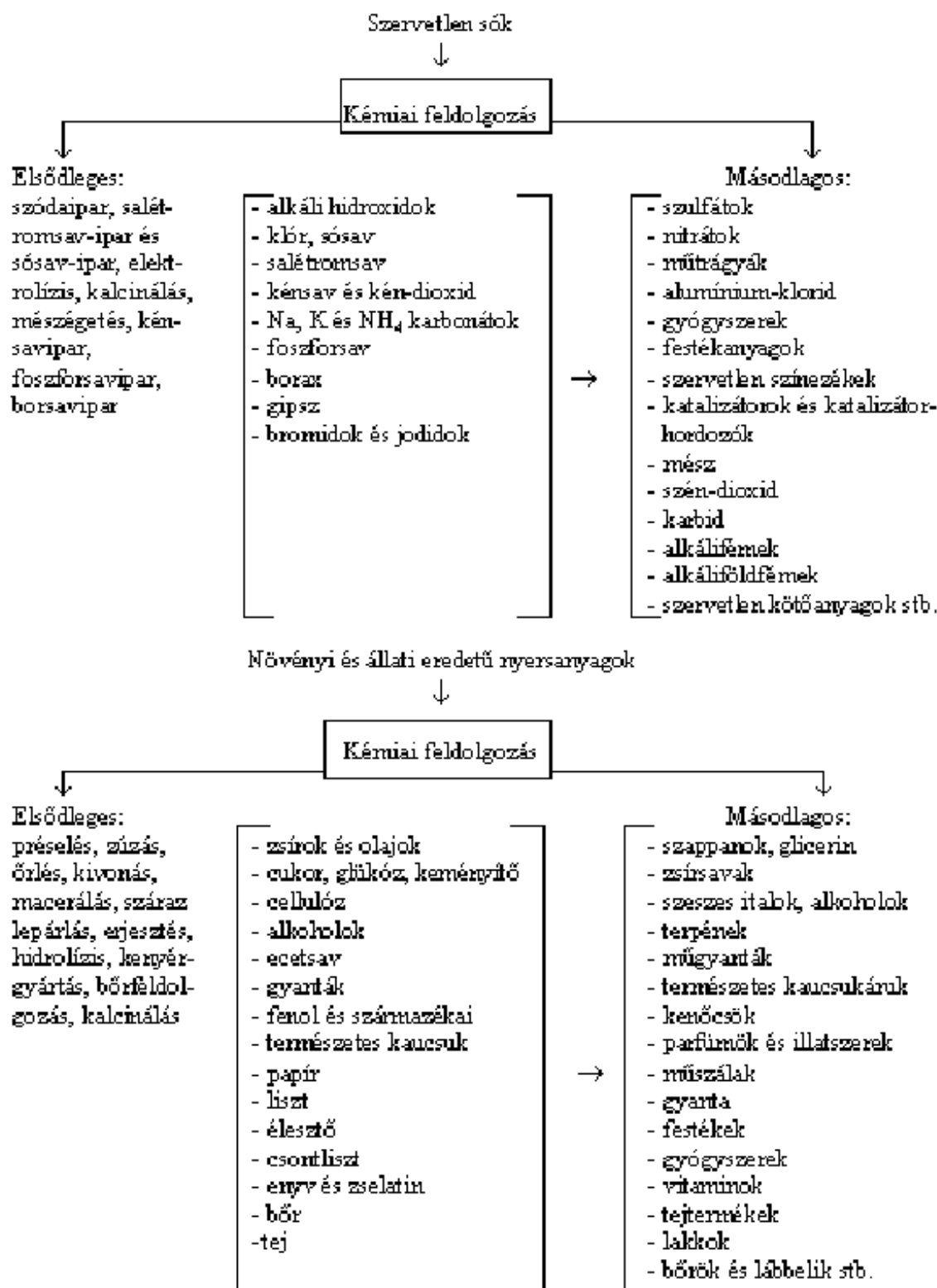
Hazánkban az említett nyersanyagforrások mindegyike megtalálható, amely biztosítja az ipar minden ágának arányos fejlődését. Ezek ipari értékesítését a következő táblázatok szemléltetik, amelyekben előbb az ipari feldolgozás útján nyerhető ipari nyersanyagok, majd az ugyanúgy előállítható végtermékek szerepelnek.

Megjegyzendő, hogy a nyersanyagok csoportjába tartozik a levegő és a víz is, melyek igen sok technológiai folyamatban jelennek meg és amelyek nélkül emberi tevékenység nem képzelhető el. A levegőből állítják elő az oxigént, nitrogént és argont is.









## 5. Az iparban használt energiafélésegek

A kémiai iparban leggyakrabban a hő, elektromos, mechanikai, kémiai és fényenergiát használják. Az első hármat, közvetlen vagy közvetett úton, különböző energiaforrásokból nyerik, amelyek közül fontosabbak: a vízesések, a szilárd, cseppfolyós és gáznemű

tüzelőanyagok, a radioaktív anyagok és a földmélyi nagy hőmérsékletű rétegek. Az említett energiafőleségeket az adott technológiai folyamat során rendszerint kombináltan használják.

A *hőenergiát* a kémiai folyamatok nagy többségénél alkalmazzák, a folyamat lejátszódását biztosító hőmérséklet megvalósításához (hőközlés vagy hőelvonás útján). Ügyszintén nagyszámú fizikai alpművelet igényel tekintélyes mennyiségű hőenergiát: melegítés, elpárologtatás, desztillálás, szárítás, gőzelőállítás stb. A hőenergiát leggyakrabban a különböző tüzelőanyagok elégetése után nyerik, máskor viszont az elektromos energiát alakítják át hőenergiává. Nem lebecsülendő a kémiai reakciók által termelt hőmennyiség sem. Több olyan exoterm folyamatot ismerünk, amelyben a reakcióhő biztosítja a gyártási folyamathoz szükséges hőt (autoterm folyamatok: metanol előállítása, ammónia szintézise, kén-dioxid oxidációja kén-trioxidá, piritpörkölés).

Az *elektromos energiát* előszeretettel alkalmazzák mindenütt, ahol ez fizikailag lehetséges és nem megy a gazdaságosság rovására. Ez azzal magyarázható, hogy a szállítása és más energiaformává való átalakítása könnyen megvalósítható, rajta keresztül a hőmérséklet igen pontosan szabályozható, tiszta munkafeltételeket biztosít stb.

Az elektromos energiát közvetlenül használják nagyszámú készülék üzemeltetéséhez, az automata rendszerek működtetéséhez és különböző elektrokémiai folyamatok (konyhasó elektrolízise, timföld elektrolízise, galvanizálás, eloxálás stb.) megvalósításához, metallurgiai és más típusú kemencék fűtésére, az ércék elektromágneses úton való dúsítására, az igen elterjedt elektromos szűrők különféle típusainak működtetésére stb. Mind az egyenáramot, mind a váltóáramot használják 220, 380 és 500 V feszültséggel. Nagyobb fogyasztók a 3, 6, 10, sőt 15 kV-os áramot használják, amely gazdaságosabban szállítható. Leghasználtabb a 380 V-os háromfázisú 50 Hz frekvenciájú váltóáram. Az egyenáramot főleg az elektrokémiai folyamatok és egyenáramú motorok üzemeltetésére használják. Váltóáramból egyenirányítók segítségével nyerik ezt (egyenirányítás).

Az elektromos energiát nagy távolságokra nagy feszültséggel szokták szállítani, mivel a veszteség így kisebb. A nagyfeszültségű hálózatok általában 100, 250, 300 és 400 kV-osak. A feszültség csökkentését vagy növelését transzformátorokkal végzik, amelyet a különböző távolságokban megépített transzformátorállomásokon helyeznek el.

Azok a termelőegységek, melyek nagy mennyiségű elektromos energiát fogyasztanak és amelyeknek a szomszédságában sok gőzt fogyasztó egység van, rendszerint saját hőerőművel rendelkeznek, mivel ilyen feltételek mellett az elektromos energia előállítása kifizetődő. Az elektromos energia szolgáltatása folytonos kell hogy legyen, mert csak így biztosítható a készülékek, gépek és berendezések zavartalan működése. Az áramszolgáltatásban előálló megszakítások sok zavart okoznak a termelésben, míg egyes esetekben a berendezések súlyos károsodását idézhetik elő.

A *mechanikai energiát* igen elterjedten használják a fizikai műveletek elvégzéséhez (szűrés, keverés, centrifugálás, osztályozás, zúzás stb.).

A *kémiai energia* különböző reakciókban keletkezik (oxidáció, beleértve a tüzelőanyagok égetését is, polimerizáció, különböző anyagok bomlása stb.) és használdik el.

A *fényenergia* elősegíti a fotokémiai folyamatokat, fotoelektromos cellákban elektromos energiává alakítható, míg a Nap sugárzó energiájából a „napkemencékben” hőenergiát nyerünk.

## 6. A vegyiparban használt termelőeszközök

Az energia termeléséhez, valamint a különböző műveletek és folyamatok elvégzéséhez nagyszámú gép, készülék és berendezés szükséges.

A gépeket rendeltetésük alapján *erőgépekre* és *munkagépekre* oszthatjuk. Az előbbieket segítségével az energia valamilyen fajtáját átalakítjuk másfajta energiává, míg az utóbbiak segítségével az energia valamilyen fajtáját átalakítjuk mechanikai munkává. Az erőgépek csoportjába tartoznak a generátorok és a motorok.

A generátorok segítségével a mechanikai energiát vagy valamilyen hőhordozó belső energiáját más energiává alakítja át. A motorok pedig az energia valamilyen fajtáját mechanikai energiává alakítják át. Ilyen megfontolás alapján egy szivattyú generátornak tekinthető, mivel hidraulikus energiát fejleszt. A vízturbina viszont hidraulikus motornak minősíthető. Hasonlóképpen, az elektromos energiát fejlesztő gép elektromos generátor, míg az elektromos energiát mechanikai energiává átalakító gép elektromos motor.

Attól függően, hogy milyen energiával üzemeltethetők, beszélhetünk: elektromos, hidraulikus, pneumatikus, termikus stb. gépekről.

A munkagépek csoportjába tartoznak a *megmunkáló-* vagy *feldolgozógépek* (zúzó-, őrölő-, osztályozó-, nyíró-, forgácsoló-, stb. gépek) és a *szállítógépek* (szivattyúk, kompresszorok, szállítószalagok, vonatok, teherhajók stb.).

Vegyipari szempontból *készülékeknek* illetve *reaktoroknak* nevezzük az olyan berendezéselemeket, amelyekben valamilyen kémiai folyamat játszódik le (nyersanyagok kémiai átalakítása). Így beszélhetünk oxidáló, hidrogénező, klórozó, szulfonáló, krakkoló stb. készülékekről (reaktorokról).

A *berendezések* készülékekből, gépekből és gépcsoportokból álló ipari építmények, amelyek a technológiai folyamatok kivitelezésére szolgálnak. Attól függően, hogy milyen mennyiségű nyersanyag feldolgozására alkalmazhatók, megkülönböztetünk laboratóriumi, pilot, félipari és ipari berendezéseket.

Mielőtt egy kiszemelt folyamatot az iparban alkalmaznának, azt előzőleg laboratóriumi berendezésekben gondosan tanulmányozzák; amennyiben az így kapott kísérleti eredmények pozitívak, akkor kerülhet sor a kísérletek folytatására pilot berendezésekben. Ha az illető terméket nagyipari mennyiségben kell gyártani, akkor az ipari berendezés megépítése előtt általában meg szokták építeni a félipari berendezést is, amellyel befejezik az alkalmazásra szánt technológiai folyamat kikísérletezését, s csupán ezután kerül sor az ipari berendezés megépítésére.

## 7. Az ipari termékek osztályozása

A technológiai folyamatok során különböző termékeket nyerünk, melyek lehetnek: főtermékek, melléktermékek, selejtárúk, maradékok és hulladékok.

A *főtermék* képezi a gyártási folyamat tárgyát, legfőbb célját. A *melléktermékek* a gyártási folyamat velejárói, a főtermékekkel párhuzamosan keletkeznek anélkül, hogy a gyártás célját képeznék. A *selejt* olyan termék, ami nem felel meg a gyártás előírásainak, minősége eltér a szabványokban meghatározott termék minőségétől (forma, méret, szerkezet, összetétel stb.), és nem hozható helyre. *Maradék*nak nevezzük a nyersanyagok feldolgozása során nyert olyan anyagot, amely a továbbiakban feldolgozásra kerül. *Hulladék*nak nevezzük a gyártás (feldolgozás) során nyert olyan anyagot, amely az adott feltételek között (technikai és

gazdasági) nem értékesíthető, de megtörténhet, hogy a gyártási folyamatok tökéletesítése útján a közeljövőben nyersanyagként feldolgozást nyerjen.

A fentiek szemléltetésére a kőszén termokémiai feldolgozását vehetjük alapul. Ennek legjelentősebb eljárása a metallurgiai koks előállítása, amely a gyártás főterméke. Ezzel egy időben többek között nagy mennyiségű kátrány is képződik, amely a melléktermék szerepét tölti be. Ennek desztilláció útján való feldolgozása során benzolt, fenolt, antracént, naftalint stb. nyernek. Maradékként a kőszénkátrány-szurkot nyerik, amit főleg kötőanyagként használnak fel az ipari grafitелеktródok előállításánál. Az antracénolaj kivonásánál visszamaradó folyadék képezi a hulladékot. A kátrányszurokból és petróleumkokszból rossz égetés útján nyert repedt vagy eloxidált elektródok képezik a selejtárut.

Attól függően, hogy a termékek egy adott berendezésben a gyártás milyen szakaszában vannak, megkülönböztetünk *végtermékeket*, *nyerstermékeket* és *félgyártmányokat* vagy *féltermékeket*.

A végtermékek a szabvány által előírt minden tulajdonsággal rendelkeznek. A nyerstermékek raffinálásra vagy készremunkálásra szorulnak (simító megmunkálás). A féltermékek további megmunkálásra várnak.

## 8. A termékek minősége

A gyártási folyamatok során nyert termékeknek rendelkezniük kell bizonyos tulajdonságokkal, amelyek meghatározzák minőségüket. Ezeknek a meghatározása és betartása országos jelentőségű probléma, amelynek megoldásával az Állami Szabványügyi és Metrológiai Hivatal foglalkozik (Oficiul de Stat pentru Standarde și Metrologie). Ez különböző állami dokumentumokat bocsát ki, amelyekben a belföldi és külföldi piacra szánt legkülönbözőbb termékeknek minőségét írja le. A hivatal által kibocsátott füzetek *műszaki előírásokat*, *belső normákat* és *szabványokat* (caiet de sarcini, norme interne și standarde de stat) tartalmazzak. Ezek közül a legfontosabbak a szabványok, amelyeket hazánkban a STAS szimbólummal jelölnek.

A szabványosítás széles körű, szervezett állami tevékenység, amelynek célja a gazdasági életben s főleg a termelésben jelentkező technikai feladatok szabályozása, egységesítése. A szabványosítás során azokat a technikai megoldásokat választják ki, melyek a legnagyobb technikai-gazdasági előnyt képviselik, és bennük található a vásárló igénye a termelő lehetőségeivel. E nagy akcióhoz sorolható a különböző tudományos fogalmak pontos leírása, a mértékegységek megjelölése, különböző szimbólumok feltüntetése stb.

A szabványosítás közvetlenül hat egy egész sor, a gazdasági életet befolyásoló tényezőre. Ilyenek például: a termékek minőségének a biztosítása és állandó javítása (a lényeges minőségi jellemzők megjelölése útján), a termékek minőségének ellenőrzésére szolgáló módszerek állandó tökéletesítése, az alkatrészek minőségének és méreteinek logikus megválasztása (ami könnyűvé teszi felhasználásukat), a termékek tárolásával, csomagolásával és szállításával kapcsolatos tudnivalók szelektálása, a felek közti jobb megegyezés feltételeinek az elősegítése stb. Mindezek pozitívan befolyásolják a fejlett, modern eljárások alkalmazását, a munka termelékenységét, a nyersanyagfogyasztás csökkentését, az egységek közti kooperációt, a berendezések automatizálását, a termékek árának csökkenését stb.

A kibocsátott szabványok lehetnek állami (nemzeti) és nemzetközi jellegűek. Hazánkban háromféle szabványt különböztetünk meg:

- alkalmazott szabványok (STAS);

- kísérletezés alatt álló szabványok (STAS E);
- különféle célokra ajánlott szabványok (STAS R).

Az alkalmazott szabványok véglegesített tartalommal rendelkeznek, és a bennük foglaltak a törvény erejével hatnak. Betartásuk az illetékesek számára kötelező. Minden egyes szabvány rendelkezik egy számmal, amely a szimbólum után következik, majd ezt követi egy kötőjel és a szabvány kibocsátási évének utolsó két számjegye. Például a 6573 számú, 1975-ben érvénybe lépett szabványt a következő képpen jelöljük (Romániában): STAS 6573-75. A szabványon feltüntetik még azt a területet is, amelyre érvényes.

A nemzetközi szabványok olyan adatokat tartalmaznak, amelyek lehetővé teszik a termékek világpiaci minőségének ellenőrzését és betartását, s így hozzájárulnak az együttműködési kapcsolatok fejlesztéséhez, a külkereskedelem bővítéséhez, a gazdasági élet fejlődéséhez.

A romániai viszonyok között a vegyészeknek és vegyészmérnököknek el kell sajátítaniuk a román nyelvű műszaki kifejezéseket is. Ezzel kapcsolatban a bevezetés céljából néhány fontosabb kémiai műszaki kifejezést, fogalmat sorolok fel, mind magyar, mind román nyelven.

## 9. Szószedet

kémiai technológia = tehnologie chimică;

módszer = metodă;

eljárás = procedeu;

technológiai folyamat = proces tehnologic;

termelési folyamat = proces de producție;

alapművelet = operație unitară;

alapfolyamat = proces unitar;

a technológiai folyamat lefutása ill. egyszerű folyamatára = flux tehnologic;

a technológiai folyamat sémája = schema tehnologică de proces;

technológiai folyamatára = schemă tehnologică de instalație;

egy technológiai folyamat lehet:

szakaszos = discontinuu;

folyamatos = continuu;

vegyes = mixt;

ciklusos = ciclic;

hozam = randament;

átalakulási fok = conversie;

összkonverzió = conversie totală;

termelési kapacitás = capacitate de producție;

termelékenység = productivitate;

fajlagos termelés = producție specifică;  
munkatermelékenység = productivitatea muncii;  
anyagmérleg = bilant de materiale;  
energiamérleg = bilant de energie;  
munkavédelem = protecția muncii;  
tűzvédelem = paza contra incendiilor;  
készülék = aparat;  
berendezés = instalație;  
gép = mașină;  
főtermék = produs principal;  
melléktermék = produs secundar;  
selejt = rebut;  
maradék = reziduu;  
hulladék = deșeu;  
végtermék = produs finit;  
féltermék vagy félgyártmány = produs intermediar, sau semifabricat;  
nyerstermék = produs brut;  
standard = szabvány;  
szabványosítás = standardizare;  
műszaki előírások = caiete de sarcini;  
csille = vagonet;  
csúszda = rostogol;  
rázócsatorna = scoc oscilant vagy jgheab oscilant;  
szivattyú = pompă;  
centrifugális szivattyú = pompă centrifugă;  
nyomótartály = monteius;  
szivornya = sifon;  
adagoló = dozator;  
rekeszes adagoló = dozator compartimentat;  
szállítócsiga = transportor elicoidal;  
futószalag = bandă transportoare;  
mérőperem = diafragmă;  
gázóra = contor de gaz;  
tolózár = registru;  
fojtó-, visszacsapószelep (csappantyú) = clapetă de reținere;

hányó = haldă;  
meddő = steril;  
karám = țarc;  
rakodó = platformă;  
rakodórampa = rampă;  
siló = siloz;  
gázpalack = butelie de gaz;  
gyúrókészülék = malaxor;  
ülepítés = sedimentare;  
cellás dobszűrő = filtru celular cu tambur rota;  
szűrőprés = filtru presă;  
zsákszűrő = filtru cu saci;  
csöves elektromos szűrő = filtru electric tubular;  
lemezes elektromos szűrő = filtru electric cu plăci;  
áramlás általi hőátadás = transmiterea căldurii prin convecție;  
csőköteges hőcserélő = schimbător de căldură multitubular;  
többtestű bepárló = evaporator cu efect multiplu;  
csőköteggel = placă tubulară;  
érctelep = zăcământ de țiței;  
dúsítás = concentrare;  
dúsítvány = concentrat (de ex. de minereu);  
zúzás = concasare;  
osztályozás = clasare;  
szortírozás vagy minőség szerint osztályozás = sortare;  
golyósmalom = moară cu bile;  
kúpostörő = concasor girator.

# Energetikai fogalmak

Dr. Vodnár János, D. Sc.ny. egyetemi tanár

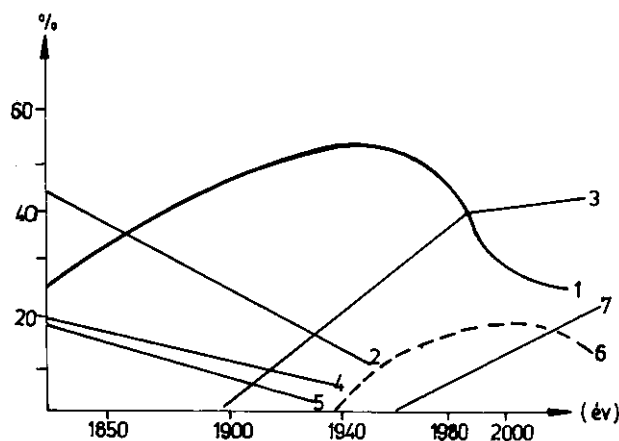
## 1. Általános tudnivalók

Az ipari termékek gyártása és általában mindennemű ipari termelés energiafogyasztással jár. Az iparban megszokottan használt energiafélések a mechanikai, villamos, hő-, víz- és atomenergia. A mechanikai energiát a különféle motorok szolgáltatják. A villamos energia termelése megköveteli a villamos generátorok használatát (ezeket a motorok, gőzgépek vagy más természetű meghajtó rendszerek működtetik). A nagy ipari erőműveket főleg villamos energia termelésére használják. Lakások és különféle más helyiségek fűtésére a fűtő, illetve melegítő központok szolgálnak. Az ezekben termelt hőmennyiséget tehát nem villamos energia termelésére használják.

A számítások szerint a Nap által kisugárzott hő csaknem végtelen mennyiségűnek tekinthető; évi mennyisége  $2,8 \cdot 10^{30}$  kcal. Ennek a Föld felé irányuló része  $1,4 \cdot 10^{21}$  kcal, s ebből a Föld felszínére jut  $0,6 \cdot 10^{21}$  kcal. E sugárzás folytán a Nap tömege évente több millió kg-mal csökken, ez azonban még 16 billió év után sem változtatja meg lényegesen a kisugárzott hőt.

Az említett számadatokkal kapcsolatban érdemes rámutatnunk arra, hogy a Föld összes ásványiszen, kőolaj és földgáz tartalékának elégetése útján csupán  $8 \cdot 10^{18}$  kcal nyerhető. Ezzel szemben a Föld urán és tórium készletéből  $145 \cdot 10^{18}$  kcal hőenergia fejleszthető, ami lényegesen nagyobb, mint a Föld tüzelőanyag-készletéből nyerhető mennyiség. Ez érthetővé teszi azt a világviszonylatban jelentkező általános törekvést, hogy atomerőművek segítségével minél több energiát termeljenek. Ezáltal a szállítás is leegyszerűsödik, hiszen 1 kg 235-ös uránból annyi hő fejleszthető, amennyi 3 millió kg jó minőségű kőszén elégetése során szabadul fel (tehát mindent leegyszerűsítve, ha urán szállítása esetén 1 vasúti kocsira van szükség, kőszén esetében 3 millió vasúti kocsit kell használni).

A világ energiafogyasztásának alakulását az 1850 és 2000 közötti időszakban a 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. Az energiafogyasztás szerkezetének alakulása 1850 és 2000 között:  
1 - szén; 2 - fa; 3 - kőolaj; 4 - állati hulladék; 5 - izomenergia; 6 - földgáz; 7 - atomenergia



Tekintélyes mennyiségű természetes eredetű hő nyerhető termálvizek felhasználásával, vagy geotermikus központok építésével, amelyekben a Föld mélyében rejlő hőenergiát egy energiahordozó segítségével (például vízzel) hozzák a felszínre, sokszor 100 méternél is nagyobb mélységből. Ez a módszer különösen az aktív vulkánokhoz közelálló területeken alkalmazható jó eredménnyel. Az így nyert hőt (rendszerint melegvíz vagy vízgőz alakjában) helyiségek fűtésére, növényházak melegítésére stb. használják. Termálvizek használatakor nagy gondot kell fordítani azok korróziómentesítésére, mivel ellenkező esetben a használt csővezet fémanyaga aránylag rövid idő alatt tönkremegy.

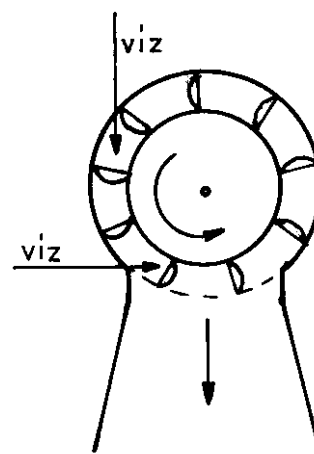
Az említett természetes energiaforrásokon kívül jelentőségük van még azoknak, amelyek kinetikai energiát tartalmaznak. Ilyenek például a következők: szél, tengeri árapály, tengeri hullámozás, folyóvizek. Ezek esetében a kinetikai energiát előbb mechanikai energiává alakítják, majd ezt munkavégzésre, vagy ha szükséges megfelelő generátorok segítségével villamos energiává alakítják át. Kivételt képez a tengeri hullámozás, amiből közvetlenül villamos energiát nyernek a „piezo-villamos” tulajdonságokkal rendelkező kristályok (például kvarc) felhasználásával. A hullámverések az említett kristályokra gyakorolt nyomóereje hatására, a kristálylapok két ellentétes oldalán levő felülete között villamos feszültség keletkezik, amit azután hasznosítanak. A kinetikus energiaforrásokat felhasználó erőművek közül a legnagyobbak és a legtöbb mechanikai, illetve villamos energiát termelik a vízerőművek, amelyekről a továbbiakban részletesen szólnunk.

## 2. A vízerőművek leírása és működése

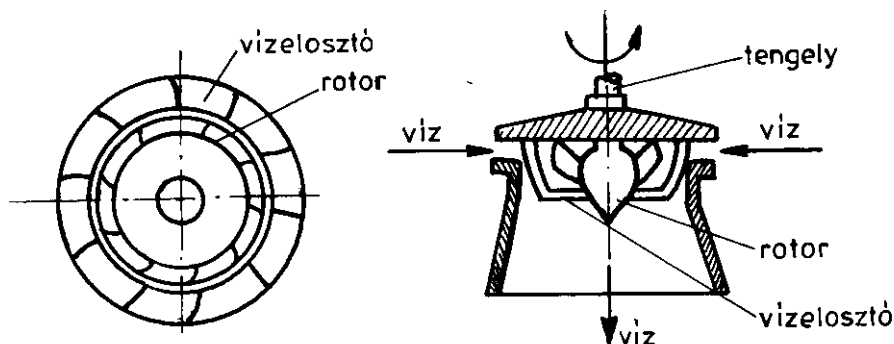
A vízerőművek a természetes vizek (folyóvizek) kinetikus, illetve hidraulikus energiáját használják fel, ami elsősorban a vízturbinák segítségével mechanikai energiává alakul, ezzel fűrészgépeket, vízimalmokat stb. működtetnek, vagy villamos generátorokat hoznak működésbe, amelyek villamos áramot szolgáltatnak. Röviden szólnunk kell a vízturbinákról, amelyek a hidraulikus motorok csoportjába tartoznak.

A vízerőművekben felhasználható vízhozamtól és a földrajzi-geológiai viszonyoktól függően, a vízturbinák három fő típusát szokták használni. Ezek a következők:

- Pelton-féle vízturbina (2. ábra), amit kis vízhozamok, de nagy esési magasság esetén használnak jó eredménnyel;
- Francis-féle vízturbina (3. ábra), amit közepes vízhozam és esési magasság esetén szoktak használni és
- Kaplan típusú vízturbina (4. ábra), amit nagy vízhozam és kis esési magasság esetén működtetnek (például a Duna mentén épült vízerőművekben).

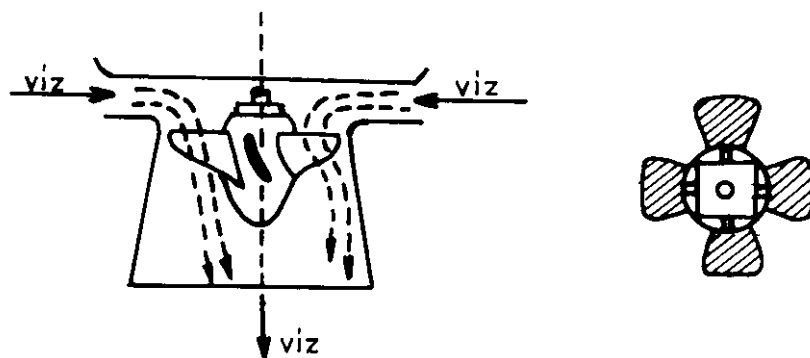


2. ábra. Pelton-féle vízturbina (kis vízhozamnál és nagy esési magasságnál)



3. ábra. Francis-féle vízturbina (közepes vízhozam és esési magasságnál)

Amint a jelzett ábrákból látható, valamennyi vízturbina-típus lényegében egy turbinaházból és egy forgórészből (rotor) áll. A Pelton típusú turbina forgórészének vízszintes tengelye van, a peremén pedig lapátok, illetve kupaszerű, különleges geometriájú szerkezeti elemek találhatók, amikre a víz több tíz, esetenként több száz méter magasságból a rotorhoz viszonyítva érintőlegesen jut, és így mozgásban tartja a forgórészt. A Francis- és Kaplan-típusú turbináknál a forgórésznek függőleges tengelye van. Az előzőnél a víz érintőlegesen ömlik be a vízszintes síkban elhelyezkedő ütköző lapátokra, míg a Kaplan turbinákba sugárirányba ömlik be a víz néhány méter magasságból, majd főleg súlyánál fogva mozgásban tartja a turbina légcsavarszerűen kiképzett forgórészét. A víznek a turbinaházból való gyors távozása növeli a turbina hatásfokát. Éppen ezért a víz a turbinaházból valamennyi típusú vízturbinából egy fokozatosan szélesedő elvezető csatornán (diffúzor) keresztül távozik.



4. ábra. Kaplan-féle vízturbina (nagy vízhozam és kis esési magasságnál)

A villamos vízerőművek működtetésükhöz szükségünk van egy természetes vízforrásra, ami rendszerint egy folyóvíz szokott lenni. Ha ennek a vízhozama ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) elég nagy, akkor a vizet egy kisméretű ún. elterelő gát segítségével irányítjuk a vízturbinákhoz. Kisebb és főleg az évszakonként változó hozamú folyóvizek esetében szükségessé válik egy nagyobb méretű gát megépítése, aminek a segítségével egy kisméretű gyűjtőtavat hoznak létre, s így az ebben összegyűjtött vízzel biztosítani lehet az erőmű egyenletes működését akkor is, amikor a folyóvíz vízhozama csökken. A nagyteljesítményű vízerőművek (200-600 MW stb.) folyamatos működtetéséhez sokmillió  $\text{m}^3$  tárolt vízre van szükség ahhoz, hogy a természetes vízhozam csökkenése az időben ne okozzon zavart az erőmű üzemelésében. Ilyenkor nagyméretű gyűjtőtavat építenek, amivel egy egész völgy vízkészletét fel tudják fogni, sőt még a szomszédos völgyekben található kisebb folyóvizek, patakok vizét is ide terelik mesterséges

úton (külszíni csatornákkal vagy föld alatti vezetékekkel). Egy ilyen gyűjtőgátat csak olyan völgyben szabad megépíteni, ahol tömör a talajszerkezet, mert különben állandó vízvesztéssel (elfolyással) kell számolni. Végül meg kell említenünk azt az esetet, amikor a külszíni viszonyok lehetővé teszik egy nagy gyűjtőgát megépítését, azonban az évszakonkénti nagy hőmérséklet-ingadozás miatt a gépházat, ahol a turbinák, a villamos generátorok stb. vannak, a föld alatt kell megépíteni. A víznek az erőmű hálózatán belüli, külszíni elterelésére szolgáló járatokat *elterelő csatornáknak*, míg a föld alatti mesterségesen kiképzett járatokat *kényszervezetékeknek* nevezik. Ugyanígy nevezik azokat a vezetékeket is, amelyek külszíniak ugyan, de a víz áramlása zárt térben játszódik le. A vízerőmű egyenletes üzemelésének fenntartása végett a vízturbinák működtetésére szánt vizet előzőleg egy ún. víztoronyba vezetik (ami a kiegyenlítő készülék szerepét tölti be), ahonnan azután a kényszervezetéken keresztül, mindvégig állandó magasságból, juttatják a turbinákhoz. A föld alatti gépházzal rendelkező vízerőművek esetén a turbinákból kikerülő vizet egy vízvezető alagúton keresztül juttatják a külszíni elfolyóba.

A vízerőmű teljesítménye az alábbi képlettel számítható ki:

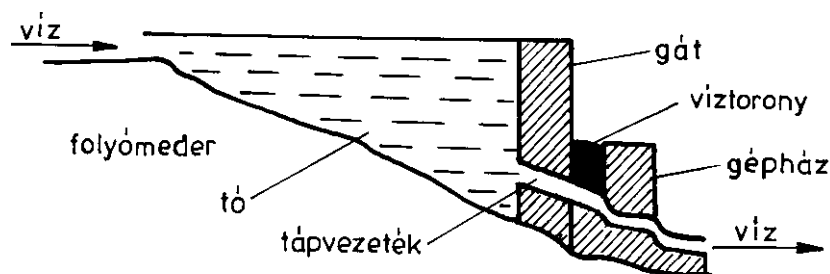
$$P = 9,81 \cdot E \cdot Q \cdot H \quad [\text{kW}] \quad (1)$$

ahol:

- $E$  a víz hidraulikus energiájának villamos energiává való átalakulási tényezője ( $E=0,85-0,95$ );
- $Q$  - vízhozam, t/s;
- $H$  - a víz esési magassága, m.
- $9,81 \text{ m/s}^2$  - a nehézségi gyorsulás.

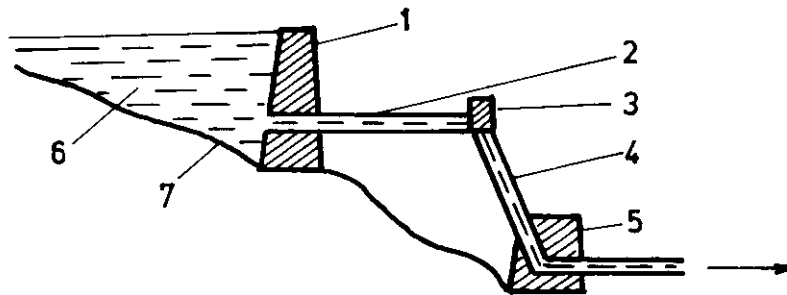
## 2. 1. Nagy gyűjtőtavas vízerőmű

Az ilyen típusú vízerőművek nagyméretű, völgyelzáró vízgyűjtőgáttal rendelkeznek. A gépház (vízturbinák és a villamos generátorok részlege) a vízgyűjtő gát alsó szintjén helyezkedik el, a gát közvetlen közelében. Egy ilyen vízerőmű elvi metszetét mutatja be az 5. ábra. Ebben az esetben a kényszervezetéket tápvezetéknek nevezik. Ezeknek az erőműveknek az évi teljesítménye rendszerint meghaladja a 400 MW-ot. Ezeket az erőműveket csúcsidényben nagyon jó eredménnyel használják fel.



5. ábra. Nagy gyűjtőtavas vízerőmű függőleges elvi metszete

## 2. 2. Elterelőcsatornás és gyűjtőtavas vízerőmű

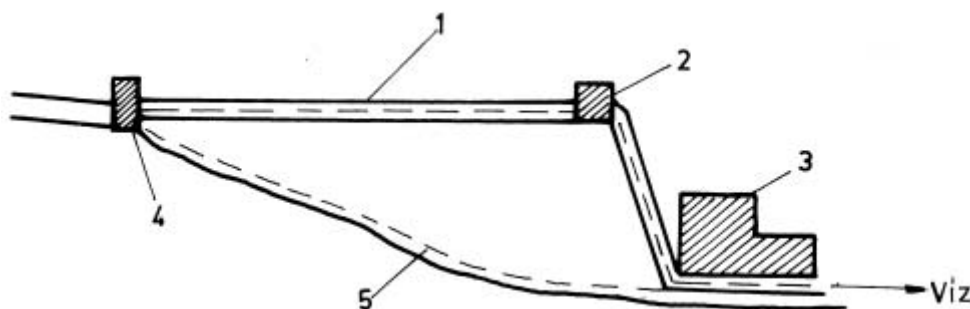


6. ábra. *Elterelőcsatornás és gyűjtőtavas vízerőmű függőleges elvi metszete:*  
1 - gyűjtőtógát; 2 - elterelőcsatorna; 3 - víztorony; 4 - kényszervezeték; 5 - gépház; 6 - gyűjtőtó; 7 - vízmeder

Egy ilyen típusú vízerőművet szemléltet a 6. ábra. A vízgyűjtőtógát ebben az esetben kisméretű, mivel az adott természetes folyóvíz hozama elég nagy, viszont évszakonként aránylag nagymértékben változik. Látható, hogy ebben az esetben a megfelelő esési magasság elérése végett a vízgyűjtőtóból a vizet egy külszíni elterelő csatornán keresztül juttatják a víztoronyba, majd onnan a kényszervezetékbe, amely a vízturbinákhoz vezet.

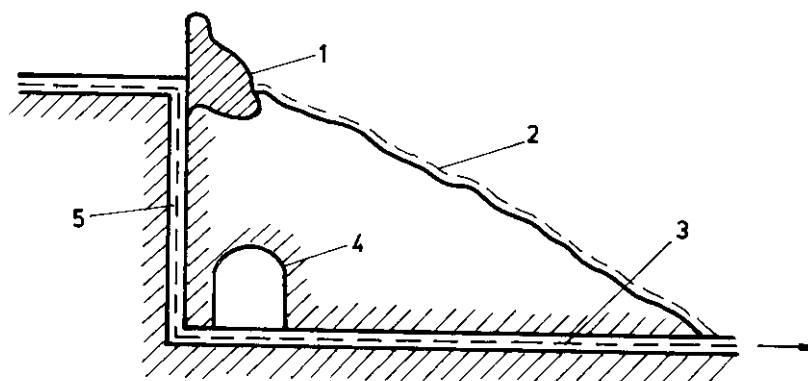
## 2. 3. Kisméretű, elterelő csatornával ellátott vízerőmű

Egy ilyen típusú vízerőmű látható a 7. ábrán. Ezeket az erőműveket akkor építik, amikor az igénybevett folyóvíz elég bő vízhozammal rendelkezik, ami évszakonként csak kevésbé változik. Az elterelő gát, illetve elterelő csatorna ebben az esetben csupán azt a célt szolgálja, hogy a vizet egy olyan földrajzi helyre eljuttassák, ahol biztosítható a víz kellő esési magassága.



7. ábra. *Kisméretű, elterelő csatornával ellátott vízerőmű:*  
1 - elterelőcsatorna; 2 - víztorony; 3 - gépház; 4 - terelőgát; 5 - folyómeder

## 2. 4. Föld alatti gépházzal rendelkező vízerőmű



8. ábra. Föld alatti gépházzal rendelkező vízerőmű függőleges elvi metszete:  
1 - gyűjtőtógát; 2 - folyómeder; 3 - vízelvezető alagút; 4 - gépház; 5 - kényszervezeték

Egy ilyen erőművet szemléltet a 8. ábra. Legfőbb jellemzője, hogy gépháza a föld alatt van, aminek oka a téli alacsony hőmérséklet, valamint a nehéz geológiai viszonyok. Általában nagy teljesítményű vízerőművek. Egy ilyen erőmű üzemel az Argeş folyó mentén, csodálatosan szép természeti környezetben. Teljesítménye kb. 400 MW.

## 3. A hőerőművek leírása és működése

Jelenleg az atomerőművek mellett, a hőerőművek termelik a legtöbb villamos energiát. Működtetésükre hőre van szükség, ezt pedig a különféle tüzelőanyagok elégetése útján nyerik (ásványi szenek, földgáz, kőolaj stb.). Az így fejlődő hő a keménységtől megszabadított vizet (lágysz víz) nagynyomású gőzzé alakítja, ami meghajtja a gőzturbinákat, ezek pedig működésbe hozzák a villamos áramot szolgáltató generátorokat. A tüzelőanyagok elégetése a gőzkazánokhoz tartozó tüzelő berendezésekben játszódik le. Az így képződő forró égési gázok vagy a gőzkazán csövein haladnak át és így alakítják gőzzé a csöveket ellepő vizet (lángcsöves gőzkazán), vagy máskor - s az iparban ez a gyakoribb eset - kívülről fűtik a csöveket, miközben a bennük lévő víz alakul át gőzzé (vízcsöves gőzkazán). Ez utóbbiak fejlesztik a nagynyomású vízgőzt, ezért a nagyteljesítményű hőerőművekben főleg ezeket használják.

A használt tüzelőanyagok energetikai értékét azok *fűtőértéke* határozza meg, amit szilárd és cseppfolyós tüzelőanyagok esetében kcal/kg-ban szoktak megadni. Emellett használják a hőérték fogalmát is, amit ugyanazokban az egységekben fejeznek ki. Beszélhetünk alsó- és felső hőértékről. Az előbbi megegyezik a fűtőérték fogalmával, gyakorlati szempontból ennek van nagyobb jelentősége. Erről akkor beszélhetünk, amikor feltételezzük, hogy a tüzelőanyag elégetése során képződő víz az égési gázokkal eltávozik (tehát 100°C feletti hőmérsékleten van jelen). A felső hőértéket laboratóriumi viszonyok között határozzák meg, amikor is az égésvíz cseppfolyós állapotban marad vissza. Ebből következik, hogy a kettő közötti különbség számszerű értéke egyenlő azzal a hőmennyiséggel, amely szükséges ahhoz, hogy az égésvíz gőzzé alakuljon. A szilárd és a cseppfolyós tüzelőanyagok hőértékének meghatározására a bombakaloriméter nevű készüléket használják. Ez rozsdamentes acélból készült kb. 500 cm<sup>3</sup>-es autokláv, benne egy kívülről vezérelt gyújtószerkezet található, aminek segítségével a pontosan bemért kb. egy g-nyi tüzelőanyag-próba elégethető. A

felszabaduló hőmennyiséget a bombakalorimétert ellepő víz veszi át, aminek ismerni kell a kezdeti és a meghatározás végén beálló hőmérsékletét. A felsőhőérték kiszámítására szolgáló képlet tehát a következő lesz:

$$H_f = \frac{c(G+W) \cdot (t_v - t_k)}{m} \quad [\text{kcal/kg}], \quad (2)$$

ahol:

- $c$  a víz fajlagos hőkapacitása, kcal/kg·°C;
- $G$  - a meghatározáshoz használt víz tömege, g;
- $W$  - a kaloriméter vízártéke, g;
- $t_k$  és  $t_v$  - a használt víz kezdeti és végső hőmérséklete, °C;
- $m$  - az elégetésre szánt próba tömege, g.

Egyszerűsítés céljából a  $c(G+W)$  szorzatnak az értékét úgy határozzuk meg, hogy a kísérletet egy ismert felső hőértékű anyaggal végezzük el. Ezt az értéket  $K$ -val szokták jelölni és az adott kaloriméter vízártékének nevezik. A további méréseknél végig ezt az értéket használjuk, viszont a meghatározáshoz használt víz mennyisége mindig ugyanannyi kell, hogy legyen, mint amennyit a  $K$  állandó meghatározásánál használtunk. A fenti képlet ezek ismeretében a következő alakú lesz:

$$H_f = \frac{K \cdot (t_v - t_k)}{m}. \quad (3)$$

Ezek után az alsó hőértéket, vagyis a fűtőértéket ( $F$ ) a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$F = H_a = H_f - 6(9H + U), \quad (4)$$

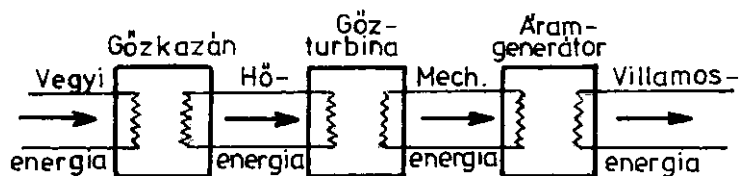
ahol:

- $H$  - a vizsgált tüzelőanyag hidrogén-tartalma, %;
- $U$  - a vizsgált tüzelőanyag nedvességtartalma, %;
- $H_a$  - alsó hőérték, kcal/kg;
- $H_f$  - felső hőérték, kcal/kg.

Itt kell megemlítenünk, hogy a gyakorlatban a technikai-gazdasági számításoknál nagyon gyakran használják az *egyezményes (konvencionális) tüzelőanyag* fogalmát. Ez alatt olyan szilárd vagy cseppfolyós tüzelőanyagot kell értenünk, amelynek a fűtőértéke 7000 kcal/kg.

A gáznemű tüzelőanyagok fűtőértékének a meghatározásánál hasonlóan járunk el, csupán az eredményt kcal/m<sup>3</sup>-ben kell megadni.

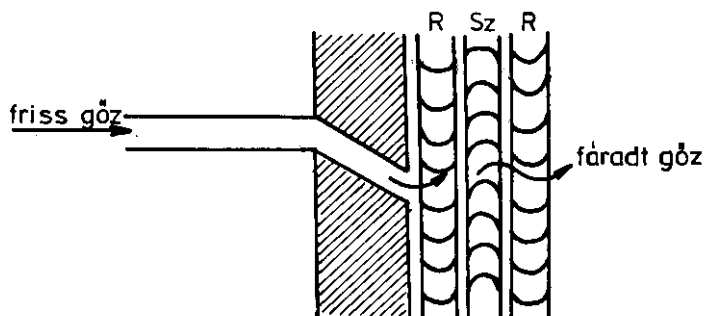
A gőzkazánok tűzterében elégetett tüzelőanyag égésmelegének a hatására, a gőzkazánba bevezetett víz egy része fokozatosan gőzzé alakul, aminek a nyomása több tíz atmoszféra is lehet. Ezzel a gőzzel üzemeltetik a gőzturbinákat, amelyek a villamos generátorokat működtetik, ezek pedig villamos áramot szolgáltatnak. Tehát a hőerőművekben szereplő energiafélések egymásba való átalakulásának a láncolatát a 9. ábrával lehet szemléltetni.



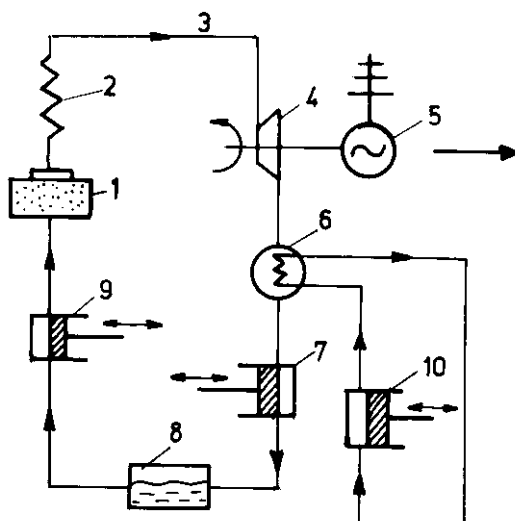
9. ábra.

*A hőerőművekben szereplő energiafélések egymásba való átalakulásának láncolata*

A gőzturbinák turbinaházból és egy (Laval) vagy több forgórészből (Curtis) állnak. Két szomszédos helyzetű forgórész között egy-egy állórész található, aminek a kerületén lapátok (kupák) vannak. Ezek jól meghatározott hajlásszöge azt a célt szolgálja, hogy miközben a gőz az egyik forgórészből a következő felé tart, haladási iránya végül is olyan legyen ami a legkedvezőbb beesési szöget biztosítja a gőz számára. A több forgórészt tartalmazó turbináknál a gőz nyomása fokozatosan csökken, miközben egyik forgórésztől a másik felé tart. Ezért ezeket többfokozatú gőzturbináknak nevezik. Ennek az elvi függőleges metszetét szemlélteti a 10. ábra.

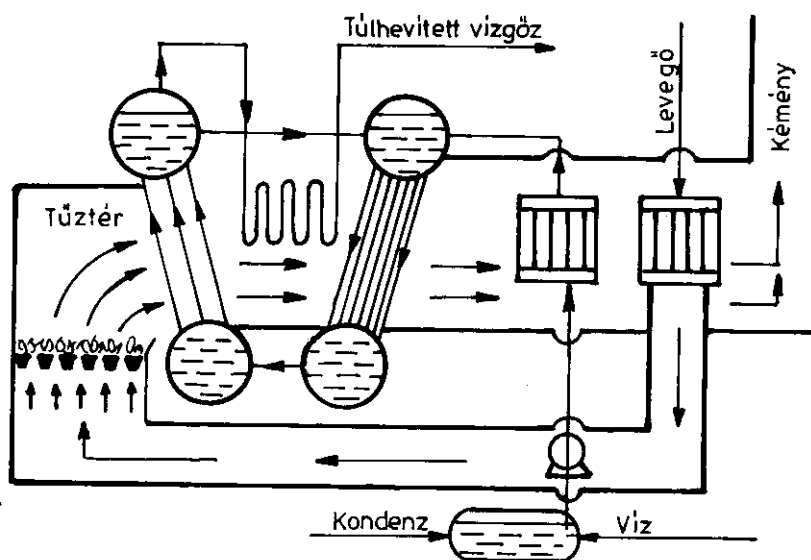


10. ábra. Curtis-féle több sebességű, illetve nyomásfokozatú gőzturbina:  
R - rotor (forgórész); Sz - sztátor (állórész)



11. ábra. Egy teljes gőzkondenzációjú villamos hőerőmű szerkezeti ábrája:  
1 - gőzkazán; 2 - túlhevítő; 3 - hőkondenzátor; 4 - gőzturbina; 5 - áramfejlesztő;  
6 - hűtőkondenzátor; 7, 9, 10 - dugattyús szivattyúk; 8 - kiegyenlítő víztartály

A turbinából távozó vízgőzt még fel lehet használni különféle készülékek, sőt lakások melegítésére is. Ha ez teljesen hiányzik, akkor az üzem neve villamos hőerőmű, amit a 11. ábra szemléltet (szerkezeti ábra). A kazánban (1) keletkező gőz technológiai értéke növelhető azáltal, hogy átvezetik a túlhevítő szerkezeten (2), amikor a nyomása megnövekszik, s így kerül a turbinába (4). Az onnan kijövő fáradt gőz a hűtőkondenzátoron (6) halad át, miközben cseppfolyósodik és a szivattyúk (7 és 9) segítségével, a kiegyenlítő tartályon (8) keresztül visszakerül a gőzkazánba (1). A víznek ilyen természetű újrafelhasználása gazdasági szempontból igen lényeges, mivel a kazánok táplálására használt vizet előzőleg vegyszerekkel kell kezelni (lágyítani kell) a különben vízkövet okozó kalcium- és magnézium-hidrogénkarbonát eltávolítása végett, valamint az erős korróziót kiváltó egyéb, a vízben oldódó kalcium- és magnézium só eltávolítása céljából. Így érthetővé válik, hogy a már egyszer kezelt és használt vizet célszerű minél huzamosabb ideig benntartani a technológiai járatban. A fáradt gőz kondenzálását a szivattyúval (10) áramoltatott hideg vízzel valósítják meg. A villamos áramfejlesztő (generátor) (5) kb. 10000 V-os áramot szolgáltat, amit az erőműhöz tartozó transzformátorállomáshoz irányítanak, ahol az áram feszültségét lényegesen megnövelik (transzformálással), mivel így a szállítás közbeni veszteség jelentősen lecsökken. Manapság már 1 millió voltos szállító vezetékeket (vonalakat) is építettek. Általában a 100-400 ezer voltos vezetékek a gyakoribbak. Ebből következik, hogy a felhasználás helyén a feszültséget ugyancsak transzformálás útján csökkenteni kell, háromfázisú áram esetén 380 V-ra, kétfázisú áram esetében pedig 220, esetleg 110 V-ra.



12. ábra. Egy hőerőmű gőztermelő energetikai egysége  
(az égési gázok hőtartalmának a visszanyerésére szolgáló készülékekkel)

Ahhoz, hogy könnyebben elképzelhetővé váljon egy villamos hőerőműbeli gőzfejlesztő szerkezete és működése, a 12. ábrán egy ilyen energetikai egységnek az elvi metszetét mutatjuk be, amely példázza azt is, hogy miként hasznosítható az égési gázok hőtartalma, amit a tüzelőanyag elégetéséhez szükséges levegő, valamint a kazánba betáplált víz előmelegítésére használnak fel.



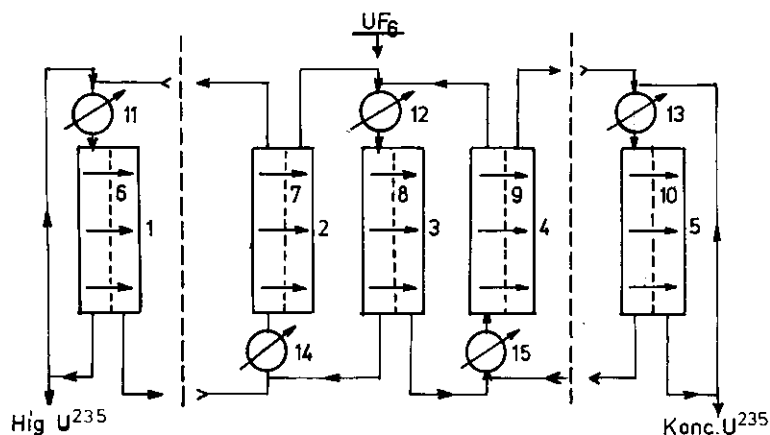
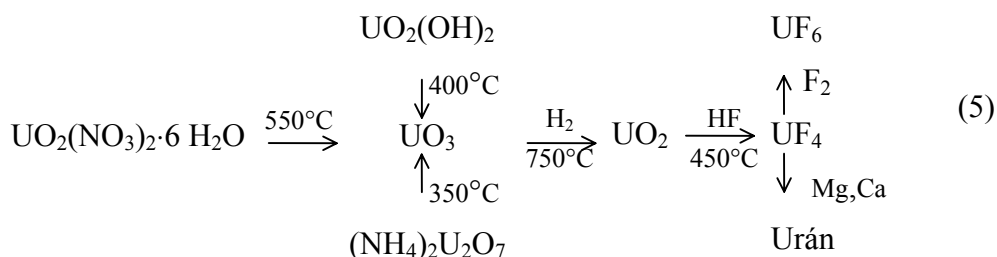
#### 4. Atomerőművek leírása és működése

Az atomerőművek villamos energia termelésére, kisebb mértékben fűtési célokra szolgálnak. A működésükhöz szükséges energiát a radioaktív elemek szolgáltatják. Ilyen célokra főleg a 233-as és 235-ös tömegszámú uránt, valamint a 239-s tömegszámú plutóniumot használják. Ezek a radioaktív kémiai elemek azzal a tulajdonsággal rendelkeznek, hogy atommaghasadást szenvednek, miközben nagy mennyiségű hő szabadul fel. Ezt a továbbiakban szintén úgy használják fel villamos energia termelésére, mint a villamos hőerőművek esetében. Az említett radioaktív elemek közül csak a 235-ös urán fordul elő a természetben. Mégpedig, a természetes urán csupán 0,7 %-nyi mennyiségben tartalmazza. Ennek radioaktív hasadása közben átlagosan 2,5 gyors neutron képződik, amelyek sebességcsökkentő anyagok hatására újabb maghasadást indíthatnak el. Ilyen úton a képződött neutronok száma fokozatosan növekszik, ami végül ennek a láncreakciónak a mértékét annyira felfokozza, hogy bekövetkezhet az atomrobbanás (egy ilyen folyamat játszódik le az atombombában). Az atomreaktor csak akkor működhet folyamatosan (biztonságban), ha a maghasadási láncreakció sokszorozási tényezője egyenlő 1-gyel. Ez azt jelenti, hogy a maghasadási reakcióban felszabaduló átlagosan 2,5 neutronból csak egynek szabad maghasadást okoznia. E célból a feleslegesnek számító neutronokat ún. neutronbefogó elemekkel megkötik. Ilyenek a kadmium, bór, hafnium, tantál stb. A maghasadást kiváltó neutronokat normálsebességű vagy termikus neutronoknak nevezik. Az említett neutronbefogó elemekből rudakat készítenek, amelyeket az atomreaktor megfelelő járataiban önműködően süllyesztenek vagy emelnek (az uránrudak közé), és így biztosítják az atomreaktor egyenletes működését. A gyorsneutronok sebességét az aktív magreakció céljából csökkenteni kell (különben ezek maghasadás nélkül beépülnek a 238-as urán atommagjába, vagy esetleg kijutnak az atomreaktorból), ezt a *moderátor*oknak nevezett anyagokkal lehet elérni. Ilyenek lehetnek a nehézvíz (D<sub>2</sub>O), grafit, berillium (Be), sőt néha a közönséges víz. Ha a gyors neutronok ezeknek az anyagoknak a molekuláival ütköznek, akkor az ún. rugalmas ütközés valósul meg, aminek folytán az említett neutronok sebessége lecsökken a maghasadást kiváltó termikus sebességek értékére (azért termikus sebesség, mert ez a termikus hőenergiát felszabadító maghasadással jár együtt).

Illő megemlíteni, hogy az első kísérleti atomreaktort 1942-ben építették Chicagóban, az olasz Enrico Fermi vezetésével és a magyar származású Szilárd Leó és Wigner Jenő közreműködésével, míg az első ipari (áramtermelő) atomreaktort 1954-ben helyezték üzembe Oroszországban (Obnyinszk-ben). Azóta a világ minden részében épültek atomerőművek. Ezek száma már meghaladja az 500-at. Jóllehet az atomerőművek építésénél a maximális biztonsági szempontokat tartják szem előtt, mégis az idők folyamán már több üzem (működésbeli) baleset történt, szerencsére ezek közül csak nagyon kevés volt tragikus kimenetelű. Néhányat ezek közül megemlítünk (Heti Világgazdaság, 1986. május 10, 11. oldal). 1957-ben az angliai Cumberland Windscale központjában egy plutóniumot előállító ún. szaporítóreaktor (breeder = bríder) túlmelegedett, kigyulladt, és egy napig égett. Több száz négyzetméter területet 131-s jódiszóttal szennyezett be. 1979-ben az Amerikai Egyesült Államokban, Pennsylvania állam Harrisburg nevű városa mellett a Three Mile Island atomerőműnél, hanyagságból kifolyólag eltörtött egy szelep a hűtővizet szállító szivattyúnál. Emiatt a reaktor felmelegedett és az urántöltet 20 %-a megolvadt és a környezetben megnövekedett a radioaktivitás (értéke elérte a 8-10 *milirem* értéket, ami kb. két röntgenvizsgálat sugáradagjával egyenlő). 1981-ben Japán Curuga nevű városa melletti atomerőmű körül az Urazoko-beltengerben a radioaktivitás a 10-szeresére növekedett, mivel a munkások elfelejtették elzárni az egyik tartalék tartály csapját, s így 3 órán keresztül kb. 40 t radioaktív víz folyt ki. 1986-ben az angliai Cumberlandben 400 kg urántartalmú hulladék

került az ír tengerbe. Ugyancsak 1986-ban a Kiev melletti csernobili atomerőműben meghibásodott a hűtőrendszer, ezért a reaktorok, és végül az egész rendszer túlmelegedett, törések-repedések keletkeztek, radioaktív felhők jöttek létre, ami durván szennyezte a környezetet Lengyelország, Ausztria, Németország, Magyarország, Svájc, Svédország, Dánia, Románia, Bulgária stb. területén. A katasztrófának számos halálos áldozata volt és több tízezer embert kellett elköltöztetni a környékről. Utólagos értékelések szerint 6 rendbeli mulasztást követtek el az erőmű alkalmazottai. Ez volt az eddigi legsúlyosabb baleset, ami a világ villamos atomerőműveiben lejátszódott.

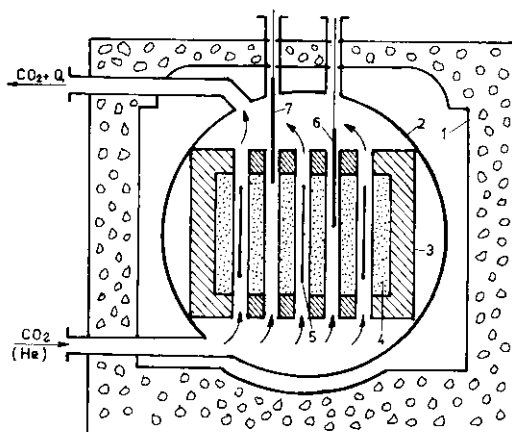
Az emberiség viszont annyira rá van szorulva az atomenergiára, hogy inkább hatványozottan hangsúlyozzuk, hogy: „Rend a lelke mindennek”, de az atomerőművek használatát és építését tovább folytatjuk, hiszen ugyanolyan tömegű 235-ös uránból például 3 milliószor több energiát lehet nyerni, mint a jó minőségű kőszénből (1 kg 235-ös uránból kb. 23 millió kWh energiát lehet nyerni, míg egy kg kőszénből 8,1 kWh-t). A természetben előforduló uránércből az uránt erős ásványi savakkal (salétromsav, kénsav) vonják ki különféle vegyületek alakjában, amelyeket végül is urán-hexafluoriddá alakítanak át, ami gáznemű anyag, amivel elvégezhető a 235-ös uránt tartalmazó összetevő diffúzió útján való dúsítása. Az UF<sub>6</sub> előállítását az alábbi reakciókkal szemléltetjük:



13. ábra. A 235-ös uránizotóp diffúzió általi töményítésére szolgáló berendezés magyarázó ábrája: 1-5 - diffúziós kamrák; 6-10 - pórusos elválasztó falak; 11-15 - hőcserélők

Az így előállított uránnak csupán 0,7 %-a 235-ös urán. Ezért az atomreaktor jó hatásfokának elérése végett ezt dúsítani kell, hogy a 235-ös izotóp töménysége elérje a 3-3,5 %-ot. Ennek a folyamatnak az képezi az alapját, hogy a 235-ös izotópot tartalmazó urán-hexafluorid diffúziós sebessége 1,0043-szor nagyobb, mint a 238-as izotópot tartalmazóé. Azonban ez a sebességkülönbség nagyon kicsi, ezért a dúsítására szolgáló berendezés méretei igen nagyok és mind építésük, mind üzemeltetésük igen költséges. Ezért ezeket csak gazdaságilag nagyon fejlett államokban találhatjuk meg (Amerikai Egyesült Államok, Japán, Kanada, Oroszország,

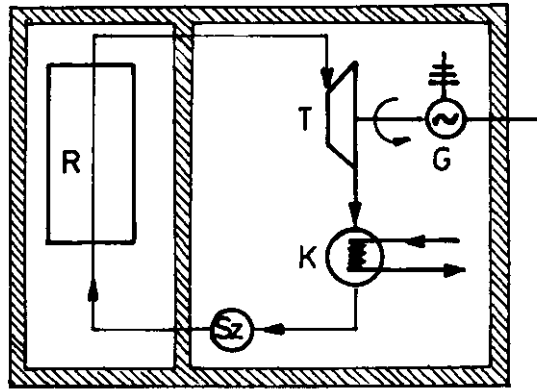
Anglia stb.). Például az USA-beli Oak-Ridge-ben üzemelő töményítő berendezésben több tízezer diffúziós kamra van, melyeknek a közepén egy-egy szinterizált (zsugorított) alumínium-oxidból vagy teflonból gyártott porózus fal található. A pórusok nagysága kb. 200 Å. A berendezés hossza 1,6 km, szélessége pedig 150 m. Egy ilyen berendezés függőleges elvi metszetét szemlélteti a 13. ábra. Az 1-5-tel jelölt diffúziós kamrákban találhatók a 6-10-zel jelölt porózus válaszfalak, amelyeken keresztül lejátszódik a diffúzió, míg 11-15 a rendszer hőcserélői. A berendezés egyik végén távozik a 235-ös uránban gazdagabb urán-hexafluorid, míg a másik végén a kevesebb 235-ös uránt tartalmazó urán-hexafluorid. Az így kapott urán-fluoridokat ezután fémes kalciummal vagy magnéziummal uránná alakítják át. Ezt a dúsítást ultracentrifugálással és lézerrel való szelektív gerjesztéssel is el lehet végezni.



14. ábra. Grafitmoderátoros atomreaktor függőleges elvi metszete:

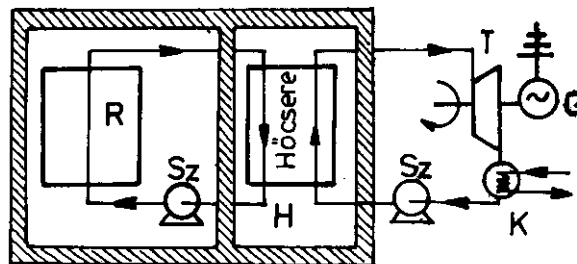
1 - biológiai védőfal; 2 - nyomásálló burok; 3 - grafit reflektor; 4 - grafit moderátor; 5 - radioaktív töltet;  
6 - kadmium szabályozó rudak; 7 - biztonsági kadmium szabályozó

A dúsított uránt vagy ennek oxidját használják fel az atomreaktorba kerülő fűtőelemek gyártására, amelyeket arányosan helyeznek el az atomreaktorban, aminek egyik változatát szemlélteti a 14. ábra. Itt látható, hogy az atomreaktort egy masszív betonfal (biológiai védőfal) veszi körül, amit 1-gyel jelölünk, és ami megakadályozza a radioaktív sugaraknak környezetbe jutását, mivel ez károsan hatna az egész élővilágra. Ezen belül található az acélból készült nyomásálló burok (2), ami a megnövekedett nyomás ellen nyújt védelmet. Még beljebb található a 3-as grafitból készült burok, ami a távozni próbáló gyors neutronokat visszairányítja a reaktor belsejébe. A reaktor belsejében a 4-gyel jelzett grafitömbök a gyorsneutronok sebességének csökkentésére (moderátorként) szolgálnak. A hőenergiát az uránnal vagy urán-dioxiddal töltött fűtőelemek (5) szolgáltatják. Az atomreaktor működésének szinten tartására szolgálnak a kadmiumrudak (6), amelyek neutronokat képesek megkötni. A reaktor működésének növekvő intenzitása esetén ezeket a rudakat egy önműködő szerkezet fokozatosan beljebb tolja. Ezek mellett megjelennek a biztonsági kadmiumrudak (7), amelyeket kritikus helyzetekben szoktak igénybe venni. Manapság a grafitot, mint moderátort, főleg nehézvízzel, berilliummal stb. helyettesítik.



15. ábra. *Forralóvizes vagy egyhűtőközeges villamos atomerőmű szerkezeti ábrája:*  
*R - reaktor; T - gőzturbina; G - áramfejlesztő (generátor); K - gőzkondenzátor; Sz - szivattyú*

A régebbi típusú atomerőművekben az atomreaktor és a gőzturbinák egyazon technológiai (szerkezeti) körben voltak, ezért itt a radioaktív szennyezés lehetősége aránylag nagy volt. Ezeket *forralóvizes* reaktoroknak vagy *egyhűtőközeges* reaktoroknak, illetve atomerőműveknek nevezik. Egy ilyen atomreaktorral ellátott atomerőműnek a szerkezetét szemlélteti a 15. ábra. Az említett hátrányok miatt az ilyen atomreaktorokat, illetve atomerőműveket már nem szokták használni. Helyettük a sokkal kisebb mértékben szennyező *nyomottvizes* atomerőműveket építik és üzemeltetik (nevezik még őket két hűtőközeges, illetve hűtőkörös atomerőműveknek is). Egy ilyen atomerőmű elvi, szerkezeti metszetét mutatja be a 16. ábra.



16. ábra. *Nyomottvizes vagy kéthűtőközeges (hűtőkörös) villamos atomerőmű:*  
*R - reaktor; Sz - szivattyúk; H - hőcsere; T - gőzturbina; G - áramfejlesztő (generátor); K - gőzkondenzátor*

Látható, hogy az erőmű első szerkezeti körében keringő hűtőfolyadék (ami lényegében hőhordozóvá válik) átveszi az atomreaktor által termelt hőenergiát, majd átadja ezt a második hűtőkörben keringő közönséges víznek, ami ezáltal a megfelelő nyomású vízgőzzé alakul, s ez a gőzturbinákat tartja működésben, ezek pedig az áramfejlesztő gépeket (generátorokat) működtetik. A két hűtőkör (szerkezeti kör vagy járat) közötti hőcsere egy erre a célra szánt hőcserélőben valósul meg. A leírtakból kiderül, hogy a villamos hőerőművek és atomerőművek szerkezete és üzemelése között sok hasonló vonást találunk. A lényeges különbség abban rejlik, hogy a hőerőműveknél a szükséges hőmennyiséget a gőzkazánok tüzelőberendezéseiben elégetett tüzelőanyagok termelik, míg atomerőművek esetében az atomreaktorba helyezett 235-ös vagy 233-as urán (vagy ezek oxidjai), illetve a 239-es plutónium teszi ugyanezt maghasadás útján.

A nyomottvizes reaktorokhoz hasonlóak az ún. szaporító reaktorok (breeder-ek), amelyekben a 238-as uránizotópot alakítják át 239-es plutóniummá, a gyors neutronok hatására. Ez a plutónium ugyanolyan jó eredménnyel használható, mint a 235-ös uránizotóp. Ahhoz, hogy ezek a szaporító atomreaktorok minél nagyobb hatékonyságúak legyenek, meg kellett oldani, hogy minél magasabb hőmérsékleten működhessenek anélkül, hogy a reaktort is magában foglaló hűtőkörön belül a nyomás túl magas értéket érne el. Ezt úgy valósították meg, hogy a hűtőkörben fémnátriumot használnak hűtőközegként (itt lényegében hőátvevő és továbbító olvadék). Sok olyan atomerőmű is működik, ahol a villamos energia termelése és a szaporítás (a plutónium előállítása) egy időben játszódik le.

## 5. A napenergia felhasználása

Az előzőekben már beszámoltunk arról, hogy milyen határtalan hőenergiát ajándékozik a Földnek (az emberiségnek) a Napnak nevezett hatalmas égítést. A földfelszín ennek az energiának egy részét természetes úton elraktározza, de a többi a fizika törvényeinek megfelelően visszaverődik és visszakerül a légkörbe, világűrbe. Ahhoz, hogy ennek a hatalmas mennyiségű ajándékenergiának minél nagyobb részét az emberi társadalom szolgálatába állíthassák, nagyszámú módszerrel próbálkoztak már.

Az egyik ilyen módszer szerint a napenergiával fotocellákat lehetne működtetni, amelyek villamos áramot fejlesztenek, ezzel pedig elektrolizálni lehetne a nátrium-kloridot, aminek kapcsán nátriumot és klórt lehetne előállítani. E két kémiai elem egymással való reagáltatásával egy hőelektromos cellában villamos áramot lehetne fejleszteni a fogyasztók számára. Sajnos ez az elképzelt módszer még nem valósult meg az ipari gyakorlatban.

Egy másik módszer szerint (s ennek már gyakorlati jelentősége is van), a napsugarakat hatalmas gyűjtőlencsével egy meghatározott helyre sűrítik (a lencse gyújtópontjába) és ott használják fel. Ezen a helyen lehet egy „napkemence” (méhlepészerűen kiképzett csőrendszer), amely elraktározza a Nap melegét, hogy azután átadja azt egy másik közegnek, például víznek, amiből meleg víz lesz, amivel például lakások melegvíz-szükségletét elégítik ki. Máskor ezt a meleget egy nem korrodáló folyadék veszi át (például a freon-11), ami gőzzé alakul, majd ezek a gőzök a vízgőzhöz hasonlóan gőzturbinákat képesek üzemeltetni, amelyek viszont áramszolgáltató gépeket működtetnek. Ez a helyzet áll fenn a villamos naperőműveknél. Egyszerűbb esetekben a napenergiát lakások melegvíz-ellátására, vagy éppenséggel azok fűtésére használják.

Nagy jelentőségű lenne a napenergia felhasználása az iparilag megvalósítandó klorofill szintézise útján, amikor is a légkör szén-dioxidjából és nedvességből formaldehid és oxigén képződik, ezek elégetésével hőenergiát lehetne nyerni, amit különféle célokra fel lehetne használni, beleértve a villamos energia termelését is.

A fotodiódák segítségével a napenergia 14-18 %-os hozammal villamos energiává alakítható át. Legfontosabb szerkezeti összetevőjük egy félvezető tulajdonságokkal rendelkező lemez (szilícium, kalcium-szulfid, kadmium-tellur ötvözet stb.). Ha ezeknek a lemezeknek egyik oldalát napsugarak érik, a lemez két oldala között potenciálkülönbség lép fel, tehát elektromos áram keletkezik. Ilyen fotodiódákkal termelik az áramot az űrrepülőgépeken, űrszondákon stb.

Említésre méltó e tekintetben még az a megfigyelés, mely szerint ha antracén vizes szuszpenzióját napsugarak érik, akkor hidrogén és oxigén fejlődik; ezek elégetésével hőenergia, majd ebből a már ismertetett módon villamos energia keletkezik. Sajnos ezek az eredmények csupán laboratóriumi szinten valósultak meg.

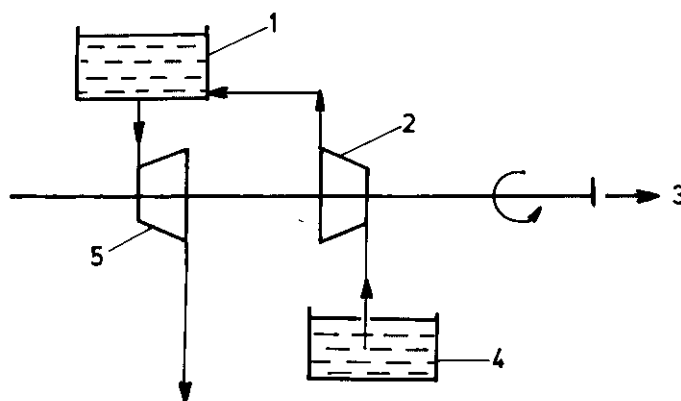
A naperőművek megépítése nagy felületeket igényel. Így például egy kisebb méretű napkemence megépítéséhez 2000 m<sup>2</sup> felületre van szükség. A napenergia használatával elérhető évi megtakarítások mértéke kb. 2 tonna egyezményes tüzelőanyag kW-ként.

Annak érzékeltetésére, hogy a napenergia felhasználása céljából mekkora területet vettek igénybe bizonyos államok, szolgáljanak példaként a következő adatok:

- az Amerikai Egyesült Államokban 12 millió m<sup>2</sup>;
- Japánban 10 millió m<sup>2</sup>;
- Romániában kb. 1 millió m<sup>2</sup>.

## 6. A szélenergia felhasználása

A szélenergiát felhasználó erőműveket, illetve villamos erőműveket olyan területen építik meg, ahol a szél aránylag nagy sebességgel és állandóan fúj. Ilyenek például a tengerparthoz közel eső síkterületek, magasabban fekvő hegyvidéki zónák stb. A szélerőműveket felhasználják a mezőgazdasági munkálatoknál, állattenyésztő farmokon stb., a víz szivattyúzására és általában a nem villamos gépek működtetésére. A villamos szélerőműveket viszont villamos energia (villanyáram) termelésére használják. Nagyságukat tekintve lehetnek mikroerőművek, melyeknek teljesítménye 0,1-2 kW és főleg akkumulátorok feltöltésére üzemeltetett, kis teljesítményű erőművek 2-10 kW-osak, melyeket izolált menedékházak, farmok stb. villanyárammal való ellátására használják, közepes nagyságú villamos szélerőművek 10-100 kW-os teljesítménnyel, melyeket földrajzilag izolált, kisebb települések áramellátására használnak, s végül ismereteseek a 100-1000 kW-os ilyen típusú erőművek, melyeket nagyobb települések, városok villanyárammal való ellátására használnak. Területéhez képest, Európában működik a legtöbb szélmotor, illetve szélerőmű, főleg Hollandiában.



17. ábra. Szélerőmű vízgyűjtőmedencével:

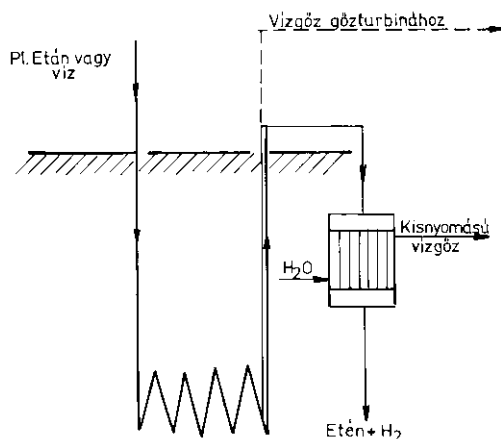
1 - vízgyűjtő medence; 2 - szivattyú; 3 - szélmotor; 4 - természetes vízforrás; 5 - vízturbina

A szélerőmű legfontosabb része a szélmotor, ami egy megfelelően magas állványból és az erre szerelt forgórészből áll; ez aránylag hosszú lapátszerű szerkezeti elemekből tevődik össze, melyeket a jó hatásfok elérése végett úgy rögzítenek, hogy a szél megfelelő szögben érje őket. A szélmotor tengelyéhez csatolják a meghajtásra szánt gépet, ami lehet szállítószalag, szivattyú, elevátor vagy éppenséggel egy áramfejlesztő gép. Ez utóbbi esetben

egy villamos szélérőművel állunk szemben. Ahhoz, hogy ennek működése minél egyenletesebb legyen, egy vízgyűjtő medencével látják el, a szélmotor tengelyére pedig egy szivattyút és egy vízturbinát szerelnek. Amikor nagy a szél erőssége, beindítják a szivattyút, ami egy víztároló medencéből a vizet egy megfelelő magasságban megépített vízgyűjtő medencébe szállítja. Amikor a szél erőssége alábbhagy, a szivattyút leállítják, és az erőmű szinten tartása érdekében üzembe helyezik a szélmotor tengelyére szerelt vízturbinát, amit a gyűjtőmedencéből kiáramló víz tart mozgásban. Ezt a megoldást szemlélteti a 16. ábra. Romániában főleg a Fekete-tenger közelében, Dobrudzsában működnek szélérőművek.

## 7. A geotermikus energia felhasználása

Ez a fajta energia a Föld különböző mélységében található rétegekben van felhalmozva. Eredetét tekintve származhat a Föld középpontjában található „maggából”, ahonnan a vulkánikus kéregmozgások útján jut el a Föld felszínéhez aránylag közel eső rétegekbe, másrészt a radioaktív anyagok maghasadási reakciójából. A geotermikus energia egy része egyenesen a földfelszínre jut meghatározott hőmérsékletű és nyomású vízgőz, vagy meleg víz (hévíz) alakjában. Ez a meleg víz vagy termálvíz jól használható növényházak, lakások, zootechnikai létesítmények stb. fűtésére. Ha viszont sótartalma túl nagy, s főleg ha korróziós tulajdonságú, akkor felhasználása a tisztítási költségek miatt nem mindig gazdaságos. Sok termálvíz gyógyhatású, ezért különféle gyógyfürdők működését teszik lehetővé.



18. ábra. Geotermikus erőmű szerkezeti vázlata

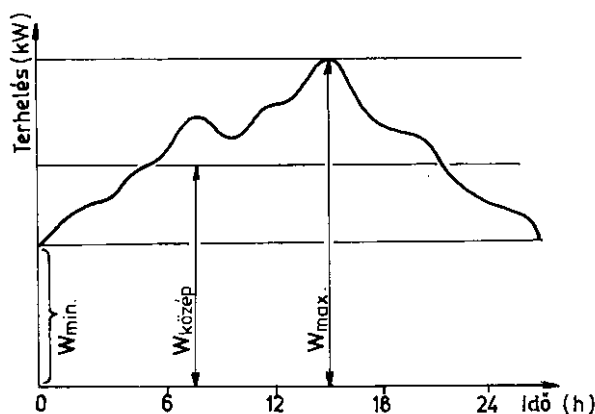
Aktív külszíni vagy rejtett föld alatti vulkánoktól bizonyos távolságra a földkéreg hőmérséklete bizonyos mélységben olyan nagy, hogy az ott rejlő hőt gazdaságosan fel lehet használni. E célból különféle bányászati műveletekkel megfelelő aknákat, járatokat vájnak és ezekben helyezik el azt a csőrendszert (szerkezetet), amelyen keresztül például vizet lehet áramoltatni. A csőrendszer egyik végén bevezetett víz a másik végén gőz alakjában kerül a felszínre. A vízhozam megfelelő beállításával elérhető, hogy a képződő vízgőznek meghatározott nyomása és hőmérséklete legyen, amivel például gőzturbinákat lehet működtetni, ezek pedig áramfejlesztő gépeket üzemeltetnek. Japánban például több ilyen villamos erőmű üzemel. Az is elképzelhető, hogy a geotermikus energiát gáznemű szénhidrogének bizonyos típusú bontására használják. Az említett felhasználási módok szemléltetésére szolgál a 18. ábra. Látható, hogy amikor az erőmű melegítő rendszerébe vizet vezetnek, akkor a kellő tulajdonságokkal rendelkező vízgőz képződik, ha pedig például etánt

áramoltatnak a felfűtött csőrendszeren keresztül, akkor egy eténből, hidrogénből stb. álló keveréket nyernek. Tehát ebben az esetben az említett csőrendszert kémiai reaktorként használják. A vízhozam megfelelő beállításával elérhető, hogy a felszínre hozott víz a kívánt hőmérsékletű melegvíz alakjában kerüljön felhasználásra.

## 8. A villamos erőművek és erőrendszerek gazdasági mutatói, jellemzői

A villamos erőművek hatáskörébe tartozó fogyasztók energia, illetve teljesítményigénye nagyon különböző lehet, attól függően, hogy milyen termékek gyártásával foglalkoznak. E tekintetben hasznosnak tartjuk megadni néhány fontos ipari termék fajlagos fogyasztását. Ezek a következők:

hengerelt acéláru	120 kWh/t
alumínium	17 000 kWh/t
ötvöztelen acél	1000 kWh/t
fűrészáru	10 kWh/t
portlandcement	80-100 kWh/t.



19. ábra. Villamos erőművek napi terhelési diagramja

A fogyasztóknak az erőművel (vagy erőműrendszerrel) szemben támasztott napi teljesítményigényét szemlélteti a *terhelési diagram*. Egy erre vonatkozó példát mutat be a 19. ábra, amelynek a mezejét három különböző teljesítmény-igénybevételi részre oszthatjuk: minimális, közepes és maximális terhelési zónára. Az első nevezik még alappónának, a másodikat csúcs előzónának, míg a harmadikat csúcspónának.

Az alappónához tartozó teljesítményigényt fedezik az atomerőművek, a nagy teljesítményű villamos hőerőművek és az egyszerű terelőgátas vízerőművek. A közepes terhelési zónához tartozó igényeket fedezni lehet a kisméretű gyűjtőgáttal ellátott villamos vízerőművekkel, gőzkondenzációs villamos hőerőművekkel, valamint ezeknek azon fajtáival, melyek éjnek idején csökkentett teljesítménnyel működtethetők, s ha a helyzet megkívánja, le is állíthatók. A fogyasztások csúcspónáját fedezni lehet a nagy vízgyűjtőgáttal, illetve gyűjtőtóval ellátott villamos vízerőművekkel stb.

A villamos erőművek egy másik gazdasági jellemzője a *kiegyenlítési tényező*, ami azt mutatja meg, hogy egy bizonyos időszakban a közepes teljesítmény  $W_{közép}$  [kW] igénybevétele



ugyanabban az időperiódusban hányad része a maximális teljesítményigény  $W_{\max}$  [kW]. Ha ezt a tényezőt  $k_t$ -vel jelöljük, akkor értékét a következő képlettel számolhatjuk ki:

$$k_t = \frac{W_{\text{közép.}}}{W_{\max.}} < 1 \quad (6)$$

ahol:

- $W_{\text{közép.}}$  - a közepes teljesítményigény, kW;
- $W_{\max.}$  - a maximális teljesítményigény, kW.

Ennek a  $k_t$ -nek az értéke 0,2 és 0,8 között szokott változni. Minél nagyobb ez az érték a jelölt intervallumban, annál gazdaságosabb az erőmű kihasználása.

A beépített teljesítmény fajlagos ára az erőmű gazdaságosságát jellemzi és beruházási költségek  $B_k$  és a beépített teljesítmény  $P_b$  közötti viszony számszerű értékét adja meg például dollár/kW-ban. Ha ezt az értéket  $f_a$ -val jelöljük, akkor kiszámítására az alábbi képlet használható:

$$f_a = \frac{B_k}{P_b} \quad [\text{US dollár/kW}] \quad (7)$$

A villamos erőmű gazdaságos működését jellemzi a termelt villamos energia ára is, amit ha  $v_a$ -val jelölünk, akkor értékét a következő képlettel számolhatjuk ki:

$$v_a = \frac{\dot{U}_k}{W} \quad [\text{US dollár/kWh}] \quad (8)$$

ahol:

- $\dot{U}_k$  - az üzemeltetési költségek összege, [dollár];
- $W$  - az adott üzemeltetési időszak alatt termelt energia, kWh.

Végül említésre méltó még a villamos erőművek gazdasági mutatói (jellemzői) közül az ún. *egyidejűségi tényező*, ami arra ad választ, hogy az erőművet milyen gazdaságosan használják fel a fogyasztók. Ha ezt  $e_t$ -vel jelöljük, akkor értékét a következő képlettel számolhatjuk ki:

$$e_t = \frac{P_{\max}}{\sum_i^n P_{\max}^i} = 0,25 \text{ és } 0,6 \text{ között}, \quad (9)$$

ahol:

- $P_{\max}$  - az erőmű maximális teljesítménye egy adott időszakban;
- $P_{\max}^i$  - a fogyasztók egyenkénti maximális teljesítményigénye ugyanabban az időszakban.

Ahhoz, hogy  $e_t$  tényezőnek a számszerű értéke a fenti határok között maradjon, szükséges, hogy a különböző fogyasztók ne ugyanabban az időben (ne egyszerre) igényeljék a maximális fogyasztást. Ugyanis az összes  $P_{\max}^i$  összege nem haladhatja meg a  $P_{\max}$  értéket az adott időszakban, s ilyenkor  $e_t$  értéke egyenlő 1-gyel, ami rossz kihasználást jelent. Ugyanakkor minél kisebb ez az érték 1-nél, az erőmű kihasználása annál gazdaságosabb.

## 9. A villamos energia szállítása

A villamos erőművekben termelt váltóáram  $U$  feszültsége általában 6000 V vagy 10.000 V szokott lenni. Ezzel a feszültséggel nem lehet nagyobb távolságra szállítani tekintélyes veszteség nélkül. Ezt a veszteséget nagymértékben csökkenteni lehet a feszültség megnövelésével. Ezzel is magyarázható, hogy a villamos erőművekhez mindig hozzátartozik egy kisebb-nagyobb transzformátortelep is. Az említett áramveszteség, illetve teljesítményveszteség magyarázatára szolgáljanak az alábbi képletek. A villamos teljesítmény:

$$P=U \cdot I; \quad (10)$$

ahol  $I$  - a villamos áram erőssége [amper]

viszont ismeretes, hogy a feszültségesés az ellenálláson:

$$\Delta U=R \cdot I, \quad (11)$$

s ha ezt behelyettesítjük a (10) képletbe, akkor azt kapjuk, hogy a teljesítmény veszteség:

$$P_v=\Delta U \cdot I=R \cdot I^2 \quad (12)$$

a veszteséget wattban adja meg. A szállításra használt áramvezeték ellenállása ( $R$ ) viszont megadható a következő képlettel:

$$R=\rho \frac{L}{S} \quad (13)$$

ahol:

- $L$  - a vezeték hossza, m;
- $\rho$  - a vezeték fajlagos ellenállása, ohm·m ( $\Omega$ m);
- $S$  - a vezeték keresztmetszete,  $m^2$ .

Ezek után

$$P_v=I^2 \cdot \rho \frac{L}{S}. \quad (14)$$

Amennyiben  $R$  állandó, a feszültség ( $U$ ) értékét pedig a 10-szeresére növeljük, akkor az (1) képlet alapján az  $I$  értéke a tízszeresére csökken. Vagyis ebben az esetben

$$P_v=\left(\frac{I}{10}\right)^2 \cdot R=\frac{I^2 \cdot R}{100}. \quad (15)$$

Ebből következik, hogy amennyiben a feszültség értékét a 10-szeresére növeljük, ugyanakkor a teljesítményveszteség ( $P_v$ ) a 100-ad részére csökken stb.

Az (5) képlet alapján könnyen megérthetjük, hogy az áramvezeték méreteinek változtatásával az áramveszteség lényegesen nem csökkenthető, hiszen a hosszát meghatározza a szállítás távolsága és pedig adott. Ugyanez mondható el a fajlagos ellenállásról is, csupán a vezeték keresztmetszetének a növelésével lehetne némileg csökkenteni a veszteséget. Viszont ezáltal nagyon megnövekszik a fémfogyasztás és a vezeték súlya, ami végül is lehetetlen helyzetet teremtené a villamos áram szállítási vonalainak (hálózatának) megépítésénél.

A villamos áram szállítása történhet légi és föld alatti vezetékekben. Általában a 110 000 V-nál nagyobb feszültségű áram szállítása mindig légi elhelyezésű vezetékekben történik, míg

az ennél kisebb feszültségek esetén föld alatti vezetékeket is használnak. Nedves időben a légi vezetékeken az áramveszteség mindig nagyobb.

A legjobb minőségű légi vezetékeket rézből készítik, de mivel a rézkészletek rohamosan fogynak, és nagyon drágán lehet hozzájutni, jelenleg csaknem mindig acélbelsővel megerősített alumínium vezetékeket használnak, amelyeknek elfogadható vezetőképességük mellett igen jó a szakítószilárdságuk is, ami a légi vezetékek esetében elsőrendű követelmény. Talán még ezeknél is jobbak az *aldrey* (öldri) ötvözetekből készült vezetékek, mivel sűrűségük kicsi ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), szakítószilárdságuk 2-szer nagyobb az alumíniuménál, míg vezetőképességük csupán 12 %-kal kisebb, mint az alumíniumé, s végül lényegesen olcsóbbak. Ezt az ötvözetet kb. 99 % alumíniumból, valamint 0,5 % szilíciumból és 0,5 % magnéziumból nyerik.

A légi áramszállító vezetékeket 20-62 m magas fém vagy vasbeton oszlopokra rögzítik különleges porcelánszigetelés felhasználásával. Az oszlopok közötti távolság a vezeték szakítószilárdságától függően általában 250-300 m szokott lenni.

A váltóáram légi vezetékekben való szállításánál a veszteség kb. 5 - 10 %-os. A felhasználás helyén vagy annak közelében az odaszállított nagyfeszültségű villamos áramot át kell alakítani alacsony feszültségűvé, ami rendszerint 220 V-os, vagy 380 V-os. Erre szolgálnak a hálózati transzformátorállomások.

#### A használt kifejezések magyar - román szótára

Vízerőmű = Hidrocentrala;	Nyomásfokozat = Treapta de presiune;
Villamos vízerőmű = Centrala hidroelectrică;	Égési gázok = Gaze de ardere;
Esési magasság = Înălțime de cădere;	Hőtartalom = Conținut caloric;
turbinalapát = paleta de turbină;	Túlhevítő = Calorizator;
Turbinaház = carcasa turbinei;	Dugattyús szivattyú = Pompa cu piston;
Sugárirány = Directie radială;	Kémény = Coș de fum;
Elterelő csatorna = Canal de deviere;	Túlhevített vízgőz = Abur supraîncălzit;
Kényszervezeték = Conducta forțată;	Atomreaktor = Reactor nuclear;
Gépház = Hala de mașini;	Szélmotor = Motor eolian;
Gyűjtőtó = Lac de acumulare;	Szélerőmű = Centrala eoliană;
Gyűjtőgát = Baraj de acumulare;	Terhelési diagram = Diagrama de sarcini;
Tápvezeték = Conductă de alimentare;	Környezetvédelem = Protecția mediului;
Terelőgát = Baraj de deviere;	Kiegyenlítési tényező = Indice de aplatizare;
Vízcsöves gőzkazán = Cazan cu țevi de apă;	Környezetszennyezés = Poluarea mediului;
Egyezményes tüzelőanyag = Combustibil convențional;	Egyidejűségi tényező = Factor de simultaneitate;
Fűtőérték = Putere calorică;	Melegázhatás = Efect de seră;
Láng - ill. forralócsöves gőzkazán = Cazan cu țevi de fum;	Ózonpajzs = Strat protector de ozon.

**Irodalomjegyzék:**

- 1] Handrea, I.: Sistemul energetic de la centrale electrice la consumator, Ed. Albatros, Bucureşti, 1980.
- 2] Varga, J., Polinszky, K.: Kémiai technológia, I/1 és I/2., Tankönyvkiadó, Budapest, 1961.
- 3] Vodnár, J. et. all: Technologia şi merceologia produselor industriale, Poligrafia Univ. Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 1993-1994.
- 4] Vodnár, J.: Általános kémiai technológia, I., Erdélyi Tankönyvtanács, Kolozsvár, 1999.
- 5] Enviromental Research and Development, A Report of the Carnegie Commision on Science, Technology and Government, USA, 1992.
- 6] Hannus, I., Halász, J, Fejes, P,: Kémiai technológia, JATE Kiadó, Szeged, 1990.
- 7] Kőrös, L., Technika (Műszaki Szemle), XXXIX. év, 11-12 sz., Budapest, 1996.

# Az ivóvíz és az ipari víz technológiája

*Dr. Vodnár János, D. Sc.ny. egyetemi tanár*

## 1. Általános tudnivalók

A Föld felületének kb. 4/5 részét víz borítja. Ez azt jelenti, hogy az öt földrész összterülete jóval kisebb, mint a folyók, tengerek, óceánok által elfoglalt felületé. E hatalmas felület alatt még hatalmasabb mennyiségű víztömeg található. Mennyiségénél és az emberi lét, valamint a mindenféle emberi tevékenység szempontjából betöltött jelentőségénél fogva, nagy szerepet tölt be az emberi társadalom fejlődésében. Víz nélkül nem képzelhető el az élet semmilyen formája, nem képzelhető el semmiféle ipari tevékenység. Érthető tehát, hogy a víz az ember életében minden időben nagy szerepet játszott.

A víz technológiája a városok építésével egy időben kezdett el fejlődni. Ezek megkövetelték az egyre nagyobb vízüzemek létesítését, amelyek kezdetben nem csak az ivóvíz előállítását valósították meg, hanem a különféle emberi tevékenységhez szükséges vizet is előállították. A nagy római birodalom idején épült vízüzemek, már sokszor magas technikai színvonalat értek el, működésük megbízható volt. A birodalom bukása után ezek tönkrementek és újabbakat csak a XIX. században kezdtek el építeni, amikor megindult a nagy városok és az egyre nagyobb ipari létesítmények építése. Ezeknek az volt a szerepe, hogy mind az emberi léthez szükséges ivóvizet, mind az ipari tevékenységhez szükséges vizet előállítsák. Az ipar egyre nagyobb ütemben való fejlődése végül szükségessé tette, hogy az ipar számára szükséges vizet, külön erre a célra épített, a városi vízüzemtől függetlenül működő ipari vízüzemekben állítsák elő, illetve tisztítsák meg a követett célnak megfelelően.

A Föld vízkészlete (hidroszféra) kb. 1,362 milliárd  $\text{km}^3$ , amiből az édesvíz mennyisége csupán 37,8 millió  $\text{km}^3$ , ami 2,7 %-nak felel meg. Ebből is csak 0,46% használható fel közvetlenül, mivel a többi légköri vízgőz, mocsárvíz stb. alakjában van jelen:

- jéghegyek (29,182 millió $\text{km}^3$ )	77,20 %
- mélységi vizek	22,40 %
- tavak és mocsarak	0,35 %
- légköri vízpára	0,04 %
- folyóvizek	0,01 %.

Gyakoriak az olyan esetek, amikor a felszíni folyóvizek és a talajvíz nem fedezi a szükségleteket. Ilyenkor a kiapadhatatlannak tűnő tengervíz felhasználásához folyamodnak. Az 1985-ös adatok szerint az egy főre jutó évi vízfogyasztás  $\text{m}^3$ -ben kifejezve, a következőképpen alakult:

Ausztria.....	260	Belgium.....	177
Bulgária .....	552	Svájc.....	413
Franciaország.....	533	Németország.....	613
Olaszország.....	302	Nagy-Britannia.....	202
Hollandia .....	162	Svédország .....	575
Románia.....	616	Oroszország.....	467
Magyarország .....	512		

Az emberiség vízszükségletének a fokozatos növekedése megkövetelte az olyan vízüzemek építését, amelyekben a tengervizet sóatlanították és így növelték meg a felhasználásra kerülő édesvíz mennyiségét. Az alábbiakban felsorolunk néhány olyan országot ill. földrészt, ahol ilyen sóatlanító üzemek működnek, megjelölve azok számát és a sóatlanított tengervíz napi mennyiségét m<sup>3</sup>-ben kifejezve (1985-ös adatok):

-Amerikai Egyesült Államok és Kanada .....	413 db. ....	400 000 m <sup>3</sup>
-A karib-tengeri országok .....	39 db. ....	128 000 m <sup>3</sup>
-Dél-Amerika .....	24 db. ....	24 000 m <sup>3</sup>
-Nagy-Britannia és Írország .....	69 db. ....	64 000 m <sup>3</sup>
-Európa .....	149 db. ....	272 000 m <sup>3</sup>
-Afrika .....	104 db. ....	228 000 m <sup>3</sup>
-Közép-Kelet .....	153 db. ....	584 000 m <sup>3</sup>
-Ázsia .....	68 db. ....	272 000 m <sup>3</sup>
-Ausztrália .....	10 db. ....	8000 m <sup>3</sup>
-Orosz nyelvterület országai .....	7 db. ....	120 000 m <sup>3</sup>

A vizet a gyakorlatban mint nyersanyagot, anyagot, energiaforrást és a szállításhoz szükséges közeget használják. A különböző népek fejlődését nagyban befolyásolta és még ma is befolyásolja a vízkészlet nagysága. Ez a szempont egyre kötelezőbben sürgeti az ipari szennyvizek kellő tisztítását, hogy azokat újból fel lehessen használni, illetve vissza lehessen vezetni a természetbe a bioszféra károsítása nélkül. Ennek megvalósítása végett a munkát már az iskola padjaiban kell elkezdenünk, hogy a társadalmi és az ipari tevékenységet irányító, másrészt minden honpolgár megértse a víz felhasználásának ésszerű és egyedül elfogadható módját, hogy lehetővé tegye a jövőben is, akárcsak a múltban, az élet zavartalan fejlődését, virágzását.

Az ivóvíz és az iparban használt víz is tulajdonképpen igen híg oldatok, vagy szuszpenziók. Az ivóvizek különféle gázokat és sókat tartalmaznak oldott állapotban, míg az iparban használt vizek gyakran oldhatatlan szilárd részecskéket is tartalmaznak szuszpenzió alakjában. Mindenféle vízféleségnek fontos jellemzője a *pH* értéke. Ha ez 7-tel egyenlő, akkor a víz semleges, ha 7-nél kisebb, akkor savas, ha pedig ennél nagyobb, akkor a víz lúgos kémhatású.

A víz fajhője aránylag nagy, s ez alkalmassá teszi melegítő, illetőleg hűtőközegként való felhasználását.

## 2. A vízben található oldott és oldhatatlan anyagok

A vízben oldott gázok mennyisége a hőmérséklettől, a nyomástól és az adott gáz minőségétől függ. A gyakrabban oldott gázok oldhatóságát az 1. táblázat tartalmazza. Ezek közül legnagyobb jelentősége az élet számára nélkülözhetetlen oxigénnek van. Ez teszi lehetővé a vízben élő növények s főleg állatok létezését.

Oldott gáz l/l	20°C	50°C	100°C	200°C
Oxigén	0,0310	0,0209	0,0025	0,00063
Nitrogén	0,0155	0,0109	-	-
Levegő	0,0187	0,0130	-	-
Hidrogén	0,0182	0,0161	-	-
Szén- dioxid	0,878	0,436	-	-

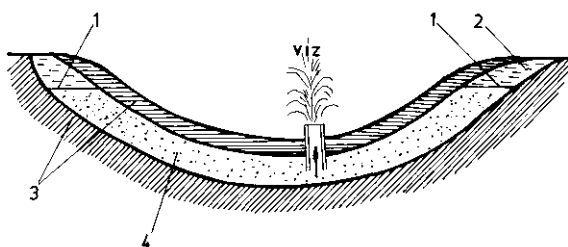
1. táblázat. Néhány gáz vízben való oldhatósága

A vízben oldott oxigén hatására a növényzetből származó hulladék anyagok oxidálódnak, miközben szén-dioxid képződik. Fehérje típusú anyagok bomlása útján kén-hidrogén és ammónia képződik. Ezek a gázok szintén oldódnak vízben. Az oldott szén-dioxid pl. növeli a víz karbonátoldó hatását, ami hidrokarbonátok (savanyú karbonátok) képződéséhez vezet:



### 3. A víz keménysége

A víz minőségének elbírálásánál nagy fontosságot tulajdonítanak a víz keménységének, amit a vízben található kalcium- és magnéziumsók képeznek (az ilyen természetű, vízben oldható sókról van szó). A vízkeménységnek különösen az iparban használt vizek esetében tulajdonítanak nagy jelentőséget. Rendszerint nagy a keménysége az artézi kutakból nyert víznek. Egy ilyen kutat szemléltet az 1. ábra.



1. ábra. Az artézi kút talajszerkezete:

1 - talajvíztükör; 2 - vizet áteresztő réteg; 3, 4 - vizet átnemeresztő rétegek; 5 - vízréteg.

Megkülönböztetünk *változó-*, vagy *karbonát keménységet (KK)*, amit a kalcium- és magnézium-hidrokarbonát okoz és *állandó- vagy nem karbonát keménységet*, amit a vízben oldott más természetű kalcium- és magnéziumsók képezik. Jelölése: *NKK*. A kettő összegét *összkeménységnek (ÖK)* nevezik. A változó keménység nevét onnan kapta, hogy az őt képező sók 20 percnyi forralás (és általában melegítés) hatására elbomlanak az alábbi egyenletek szerint (tehát ez a keménység így megszűnik):



Az így keletkező karbonátok közül a  $\text{CaCO}_3$  teljesen kicsapódik, mivel vízben gyakorlatilag nem oldódik, míg a  $\text{MgCO}_3$  egy része oldatban marad s így az állandó keménységet növeli.

Az állandó keménység melegítés hatására nem változik. Lehetnek német (nk°), francia (fk°) és angol (ak°) keménységi fokok.

Keménység szerint	Keménység, nk°	Sótartalom szerint	Sótartalom, mg/l
Lágy víz	0-7	Sószegény víz	300 alatt
Közepesen kemény víz	7-15	Közepes sótartalmú víz	300-600
Kemény víz	15-30	Nagy sótartalmú víz	600-800
Nagyon kemény víz	30 fölött	Igen nagy sótartalmú víz	800 fölött

2. táblázat. A vizek osztályozása keménység és sótartalom szerint

#### 4. A természetes vizek előkészítése

Attól függően, hogy a rendelkezésünkre álló természetes vizet milyen célra használjuk fel, más-más módon lehet előkészíteni. Így pl. ivóvíznél a keménységet okozó sókat nem szükséges minden esetben eltávolítani, mivel ezeknek bizonyos mennyisége szükséges ahhoz, hogy a víznek jó íze legyen. A kazánok táplálására használt vizet viszont feltétlenül lágyítani kell (a már említett okoknál fogva), míg a nagynyomású kazánok vizét teljesen sómentesíteni kell. A textilneműk mosására és színezésére használt vizet lágyításon kívül mangántalanítani és vastalanítani is kell. A hűtésre és különféle anyagok gyártására nyersanyagként felhasznált vizet szintén más-más úton kell lágyítani, tisztítani, sóteleníteni és gázmentesíteni. A sokféle célra használt, sokféle követelményeknek megfelelő vizet aránylag nagyszámú fizikai műveletnek és kémiai folyamatnak kell alávetni. A gyakoribbak ezek közül a következők: ülepités, derítés, szűrés, gáztalanítás, vastalanítás, mangántalanítás, szilikátmentesítés, olajtalanítás, fertőtlenítés, lágyítás, részleges és teljes sótelenítés.

A különféle célokra használt vizet, a kívánt minőségtől függően, az említett műveletek és folyamatok jól megválasztott csoportja segítségével tisztítják. Pl. textilgyárak vizének előkészítésénél nagy gondot fordítanak a lágyításra, valamint a vas- és mangánvegyületek eltávolítására, mivel ezek a vegyületek károsan befolyásolják a textilszínezékek színezőkéességét és az áruk fehérségi fokát. Az élelmiszeriparban használt víznek nem szabad fertőzőtnek lennie és nem tartalmazhat nagyobb mennyiségben erjesztő gombákat, enzimeket. Ellenkező esetben járványokat s az élelmiszerek romlását idézheti elő.

#### 5. A vízben szuszpendált lebegő anyagok eltávolítása

A természetes vizek általános jellemzésénél már szóltunk arról, hogy a vízben sokféle szerves és szervetlen anyag lehet lebegő állapotban. Ezek az anyagok nem oldódnak (iszap, finom levél- és fátörmelék, mederhordalék) ezért bizonyos műveletek segítségével eltávolíthatók, melyek közül aránylag gazdaságos körülmények között kivitelezhető az ülepités, derítés és a szűrés. A vizet sok esetben mindhárom művelettel tisztítják (az előbbi sorrendben, de gyakoriak az olyan esetek is, amikor csak a derítést és a szűrést, vagy csupán a szűrést alkalmazzák).

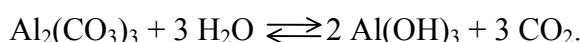


*Az ülepítés.* A nagyobb sűrűségű lebegő anyagok (homok, iszap) eltávolítására szolgál. A műveletet az erre a célra épített ülepítő medencékben végzik, melyek  $30 \times 30$ ,  $50 \times 50$  m vagy ennél is nagyobb felületű medencék. Az ülepítendő vizet ezekbe vezetik be, ahol az említett szennyeződések állás közben, a gravitáció hatására leülepednek, a megtisztult vizet pedig elvezetik. Ebben az esetben az ülepítést szakaszosnak mondják. A leülepedett iszapot bizonyos időközönként el kell távolítani. S hogy ezt könnyebben el lehessen végezni, a medence alját úgy képezik ki, hogy egyik irányba néhány fokos lejtése legyen. Az alacsonyabban fekvő részen üledékgyűjtő vályúk találhatók. Ezekben gyűl össze az üledék legnagyobb része, vagy pedig ide tolják be, ahonnan azután kézi vagy még inkább gépi úton távolítják el. A medencék mérete a szennyeződések szemcsenagyságától és fajsúlyától, valamint a vízfogyasztás nagyságától függ.

A nagy vízfogyasztás biztosítása végett folyamatos működésű ülepítő medencéket is építenek. Napjainkban ezeknek a száma egyre nagyobb. Alakjukat tekintve lehetnek téglalap (mint a szakaszosan működők) vagy kör alakúak. Az ülepítendő vizet lassú áramban vezetik beléjük, s ugyanolyan ütemben vezetik el az ülepítéssel tisztított vizet. Az iszapot időközönként szokták elvezetni. Gazdaságosabban használhatók (nagy vízszükséglet esetén) a kör alakú ülepítők. Átmérőjük általában 35-50 m. Az aljuk kúposan van kiképezve.

Az ülepedés körülményeit úgy kell beállítani, hogy a víz áramlása ne legyen turbulens jellegű, mert ez a szemcsék ülepedését erősen gátolja.

*A derítés.* A vízben ülepítés után mindig maradnak apró, nem ülepedő kolloid részecskék, amiknek az eltávolítása vegyszeres kezelést igényel (maguktól nem ülepednek le). Ilyen esetben a derítés műveletét szokták alkalmazni, aminek során az illető vízbe olyan kémiai anyagokat tesznek, amelyek hidrolízis útján nagyfelületű (pelyhes) csapadékot képeznek. A csapadék, felületén megköti a kolloidális részecskéket, és azokkal együtt leülepszik, aránylag rövid idő alatt (néhány óra alatt). Ilyen kémiai anyagok pl. az alumínium-szulfát  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , a vas(II)-szulfát  $\text{FeSO}_4$ , vas(III)-klorid  $\text{FeCl}_3$ , nátrium-aluminát stb. Ezek az anyagok előbb a vízben lévő kalcium-hidrokarbonáttal és részben magnézium-hidrokarbonáttal reagálnak, s ekkor keletkezik a könnyen hidrolizáló só, az alumínium-karbonát. Alumínium-szulfát használatakor a lejátszódó reakciók a következők:



Ezekhez hasonló reakció játszódik le akkor is, ha a vízben szuszpendált  $\text{CaCO}_3$  szemcsék ill. a nagyon kis mértékben oldódó  $\text{CaSO}_4$  van jelen:



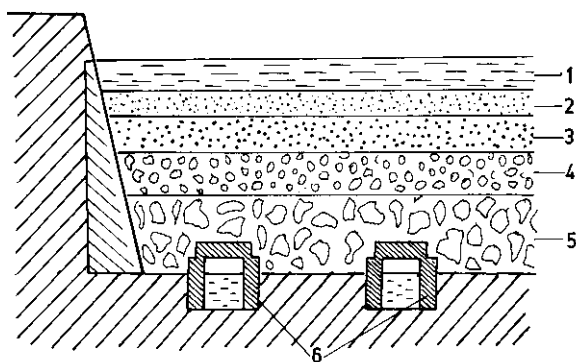
A derítést kiváltó vegyszereket tömény oldatok formájában adagolják (jól meghatározott, általában kis mennyiségben) a vízhez erőteljes keverés közben, amit gyakran úgy valósítanak meg, hogy a vegyszert a derítő-ülepítőhöz vezető vízcsatornába adagolják. Amíg a víz a derítő-ülepítő medencébe jut, a vegyszer homogén oldatot képez a vízzel, sőt már meg is kezdődik a derítés.

A derítéshez szükséges vegyszert a derítendő víz *pH*-jának a függvényében választják meg, vagy esetleg az adott vegyszernek megfelelő *pH*-t állítják be. Erre azért van szükség, hogy a hidrolízis útján képződő csapadék oldékonysága minél kisebb legyen, mert csak ilyen körülmények között fejti ki hatását kellőképpen. Alumíniumsók használata esetén az optimális *pH*-érték 5,5-8, míg vassók esetében 8,5-11. A derítést kiváltó sók mennyisége tág határok között változik és függ a derítésre szánt víz szennyezettségétől. A gyakorlatban előforduló vegyszerfogyasztás 20-50 g/m<sup>3</sup> szokott lenni.

Az utóbbi időben egyre több adatot közölnek a víznek nagy molekulájú szerves anyagokkal való derítéséről. Ezek pozitív vagy negatív töltéssel rendelkeznek (akárcsak a már említett vegyszerek, amelyek a vízben ionizálódnak) s így a kolloid típusú anyagokat kicsapják. Gyakran alkalmazzák, pl. a poli(akril-amidot). A jobb ülepítés végett a már leülepedett iszap egy részét a medencébe tartó vízhez adják hozzá, ami a derítés során kiváló apró szennyeződések a felületükön megkötik és így az ülepítést gyorsabbá teszik (különösen az iszapban lévő nagyobb szemcsékre vonatkozik ez, amelyek az iszap legnagyobb részét képezik). Az üledés ilyen körülmények között 1-1,5 óra alatt játszódik le. Az ülepítés után kb. 10 mg/l-nyi lebegő szennyeződés marad a vízben igen finom szemcsék alakjában, amiket csak szűréssel lehet eltávolítani.

*A víz szűrése.* Ha a kezelésre, tisztításra szánt víz mechanikai szennyeződések csak kis mennyiségben tartalmaz, és nem szorul derítésre, akkor ülepítés után közvetlenül szűrik, vagy esetleg csupán szűréssel valósítják meg fizikai tisztítását. Erre a célra a lassú és gyorsűrőket használják.

*A lassúsűrők.* Rendszerint betonból, kőből, esetleg fából épített, többnyire téglalap alakú medencék. Több szűrőrétegből kiképzett aljuk van. Egy ilyen szűrőmedencét szemléltet a 2. ábra. Alsó részén a 6 csőhálózat van a szűrt víz elvezetésére. Közvetlenül e fölött nagy, majd fokozatosan apróbb szemcséjű kavics, legfelül pedig homokból álló szűrőréteg található, 2-5. A kavicsréteg többnyire 30-50, a homokréteg 50-100 cm vastag. Ezek szerint az egész szűrőréteg vastagsága 80 cm és 1,5 m között változik. A homokból álló legfelső szűrőréteg bizonyos idő múlva ún. biológiai membráná alakul, ami azt jelenti, hogy a kolloidális fertőző anyagokat kicsapja és visszatartja. Tehát sterilizáló hatása is van. Ez a réteg bizonyos idő után annyira elzáródik, hogy a réteget fel kell frissíteni. Ezt úgy valósítják meg, hogy a szűrőrétegen keresztül alulról fölfelé (tehát a szűréshez viszonyítva ellentétes irányban) vizet áramoltatnak. Így a felső homokréteg annyira fellazul, felfrissül, hogy a szűrést folytatni lehet vele. Amennyiben ez a módszer nem válik be, úgy a homokréteg 10-30 cm-nyi felső részét eltávolítják, és friss homokkal helyettesítik. Ezután a szűrőmedencét ismét üzembe lehet állítani. A szűrés folyamatosságát kettő, vagy ennél nagyobb számú szűrőmedencével lehet biztosítani. Az itt leírt lassúsűrők napi teljesítménye 2-5 m<sup>3</sup> egy m<sup>2</sup>-nyi szűrőfelületre vonatkoztatva, ami azt jelenti, hogy pl. egy 60 × 30 m oldalméretű szűrőmedence teljesítménye 3600-9000 m<sup>3</sup> lehet. Méreteitől függetlenül, a szűrőhatást a bennük levő víz hidrosztatikai nyomása fejti ki.



2. ábra. Vízszűrő medence:

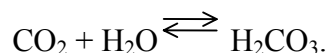
1 - vízréteg; 2 - homokréteg; 3, 4, 5 - kavicsrétegek; 6 - vízgyűjtő csőrendszer.

*A gyorszűrők.* A nagy mennyiségben használt ipari vizek előkészítésénél többnyire olyan szűrőket használnak, amelyek lehetővé teszik a légkörinél nagyobb nyomás alkalmazását. A szűrő egy henger alakú, kupakkal zárható test, amelynek alsó részében lyukakkal ellátott acéllemez található, amin a kavicsból és homokból álló szűrőréteget képezik ki. Ez rendszerint négy féle szemcsenagyságú kavicsból ill. homokból áll. A legalsó réteg 6-8, a fölötte lévők pedig sorrendben 4-6, 3-4 és 1-3 mm-es szemcsékből állnak. Az alsó három réteg vastagsága egyenként kb. 10-25 cm, míg a legfelső (1-3 mm szemcséjű) réteg vastagsága eléri a 150-200 cm-t. Mindegyik anyagát kvarcból nyerik. Az így kiképzett szűrőréteg a szűrést adhézió útján valósítja meg. A nagy felület adhézió útján megköti a szennyeződések. A jó szűrés megköveteli a megfelelő szűrési sebesség megvalósítását és betartását, ami a víz szennyezettségétől függően 5-15 m/h (lineáris sebesség). A visszatartott szennyeződések mennyiségével egyenes arányban nő a réteg ellenállása. A szűrő mindaddig működtethető, amíg el nem éri a 6 m vízoszlopnymást. Ezután kerül sor a felfrissítésre, kimosásra, ami abból áll, hogy 15-30 percig víz és levegő keverékét préselik át a szűrőrétegeken 20-30 m/h sebességgel, alulról felfelé. Így a szennyeződések nagy része eltávozik a szűrőből, másik része pedig a homok ill. kavics felületén marad ugyan, de az egész szűrőréteg fellazul, felfrissül s így a víztisztítás műveletét újból folytatni lehet. A jó teljesítmény (napi 120-180 m<sup>3</sup> víz/m<sup>2</sup> szűrőfelület) elérése végett a vizet egyenletesen kell elosztani a szűrési felületen.

## 6. A víz gáztalanítása

A vízben általában mindig jelenlévő kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátok az ugyancsak jelenlévő szén-dioxiddal egyensúlyban vannak. Ha a szén-dioxid mennyisége az egyensúlyi koncentrációnál kisebb, akkor kalcium- ill. magnézium-karbonát válik ki, ha pedig nagyobb, akkor a víz erősen korrózív tulajdonságúvá válik (agresszív szén-dioxidot tartalmaz). Könnyen megtámadja a vele érintkező fémfelületeket, nagy károkat okozván a nemzetgazdaságnak. Ugyanez érvényes a vízben oldott oxigénre is (ami a vízben élő állatok és növények szempontjából viszont nagyon fontos). Az említett okoknál fogva a vizet nagyon gyakran gáztalanítani szokták.

*Az ivóvíz szén-dioxidmentesítése.* A vízben lévő agresszív szén-dioxid fizikai és kémiai úton távolítható el. *A fizikai módszerek* közül legegyszerűbb a csökkentett nyomáson és a megszokottnál valamivel magasabb hőmérsékleten végzett porlasztás. Ennek lényege abban áll, hogy a vizet melegen, vákuumozott térbe porlasztják. A melegítés a szénsav bomlását segíti elő, míg a vákuum a CO<sub>2</sub> gyors eltávolítását a rendszerből. Vákuum nélkül a használt porlasztótoronyban a gáztér CO<sub>2</sub>-tartalma aránylag nagy, ami a szénsav keletkezését segíti elő ill. növeli állandóságát:



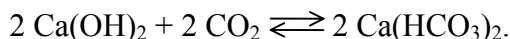
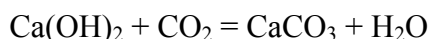
Ebből következik, hogy minél nagyobb a gázelszívás, annál kisebbé válik az egyensúlyi állapotnak megfelelő, oldott CO<sub>2</sub> mennyisége.

A gáztalanítást szokták még úgy is végezni (egyre ritkábban), hogy a vizet kvarc-kavicssal, kerámia-törmelékkel stb. töltött tornyokba csörgedeztetik, felülről lefele s közben a torony felső részén elszívják a felszabaduló gázokat. Ez a módszer viszont nem elég hatékony és ráadásul rendszerint a víz oxigéntartalmának növekedéséhez vezet, ami a fémek korrózióját okozhatja.

A kémiai módszerekkel végzett szén-dioxidmentesítés alapját a CO<sub>2</sub>-nak kalcium- és magnézium-karbonáttal és -oxidokkal való reakciói képezik. Mégpedig, ha a CO<sub>2</sub>-ös vizet 1-5 cm-es márvány darabokkal töltött tornyon csörgedeztetik át, akkor a következő vegyfolyamat játszódik le:

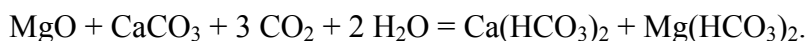


Ha a CO<sub>2</sub>-tartalmú vizet oltott mésszel kezeljük, akkor az alábbi vegyfolyamatok szolgálják a CO<sub>2</sub> eltávolítását ill. átalakítását:



Ez a módszer megköveteli, hogy az oltott meszet jól meghatározott mennyiségben használják, különben az első reakció lesz az uralkodó, amely CaCO<sub>3</sub> csapadékot eredményez, ezt pedig ülepítéssel és szűréssel lehetne csak eltávolítani, ami drágítja a víz tisztítását.

Szokták még használni ugyanerre a célra a félig égetett dolomitot vagy magno-masszát, ami kalcium-karbonát és magnézium-oxid keveréke. A lejátszódó vegyfolyamat ilyenkor a következő:



Ez a módszer, valamint a márványt használó módszer nem alkalmas zavaros, valamint vasas és mangánt tartalmazó víz CO<sub>2</sub>-mentesítésére, mivel a képződő csapadék ill. a vízben levő iszap ráakad a szilárd anyag felületére, csökkenti aktivitását, és végül megakadályozza a szén-dioxidmentesítést.

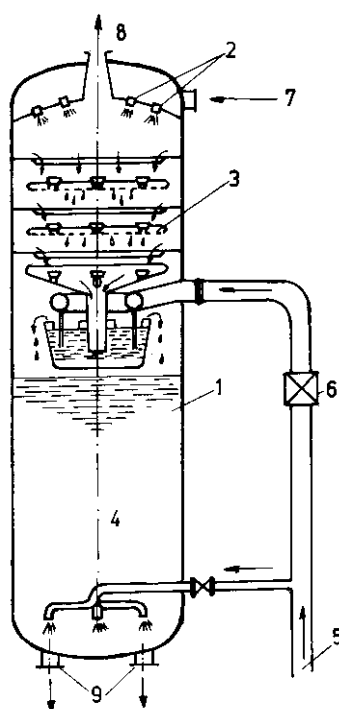
A fent leírt kémiai módszereknél a víz karbonát-keménysége megnő, ezért ezeket főleg ivóvíz gáztalanítására alkalmazzák, ahol a nagyobb karbonát-keménység nem rontja, sőt sokszor megjavítja a víz ízét. Ha a CO<sub>2</sub>-öt nem távolítanak el, az a vízvezeték ólomcsöveit támadná meg (az ólmot ólom-hidrogén-karbonát alakjában oldaná, a vasat pedig vas-hidrogén-karbonát alakjában).

*A kazánvíz gáztalanítása.* Az ivóvízhez hasonlóan, a kazánok táplálására szánt ún. kazánvizet is meg kell szabadítani, amennyire csak lehet, a CO<sub>2</sub>-tól és az O<sub>2</sub>-tól. Ebben az esetben a fokozott gáztalanítás még indokoltabb, mivel a kazánban és az egész csőrendszerben aránylag nagy nyomás uralkodik, ami a csupán 10 mg/l CO<sub>2</sub>- ill. O<sub>2</sub>-tartalom esetén is jelentős korróziós károkat okozhat. A gáztalanítás elvégezhető fizikai és kémiai módszerek alkalmazásával.

A fizikai gáztalanítást általában melegítéssel szokták elvégezni. Hőhordozóként gőzt használnak (gázmentes állapotban). Ez a módszer több eljárásnak képezi alapját. Alapkészülékként mindegyiknél egy gáztalanító torony szerepel, aminek a belsejében lehet egy Raschig-gyűrűs töltet, lyukakkal és átfolyási peremmel rendelkező szintek (tányérok), máskor pedig a tornyot üresen használják fel. Töltetes vagy többszintes tornyok esetében a gáztalanításra szánt vizet felülről vezetik be a toronyba, alulról pedig ellenáramban gőzt vezetnek be, ami a vizet felmelegíti, kiváltja a gázok deszorpcióját (szénsav bomlásával együtt), majd kiűzi azokat a rendszerből. Ha a gáztalanító torony üres, akkor a vizet felülről szokták beporkasztani az alulról jövő gőzzel ellenáramban, máskor viszont az üres (töltet és szerkezeti elemek nélküli) toronyba felül a forrásponthoz melegített vizet adagolják be, s a készülékben levő vízoszlopon keresztül gőzt buborékoltatnak (ezt főleg utógáztalanító módszerként szokták alkalmazni). A korszerű gáztalanító berendezésekben több tornyot is használnak, vagy pedig egyetlen nagyobb gáztalanító tornyot, aminek a felső felében

porlasztó vízadagolók és lyukakkal ellátott buborékoltató tányérok találhatók, ahol lejátszódik a tulajdonképpeni gáztalanítás a bevezetett ellenáramú gőz hatására, míg a torony alsó felében a forrásban tartott (felülről jött) vízen keresztül gőzt buborékoltatnak s így megvalósul az utógáztalanítás is. Végül a gáztalanított vizet alul vezetik el a toronyból. Egy ilyen tornyot szemléltet a 3. ábra, amit háromfokozatú termikus gáztalanító toronynak neveznek. Főbb alkotó részei közül megemlítjük a 2 porlasztókat, a 3 buborékoltató tányérok, a 4 utógáztalanító teret, az 5 gőzvezetékeket és a 6 nyomásszabályozót.

A fizikai módszerrel gáztalanított vizet rendszerint tovább gáztalanítják kémiai módszerek segítségével, hogy a még benne levő  $\text{CO}_2$ -ot és  $\text{O}_2$ -t ( $10\text{--}30\text{ }\mu\text{g/l}$ ) lehetőleg minél tökéletesebben eltávolíthassák, mert ez is tetemes korróziót okozhat. A még vízben maradt szén-dioxidot ammóniával szokták semlegesíteni. Az oxigén megkötésére többféle kémiai hatóanyagot használnak: vasforgácsszűrőt, nátrium-szulfítot és hidrazint.

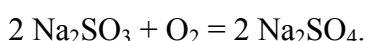


4. ábra. Háromfokozatú termikus gáztalanító torony:

1 - toronytest; 2 - porlasztók; 3 - buborékoltatók; 4 - utógáztalanító tér; 5 - gőzvezeték; 6 - nyomásszabályozó; 7 - vízadagoló vezeték; 8 - gáz- és gőzvezető; 9 - a gáztalanított víz elvezető járata.

A vasforgácsszűrő (vasforgácsréteg) a rajta átvezetett víz oxigéntartalmát a felületen megköti, miközben ő maga oxidálódik. A módszer hátránya a víz vastartalmának növekedése, a gyenge hatásfok, hosszú kivitelezési időtartam stb. Manapság aránylag ritkán alkalmazzák.

A nátrium-szulfitos módszer alapját az alábbi vegyfolyamat képezi:



Sajnos e módszer alkalmazásával nő a víz összszótartalma, a szulfít kis mértékben bomlik és  $\text{SO}_2$ -öt eredményez, ami erősen korrózív hatású anyag. Éppen ezért ritkán alkalmazzák.

Hatékonyabb oxigénmentesítő anyagnak bizonyult a hidrazin. Ez egy olajszerű robbanás-veszélyes folyadék, ezért vizes oldatában hozzák forgalomba, ahol hidrazin-hidrát alakjában szerepel. Számított mennyiségben adagolják a vízhez. Oxigénmegkötő képességét a következő vegyfolyamattal magyarázzák:

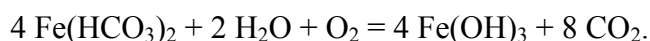


A képződő nitrogén elszáll, tehát az oxigén megkötése nyomán nem képződik a vizet szennyező melléktermék. Csupán a hidrazin bomlása útján keletkezik kis mennyiségű ammónia, ami viszont a tápvízelőkészítés szempontjából fontos, hogy a vízhez kis mennyiségű szabad ammóniát is adagoljanak (annak ellenére, hogy az ammónia a közeget enyhén lúgossá teszi, ami a vas korróziójának kedvez). A balesetveszély és a nagyobb fokú bomlás elkerülése végett a hidrazin-hidrátot híg vizes oldatok formájában szokták használni.

Kazánvizek gáztalanítását hatékonyan és gyorsan lehet elvégezni ioncserélő gyanták segítségével. Gyakorlatilag úgy járnak el, hogy a fizikai gáztalanítás után (néha előtte) a vizet gyengén savas kationcserélőn vezetik át. Ilyenkor főleg a karbonát keménységet okozó kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátok alakulnak át szénsavvá, ami  $\text{CO}_2$  képződése közben bomlik. Az így felszabadított  $\text{CO}_2$ -ot fizikai úton, főleg vákuumban való csörgedeztetéssel távolítják el. A továbbiak során folytatják a víz teljes sótalanítását, ezért erősen savas kationiton, majd anioniton vezetik keresztül.

## 7. A víz vastalanítása

A természetes vizek (nagy többsége) vastartamú sókat is szoktak tartalmazni. Gyakoribbak a vas-hidrogén-karbonát  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , vas-szulfát  $\text{FeSO}_4$  és a vas-humát (ok). Legnehezebben a vas-humátok, legkönnyebben a vas-hidrogén-karbonát távolítható el a vízből. A humátokat erélyes oxidálószerekkel (klórosvíz, kálium-permanganát stb.) szokták kezelni. Gyakran kolloidális alakban szerepelnek, ezért koaguláló anyagokat is kell használni eltávolításuk végett (ugyanúgy járnak el, mint a derítésnél). A vas-hidrogénkarbonát eltávolítása a következő reakcióval magyarázható:



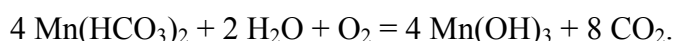
A keletkező vas(III)-hidroxid vízben nem oldódik, ezért csapadék alakjában kiválik. A folyamat felszíni vizekben magától megy végbe, talajvíz esetén (kútvíz) pedig mesterségesen kell kiváltani, amit oxigén bevezetésével, a víz csörgedeztetésével, porlasztás útján stb. végeznek. A kivált hidroxidot szűréssel távolítják el. A vele együtt képződő  $\text{CO}_2$ -öt a levegőáram magával ragadja s együtt távoznak a rendszerből. Ez viszont feltételezi a vastalanító készülék jó szellőztetését, hogy így a felszabaduló  $\text{CO}_2$  minél kisebb hányada legyen a rendszerben. A jó oxigénfelvétel biztosítása végett a vizet nagyfelületű, a vastalanító toronyban található tölteten csörgedeztetik át. Ezáltal a víz és a levegő érintkezési felülete erősen megnő, ami az oxigénfelvételt erősen elősegíti s ezáltal meggyorsítja a vas(III)-hidroxid kiválását. Ugyanez érhető el zárt homokszűrők használatával is. A szűrőréteg fölött túlnyomást hozunk létre, így a levegő oldódása meggyorsul, ami maga után vonja a vas(III)-hidroxid kiválását, ami a szűrőrétegen marad. Bizonyos használati idő után a szűrőre rakódott hidroxidot visszamosással szokták eltávolítani.

Újabban egyre gyakrabban használják az ún. kétrekeszes vastalanítót. A berendezés első részében megvalósul a vassók legnagyobb részének eltávolítása, másik részében pedig a maradék vassók is kicsapódnak a vízből.

A vas eltávolítását azért kell megvalósítani, mivel a lefolyócsövekben jelenlétükben erősen elszaporodnak a többnyire fekete színű vasmoszatok, amelyek gyakran dugulást idéznek elő.

## 8. A víz mangántalanítása

A vizekben szereplő mangánsók közül főleg a mangán-hidrogén-karbonát és a mangán-szulfát fordul elő. Ezeket ugyanolyan gondosan kell eltávolítani, mint a vasvegyületeket, mivel a lefolyócsövek dugulását idézhetik elő (mangánmoszatok képződését idézik elő). A mangánsókat hidroxiddá alakítják, ami kicsapódik és szűréssel eltávolítható. A hidroxid képződése az oxigén jelenlétét igényli. Ha ez csak kis mennyiségben van jelen, akkor a vizet levegőztetni kell. Ezenkívül, a mangánsók hidroxiddá alakítása az oxigénnél erősebb oxidálószer használatát is szükségessé teszi. Ilyen minőségben a mangán-dioxidot szokták használni. Gyakorlatilag úgy járnak el, hogy a vizet egy előzőleg kálium-permanganáttal átitatott szűrőrétegen vezetik át. A  $\text{KMnO}_4$ -ből  $\text{MnO}_2$  képződik a szűrőréteg felületén, ami a rétegen áthaladó vízben levő mangánsókat, mangán-hidroxiddá alakítja, ami fokozatosan mangán-dioxiddá alakul s így a továbbiakban ez is hozzájárul a mangánsók oxidációjához:



A szűrőrétegen összegyűlt mangán(III)-hidroxidot visszamosással távolítják el. Ezzel egy időben, ha a víz oxigénben szegény, akkor a visszamosásra használt vízzel együtt levegőt is átfúvatnak a szűrőrétegen, ami a mangánsók oxidációjához járul hozzá, ezen keresztül pedig a szűrő regenerálása is megvalósul.

A mangánsók eltávolítása megvalósítható a mangánpermutit használatával is. Ez a mangán magasabb oxidjaiból áll; a mangánsókat előbb adszorbeálja, majd oxidálja azokat. A kimerült mangánpermutitot levegővel nem, kálium-permanganát vizes oldatával viszont lehet regenerálni, miután újból üzemképessé válik.

Ugyancsak mangánsók eltávolítására alkalmazhatók a biológiai szűrők. Ezek felső szűrőrétegében olyan baktériumokból álló telepet hoznak létre, amelyek szaporodásához mangánra van szükség, ezt pedig a vízből vonják ki.

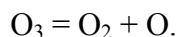
## 9. Az ivóvíz fertőtlenítése

Az ivóvíz legfontosabb minőségi jellemzője az, hogy fertőző baktériumokat nem tartalmaz. Éppen ezért a városi vízvezeték vizének tisztításánál egyik legfontosabb folyamat a víz fertőtlenítése. Az ivóvíz nem fertőző mikroorganizmusokat is csupán meghatározott mennyiségben tartalmazhat. Mindezt biológiai próbákkal, az ún. bakteriológiai vizsgálattal határozzák meg. A vizsgálandó vízből meghatározott nagyságú próbát vesznek, amit steril táptalajra (pl. steril húslevesre) juttatnak. Itt a baktériumok mindegyike gyors szaporodásnak indul, és külön-külön telepet alakít ki. A telepek számából a vízben eredetileg jelenlevő baktériumfajták számára, a telepek színéből, alakjából és egyéb jellemző adataiból a baktériumok fajtájára lehet következtetni. A víz fertőzöttségére (és szerves anyagtartalmára) kálium-permanganát fogyasztásából lehet következtetni. Az ivóvíz  $\text{KMnO}_4$ -fogyasztása nem

lehet 8 mg/l-nél nagyobb. Ellenkező esetben az ivóvíz minőségét gondosan ellenőrizni kell és szükség esetén tovább tisztítják.

A víz fertőtlenítését oxidáló anyagokkal végzik. Az ezekből fejlődő, felszabaduló atomos oxigén a fertőző mikroorganizmusokat elpusztítja s így a különben már tisztított víz ihatóvá válik. Ilyennek kell lennie az összes városi vízvezetékbe táplált víznek.

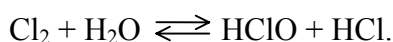
A legtisztább körülményeket az ózon ( $O_3$ ) használatával lehet megvalósítani, mivel a víz szennyeződéseivel való reakciója útján káros anyag, ami a víz ízét, sótartalmát stb. rossz irányban befolyásolná, nem keletkezik:



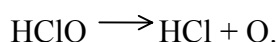
Ez az eljárás mégsem terjedt el, mivel az ózon előállítása nagyon költséges (nagyfeszültségű elektromos áramot, sok energiát igényel). Néhány jelentős megvalósítás mégis született ezen a téren. Így pl. ózonnal fertőtlenített vize van a világ nagyvárosai közül Kíevnek, részben Münchennek stb. A fertőtlenítést tulajdonképpen az ózon bomlásakor keletkező atomos oxigén valósítja meg, amely nagyon erős oxidáló hatóanyag, s így oxidáció útján roncsolja a baktériumok fehérjeanyagát, ami mélyreható szerkezeti és összetételbeli változásokat szenved. Ilyen hatások, elváltozások hatása alatt a baktériumok elpusztulnak.

Ugyancsak tiszta körülmények között kivitelezhető a víz fertőtlenítése ultraibolya fénnel való besugárzással és pasztörözéssel. Mindkét módszer drága, ezért nem használható nagy mennyiségű víz fertőtlenítésére. Csupán laboratóriumi keretekben szokták néha alkalmazni. Az ultraibolya fény tulajdonképpen előbb az oxigénmolekulát bontja fel atomos oxigénre, ami közvetlenül fejti ki hatását, vagy előbb ózonná alakul, majd ez a szerves anyaggal való érintkezés hatására bomlik, miközben atomos oxigén is keletkezik. Pasztörözéssel a vizet felhasználás előtt 70-80°C-ra melegítik, majd gyorsan lehűtik. Ezt a módszert élelmiszeripari egységekben néha még alkalmazzák.

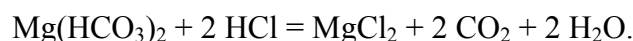
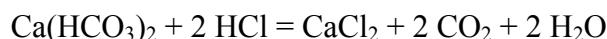
A városi és községi vízüzemekben előkészített vizet általában klórral vagy aktív klórt tartalmazó vegyületekkel fertőtlenítik, hogy ezáltal ivóvizet nyerjenek. Ez kerül aztán a vízvezeték hálózatba. A klórt gáz alakjában, vagy klóros víz alakjában használják fel. Első esetben közvetlen (direkt), az utóbbi esetben pedig közvetett (indirekt) klórozásról beszélünk. Mindkét esetben atomos oxigén képződik, ami elvégzi a víz fertőtlenítését. A lejátszódó reakciók a következők:



A keletkező hipoklórossav ( $HClO$ ) bomlik s így oxigént és sósavat eredményez:



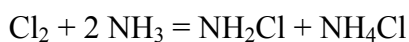
Ez a bomlás annál gyorsabb, minél több szerves anyag (beleértve a baktériumokat is) található a vízben. A fenti két reakcióban keletkező sósav reagál a víz karbonát keménységét okozó kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonáttal, miközben azokat a megfelelő kloridokká alakítja, amik növelik az állandó keménységet. Az összkeménység értéke nem változik:





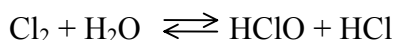
A fertőtlenítéshez szükséges klór mennyiségét úgy határozzák meg, hogy a kezelendő víz egy mintáját túlklorozzák és egy bizonyos idő múlva meghatározzák a feleslegben levő klór mennyiségét. A kettő különbsége megadja a szükséges klór mennyiségét. E meghatározást nagyon pontosan kell elvégezni, hogy a víz tökéletes fertőtlenítését biztosító klór mennyiségét használhassák, de ugyanakkor minél kevesebb klór maradjon feleslegben, mivel ez erősen korrózív, tehát semlegesíteni kell vagy el kell távolítani, ami aránylag költséges folyamat.

A fertőtlenítésre szükséges klórt elég gyakran ammóniával együtt használják, ilyenkor monoklór- és diklór-amin keletkezik:

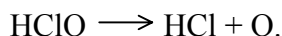
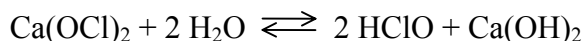
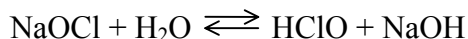


Az ammóniaadagolással megszüntethető a klórozáskor különben fellépő kellemetlen szag és a tökéletes fertőtlenítés céljából használt klórfölösleg könnyen leköthető, megakadályozván ezáltal a különben fellépő korróziót.

A klórfölösleg eltávolításának legrégebbi eljárása az aktívszenes adszorpció, ami a klóron kívül még más szerves szennyeződést is eltávolít s így javul az ivóvíz íze és szaga, vagyis jobb minőségű vizet lehet nyerni. Ugyanilyen célra újabban a kén-dioxidot használják. Ez vizes közegben a klórt azáltal távolítja el, hogy redukálja a klórból képződő hipoklórossavat (kénsav keletkezése közben) s így a klór és víz közötti reakció egyensúlyát a klór elhasználódása, ill. a hipoklórossav képződése irányába tolja el, ami a már említett módon redukálódik:

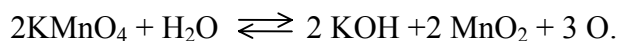


Kisebbségi létesítmények vizét, a gáznemű klórnál könnyebben kezelhető klórt tartalmazó vegyületekkel is szokták fertőtleníteni. Ilyenek a nátrium- és kalcium-hipoklorit, a klórmész vagy éppenséggel a hipoklórossav. Ezek mind azzal a tulajdonsággal rendelkeznek, hogy végül is atomos oxigén képződéséhez vezetnek, ami elvégzi a víz fertőtlenítését:



(a klórmész aktív összetevője a kalcium-hipoklorit, tehát fertőtlenítő hatása ugyanolyan mechanizmus alapján valósul meg mint kalcium-hipoklorit esetében).

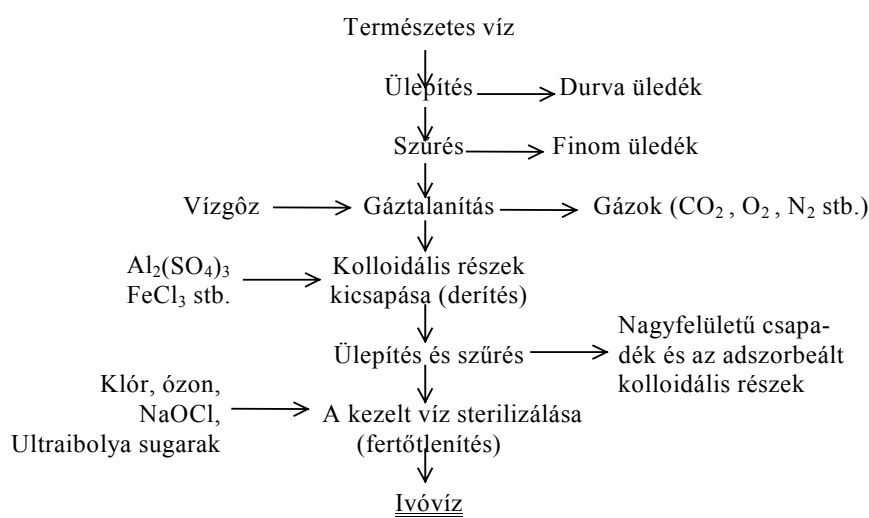
Kisebbségi mennyiségű vizet szoktak még kálium-permanganáttal is fertőtleníteni. Nagy mennyiségű víz esetén nem alkalmazható, mivel nem gazdaságos, a permanganát drága anyag. Különben ebben az esetben is atomos oxigén keletkezik a permanganát elbomlása útján és ez végzi el a fertőtlenítést. Ez a módszer nagyon jó szolgálatot tehet izolált helyen tanyázó csoportok ivóvízellátásában, melyek különben nem jutnak hozzá ivóvízhez (pl. bizonyos táborozások során):



Az így keletkező mangán-dioxidot, amely csapadék alakjában kiválik, szűréssel távolítják el a fertőtlenített vízből.

Nagy gondot kell fordítani arra, hogy a már fertőtlenített vizet a továbbiakban úgy kezeljék, hogy ne következhesen be az újrafertőződés. Ennek érdekében a víz szállítására és elosztására használt vízvezetékot kellő gondozásban, karbantartásban kell részesíteni.

A 4. ábra az ivóvíz előállításának folyamatábráját mutatja be.



4. ábra. Az ivóvíz előállításának folyamatábrája

## 10. Ipari vizek lágyítása

Az iparban használt víz lehet *kazánvíz*, *hűtővíz*, *oldószerként használt víz* és a különböző gyártási folyamatokban *alapanyagként használt víz* (pl. a NaCl vizes oldatának elektrolízisének, a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gyártásának, mészlátásnak, folyékony mosószerek előállításának stb.). E vízfajták mindegyikét a természetes vizek előkészítése során lágyítani kell, amin a víz keménységét okozó kalcium- és magnéziumsók eltávolítását értjük. Egyes esetekben a vízlágyítás helyett elegendő a keménységet okozó sók oldatban maradását biztosítani.

A vízlágyítás megvalósítására több eljárást dolgoztak ki. Az eljárások egyik csoportja a vízkeménységet okozó Ca- és Mg-sókat gyakorlatilag oldhatatlan csapadékok alakjában távolítja el (csapadékos eljárások), míg másik csoportja a keménységet okozó Ca<sup>2+</sup> és Mg<sup>2+</sup>-ionokat más ionokkal cseréli fel, amelyek nem képeznek keménységet (ioncserélő vízlágyítás).

Ha csupán a keménységet okozó sók kiválását kell megakadályozni, akkor a vízhez polifoszfátokat, nátrium-hexametafoszfátot stb. adagolnak.

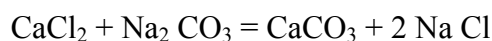
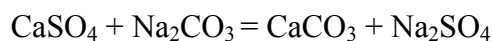
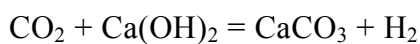
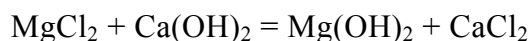
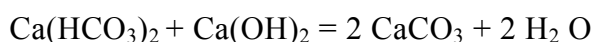
Az utóbbi időben bizonyos ipari vizeket egyre gyakrabban kezelnek erős mágneses térrel, aminek az lesz a közvetlen hatása, hogy a vízből melegítés hatására kiváló Ca- és Mg-sók nem kristályok, hanem amorf iszap alakjában válnak ki, ezért nem tapadnak, nem sülnék rá a szerkezeti anyagokra (pl. a kazáncsövek és a kazán falán, a melegítő készülékek belső felületén stb. nem képződik vízkő). Ezt a módszert sikerrel alkalmazzák hőcserélő készülékek és kisnyomású, valamint kis teljesítményű kazánok üzemeltetésére használt víz esetében.

### 10.1. Melegítésen alapuló vízlágyítás

A melegítésen alapuló vízlágyítási módszer olyan vizek esetében alkalmazható, amelyek főleg karbonát keménységet tartalmaznak, állandó keménységük pedig elenyésző. Jobb eredményt lehet elérni, ha a víz csupán kalcium-hidrogén-karbonátot tartalmaz, ami könnyen hőbomlást szenved és így kalcium-karbonáttá, szén-dioxiddá és vízzé alakul. A vízben gyakorlatilag oldhatatlan kalcium-karbonát csapadék alakjában kiválik. Ugyanez az átalakulás sokkal nehezebben megy végbe magnézium-hidrokarbonát esetében. A vízlágyításhoz szükséges hőenergiát égési gázok, fűtőgőz, vagy más hulladékenergiát tartalmazó keverékek szolgáltatják.

### 10.2. Mész-szódás vízlágyítási eljárás

A csapadékos vízlágyítási eljárások egyik legrégebbi és egyben legolcsóbb képviselője. Hatóanyagokként oltott meszet és nátrium-karbonátot használnak. A lejátszódó reakciók a következők:



Az itt leírt vegyfolyamatokból látható, hogy a kalciumsók valamennyi képviselője kalcium karbonáttá alakul, ami vízben gyakorlatilag oldhatatlan ezért csapadék alakjában kiválik és ülepítéssel meg szűréssel eltávolítható. Ezzel egy időben a magnéziumsók magnézium-hidroxiddá alakulnak, ami szintén oldhatatlan, tehát a fenti módon ugyancsak eltávolítható. Látható, hogy a magnézium-hidrogén-karbonát eltávolítása kétszeres mennyiségű kalcium-hidroxidot igényel. A lágyítandó vízben lévő szén-dioxid kalcium-karbonáttá alakul. Igényesebb vízlágyítás céljára az ún. szóda-szódás eljárást alkalmazzák. Ilyenkor a kalcium-hidroxid (oltott mész) szerepet a nátrium-hidroxid fogja betölteni és a lágyított víz keménysége 0,4 - 0,7 német keménységi fokra csökken le.

### 10.3. Nátrium-foszfátos vízlágyítási eljárás

Egyes esetekben, mint pl. a nagynyomású gőzkazánok üzemeltetésénél a használt víz keménységének nagyon alacsonynak kell lennie, hogy a kazánok képződése csupán elhanyagolhatóvá váljék. Ezzel az eljárással a víz keménysége 0,1 - 0,15 német keménységi fokra csökken, ami az itt támasztott követelményeknek megfelel. Mind a kalcium, mind a magnézium ionok a megfelelő tercier foszfátok alakjában csapódnak ki. Ez az eljárás nem alkalmazható nagy változó keménységgel rendelkező vizeknél, ugyanis ilyenkor sok nátrium-

bikarbonát képződik, ami a víz használata közben hőbomlást szenved, nagy mennyiségű széndioxid képződik, ami erős habzást idéz elő.

#### **10.4. Az ioncserés vízlágyítás**

A legtökéletesebb vízlágyítást ioncserélő gyantákkal lehet elvégezni. Az erős sav jellegű kationcserélő gyanták nátriumsó alakjában kivonják a vízből a kalcium- és a magnézium ionokat. Amennyiben a víz teljes sómentesítése a cél, akkor sav alakú kationcserélőket kell használnunk. Ilyenkor a vízben lévő sók anionjaiból a megfelelő savak képződnek, tehát a kezelt víz savassá válik. Ezért az ilyen vizet anioncserélő gyantákkal kell kezelnünk a továbbiakban, amelyek eltávolítják a vízből az említett savakat.

#### **Szótár**

ivóvíz = apă potabilă

vezetékvíz = apă de conductă

talajvíz = apă freatică

kemény víz = apă dură

változó keménység = duritate temporară

állandó keménység = duritate permanentă

vastalanítás = deferizare

mangántalanítás = demanganizare

ülepítés = sedimentare

gyorsszűrő = filtru rapid

szűrőmedence = bazin de filtrare

a víz fertőtlenítése = sterilizarea apei

ioncserélő műgyanta = rășina schimbătoare de ioni

kationcserélő = schimbător de cationi (cationit) vagy kationit

ioncserélt víz = apă deionizată

gáztalanító torony = turn de degazare

klórmész = clorură de var

mész-szódás eljárás = procedeu cu var și sodă

ipari víz = apă industrială.

# Környezetvédelem - Környezetszennyezés

*Dr. Vodnár János, D. Sc.ny. egyetemi tanár*

## 1. Általános tudnivalók

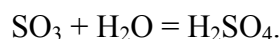
A minket körülvevő természet képezi életünk környezetét. Jól érezzük magunkat, ha minden, ami körülöttünk van, szép, tiszta és rendezett. Ehhez azonban szükséges, hogy az oktatók és a szülők megmagyarázzák vagy megmutassák a gyermekeknek: mennyire helytelen, ha valaki találmányra dobja el a csokitól megmaradt papírost, az autóbuszjegyet stb., illetve az építkezésekkor megmaradt, vagy a ház körül összegyűlt szennyet, hulladékot a kirándulásokra alkalmas tisztásokra, erdőszélekre szállítják, durván szennyezve ezáltal környezetünket.

Sajnos az ipari termelés sokirányú fejlődésével is egyre több olyan helyzet alakul ki, amikor a hasznos termék mellett számos korróziós tulajdonságú és az emberre nézve ártalmas anyag kerül a levegőbe, folyóvizekbe és a talajba. Ezek károsak az élő szervezetekre nézve, lerontják az erdőállományt, a legelőket és a gabonaföldeket, nagy kárt tesznek a különféle fémszerkezetekben, művészeti alkotásokban (szobrok, festmények, építészeti díszítőelemek stb.), a könyvtárakban őrzött felbecsülhetetlen értékű folyóirat- és könyvállományban. A káros anyagokat, valamint az előzőekben említetteket gyűjtőnéven környezetszennyező anyagoknak nevezzük. Mennyiségük kb. olyan ütemben halmozódik, amilyen ütemben növekszik az ipari és mezőgazdasági termelés. Egyes helyeken olyan töménységben jelennek (és jelentek) meg, hogy már az emberek életét veszélyeztetik, sőt nem egy ízben emberéleteket is követeltek (például a Saar-vidéken egy súlyos kén-dioxid alapú szennyezés 120 ember halálát okozta: HVG 14, 4, 1986). Az ilyen természetű balesetek nyomán a világ államai nemzeti és nemzetközi bizottságokat alakítottak, amelyek ellenőrzik a környezetszennyező anyagok megengedett töménységét a levegőben, vízben és a talajban, intézkedéseket fogantatnak a környezetszennyezés megelőzése érdekében.

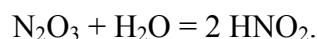
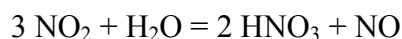
A hollandiai Rotterdamban működik egy nemzetközi törvényszék, ahol az országok közötti vitás környezetszennyező kihágásokat bírálják el. Eddig már száznál is több vállalat és ipari társaság került a vádlottak padjára.

Sajnálattal kell tudomásul vennünk, hogy Európa légterébe már 1965-ben évente kb. 150 millió tonna kén-dioxid került (elsődlegesen) és elképzelhető, hogy 2000-ig ez a mennyiség eléri a 330 millió tonnát. A korróziós és az egészségre ártalmas anyagok közül a kén-dioxidot a nitrogén-oxidok követik, majd ez után sorban következik a kén-hidrogén, az ólomvegyületek, szénhidrogének, fém- és fém-oxid porok meg egyéb mindenféle porszennyeződés, beleértve a szénnel üzemelő hőerőművekből az égési gázokkal együtt elszálló hamut stb. (s legnagyobb mennyiségben képző szén-dioxidot még meg sem említettük).

A levegőbe került kén-dioxid az ott levő nedvességgel kénessavvá alakul, a kén-trioxid pedig kénsavvá:



A nitrogén-oxidok a levegő nedvességével salétromsavat vagy salétromossavat képeznek:



Ezek a savak a lehulló esővel együtt a Földre kerülnek *savas esők* alakjában, és a már jelzett nagy károkat okozzák olyan területeken is, amelyek teljesen ártatlanok a környezetszennyezés tekintetében. Így például a trópusokon, ahol gyakrabban esik az eső, évente több tízezer km<sup>2</sup> erdő pusztul el. Pedig nem ártana megjegyezni azt, hogy a földi halandók közül kb. 2 milliárd ember fával tüzel, fából készül sok szép bútór, meg falun a sok meleg házikó, fából gyártják a cellulózt, a papírt, a viszkóz műselymet stb. Ugyancsak a savas esők pusztítják el a fák gyökérzetén megtelepülő *nitrifikáló baktériumokat*, amelyek a levegő nitrogénjét a termőtalajt tápláló nitrátokká alakítják.

Természetesen, erdőkárosodás, illetve pusztulás lejátszódhat mérsékelt éghajlati zónában is. Ez történt például Németországban a Harz-hegységben, ahol a teljes erdőállomány elpusztult.

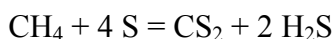
A fent ismertetett helyzetelemző adatok után ismerkedjünk meg a környezetet durvábban szennyező, károsító és nagyobb mennyiségekben képződő anyagokkal és azok eredetével. Kezdjük a légkör egyes számú közellenségével, a kén-dioxiddal.

## 2. A gyakoribb környezetszennyező anyagok

Nagy mennyiségű *kén-dioxid* kerül a levegőbe a szénrel üzemelő hőerőművekből és általában a tüzelő berendezésekből, viszkóz típusú műselyemgyárakból, szulfidos érceket pörkölő berendezésekből (réz, cink, ólom stb. kohászati üzemek), kőolaj-finomítók stb. A levegőbe kerülő kén-dioxid mennyisége világviszonylatban nagyobb, mint amennyi szükséges a világ kénsavtermelésének a fedezésére! Ennek a mennyiségnek kb. az 50 %-a szénfeleségek elégetése nyomán, 30 %-a a földgáz és a kőolajtermékek elégetésekor, 20 %-a pedig különféle vegyipari és kohászati gyártásfolyamatok során képződik. Itt kell megemlítenünk, hogy - sajnos - a fent említett, elégetésre szánt nyersanyagok minősége fokozatosan romlik, ami elsősorban azt jelenti, hogy kén tartalmuk fokozatosan növekszik. Viszont a fokozatosan kimerülő tartalékok arra kényszerítik az érdekelteket, hogy az ilyen gyengébb minőségű nyersanyagokat is felhasználják, mégpedig növekvő mennyiségben. Így aztán könnyű elképzelni azokat a körülményeket, amelyek létrejönnek egy nem túl nagy hőerőmű körül, ahonnan óránként kb. 500 000 m<sup>3</sup> égési gáz kerül a levegőbe (12 millió m<sup>3</sup>/nap), aminek a kén-dioxid tartalma elérheti a 0,25 %-ot és emellett még megjelenik köbméterenként kb. 20 g szállóhamu. Ezekből az adatokból következik, hogy az ipari véggázok (hulladékgázok) kén-dioxidtól való mentesítése nemcsak környezetvédő szempontot, hanem igen fontos gazdasági feladatot is jelent.

A *kén-hidrogén* nagy mennyiségben kerül a levegőbe a kokszkémiai üzemek berendezéseiből, a kőolaj-finomítókéból, műselyemgyárakból stb. Illetékes szakirodalmi adatok szerint egy tonna koksztól ásványi szén után kb. 3 kg H<sub>2</sub>S kerül a levegőbe. Ismervén, hogy például Románia évi kohászati kokszt termelése közel 7 millió tonna és minden tonna kokszhoz 1,3 t szenet kell felhasználni, azt kapjuk, hogy a képződő kén-hidrogén évi mennyisége eléri a 27 millió kg-ot.

A műselyemgyárakban a kén-hidrogént a metán és az elemi kén közötti reakció útján nyerik:



100 t műselyem gyártásakor kb. 6 t kén-hidrogén képződik. Ha feltételezzük, hogy az évi termelés 130 000 t (mint például Romániában), akkor évente 7800 tonna kén-hidrogén képződik.

A kőolaj-finomítókban 1000 t kőolaj feldolgozása nyomán kb. 25 t kén-hidrogén keletkezik (katalitikus kéntelenítés vagy hidrofinálás során). Ez azt jelenti, hogy egy évi 20 millió tonnát feldolgozó finomítóban 500 000 t kén-hidrogén képződik.

A kén-hidrogénnel való környezetszennyezésnek a következő okok miatt kell elejét venni:

- a hiánylistán szereplő nyersanyagok egyike;
- felhasználják tioszulfát, elemi kén, merkaptánok (tioalkoholok) gyártására;
- az élő sejteket és enzimeket (biokatalizátorok) mérgezi és ez által gátolja az élő szervezetek működését;
- az idegrendszer irreverzibilis károsodását idézi elő;
- gátolja az oxigénnek a tüdőből a szövetekbe való szállítását;
- savas kémiai jellegénél fogva korrodálja a fémszerkezeteket, az ezüst tárgyakat, megszürkíti az ólom-szulfát alapú fehér olajfestékréteget stb.

A *szén-dioxid* a legnagyobb mennyiségben képződő gáznemű környezetszennyező anyag, szerencsére nem a legártalmasabbak közül való. Az égésnél lejátszódó reakciók alapján tudjuk, hogy minden 12 t közepes minőségű ásványi szén elégetésénél 44 t szén-dioxid képződik és ugyanakkor 32 t oxigén használdik el a levegőből. Jelenleg a világ hőerőműveiben több mint 5 milliárd tonna szenet égetnek el, amiből kb. 18 milliárd tonna szén-dioxid képződik és ezzel egy időben használdik el a levegőből 14 milliárd tonna oxigén! A szén-dioxid töménységének a levegőben való növekedése fokozatos felmelegedést idéz elő. Ezért a Déli-sarkon található jéghegyek olvadni kezdtek és immár évente mérhető a tengerek (Világtenger) vízszintjének az emelkedése. Amíg ezt a folyamatot nem sikerül megfékezni, egyre nagyobb területek kerülnek víz alá, másrészt az egyre fokozódó felmelegedés mind nehezebbé teszi az életet a Földön.

A *szén-monoxid*, *ólom-oxid* és *ólom* főleg a motorhajtó anyagok elégetése útján kerül a levegőbe a kipufogógázokkal együtt. A szén-monoxid a nem teljes (tökéletlen) égés során képződik, az ólom-oxid és az ólom a benzinek oktánszámának a növelésére használt ólom-tetraetilből képződik a motorban lejátszódó égés alkalmával.

A szén-monoxid vérméregként károsítja az emberi szervezetet, ugyanis a hemoglobinnal karboxi-hemoglobint képez, s így elhasználdik az a hemoglobin mennyiség, ami a tüdőben jelenlévő oxigénnel oxi-hemoglobint képezhetne, hogy majd leadhassa az oxigént a szervezet különböző szöveteibe.

Az ólom-tetraetilből származó ólomból finom eloszlású ólom-oxid és ólom alapú aeroszol képződik, ami károsítja az idegrendszert, a májat, a vesét stb. Nagyobb mennyiségben és huzamosabb ideig tartó hatás nyomán az *elefantiázis* nevű megbetegedést idézhetik elő, ami a végtagok aránytalan megvastagodásával jár.

A *radioaktivitással való környezetszennyezést* főleg az atomerőművek idézhetik elő. Ezekben nem képződnek a vegyi-, kohászati- stb. gyárakéhoz hasonló környezetszennyező anyagok, de radioaktív hulladékok képződnek. Ezeket viszont jól el lehet raktározni víz alatti raktárakban, vagy kitermelt (kimerült) sóbányákban, ahol ezek a hulladékok végül is elveszítik veszélyességüket. Balesetek persze előfordulnak. A szakirodalomból tudjuk, hogy valamennyi technikai forradalmat kiváltó találmány alkalmazásakor bizony előfordultak emberáldozatot követelő balesetek is. Így például a gőzkazánok alkalmazásának kezdetén szinte sorozatban robbantak fel kazánok, a villamos áram használata kapcsán sokszor tömeges halálos balesetekről számoltak be, amiket az áramütés idézett elő. Mindezeket az eseteket figyelembe véve, meg lehetett állapítani, hogy a nukleáris vagy atomerőmű a legkevésbé

veszélyes. Természetesen itt nem kell mindenáron Csernobilra gondolni, ahol egy elavult rendszerű atomerőmű üzemelt, és ahol - sajnos - hatrendbeli emberi mulasztás idézte elő a tragédiát. Ahhoz, hogy bebizonyítsuk, hogy az atomerőművek nem az emberiség rémei, hadd említsük meg, hogy Angliában például 1962 és 1975 között a nukleáris atomerőművekben összesen 4 halálos áldozatról számoltak be, de egyiket sem a radioaktív sugárzás okozta. Viszont ugyanabban az időszakban, azok közül, akik a nukleáris iparban dolgoztak, 66-an vesztették életüket közúti balesetekben. Különbözik a nyugati világban a közúti balesetek halálos kimenetelének valószínűsége 1:4000, míg a nukleáris iparban 1:5 milliárd arányú. Azok, akik az erőműhöz közel laknak, a megengedett sugáradag fölött csupán annyi radioaktív sugárzásnak vannak kitéve, mint azok az emberek, akik naponta 20 percig nézik a színes TV-műsort. Ez az adag pedig egy évre számolva kisebb, mint az, amely akkor éri az embert, amikor Londontól New Yorkig repülővel teszi meg az utat.

Mindezek ellenére, ismerve az emberi gyarlóságot, olykor-olykor felelőtlenséget, nem kell teljesen megfélemlkezni Csernobilról sem, ahol az 1986-ban bekövetkezett atomerőmű katasztrófa 31 ember azonnali halálát okozta, míg 80-an azután haltak meg, 130 000 ember lett sugárbeteg és 500 000 ember kényszerült elköltözni! Falvak egész sora néptelenedett el úgy, hogy a tanító és a pap is elment. Fehéroroszország kára a csernobili katasztrófa nyomán kb. 234 milliárd dollár volt.

*A kőolajszennyezés* különösen a tengereket és óceánokat sújtja. Ha az utóbbi években bekövetkezett tankhajó baleseteket nem is vesszük figyelembe, akkor is évente legalább 1,9-4,1 millió tonna kőolaj jut az óceánokba (Géczi Róbert: *Szabadság* - Kolozsvár, 1996. május 6). Ennek legnagyobb része a kőolajat szállító hajók szennyvizének kiürítésekor kerül a tengervízbe, másik részéért a tengerre szerelt kőolajkutak a felelősek. A kiömlött kőolaj a tengervíz felületén egy filmréteget képez, ami megakadályozza a levegő és a víz között lejátszódó természetes oxigéncserét. A hosszantartó olajborítás következtében a víz felmelegszik, oxigénhiány lép fel, rothadási folyamatok kezdődnek el, amelyek mérgező anyagokat termelnek. Ezek pusztítják az algákat, az állati és a növényi planktonokat, amelyek a tengeri élővilág táplálékát képezik. Az 1989-es környezeti katasztrófa következtében az Alaszkai-öböl vizéből eltűntek a lazacok, heringek, néhány angolnafaj és az arra vándorló bálnák. Mindez pedig a madár- és fókapopulációk csökkenését eredményezte. A hullámzással és a dagállyal a partra kerülő olaj átítatja és összetapasztja a madarak tollzatát és ezáltal megbénítja őket. Sajnos az utóbbi évtizedekben szinte sorozatos volt a környezeti katasztrófát okozó tankhajóbalesetek száma. Ezek közül megemlítünk néhányat (zárójelben a kiömlött olajmennyiség szerepel): 1967-ben a Bretagne-félsziget partjainál (200 000 t), 1979-ben a Mexikói-öbölben (470 000 t), 1983-ban Perzsa-öbölben (308 000 t), 1989-ben az Alaszkai-öbölben (151 000 t), 1996-ban az angol partok közelében (120 000 t). 1991-ben az öbölháború idején, mégpedig annak hatodik napján, az irakiak megkezdték a kőolajtartályok és vezetékek felrobbantását. Ezáltal naponta minimum 210 000 t, maximum 1,7 millió tonna kőolaj ömlött a Perzsa-öbölbe, ami valóságos ökológiai katasztrófát eredményezett.

*A melegházhatás* a levegő szennyezettségének egyik, az emberre nézve nagyon kellemetlen következménye. Lényege abban áll, hogy a légkör természetellenesen túlmelegszik, és ezáltal nehezen elviselhetővé teszi az ember számára különösen a nyári napokat. Ezt a hatást legnehezebben az asztmások, szívbetegsége és általában a magas vérnyomásban és a légúti bántalmakban szenvedők tudják elviselni. Kialakulásához a légköri szennyeződések járulnak hozzá, amelyek nem teszik lehetővé, hogy a Föld által visszavert napsugarak, amelyek normális körülmények között a világűrbe kellene, hogy eljussanak, valóban szabad utat nyerjenek. A szennyeződések ezt meggátolják, vagyis visszaverik a napsugarak melegének egy részét. Ezt a helyzetet szemlélteti az 1. ábra. A melegházhatást kiváltó légköri szennyeződések eredetét és az eredet %-os súlyát szemléltetik az 1.. táblázat adatai.

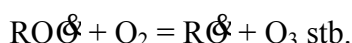
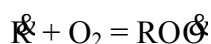


*A különböző légköri szennyeződések eredete és %-os súlyuk az adott területen*

1. táblázat

CO <sub>2</sub> -ot eredményező tevékenység	NO <sub>x</sub> források (amelyek O <sub>3</sub> -t is fejlesztenek)
– szállítás ..... 22,5 %	– szállítás ..... 45 %
– erdőtenítés ..... 23 %	– erőművek ..... 37 %
– villamos energiatermelés ..... 22,5 %	– ipar ..... 12 %
– ipar ..... 16 %	– egyéb ..... 6 %
– egyéb tevékenységek ..... 16 %	
A légköri CH <sub>4</sub> eredete	Szénhidrogén források
– kőolaj és földgáz kitermelés ..... 15 %	– ipar ..... 37 %
– mocsarakból ..... 21 %	– szállítás ..... 33 %
– rizstermelés ..... 20 %	– kőolajfeltárás, természetes gázömlés ..... 23 %
– bélbaktériumok ..... 22 %	– egyéb ..... 7 %
– egyéb ..... 22%	

A melegházhatás kialakulásához az említett szennyeződések különböző mértékben járulnak hozzá. Ezt érzékeltetik a 2. táblázatban felsorolt adatok. Látható, hogy az ózon, ami aránylag kismértékben képződik, annál nagyobb súllyal vesz részt a melegházhatás kialakulásában. Ez az atmoszférában megjelenő ózon különösen a nitrogén-oxidok és a szénhidrogén-szennyeződések hatására keletkezik:

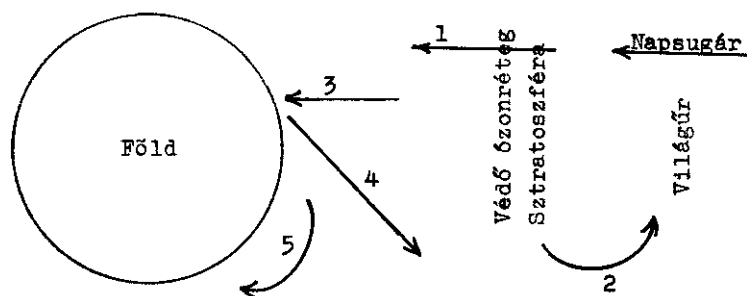


2. táblázat *A melegházhatást okozó gázok*

A gáz neve	A CO <sub>2</sub> -hoz viszonyított hatás	Az évi növekedés	A melegházhatáshoz való hozzájárulás jelenleg
CO <sub>2</sub>	1	+0,4 %	50 %
CH <sub>4</sub>	30	+1,0 %	18 %
NO <sub>x</sub>	150	+0,3 %	6 %
O <sub>3</sub>	2000	+1,5 %	12 %
Freon	10 000-20 000	+4,0 %	14 %

Erre az ózonra hívják fel a napozók figyelmét nyári időszakban, jelezvén, hogy a napozás orvosilag nem ajánlott délelőtt 11 és általában délután 4 óra között, amikor az ózon töménysége a legnagyobb a levegőben, mivel ez az ózon bőrrákot idézhet elő. Nem tévesztendő össze ez a levegőben keletkező és megjelenő ózon, a sztratoszféra alsó rétegeiben levő ózonnal (ózonpajzs), amelynek az a szerepe, hogy a napsugarakat a kellő mértékben

megszűrje az ultraibolya sugaraktól (kemény sugarak), amelyek nagy mennyiségben károsítják az emberi szervezetet és általában minden élőlényt. Erre az ózonpajzsra jelentenek veszélyt a freonok (alacsony szénhidrogének klórt és fluort tartalmazó származékai), amelyek a levegőbe jutva, kis sűrűségüknél fogva felszállnak, eljutnak a sztratoszféra ózonrétegébe, ahol az ózon bomlását idézik elő, ami a már említett szűrőhatást nagymértékben csökkenti, veszélyeztetve az egész élővilágot.



1. ábra. A napenergia megoszlása a Nap és a Föld közötti térben:

1 - a sztratoszférán (15-50 km) áthatoló napsugarak; 2 - a sztratoszféra által visszavert napsugarak; 3 - a Földet melegítő napsugarak; 4 - a Föld által a sztratoszférába visszairányított napsugarak; 5 - a levegőszennyeződések által elnyelt napsugarak, amelyek a melegházhatást okozzák

## Irodalomjegyzék

- 1] Kirk Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience Publishers, a Division of John Wiley Son's Inc., New York, London, 1963.
- 2] Negoiu, D., Kriza, A.: *Poluanți anorganici în aer*, Ed. Academică, București, 1977.
- 3] Vidrașcu, B.: *Substanțe periculoase în industrie și măsurile de prevenire a accidentelor*, Ed. Technică, București, 1969.
- 4] Vodnár J.: The obtaining of Sulfur Dioxide from Diluted Industrial Gases, 405<sup>th</sup> Event of the European Federation of Chemical Engineering (5<sup>th</sup> Conference On Applied Chemistry, Unit Operations and Processes), vol. II., 1989, p. 39, Balatonfüred (Hungary)
- 5] Vodnár, J.: Spirálcsöves önkeverő laboratóriumi készülékek, *Magy. Kém. Lapja*, XLVIII., No. 3, 125 (1993).
- 6] Vodnár J.: *Általános kémiai technológia, I. k.*, Kolozsvár (Erdélyi Tankönyvtanács), 1999
- 7] Vodnár, J.: RO Szabadalmak: 53686 sz. (1970); 55910 sz. (1972); 59703 sz. (1976); 93128 sz. (1987); 96372 sz. (1972); 97786 sz. (1989); 89508 sz. (1985)

## A szilárd testek szerkezete és tulajdonságai

*Veress Erzsébet*, adjunktus

BBTE, Vegyészmérnöki kar, Szervetlen kémia tanszék

Szilárd halmazállapotban a testeket alkotó részecskék között (ezek atomok, ionok, molekulák egyaránt lehetnek) az összetartó erő igen nagy, ennek köszönhetően a szilárd testeknek önálló alakjuk és önálló térfogatuk van. Kisebb erőhatásra alakváltoztatásuk rugalmas (az erőhatás megszűnte után visszaáll az eredeti alak). Ha a deformáló erő meghaladja az úgynevezett rugalmassági határt, az alakváltozás maradandó lesz (plasztikus deformáció lép fel). Megfelelően nagy erőhatásra a szilárd test eltörik vagy elszakad. A szakadáshoz szükséges erő nagyságát a szakítási szilárdság jellemzi.

A szilárd anyagok fizikai-kémiai tulajdonságait az anyagi minőség és az anyagok belső szerkezete határozza meg.

Belső szerkezetük szerint a szilárd anyagok kristályosak (ide tartoznak az úgynevezett kvázikristályok is), fraktál-szerkezetűek, illetve amorfak és/vagy üvegszerűek lehetnek.

### Kristályos anyagok

A kristályos testek halmazalkotó részecskéi meghatározott szabály szerint, periodikusan ismétlődő geometriai elrendeződéssel kapcsolódnak egymáshoz: **kristályrácsot** alkotnak. Rendezett szerkezetük következtében a kristályos testek **anizotrópok**: egyes tulajdonságaik (hasadás, fénytörés, elektromos vezetőképesség stb.) iránytól függőek. A kristályokra jellemző geometriai forma is az anizotrópia következménye (a kristály növekedési sebessége nem egyenlő a különböző irányokban). A kristályrácsban a részecskék (**rácselemek**) egyensúlyi helyzetben vannak (a vonzó- és taszítóerők eredője nulla), következésképp a **rácspontokban** a rácselemek potenciális energiája minimális. Kimozdításuk ebből a helyzetből munkavégzést igényel (a kristályos anyagok ellenállóak mind az összenyomással, mind a szétszakítással szemben); az ehhez szükséges energia nagyságát a **rácsenergia** határozza meg. A rácsenergia a kristályos anyag egy móljának a kötési energiája (az egy mólnyi kristályos anyagnak egymástól nagy távolságra levő rácseleméből való képződését kísérő energiacsökkenés). Kristályos anyagokban a részecskék haladó és forgó mozgást nem végezhetnek; a **hőmozgás** egyenlőnek vehető a rácselemek **rezgőmozgásával** a rácspont körül, a tér három irányában. A rezgőmozgás amplitúdója nő a hőmérséklet növekedésével; a rácselemek nagyobb kitérése okozza a szilárd testek **hőtágulását**. Ha a kitérés olyan nagy, hogy a részecskék nem tudnak visszatérni egyensúlyi helyzetükbe, a rács összeomlik: a kristályos test **megolvad**. A szabályos szerkezetből következően ez ugrásszerűen történik, minden részecskére nézve azonos hőmérsékleten (a kristályos anyag **olvadáspontján**).

A háromdimenziós kristálynak azt a legkisebb részét, amelynek a tér három irányában való eltolásával (ismétlésével) elvileg az egész kristály felépíthető (a kristályszerkezet **transzlációs periodicitást** mutat), **elemi cellának** nevezzük. Az elemi cella élhossza  $10^{-10}$  m nagyságrendű, és megfelel az azonos rácspontok egymástól való távolságának (**rácsállandó**, **d**); ez a tér három irányában egyenlő vagy különböző. Az elemi cella paraméterei (a három élhossz: Ox irányban **a**, Oy irányban **b** és Oz irányban **c**, illetve az élek által bezárt szögek: a és b között  $\gamma$ ; a és c között  $\beta$ ; b és c között  $\alpha$ ) a **rácsparaméterek**. A rácsparamétereknek megfelelően **230 kristályrács típus** lehetséges, ezek **32 kristályosztályba** és **7 kristályrendszerbe** sorolhatók. A lehetséges elemi cellák **14** lehetséges úgynevezett **Bravais-térrácsot** határoznak meg, a következőképpen:

### 1. Kőbös kristályrendszer (nevezik szabályos rendszernek is):

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = \gamma$ ;  $a = b = c$ ;
- közös szimmetriaelemek: 4 db. háromszoros forgástengely;
- elemi cella: kocka;
- lehetséges elemi cella típusok:
  - primitív (P) - rácselemek csak a sarkokon;
  - tércentrált (I) - rácselemek a sarkokon és a testközéppontban;
  - lapcentrált (F) - rácselemek a sarkokon és minden lapközéppontban.

### 2. Tetragonális rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = \gamma$ ;  $a = b \neq c$ ;
- közös szimmetriaelemek: 1 db. négyszeres forgástengely;
- elemi cella: négyzet alapú hasáb;
- lehetséges elemi cella típusok:
  - primitív (P);
  - tércentrált (I).

### 3. Rombos rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = \gamma$ ;  $a \neq b \neq c$ ;
- közös szimmetriaelemek: 3 db. kétszeres forgástengely vagy tükörsík;
- elemi cella: téglatest (paralelepipedon);
- lehetséges elemi cella típusok:
  - primitív (P);
  - tércentrált (I);
  - lapcentrált (F);
  - szemközti lapcentrált (C) - rácselemek a sarkokon és két szemközti lap középpontjában.

### Hexagonális rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ;  $a = b \neq c$ ;
- közös szimmetriaelemek: 1 db. hatszoros forgástengely;
- elemi cella: rombusz alapú merőleges hasáb, vagy ennek háromszorosa (szabályos hatszög alapú hasáb);
- lehetséges elemi cella típusok: primitív (P).

### 4. Romboéderes rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ;  $a = b = c$ ;

- közös szimmetriaelemek: 1 db. háromszoros forgástengely;
- elemi cella: három egybevágó rombuszal határolt dőlt hasáb;
- lehetséges elemi cella típusok: primitív (P).

### 5. Monoklin rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma \neq 90^\circ$ ;  $a \neq b \neq c$ ;
- közös szimmetriaelemek: 1 db. kétszeres forgástengely vagy tükörsík;
- elemi cella: rombusz alapú hasáb;
- lehetséges elemi cella típusok:
  - primitív (P);
  - szemközti lapcentrált (C).

### 6. Triklin rendszer:

- rácsparaméterek:  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ;  $a \neq b \neq c$ ;
- közös szimmetriaelemek: csak az azonosság;
- elemi cella: egymással nem egyenlő rombuszok határolják, dőlt;
- lehetséges elemi cella típusok: primitív (P).

A kristályos anyagok fizikai-kémiai tulajdonságait a **rácselemek közötti kötőerő nagysága** határozza meg. A kötőerők nagysága a **kötés természetétől** (kovalens, ionos, fémes, másodlagos) és a **rácselemek távolságától** függ. Nagyon fontos tehát ismernünk nemcsak a rácselemek természetét és az őket összetartó kötőerőt, hanem a rácselemek kristályrácsbeli elhelyezkedését is, azaz

- a rácsszerkezet geometriáját (elemi cella típusa, paraméterei);
- a (gömbökként felfogott) rácselemek átmérőjét;
- a térkitöltést (térkitöltési tényező: a rácselemek által elfoglalt térfogatnak és az elemi cella térfogatának aránya), a rácselemek ugyanis a rácsszerkezetet nem töltik ki teljesen;
- a koordinációs számot/számokat (a legközvetlenebb, legerősebb hatást egy kiválasztott rácselemre a legközelebbi szomszédai teszik, ezek száma a koordinációs szám);
- az elemi cellában foglalt rácselemek számát;
- az elemi cella hézagába/hézagaiba illeszthető legnagyobb átmérőjű gömb sugarát;
- a (megkülönböztetett tulajdonságokat mutató) legszorosabb illeszkedésű kristálytani síkot és irányt (ezek mentén könnyebben megy végbe például a képlékeny anyagok alakváltozása).

A köbös rács lehetséges elemi cella típusainál például, azonos rácselemek esetében, a felsorolt jellemzők az alábbi módon alakulnak:

#### 1. Primitív térrács esetében (ráczállandó: a)

- az egy elemi cellához tartozó rácselemek száma  $A = 8/8 = 1$ ;

- a koordinációs szám  $N = 6$  (bármely irány mentén bármely rácselemnek 6 legközelebbi szomszédja van);
- a térkitöltési tényező  $T = 0,52$ ;
- a kocka középpontjában található legnagyobb hézagba beilleszthető legnagyobb gömb sugara  $r_o = 0,365a$
- a legszorosabb illeszkedésű sík: a kocka bármely oldala;
- a legszorosabb illeszkedésű irány: a kockaél.

## 2. Tércentrált (térközepes) térrács esetében (rácsállandó: $a$ )

- az egy elemi cellához tartozó rácselemek száma  $A = 8/8 + 1 = 2$ ;
- a koordinációs szám:  $N = 8$  (a rácselemek a testátló mentén érintik egymást);
- a térkitöltési tényező  $T = 0,68$ ;
- a legnagyobb átmérőjű beilleszthető gömb sugara  $r_o = 0,126a$ ; középpontjának koordinátája  $(1/2a, 1/4a, 0)$ ;
- a legszorosabb illeszkedésű sík: két szemközti élen és a testközépponton halad át;
- a legszorosabb illeszkedésű irány: a testátló.

## 3. Lapcentrált (lapközepes) térrács esetében (rácsállandó: $a$ )

- az egy elemi cellához tartozó rácselemek száma  $A = 8/8 + 6/2 = 4$ ;
- a koordinációs szám  $N = 12$  (a rácselemek a lapátló irányában érintik egymást)
- a térkitöltési tényező  $T = 0,74$ ;
- a cellában elhelyezhető legnagyobb átmérőjű gömb sugara  $r_o = 0,145a$ ; középpontjának koordinátája  $(1/2a, 1/2a, 1/2a)$ ;
- a legszorosabb illeszkedésű sík: a térátló;
- a legszorosabb illeszkedésű irány: a rácsátló.

Megfigyelhető: annak ellenére, hogy a térkitöltés (az anyagsűrűség) legnagyobb a lapcentrált köbös rácsban, az üres rácshelyre beilleszthető legnagyobb gömb sugara ebben az esetben nagyobb, mint a tércentrált köbös rácsnál; ezt figyelembe kell venni például a fémek ötvöztethetőségének a megállapításánál. Ha pedig a hexagonális legszorosabb illeszkedésű rács elemi cellájának jellemző paramétereit megvizsgáljuk, azt látjuk, hogy a térkitöltési tényező értéke  $T = 0.74$  és a koordinációs szám  $N = 12$ , mint a legszorosabb illeszkedésű lapcentrált köbös rács esetében, a két eltérő szerkezetnek megfelelő szerkezetű anyagok mechanikai tulajdonságai mégis eltérőek, mivel a két szerkezet esetében különböznek a legsűrűbb illeszkedésű síkok és irányok.

Az anyagok kristályszerkezete pontosan meghatározható röntgen-szerkezetvizsgálattal. A rácselemek szabályos elrendeződését ismerve kiszámíthatóak a **tökéletes** rácsú **kristályok** (ezek rendezettsége mindenütt azonos) bizonyos fizikai paramétereit. **Reális** fémkristályok esetében egyes, elméletileg számított fizikai paraméterek értékeit összevetve a kísérleti mérések eredményeivel, egy nagyságrendet is elérő különbségeket tapasztaltak; az eltérés

tiszta fémeknél a legnagyobb, és a legkörültekintőbb módon előállított egykristályoknál is jelentkezik, bár kisebb mértékben. Ezeket az eltéréseket a valódi kristályok szerkezetének valamilyen rendezetlensége okozza.

Egyrészt azonos rácsszerkezet és összetétel esetében is jelentős mértékben eltérhetnek egymástól az **egykristály**, a két, egymás mellett kifejlődött kristályból álló anyag (**bikristály**), a több, egymással érintkező kristályból álló anyag (**multikristály**) és a nagyon sok **krisztallit**ből álló **polikrisztallin** anyag egyes fizikai, technológiai tulajdonságai, vagy akár a kémiai reaktivitásuk is.

Fémkristályok esetében például a szilárdság számított és mért értéke közötti eltérést kielégítően magyarázza a reális fémek polikrisztallin szerkezete: a folyékony fém egyszerre sok különböző, egymástól független ponton kezd kristályosodni; a kristályok méreteit nagy számuk korlátozza (minden kialakult kristály határfelülete a szomszédos kristályok határfelületével érintkezik); ha a kristályok szabadon fejlődhetnének, akkor a rácsrendszer által megszabott szabályos geometriai alakzatokká alakulnának; mivel növekedésük során egymást gátolják, a kialakult kristályok határfelülete szabálytalan sokszög alakú határlapokból álló lesz (**poliéderes kristályosodás**; a reális, szabálytalan kristályokat nevezzük - a szabályos kristályoktól való megkülönböztetés céljából - krisztallitoknak). A szemcsehatárokon a rács nem rendezett: a szemcsék közötti kötési energia (tehát a rácsenergia összértéke is) kisebb, a rácssíkok egymástól könnyebben elválaszthatók.

Másrészt a valódi kristály növekedése során (a kísérleti körülmények nem tökéletes volta miatt) a kialakuló kristályrácsba a kisebb-nagyobb **rácshibák** épülnek be (üres rácshelyek, torzulások, szennyeződések). A rácshibák lehetnek:

- **lokálisak (pontszerűek)**; ezek főbb típusai:
  - **idegen atom** beépülése
    - **szubsztitúciósan**, valamelyik rácspontban helyettesítve a rácselemet (a méretkülönbségek a szerkezet bizonyos mértékű lokális torzulását okozzák);
    - **interszticiósan**, a rácshézagokba (a szerkezet torzulása nagyobb az előbbinél);
- **saját** fajtájú **atomok** okozta rácshibák; lehetnek
- **Frenkel** típusú hibák (**beékelődési** hibák): egy, a helyéről kimozdult rácselem interszticiós helyzetbe kerül; egyidejűleg keletkezik egy üres rácshely és egy interszticiós rácselem (általában atom); viszonylag nagy energiát igényelnek (például neutronaktiválással idézhetők elő);
- **Schottky** típusú hibák: olyankor keletkeznek, amikor egy rácselem y

A **szervetlen félvezetők** többségükben kristályos anyagok. Vezetőkéességük (a fémekével ellentétben) a hőmérséklet emelésével nő, és többnyire nagymértékben függ a kristályrácsba beépülő idegen (szennyező, **doppoló**) anyagok természetétől és koncentrációjától; ezek az anyagok sajátos rácshibákat okoznak.

- **sajátfélvezetők**, melyek esetében a **telített vegyértéksáv** és az **üres vezetősáv** energiaszintjét nagyon **keskeny tiltott sáv** választja el; alacsony hőmérsékleten vezetőkéességük kicsi, és a hőmérséklet növekedésével exponenciálisan nő; a vezetőkéesség nőhet elektromágneses sugárzás hatására is (például fényelektromos hatást mutatnak); sajátfélvezetők az elemi Si, Ge;
  - **szennyezéses félvezetők**; ezek

- **n-típusúak (negatív típusú vagy többlet-)** félvezetők: esetükben a beépült idegen atom elektrontöbblettel rendelkezik; a főlegben lévő elektronok könnyen átléphetnek a vezetősávba (**donorszennyezés**); ilyenek az As atomokkal szennyezett Ge kristályok;
- **p-típusúak (pozitív típusú vagy hiány-)** félvezetők: a beépülő szennyező atomoknak üres energiaszintje van (vegyértéksávuk telítetlen); ezek elektronokat foghatnak be a rácsot alkotó atomoktól (**akceptorszennyezés**); például a B atomokkal szennyezett Ge kristályok.

Mind a sajátfélvezetők, mind pedig a szennyezéses félvezetők vezetőképességét a kialakult pontszerű (lokális) rácshibák adják.

- **egyméretű (vonalméti)** rácshibák; főbb típusaik:
- **extrasík (extra-félsík) beékelődése**; a sík mentén a rács összenyomódik, alatta pedig kitágul;
- **diszlokációk** (az elemi cella torzulásai, annak következményeként, hogy valamelyik rácssík kevesebb elemet tartalmaz, mint a többi); lehetnek:
  - **él-diszlokációk** (a kristály síkjai elcsúsznak egymáshoz képest, de az elcsúszás csak a kristály egy részében megy végbe; az elcsúszott részt az el nem csúszottól az él-diszlokáció vonala választja el; a csúszás vektora merőleges a diszlokáció irányára);
  - **csavardiszlokációk** (az elcsúszott és el nem csúszott felületek határvonalán levő rácselem-sor csavarfelületet alkot);

A diszlokációk viszonylag szabadon mozoghatnak; a kristály törése, a rácssíkok elmozdulása általában a rácshibák mentén történik. Idegen (szennyező) interszticiós rácselemek (atomok) jelenléte gátolja a diszlokációk szabad mozgását, tehát jelentős mértékben befolyásolhatja az anyag tulajdonságait.

- **felületszerű (kétméretű)** rácshibák; ezek a valóságban természetesen háromdimenziósok, de egyik irányban (mélységben) csak néhány atomnyi távolságra terjednek ki; ide sorolhatók:
  - a **mozaikszerkezet**: esetében a szubmikroszkópos méretű ( $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  m átmérőjű) szemcsék szemcsehatárán a határfelület tulajdonságai valamennyire eltérnek a szemcsék belsejének tulajdonságaitól;
  - a **mikrokristályos szerkezetű** anyagok esetében (szemcseméret:  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  m) is azt tapasztaljuk, hogy a határfelületek tulajdonságai, sokszor összetételük is az anyag makroszkopikus tulajdonságait meghatározó módon eltér a szemcsék belsejétől; a kristallitok mérete, kapcsolódási módja, a határfelületen esetleg felhalmozódó (kiváló) szennyeződések és az itt jelentkező rácshibák jelentősen befolyásolhatják az anyagok viselkedését; a kristallitok különböző irányítottsága miatt a szemcsék anizotrópiája többnyire kiegyenlítődik; orientációkülönbség jelentkezhet egyetlen kristalliton belül is (a kristallitot a **szubszemcsehatár** vagy **szubhatár** osztja tartományokra).

A kristályos anyagok fizikai és kémiai tulajdonságai döntően függenek a kristályszerkezet rácpontjaiban levő rácselemek természetétől, illetve a rácselemeket összetartó erők jellegétől. Ilyen szempont szerint a kristályrácsok lehetnek:



## 1. Ionrácsok

- a rácselemek ellentétes töltésű egyszerű vagy összetett ionok; az ellentétes töltésű ionok természetesen rövid távon közömbösítik egymást elektromos szempontból, így kifelé (egészében) az ionrács elektromosan semleges;
- a rácsot a Coulomb-féle vonzóerő (**ionkötés**) tartja össze;
- a kötési energia nagy (**erős kötés**), ezért az ionkristályok kemények, olvadáspontjuk és forráspontjuk viszonylag magas;
- a kötés **irányítatlansága** következtében minden iont annyi ellentétes töltésű ion vesz körül, amennyi geometriailag lehetséges (a **térkitöltés** a lehető **legszorosabb**), azaz a **koordinációs szám** döntően az **ionok méretaránya** határozza meg; a kationsugár  $r_k$  és az anionsugár  $r_a$  arányának változásával a koordinációs szám a következőképpen változik:

$r_k/r_a$	Koordinációs szám	Geometriai elrendeződés	Anyagok
1.000 - 0.732	8	Hexaéderes	CsCl, CsBr, CsI
0.732 - 0.414	6	Octaéderes	NaCl, KCl, CaO
0.414 - 0.225	4	Tetraéderes	(ZnS), BeS, BeO

- a szerkezetből következően szilárd halmazállapotú ionvegyület esetében **a molekula fogalmának nincs értelme**: a tapasztalati képlet a vegyületet alkotó ionok arányát fejezi ki (gőzállapotban előfordulhatnak önálló molekulák);
- ha az ionok polarizációja miatt a rácselemek közötti kötés **részben kovalens**, egy adott ion kapcsolata nem lesz azonos minden koordinált ionnal, és **réteges szerkezetű** rács alakulhat ki (határeset: az összetett ionokból álló rácselemek esete - pl.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  -; ezekben az ionokban az atomok kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz);
- az ionkristályok könnyen oldódnak poláros oldószerekben (vízoldhatók);
- mivel az ionok hidratációs energiája a rácsenergiával azonos nagyságrendű, az ionvegyületek vizes oldatban többé-kevésbé önálló ionokra disszociálnak;
- a rácselemek rögzítettségéből következően az ionkristályok **nem jó elektromos vezetők**, olvadékuk és vizes oldatuk viszont jó vezető.

A szervetlen vegyületek körében az ionrácsot alkotó anyagok nagyon gyakoriak.

A sók többsége, a fémoxidok és fémszulfidok jelentős része ionkristályt képez. A térrácsok igen változatosak lehetnek (a különböző töltésszámú ionokból álló rácsoknál a pozitív és negatív ionok koordinációs száma különböző, pl. a  $\text{CaF}_2$  esetében a  $\text{Ca}^{2+}$  koordinációs száma 8, a  $\text{F}^-$  ionoké pedig 4; a koordinációs szám értéke egyszerű ionok esetében függ az ionok vegyértékhiányának elektronkonfigurációjától is).

Az ionrácsos vegyületek viszonylag könnyen törhetőek; ennek oka az, hogy a rácssík eltolásával azonos töltésű rácselemek kerülnek egymás mellé (a kristály a taszítóhatás következtében könnyebben hasad).

## 2. Atomrácsok

- a rácselemek **atomok**;
- a rácsot **kovalens kötés** tartja össze;
- a **koordinációs számot** az atomok **kovalens vegyértéke** határozza meg, a rácselemek elrendeződését pedig a vegyérték (a kötés) **irányítottsága** (a **térkitöltés nem** a lehető **legszorosabb**);
- atomrácsba azonos (vagy hasonló tulajdonságú) atomokból álló anyagok szerveződhetnek, elsősorban azok, amelyek esetében a rácselemek 4 vegyértékelektronnal létesíthetnek kötést;
- **molekuláról** szilárd halmazállapotú atomrácsos anyagok esetében **sem beszélhetünk** (csak olvadékban, illetve gőz állapotban); az **erős** kovalens **kötések** miatt a rácsenergia nagy, az atomkristályok kemények, olvadáspontjuk és forráspontjuk magas;
- az atomkristályok nem oldódnak poláros oldószerekben (nem vízzel oldhatók), és általában nehezen oldhatók; az atomkristályok általában **nem jó elektromos vezetők**;
- formai szempontból atomrácsok a **nemesgázok** szilárd halmazai is, de ezeket **Van der Waals kötések** tartják össze. Számos, kémiai egységes anyag többféle kristályszerkezetbe is rendeződhet (**polimorfia**). Ez esetben az anyag fizikai-kémiai tulajdonságait az anyagi minőség és a kristályszerkezet együttesen befolyásolják; talán legközismertebbek az elemi szén allotróp módosulatainak (gyémánt, grafit, fullerének, nanocsövek) tulajdonságai.
- Példaként álljon itt a szén két legismertebb, leggyakoribb módosulata.

A **gyémánt** esetében minden szénatom négy másikhoz kapcsolódik, tetraédes elrendeződéssel: a koordinációs szám 4, a kötéshossz  $1.54 \cdot 10^{-10}$  m, ez is, a kötési energia is megfelel a C - C  $\sigma$ -kötésnek alifás szénhidrogénekben. A gyémánt nagyon kemény (keménységének értéke 10 a Mohs-skálán); oktaédes lapokkal párhuzamosan hasad, (viszonylag) jól csiszolható. Hasonló szerkezetűek az elemi szilícium, germánium, szürke ón, a SiC; a gyémánt szerkezetéből vezethető le a ZnS (szfalerit) szerkezete is, azzal a megjegyzéssel, hogy a szfalerit esetében a Zn és a S elektronegativitásának különbsége miatt a kötések **részben** (20%-ban) **ionosak**.

A **grafit** a szén másik természetes módosulata. Tipikus rétegrácsba szerveződik, a rácscsíkokban a szénatomok 3  $\sigma$ -kötéssel kapcsolódnak három másikhoz (a kötéshossz  $1.415 \cdot 10^{-10}$  m, ez jó közelítése az  $1.39 \cdot 10^{-10}$  m-es C - C kötéshossznak a benzol molekulában), a nemkötő elektrópárok az egész rétegre kiterjedő delokalizált  $\pi$ -kötést alakítanak ki. A rétegek (rácscsíkok) közti kötéstávolság  $3.41 \cdot 10^{-10}$  m (Van der Waals kötés). A rétegek közti gyengébb kötés miatt a grafit a rétegek mentén könnyen hasad (a gyémánthoz képest keménysége mindössze 6), a delokalizált  $\pi$ -elektronok a rétegek irányában jó elektromos vezetést biztosítanak.

## 3. Fémrácsok

- a rácselemek pozitív töltésű **fémionok**;
- a rácsot **fémes kötés** tartja össze (közössé tett, többé-kevésbé szabadon mozgó elektronok, valamennyire hasonlóan a policentrikus kovalens kötéshez);
- a **koordinációs számot** illetően csak **geometriai korlátozás** van, a **térkitöltés** a lehető **legszorosabb**; a valódi fémek **háromféle rácsszerkezetbe** rendeződhetnek:

- lapcentrált köbös rácsba (koordinációs szám: 12):  $\gamma$ -Fe, Cu, Co, Ni, Pt, Al, Au, Ag, Pb, Ca;
- tércentrált köbös rácsba (koordinációs szám: 8):  $\alpha$ -Fe, V, Mo, W, alkálifémek;
- hexagonális rácsba (koordinációs szám: 12): Mg, Be, Zn, Cd;
- a térkitöltés a lapcentrált köbös rács és a hexagonális rács esetében szorosabb (lásd fentebb); a szoros térkitöltés miatt a fémek sűrűsége általában nagy;
- mivel a rácssíkok egymás melletti elmozdítását nem kíséri nagyobb kötéserő-változás, a fémek jól alakíthatók (**duktilisak**);
- a fémes kötés természetéből adódóan a fémek könnyen **ötvözhetők** (más fémek vagy egyes nemfémes elemek könnyen beépülhetnek a kristályrácsba); az idegen anyag a rácspontokba épülhet be (**helyettesítési ötvözetek**), vagy (elsősorban nemfémes elemek esetében) a rácshézagokba (**rácshézag - intersztíciós - ötvözetek**); mindkét ötvözettypusnál meghatározóak a geometriai megfontolások (lásd fentebb); az ötvözetek alkotórészeinek meghatározott aránya ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{AuCu}_3$ ) kovalens jellegű kötések létrejöttére utal.

A fémes kötést és az anyagok általa meghatározott tulajdonságait a **sávelemélet** értelmezi. A fémes kötés a fémeken kívül más anyagoknál is megtalálható, mellette ion- és kovalens kötés, illetve Van der Waals kötés is előfordulhat. Az ilyen típusú anyagok (például a fémszulfidok nagy része) gyakran **félvezetők**.

#### 4. Molekularácsok

- a rácselemek **molekulák**;
- a rácsot **másodlagos kötések** (Van der Waals kötés, hidrogénhid-kötés) tartják össze;
- mivel a **rácsenergia kicsi** (a molekulák közötti erők sokkal gyengébbek, mint a molekulán belüli erők), az ilyen anyagok olvadáspontja és forráspontja alacsony;
- a rácsszerkezet attól függ, hogy a rácselemek milyen alakú molekulák;
- láncszerű molekulák gyakran fonalszerkezetet hoznak létre (hosszú láncú alifás szénhidrogének, alkoholok, ketonok);
- síkmolekulák lemezes, pikkelyes szerkezetet alakítanak ki (naftalin, antracén);
- háromdimenziós molekulákból szokásos, nagyobb szimmetriájú térrácsok lesznek.

A molekularács a szerves vegyületek leggyakoribb rács típusa. Szilárd halmazállapotban a nemfémes elemek nagy része is molekularácsot alkot ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_8$ ), egymással alkotott vegyületeik úgyszintén. Jellegzetes molekularácsa van a jégnek. A rácspontokban levő vízmolekulákat hidrogénhid-kötések kapcsolják össze, a nagyobb kötéstávolság miatt a jégben a térkitöltés kevésbé szoros.

#### Kvázikristályok

- „**ikozaéderes**” rendezettséget és **ötszörös szimmetriát** mutatnak (ikozaéder: általánosságban minden 20 oldalú poliéder, a szabályos ikozaéder felülete 20 egyenlő oldalú háromszögből áll, élének száma 30, csúcsainak száma 12); a háromdimenziós térben **nem periódusosak** (nem létezik háromdimenziós periódusos térrács ikozaéderes szimmetriával), ennek ellenére **irányított rendezettségűek**, mint a konvencionális kristályok;

- szerkezetük tulajdonképpen a **6D hipertérben** periódusos (**hiperköbös**): a 3D térbeli szerkezet a hatdimenziós periódusos szerkezet háromdimenziós térbeli vetülete; a matematikában vált ismertté 1974-ben (Penrose);
- az 1984-ben dermesztéssel (nagyon gyors hűtéssel) Shectman és munkatársai által elsőként előállított, elektrondiffrakciósan igazoltan kvázikristályos szerkezetű,  $\text{MnAl}_6$  összetételű ötvözet után egész sor hasonló szerkezetű ötvözetet állítottak elő (például  $\text{AlCuFe}$ ,  $\text{Al}_6\text{CuLi}_3$ ), ezek közül egyesekből már sikerült lassú hűtéssel egy-kristályokat is növesztetni;
- elméleti jelenőségük egyelőre nagyobb, mint a gyakorlati.

### Fraktál szerkezetű anyagok

- szerkezetük csökkenő vagy/és növekvő nagyságrendekben ismétlődik; klasszikus példa a természetből: a karfiol; egyik lehetséges kétdimenziós matematikai példája a Sierpinski-féle háló, ennek megszerkesztése a következőképpen történik: fekete egyenlő oldalú háromszöget az oldalfelezők összekötésével négy egyenlő részre osztunk úgy, hogy a középső fehér legyen, majd az “első generációs” három kis fekete háromszög mindegyike esetében megismételjük az osztást, a “második generációs” háromszögek esetében is, és így tovább;
- fraktálszerkezetűek a  $\text{SiO}_2$ -aerogélek: ezek nagyon kis sűrűségű anyagok ( $\rho = 0,1 \text{ g/cm}^3$ ), szol-gél módszerrel állíthatók elő ( $\text{SiO}_2$  szol megfelelő körülmények között történő gélesítésével), a fraktálszerkezetet minden irányba elágazó  $\text{SiO}_2$ -részecskék alkotják

### Üvegszerű és amorf anyagok

Az üvegszerű és amorf anyagokból álló szilárd testek **belső szerkezete** nem mutat periodikusan ismétlődő szabályosságot, hanem a folyadékokéhoz hasonlóan **esetleges** (megszilárdult folyadéknak tekinthetők); statisztikai függvénnnyel írható le. Ha a szerkezetet túlnyomórészt irányított (kovalens) kötések alakítják ki, viszonylagos rövidtávú rendezettsége van; a lokálisan elég jól meghatározható koordinációs poliéderek rendeződnek folytonos esetleges térhálóba. A szabályos szerkezet hiánya miatt úgy tekinthetjük, hogy az amorf szilárd testek elemi cellája végtelen, illetve a test méreteivel azonos kiterjedésű. **Izotrópok**: tulajdonságaik nem irányfüggőek. Alkotórészecskéik helyzete és energiája különböző, ezért nem ugrásszerűen, egy jól meghatározott olvadásponton olvadnak, hanem előbb egy hőmérséklet-intervallumban (a lágyulási intervallumban) **lágyulnak**.

#### 1. Amorf anyagok

- méretük és/vagy alakjuk miatt részecskéik nem képesek kristályokká rendeződni, **kristályos változatuk nem ismeretes**; általában nagymértékben összefonódott szerves molekulákból állnak;
- tipikusan amorf anyagok: cellulóz, gumi, gyapjú, műanyagok

- a rendezetlenségnek különböző fokozatai vannak, kisebb-nagyobb körzetekben a makromolekulák is rendezettek lehetnek (egyes fehérjéknél még anizotrópia is tapasztalható);
- a makromolekula szerkezete szerinti szerveződésük következtében szerkezetük:
  - **fonalas**, ha láncszerű makromolekulák molekulakötegekké rendeződnek (a makromolekulák között kialakuló kovalens kötések egy dimenzióban jönnek létre): ilyenek a természetes gumi, gyapjú, cellulóz;
  - **síkhálós**, ha a kovalens kötések két dimenzióban jönnek létre; ilyenek a melegítésre lágyuló, jól alakítható, megfelelő oldószerekben oldható termoplasztikus (hőre lágyuló) műanyagok: ilyenek a PVC, poli(metil-metakrilát);
  - **térhálós**, ha a makromolekulák közötti kovalens kötések háromdimenziósak; a térhálós polimerek melegítésre nem lágyulnak és nem oldódnak: ilyenek a bakelit, vulkanizált gumi.

## 2. Üvegszerű anyagok

- a szabályos belső szerkezet hiánya a megszilárdulás körülményeiből adódik (például olvadék hirtelen lehűtése); **képesek kristályokká rendeződni**;
- szerkezetük nem teljesen rendezetlen, de a szerkezeti felépítés szabálytalan (létrejöttkor tulajdonképpen a folyadékszerkezet szilárdul meg);
- az üvegállapot **metastabilis állapot**: az üvegek megfelelő hőkezeléssel kristályosíthatók, közben belső energiájuk csökken; időben is kristályosodnak, a folyamat nagyon lassú;
- tipikus képviselőjük a kvarcüveg;  $\text{SiO}_2$ -olvadék nagyon gyors lehűtésekor keletkezik; szerkezete szabályos, de deformált ("gyűrött") térrács:  $\text{SiO}_4$  tetraéderekből épül fel, minden O atom két-két Si atomhoz kapcsolódik, a kötőszögek különbözőek;
- a közönséges üvegek általában különböző összetételű szilikátok, boroszilikátok, aluminoszilikátok, a szerkezeti rács fő komponense ennek megfelelően  $\text{SiO}_2$  vagy  $\text{SiO}_2$  és  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**rácsalkotó** oxidok), a rácsba  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  stb. ionok épülhetnek be (**rácsmódosító** oxidok); a szerkezet annál kevésbé rendezett, minél komplexebb az üveg összetétele; az összetétel **nem** írható fel **sztoichiometriai** képlettel
- a kvarcüveg magas lágyuláspontú ( $1500 - 1600^\circ\text{C}$ ); a közönséges szilikátüvegek lágyulása már  $600 - 800^\circ\text{C}$ -on bekövetkezik;
- az oxidüvegek közül a szilikátüvegek mellett gyakorlati jelentőségűek egyes foszfátüvegek; szervesetlen üvegek még a kalkogenid-üvegek (a szenzorgyártásban és az elektronikai/mikroelektronikai iparban használatosak), az üveges szerkezetű fémek (bizonyos fémötvözetek olvadékuk nagyon gyors fagyasztásakor üveges szerkezetbe rendeződnek);
- nagy számban ismertek üveges szerkezetű műanyagok is (szerves üvegek).

## Technológiai anyagvizsgálati módszerek

*Veress Erzsébet*, adjunktus

BBTE, Vegyészmérnöki Kar, Szervetlen Kémia tanszék

Az anyagvizsgálati módszereket **az általuk igényelt mérések természete szerint** csoportosíthatjuk. Ennek megfelelően vannak:

- **kémiai** vizsgálatok, elsősorban a kémiai összetétel meghatározására, de például a korrózióállóság (korrózióvédelem) ellenőrzésére is;
- **fizikai** vizsgálatok, a fizikai jellemzők: fajsúly, termikus paraméterek (fajhő, hőtágulás, hővezetés), elektromos és mágneses tulajdonságok, kémiai anyagok esetén az olvadáspont, forráspont, lágyulási intervallum meghatározására, a szerkezet megállapítására, az egyensúlyi és átalakulási diagramok felvételére;
- **technológiai** vizsgálatok; ez utóbbiak, két alcsoportba sorolva, lehetnek
  - **mechanikai** vizsgálatok, elsősorban a szilárdság megállapítására, illetve annak ellenőrzésére, hogy az anyag alkalmas-e a feldolgozás közben előforduló technológia elvégzésére;
  - **hibakereső** vizsgálatok, a felszíni vagy belső hibák felderítésére (erre a célra, természetesen, általában különféle roncsolásmentes eljárásokat használnak).

A **technológiai anyagvizsgálat célja** a nyersanyagok, félkész illetve végtermékek rendeltetésszerű felhasználásra való alkalmasságának elbírálása. A vizsgált tulajdonságokat **megbízhatóan** (egyértelműen és hibátlanul) kell megállapítani: **ellentétes érdekű** vizsgálóhelyen (például a gyártónál és a felhasználónál) történő, többször megismételt vizsgálat esetén az alkalmazott vizsgálati módszernek megfelelő mérési pontosság és a mért tulajdonság megengedett szórási határain belül esően **azonos eredményt** kell kapnunk. Ennek érdekében a vizsgálatra használt eljárásra (a mintavételre, minta-előkészítésre, mérési módszerekre) általában kötelező erejű, de legalábbis ajánlott **szabványokat** dolgoznak ki.

A továbbiakban a **mechanikai anyagvizsgálati módszerek** közül a **szilárdsági vizsgálatok** rövid összefoglalása következik.

A szilárdsági vizsgálatok az anyagnak a különböző igénybevételekkel szembeni ellenálló képességét határozzák meg; az igénybevétel jellege szerint **statikusak** vagy **dinamikusak**.

### Statikus szilárdsági vizsgálatok

#### 1. Szakítóvizsgálat (a szakítószilárdság megállapítása)

Az anyagnak **húzó igénybevétellel szembeni ellenálló képességét** határozza meg. a szabványos, henger vagy négyzetes hasáb alakú próbatestet anyagvizsgáló gépben a szabványban előírt sebességgel középpontosan tengelyirányban húzzák. A terhelés hatására a próbatest megnyúlik. A húzóerők nagyságát és az okozott alakváltozást mérik. A vizsgálatot  $20 \pm 10$  °C hőmérsékleten kell végezni (ha csak a szabvány másként nem rendelkezik). A próbatest befogása után egyre növekvő terhelést alkalmaznak a próbatest szakadásáig. A terhelést a rugalmas alakváltozás alatt egyenletesen és olyan sebességgel kell növelni, hogy a számított **konvencionális feszültség** növekedésének sebessége ne legyen nagyobb, mint  $30 \text{ N/mm}^2$  másodpercenként (konvencionális feszültség: a vizsgálat bármely időpontjában mért terhelőerő és az eredeti keresztmetszet hányadosa).

**Mért paraméterek: a próbatest vizsgálat előtti (eredeti) és vizsgálat alatti méretei:**

- $L_c$  [mm] a **vizsgálati hossz**: a vizsgálati szakasz hossza;
- $L_o$  [mm] az **eredeti jeltávolság**: a vizsgálati hosszban felvett érték

$$L_o < L_c$$

- $L_u$  [mm] a **szakadási megnyúlás**: a próbatestnek a szakadásig bekövetkezett, maradandó hossz méret növekedése;
- $A$  [%] a **szakadási nyúlás**: a szakadásig bekövetkezett maradandó hossz méret növekedés, százalékban kifejezve; meg kell adni hozzá az eredeti jeltávolságot (például  $A_{200}$  esetében  $L_o = 200$  mm)

$$A = [(L_u - L_o) / L_o] * 100$$

- $S_o$  [mm<sup>2</sup>] a vizsgálati szakasz **eredeti keresztmetszete**;
- $S_u$  [mm<sup>2</sup>] a próbatest **legkisebb keresztmetszete szakadás után** (terhelés hatására a próbatest keresztmetszete is méretváltozást szenved);
- $Z$  [%] a **keresztmetszet-csökkenés** vagy **kontrakció**: a szakadás helyén bekövetkező legnagyobb keresztmetszet-csökkenés, százalékban kifejezve

$$Z = [(S_o - S_u) / S_o] * 100$$

A szakítóvizsgálatkor mért terhelés és megnyúlás összefüggő értékeit derékszögű koordináta-rendszerben ábrázoló görbét **szakítódiagramnak** nevezzük. A szakítódiagramból megállapítható, illetve **meghatározható** fontosabb **paraméterek** (különböző körülményeknek megfelelő feszültségértékek, mértékegységük [N/mm<sup>2</sup>]):

- $R_{eL}$  az **alsó folyáshatár**: az a terhelőerőből ( $F$ ) számítható feszültség, amelynek elérésekor a próbatest állandó terhelés hatására vagy csökkenő terhelés mellett is tovább nyúlik;
- $R_{eH}$  a **felső folyáshatár**: ez a szakadás pillanatának megfelelő feszültség;
- $R_{t0.5}$  a 0.5 % teljes megnyúláshoz tartozó **névleges folyáshatár**. Meghatározása akkor szükséges, és akkor is lehetséges, ha az alsó folyáshatár nem határozható meg elég pontosan. A teljes megnyúlás a próbatest eredeti jeltávolságának a terhelés alatti növekedése, az anyag rugalmas megnyúlását és a maradandó megnyúlást tartalmazza. A maradandó megnyúlás a terhelés megszüntetése utáni méretnövekedés;
- $R_p$  a **terhelt állapotban mért egyezményes folyáshatár**: előírt nagyságú nem arányos nyúlásnál meghatározott feszültség ( $R_{p0.2}$  például 0.2 % nem arányos nyúlásnak felel meg);
- $R_r$  a **terheletlen állapotban mért egyezményes folyáshatár**: előírt nagyságú maradandó nyúlásnál határozzák meg ( $R_{r0.2}$  például 0.2 % maradandó nyúlásnak felel meg);
- $R_{t0.002}$  a **rugalmassági határ**; meghatározása a fentebb ismertetett módon történik;
- $R_m$  a **szakítószilárdság**:  $F_m$ , a vizsgálat közben mért (alkalmazott) legnagyobb terhelés és  $S_o$  hányadosa

$$R_m = F_m / S_o$$

Ha meghatározzuk a terhelőerőkhöz tartozó megváltozott keresztmetszeteket, és az összetartó értékekből, ezek hányadosaként, kiszámítjuk a valódi feszültségeket, a szakítódiagramból **valódi feszültségi diagramot** lehet szerkeszteni. A szakítószilárdság a szakadás pillanatának megfelelő valódi feszültség.

## 2. Nyomóvizsgálat (a törőszilárdság meghatározása)

Az anyagvizsgáló gép nyomólapjai közé helyezett henger vagy négyzetes hasáb alakú próbatestet növekvő értékű nyomásnak vetik alá. A két nyomólap közül legalább az egyiknek gömbös alátámasztásúnak kell lennie, hogy a nyomókísérlet során a próbatest pontosan koncentrikusan álljon be. A nyomólapok üvegkeménységűre edzett acélból készülnek, felületük a legnagyobb simaságú, hogy a próbatest anyagának a felület egyenetlenségeibe hatolása ne okozhassa az alakváltozás gátoltságát. Az alakítható anyagból készült próbatest palástfelületén a nyomóerő irányával  $45^\circ$ -os szöget bezáró csúszásvonalak jelennek meg. A próbatestnek a nyomólapokkal érintkező felülete a súrlódás miatt nem tud elmozdulni, ezért a szélekről kiinduló csúszásvonalakkal határolt, épen maradt kúpos vagy prizma alakú anyagrész, mint kétkúpos szerszám, a próbatestbe hatolva, azt palástirányban tágitani igyekszik. A szabályos alakváltozást biztosítandó, a próbatest méretei eleget kell tegyenek az alábbi összefüggésnek: ha  $d_0$  az eredeti átmérő és  $h_0$  a magasság, akkor

$$0.5 d_0 < h_0 < 2 d_0$$

Túl magas próbatest ugyanis kihajlik (hordósodás), túl alacsonyban pedig olyan kötöttség lép fel, amely az alakváltozást csak nagy túlerő alkalmazása esetén engedi meg.

A nyomóvizsgálatot a gyakorlatban leginkább a rideg anyagok esetében alkalmazzák. Szívós anyagoknál a nyomóvizsgálattal nem lehet mindenkor törést elérni; nagy képlékenységű anyagoknál előfordul, hogy még felületi berepedés sem keletkezik.

A nyomókísérlet során, **csak szívós anyagok** esetében mért méretváltozások a szakításvizsgálatban használatos paraméterekhez hasonlóakat határoznak meg:

- $h$  [mm] a megrövidülés;
- $A$  [%] a rövidülés:

$$A = [(h_0 - h) / h_0] * 100$$

Az  $A$  szakadási nyúlástól való megkülönböztetés céljából a rövidülés negatív előjelű.

A szakítódiagramhoz hasonlóan, a nyomóerő és a méretváltozás összetartozó értékeinek felhasználásával megszerkeszthető a **nyomódiagram**. Az ebből meghatározható fontosabb paraméterek hasonlóak a szakítóvizsgálat esetében meghatározottakhoz, mértékegységük tehát szintén  $[N/mm^2]$ :

- $R_{t 0.5} = F_{0.5} / S_0$  a folyáshatár;
- $R_{t 0.002} = F_{0.002} / S_0$  a rugalmassági határ;
- $R_m = F_m / S_0$  a törőszilárdság;

Szívós és képlékeny anyagoknál a nyomókísérlet során a rugalmassági határ és a folyáshatár megállapítható, de a törési szilárdság nem, mivel ilyen esetekben a kísérlet végén az alkalmazott nyomóerő hirtelen megnövekszik és eléri az anyagvizsgáló gép terhelési határát, anélkül, hogy az anyag törést szenvedne.



### 3. Hajlítóvizsgálat (a hajlítószilárdság meghatározása)

A henger vagy négyzetes hasáb alakú próbatestet két legömbölyített végű,  $l_0$  távolságra lévő támasz és a szabványos  $D$  átmérőre legömbölyített nyomótüske közé helyezik. A hajlítókísérletben meghatározható legfontosabb paraméter:

- $R = F_m l / 4k$  a hajlítószilárdság. A kifejezésben szereplő  $k$  a keresztmetszeti tényező:
- henger alakú próbatest esetében, ha a henger átmérője  $d_0$ ,  $k = d_0^3 \pi / 32$ ;
- hasáb alakú próbatest esetében, ha a hasáb metszetének oldalélei  $a_0$  és  $b_0$ ,

$$k = a_0 b_0^2 / 6$$

A hajlítószilárdság **csak rideg anyagokra** határozható meg.

A rideg anyagok hajlítószilárdsága és szakítószilárdsága között szabatos összefüggés nincs.

### 4. Csavaróvizsgálat (a csavarószilárdság meghatározása)

A szabványos alakú próbatestet az egyik végén mereven befogják, a másik végén pedig a próbatest tengelyére merőleges karon ható erővel csavarónyomatékkal terhelik. A terhelés következtében a próbatestnek egymástól  $l$  távolságra levő keresztmetszetei egymáshoz képest  $\Psi$  szöggel elfordulnak.

A csavarókísérlet során mért paraméterek:

- $\Psi$  a csavarodási szög;
- $\theta$  a fajlagos elcsavarodás:

$$\theta = \Psi / l$$

- $\tau_{cs}$  a **csavarófeszültség**: ez az  $M_{cs}$  csavarónyomaték és az úgynevezett **poláris keresztmetszeti tényező** aránya. Körkeresztmetszetre (ha  $d$  a kör átlója)

$$\tau_{cs} = M_{cs} / (d^3 \pi / 16)$$

A csavarónyomatékokat megadó kifejezés, ha az  $F$  erő a  $k$  karon hat

$$M_{cs} = F k$$

- $\tau_{csB}$  a **csavarószilárdság**: az  $M_{csB}$  törőnyomatékból számított legnagyobb csavarófeszültség

$$\tau_{csB} = M_{csB} / (d^3 \pi / 16)$$

### 5. Nyíróvizsgálat (a nyírószilárdság meghatározása)

A nyírókísérletet kettős nyírás formájában, hengeres próbatesten végzik. Mivel a nyíróerő mért nagysága függ a nyírópofák méretétől, a próbatestnek a furatba illesztésétől, a nyírópofák közötti hézagtól és a nyírás sebességétől, a vizsgálatot a szabványnak megfelelő értékeken kell végezni.

A nyíróvizsgálat során meghatározott paraméter:

- $\tau_{ny}$  a **nyírószilárdság**: ez az  $F$  nyíróerő és az  $S_0$  keresztmetszet hányadosa

$$\tau_{ny} = F / S_0$$

Kettős nyírás esetén:

$$\tau_{ny} = F / 2S_o$$

## 6. Keménységmérések

Habár a vizsgálat, módszerét tekintve, lehet statikus és dinamikus jellegű is, a meghatározott tulajdonság (a keménység) statikus jellegű; ez indokolja a statikus vizsgálatok közé sorolást.

**Statikus** eljárást használnak a **szúrókeménység** vizsgálatok során (Brinell-módszer, Vickers-módszer, Rockwell-módszer). A **dinamikus** eljárásokkal (Poldi-módszer, Shore keménységmérés) a **rugalmas ütéskeménységet** határozzák meg.

### 6.1. A Brinell keménység (HB) mérése

A **szúrószerszám**: üvegkeményre edzett **acélgolyó** vagy más keménységű fém golyó, amit **F** erővel nyomnak a vizsgálandó tárgy felületébe. A maradandó lenyomat **d** átmérőjét mérik. A mért Brinell keménység (**HB**) feszültség jellegű, mértékegysége  $[N/mm^2]$ :

$$HB = F / A$$

(**F** a terhelőerő, **A** a maradandó lenyomat - egy gömbsüveg - felülete). A mért keménységérték nagymértékben függ a mérési körülményektől:

- a nyomóerő és a minta felülete közötti szögtől (a nyomóerő mindig merőleges kell legyen a felületre);
- a golyó átmérőjének és a vizsgált tárgy vastagságának arányától (vékony anyagot csak olyan átmérőjű golyóval mérhetünk, aminél nem jelentkeznek kötöttségek);
- azonos minta és golyóátmérő esetében a terhelőerő nagyságától;
- a terhelőerő hatásának időtartamától (kemény anyagoknál hamarabb, lágyaknál lassabban alakul ki a végleges lenyomat), ezért a minta keménységétől függően a következőképpen határozták meg a terhelés minimális időtartamát:
  - 1400  $N/mm^2$ -nél keményebb anyagok esetében 10 s,
  - 1400  $N/mm^2$ -nél lágyabb anyagoknál 30 s,
  - egészen lágy anyagoknál 180 s.

A Brinell keménység szabatos jelölése tehát: HB D/F/idő.

A Brinell keménységmérés hátrányai:

- a golyó átmérőjétől és a terheléstől függő nyomaték miatt nem eléggé összehasonlítható értékeket ad;
- nagyobb keménység mérésére a golyó torzulása miatt nem alkalmas.

Ma már a **korszerű Brinell keménységmérés** olyan szúrókeménység mérő gépen történik, amelyben a szúrószerszám cserélhető, a terhelőerő gombnyomással beállítható, az elkészült lenyomat megfelelő nagyítással kivetíthető egy homályos üveglapra. Az üveglapon a lenyomat átmérőjét mozgatható mérőléccel két, egymásra merőleges irányban lemérik, majd táblázatból kikeresik a középértéknek megfelelő keménységet.

## 6.2 A Vickers keménység (HV) mérése kiküszöböli a Brinell-vizsgálat hibáit

A **szúrószerszám** a legkeményebb anyagok vizsgálatára is alkalmas 136° csúcsszögű négyzet alapú **gyémántgúla** (a benyomódási felületet a közel négyzetes lenyomat két átlójának középértékéből számítják). Mivel a szerszám és az alkalmazott terhelés olyan kicsi, hogy alig észrevehető nyomot hagy, a minta gyakorlatilag károsodás nélkül vizsgálható. A vizsgálat során a szúrószerszám nem töri át a vékony kérget, így a módszer bevonatos felületek (például nitrált vagy cementált acél) keménységének mérésére is alkalmas. A lenyomat felülete a 100 - 300 N nyomóerő tartományban arányos az erővel, tehát az alkalmazott terhelés csak nagyon kis mértékben befolyásolja a mért keménységi értéket. Szabvány szerint mindemellett a vizsgálatot 100 vagy 300 N erővel végzik, és a terhelő erő nagyságát is megadják. Szükség szerint a terhelést 5 és 1200 N között lehet megválasztani, olyan módon, hogy a vizsgálandó réteg vastagsága a lenyomódás mélységének (**h**) legalább a tízszerese legyen. A lenyomódás mélysége:

$$h = 1.945 F / HV$$

A Brinell keménység (HB) és a Vickers keménység (HV) értéke azonos anyagok esetében 4000 N/mm<sup>2</sup> terhelésig kb. egyenlő, ezen felül HB < HV, mert a golyó belapul.

**6.3 A Rockwell keménység (HR) mérése végül kiküszöböli a Vickers keménységmérésnek** azt a (gyakorlatilag egyedüli) hátrányát is, hogy mivel nem eléggé gyors, nem alkalmas tömeges (gyártási sorozatba iktatott) keménységmérésre.

A **szúrószerszám** ebben az esetben 120°-os csúcsszögű gyémántkúp, vagy 1.59 mm átmérőjű golyó. A mérőszámot a szúrószerszám bemélyedése adja, és az ezt mutató mérőórán közvetlenül leolvasható. A szúrószerszám alakja és a terhelés módja szerint három Rockwell keménységszámot használnak:

- a **HRC** szám meghatározásához a gyémántkúpot két fokozatban nyomják a mért próbatest sima és sík felületébe (az összterhelés 1500 N); a második fokozat maradandó benyomódása (**e**, [mm]) adja a HRC számot; Rockwell egységekben

$$HRC = 100 - e / 0.002;$$

- abszolút kemény tárgyra HRC = 100 és e = 0 mm;
- a **HRA 62.6** vagy a **HRA 600** szám meghatározása a HRC-vel azonos módon történik, de az összterhelés ebben az esetben 62.6, illetve 600 N;
- a **HRB** méréséhez gyémántkúp helyett az 1.59 mm (1 1/16 angol hüvelyk) átmérőjű golyót használják; a mérés menete azonos a HRC mérésével; az összterhelés 1000 N; a mérőszám, Rockwell egységekben

$$HRB = 130 - e / 0.002$$

A Rockwell keménységszám jellegében eltér a Brinell, illetve a Vickers számoktól, közvetlen átszámítás nem is lehetséges. Az összevetés tapasztalati táblázatok segítségével történhet.

## 6.4 A Poldi keménységmérés kalapáccsal ütő Brinell keménységmérés

A **szúrószerszám** szabványos Brinell golyó. A golyót a vizsgálandó anyagból és a **HB<sub>M</sub>** Brinell keménységű referencia (etalon) anyagból készült **két**, azonos alakú és méretű próbatest közé helyezik. A terhelés a golyó középpontja felé irányuló kalapácsütéssel történik. A mérőszámot a két benyomódás átmérőjének segítségével határozzák meg. Ha az etalon próbatesten mért benyomódás középértéke **d<sub>M</sub>**, a vizsgált anyagból készült próbatest esetében pedig **d<sub>X</sub>**, a vizsgált anyag Brinell keménységszáma

$$HB_X = HB_M (d_M^2 / d_X^2)$$

A módszert  $HB < 4000 \text{ N/mm}^2$  keménységű anyagok helyszíni mérésére használják.

## 6.5 Shore keménységmérés

A mérés **szkleroszkóp**nak nevezett mérőeszközzel, vagy az azonos működési elvű **durométerrel** történik. A **szúrószerszám** edzett acélból vagy gyémántvéggel ellátott acélból készül. A mérőszámot a meghatározott magasságból a mintatestre ejtett acélszerszám rugalmas visszapattanásának magassága adja meg.

## Dinamikus szilárdsági vizsgálatok

### 1. Bemetszett próbatest ütővizsgálata (Charpy-vizsgálat)

A módszer olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, amelyek erősebb, ütésszerű igénybevételnek (is) ki lehetnek téve. A segítségével meghatározható paraméter az anyag szívósságára jellemző szám, de nem a méretezésnél közvetlenül felhasználható anyagjellemző. **Ingás ütőmű**vel végzik. Egy közepén bemetszett, szabványos alakú próbatestet az ütőmű **kosával egyetlen ütéssel** eltörnek. A **töréshez felhasznált munka** nagysága az ütőmű skáláján közvetlenül leolvasható. A **fajlagos ütőmunkát ( $a_k$ )** az összes munka és a törési keresztmetszet hányadosaként határozzuk meg:

$$a_k = [G_r (h_0 - h_1)] / A \quad [\text{mN/cm}^2]$$

A kifejezésben:

- $G_r$  a kosnak és rudazatának a kos súlypontjára redukált súlya;
- $h_0$  a kos kezdeti magassága [m];
- $h_1$  a törés utáni magasság [m];
- $A$  a törési keresztmetszet [ $\text{cm}^2$ ].

A fajlagos ütőmunka a legjobb mérőszáma a szerkezeti anyagok szívósságának. Felhasználható a rideg ütés, az újrakristályosodás (egyres fázisátalakulások), az anyag öregedésének kimutatására. Meghatározott értéke függ:

- az anyagi minőségtől (a szívósságtól);
- a próbatest méretétől;
- a bemetszés alakjától és méretétől;
- az ütés sebességétől;
- a környezet hőmérsékletétől.

## 2. Fárasztóvizsgálat

Sokszor ismétlődő igénybevételnek kitett szerkezeti anyagok vizsgálatára használják.

Akkor is szükséges, ha az igénybevétel felső határértéke egészen alacsony, az ennek kitett alkatrész ugyanis a terhelés bizonyos, nagyszámú ismétlése után az anyag kifáradása miatt eltörik. A **fáradt törés** jellege teljesen különbözik a statikai igénybevétel során bekövetkezett törésétől: szívós és képlékeny anyag fáradt törése is a rideg töréshez hasonló. Egy anyag **kifáradási határa** az a határfeszültség, amelyet az illető anyagból készült szerkezeti alkatrész a terhelés nagyszámú ismétlésekor is törés nélkül elvisel; az ennél kisebb feszültség hatására törés gyakorlatilag nem következik be. A kifáradási határ a folyási határnál kisebb értékű.

A kifáradási határ meghatározása **Wöhler-diagrammal** történik. Az eljárás: fárasztókísérletnek vetnek alá 6 - 10 azonos méretű, a lehető legsimábbra polírozott felületű próbatestet (a legkisebb felületi hiba is lényegesen csökkenti a kifáradási határt), oly módon, hogy mindegyik próbatestet más-más nagyságú ismétlődő igénybevételnek teszik ki. A kifáradási határhoz közeledés fentről (a legnagyobb igénybevétel felől) történik. Ha az alkalmazott feszültség hatására a próbatest  $10^7$  igénybevétel után sem törik el, akkor az utolsó terhelési intervallumot részletesen megvizsgálják.

A vizsgálat idejét lerövidíthetjük **gyorsított fárasztókísérletek** végzésével. A lehetséges eljárások közül kettő elterjedtebb:

- A károsodások halmozódásának elméletén (**Palmgren** és **Miner** hipotézisén) alapuló módszer feltételezi, hogy a fáradt törés előidézéséhez szükséges munka mindig azonos, akár állandó feszültségen való nagyszámú ismétlése után következik be, akár változó feszültségen, az egyes terhelőfeszültségekhez tartozó törési számoknál kisebb számú ismétlés után. Az ismételt terhelések során végzett részleges munka arányos az esetenként alkalmazott feszültséggel és az ismétlések számával. A törés akkor következik be, ha a részleges terheléseknek megfelelő részleges munkák összege eléri a törési munka értékét.
- A **Locati**-féle gyorsfárasztási módszer esetében háromlépcsős fárasztókísérletet végeznek, egyre növekvő terhelés mellett. Az első (a legkisebb feszültségű) terhelési lépcső esetében a terhelés ismétlésének száma  $10^5$ , a második lépcsőnek megfelelő, nagyobb feszültségen történő terhelés esetében is legtöbb  $10^5$  (ha csak a törés előbb be nem következik), a harmadik, még nagyobb feszültségű terhelést törésig kell ismételni. Mindhárom fárasztókísérletre felveszik a Wöhler-diagramot. Az egyes Wöhler-görbékhez tartozó károsodások összegezése után az értékpárokból megrajzolható a **rezultáns Wöhler-diagram**, ami  $\pm 5\%$ -os pontossággal megadja a kifáradási határt.

A biztonságos felhasználás feltételeinek előrejelzése (prognózis) **kifáradási határdiagramok** segítségével történik. A kifáradási határdiagramok megadják az anyag használatban való, bizonyos terhelésnek megfelelő **biztonsági területét**. Tulajdonképpen a  $\sigma$  igénybevételi feszültség szinteket tartalmazzák, mégpedig a  $\sigma_{\max}$  és  $\sigma_{\min}$  értékeket, a  $\sigma_m$  közepfeszültség függvényében. A kifáradási határdiagramot különböző jellegű fárasztó igénybevételre külön-külön készítik; így például vannak normális feszültségű, ismételt húzó-nyomó, ismételt hajlító, ismételt csavaró igénybevételre meghatározott biztonsági területek. Kísérletileg nagyszámú Wöhler-diagram felvételével készülnek; a számítógépes adatfeldolgozás lényegesen lerövidíti a szükséges munkaidőt.

# Az analitikai kémiáról napjainkban

**Dr. Muzsnay Csaba**, egyetemi tanár

BBTE, Vegyészmérnöki Kar, Analitikai tanszék

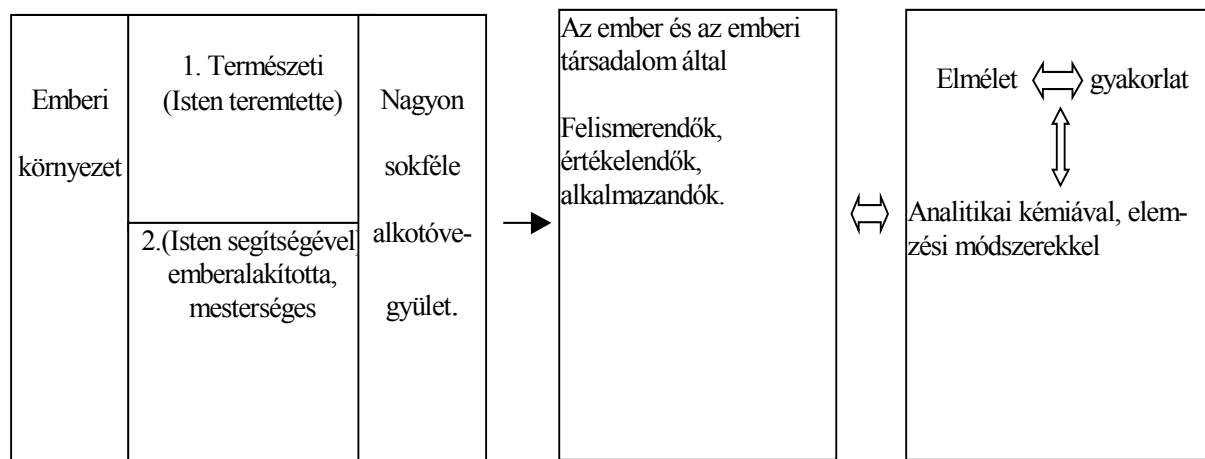
## 1. Bevezető

Ebben az előadásban az analitikai kémia jelenlegi állapotáról, néhány régebbi és korunkbeli rendkívüli eredményéről szeretnék beszélni, előrevetítve ugyanakkor a jövő csodálkozására készítő ígéreteit is - anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznék, de közösen, a lehetőségekhez mérten, a nyelvi vonatkozásokra is figyelnién.

A továbbiakban a következő vázlatához tartanám magamat.

### 1.1. Az analitikai kémia - természet - társadalom kapcsolatáról közérthetően

Az ember, mint földi lény mindinkább benépesíti ezt a bolygót és hosszú időre visszamenőleg alakította ki azt a környezetet, amely változékonysága dacára jól megkülönböztethetően két részből áll: 1) a természeti (Isten teremtette) és 2) az (Isten segítségével) ember-alakította mesterséges környezetből. A talaj, víz, levegő, növények, állatok és az ásványok alkotta domborzat a természeti környezethez tartozik.



Az ember által létrehozott környezet épületekből, lakóházakból, ruházatból, különböző eszközökből (termelő eszközökből), javakból, ingóságokból, könyvekből, művészi alkotásokból, élelemből és olyan tárgyakkal és anyagokkal áll, amely az ember korszerű életvitelét lehetővé teszi. A természeti és mesterséges környezet tárgyai nagyon sokféle vegyületből, vegyi alkotóból, spíciesből tevődnek össze. Ahhoz, hogy az ember felismerje, értékelje, alkalmazza ezeket az anyagokat a legkülönbözőbb jellemzési, és elemzési módszerekre van szüksége. Ma már a közönséges fizikai sajátságok, mint pld. a méret, alak, szín, szag vagy keménység nem nyújtanak elegendő felvilágosítást az anyag sajátságaira vonatkozóan. A vegyi sajátságoknak a megismerése és a vegyi összetétel megállapítása szükséges az anyagok megfelelő jellemzéséhez s mindez elemzés révén, az analitikai kémia felhasználásával végezhető el. Ezáltal válik világossá az a szoros kapcsolat, amely kialakult az analitikai kémia és a társadalom, illetve a fejlett életvitelű emberiség között.

Az analitikai kémia és a társadalom közötti szoros kapcsolatot tükrözi az a körülmény is, hogy e tudományág számos alapfogalma, valamint hagyományos tagozódása közismertté és elfogadottá vált, amit a következő példák tesznek érzékelhetővé:

- Az analitikai kémia magába foglalja úgy a minőségi, mint a mennyiségi elemzést. Közérthető az, ahogy megadjuk, hogy a minta, vagy árú, milyen elemeket, anyagokat tartalmaz, mi az összetétele. A minőségi jellemzésnél többet mond, érzékletesebben jeleníti meg a mintát a mennyiségi kifejezőmód, mely arról tudósít, hogy az adott összetevő milyen mennyiségben, hány g-ban, vagy százalékban, esetleg ppm-ben fordul elő. Köztudott, hogy nemcsak a kémia igényli a mennyiségi jellemzőket, hisz beszélünk az épületek, házak, közlekedési eszközök, tárgyak stb. méretéről, számáról, mennyiségéről is.
- A minőségi és mennyiségi adatok más vonatkozásban is érdekesek és szükségesek a társadalom számára. Az anyag, a minta teljes elemzése egyrészt azt a célt szolgálja, hogy megtaláljuk és megnevezzük a jelenlevő összes elemet, speciést. Mennyiségi szempontból pedig minden összetevő tömegének összege az eredeti minta tömegével kell megegyezzen. Az ásványelemzés, vagy ércelemzés erre a legközvetlenebb példa. A Holdközetek elemzése korunk legkorszerűbb ásványelemzését testesíti meg. Az elementár-analízis valami hasonlót old meg a vegyületek szintjén; a szerves és szervetlen vegyületek összes elemeinek mennyiségét határozzák meg eléggé kis hibával - mindenkor a lehető legkisebb hibával. Lehet egy oldószerben oldott anyag teljes elemzése is feladat. Ilyenkor, vagy az oldószer elpárologtatása után visszamaradt száraz anyag teljes elemzését kell elvégezni, vagy valamennyi oldott anyag oldatbani előfordulásának mennyiségét kell felsorolni. Az ásványvizek összetételének megadása ezt a társadalmi szükségletet elégíti ki - és mióta? - kétszáz évvel ezelőtt az erdélyi embereket már tudományos szinten foglalkoztatták az ásványvizek rejtelmek. Erre az igényre igyekezett válaszolni Nyulas Ferenc:

*Nyulas Ferenc kolozsvári orvosnak 1800-ban az erdélyi ásványvizek elemzéséről írott könyve volt az első magyar nyelven - egyébként Kolozsváron - megjelent vegyészeti sőt analitikai kémiai tárgyú könyv (Nyulas F., 1800.)*

*Nyulas F.: Az erdélyországi orvosi vizeknek bontásáról közönségesen, Kolozsvár, 1800).*

*Torbern Bergman elemző módszereinek és táblázatainak (pl. De praecipitatis metallicis) elterjedt voltát bizonyítja az is, hogy ebben mellékletként az utóbb említett táblázat is szerepel.*

*Érdekességgént említendő, hogy 19 évvel korábban, 1781-ben Oesterreicher József a budai ásványvizek elemzésével foglalkozó doktori disszertációjában, amelyet a budai egyetemen Winterl J.J. professzor vezetett "nagyon komoly" vegyi elemzést mutat be. Módszert ajánl és kivitelez az ásványvizek flogisztontartalmának a meghatározását. Egyedülálló próbálkozás, senki másnak ez még nem sikerült.*

*Mindezek esetleg felkelthetik érdeklődésünket az analitikai kémia története iránt, és örömmel tölthet el azért, hogy komoly hagyományokkal rendelkezünk e tudományág művelése terén. Éppen ezért valamivel később, nagyon röviden vázoljuk az analitikai kémia rövid történetét.*

- Gyakran az elemzések hibái nagyok és a mennyiségi összetételt nem lehet pontos számokkal, csak közelítő kifejezésekkel megadni, pld. eléggé magas, nagyon sok, elhanyagolható mennyiség, nagyon kevés (vagy kis mennyiség). Ez az eredmények félmennyiségi, közelítő, vagy szemikvantitativ megadási módja és használata a mindennapi életben eléggé elterjedt.
- A közhasznú, nagy elterjedtségnek örvendő anyagok elemzése a társadalom szintjén is érdeklődésre tart számot és gyakran ezekről véleményt is mondanak. Ide sorolható a már említett ásvány- és víz-elemzés, de az élelmiszer-elemzés fontossága is vitathatatlan. Az emberi egészség megőrzésével kapcsolatos elemzésekhez mindenki szeretne érteni, főleg ha saját, vagy közeli hozzátartozója betegségének kivizsgálására kerül sor. Ma már a klinikai elemzés, a vér-, vizelet-, széklet-, különböző szövetek és váladékok elemzése mind korszerűbb eszközökkel és gyorsan kivitelezhető. Ez utóbbiakkal rokon terület a biológiai illetve a gyógyszer-elemzés.
- Az utóbbi időben közérdeklődésre tart számot és nagyon népszerűvé vált a környezeti analitikai kémia, mely felöleli a talaj, víz, biológiai anyagok és levegő összetételének elemzését.
- Rendkívüli fontosságúvá vált a levegő nitrogén-oxid ( $\text{NO}_x$ ), ózon ( $\text{O}_3$ ) és kéndioxid ( $\text{SO}_x$ ) tartalmának a tanulmányozása, valamint a poliklorodifenil(PCB)- és dioxim-elemzés. Megkülönböztetett igény mutatkozik a társadalom részéről mindezen kérdések vizsgálatára. Nyilvánvaló jelentőségű a radioaktív anyagok előfordulásának ismerete, keletkezésük, felhalmozódásuk és eltűnésük követése. Az  $^{235}\text{U}$ ,  $^{249}\text{Pu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{41}\text{K}$  és más radioaktív elemek elemzése felelősségteljes feladat.
- Az ipari vonatkozások, a vas- és acélttermelés, fémek előállítása, ezen termékek minőségének biztosítása társadalmi szempontból is növelte a vas és acél valamint más fém-elemzések szerepét az anyagi jólét emelkedésében. A színképelemzés hozzájárulása az eredmények tökéletesítéséhez olyan mértékű, hogy általános befolyást gyakorolt az analitikai kémia minden területének fejlődéséhez és a fizikai módszerek széleskörű elterjedését eredményezte.

Könnyen belátható, hogy az analitikai kémia hatása a jelenkor társadalmára nagy mértékű s ennek jövőbeni erőteljes folytatódásával, erősödésével lehet számolni.

## 1.2. Vázlatosan az analitikai kémia tárgyról és szokványos felosztásáról

Ma már az anyagok összetételének vizsgálatával a vegyészet jól meghatározott ága, az elemző vegytan, vagy analitikai kémia foglalkozik. (Chimie analitică; angolul: Analytical Chemistry)

A kémiának azon eljárások leírását tartalmazó ágát, amely az anyagok felismerését, azonosítását és összetételének megállapítását teszi lehetővé vegyi elemzésnek (kémiai analízisnek) nevezzük (analiză chimică). Az analitikai kémia az elemzések elméleti, míg a kémiai analízis azok gyakorlati vonatkozásaival foglalkozik. Következésképpen az analitikai kémia a vegyi elemzések a tudománya.

Az anyagok vegyi összetétele két féle képpen jellemezhető: **minőségi** (kvalitativ) és **mennyiségi** (kvantitativ) szempontból.

Következésképpen az elemző vegytan két nagy fejezetre oszlik: minőségi és mennyiségi analitikai kémiára (Chimie analitică calitativă și cantitativă).



Napjainkban szerkezeti analitikai kémiáról is beszélnek, az elemző vegytannak következő újszerű megfogalmazása alapján: Az analitikai kémia az a tudomány, amelyik az anyagra vonatkozó minőségi, mennyiségi és szerkezeti információk létrehozásával, begyűjtésével, feldolgozásával és értékelésével foglalkozik.

Az analitikai kémia korszerű feladatai közé tartozik a vizsgált anyag mind szélesebb körű jellemzése és analitikai spektrumának folyamatos ellenőrzése.

Az összetétel bonyolultságára való tekintettel az elemzések keretében elválasztásokra (separări) is szükség van.

Így, analitikai kémián a többösszetevőjű (többkomponensű) anyagok elválasztását, kimutatását, azonosítását és meghatározását értjük.

Módszertani és oktatási szempontok alapján szokás megkülönböztetni a szerves és szervetlen anyagok analitikai kémiáját, jóllehet elvi szempontból nincsen különbség közöttük, viszont az elemzések gyakorlata ez esetben nemcsak közös vonásokat, de nagymértékű különbségeket is mutat. A szerkezeti analitikai kémia kialakulását főleg a szerves anyagok elemzése tette szükségessé.

### **1.2.1. Szervetlen anyagok analitikai kémiája; (Chimia analitică a substanțelor anorganice. Analiza substanțelor anorganice)**

A szervetlen anyagok elemzése főleg ionok kimutatásából és meghatározásából áll s ez nagyfokú egyszerűsítést és egységesítést tesz lehetővé. A rendszeres elemzési eljárás (menet) például nagymértékben megkönnyíti a kationok kimutatását.

### **1.2.2. A szerves anyagok elemzése (Analiza substanțelor organice. A szerkezeti analitikai kémia)**

Az óriási számú szerves vegyület zömében nem ionos, viszonylag kevés alkotót tartalmaz. Kimutatásuk, azonosításuk a minőségi (elemi) összetételen kívül kiegészítő adatok ismeretét teszi szükségessé. A rendszeres elválasztási eljárás (séma) hiánya miatt, a szerves vegyületek elemzése, sokkal szélesebb körű ismeretek birtoklását feltételezi, mint a szervetlen anyagok kimutatása. Pl.: a funkcionális csoportok ismeretét, op., fp., dielektromos állandó, dipólusmomentum, sűrűség, törésmutató, a folyadékok belső súrlódása, felületi feszültség, elektrokémiai viselkedés (jellemző potenciálok, áramsűrűségek és vezetőképesség), mágneses és termikus sajátosságok, különböző színek (IR - vörösön inneni, UV - ibolyántúli, MMR, Röntgen, ESR, Raman, tömegspektrometriai, é.i.t.), stb. Különösen ezen utóbbiak a vizsgálandó anyag szerkezetéről nyújtanak felvilágosítást. Megjelent és mind fontosabbá vált a szerkezeti analitikai kémia s ezzel a tagozódás hármassá vált: minőségi, mennyiségi és szerkezeti analitikai kémiáról lehet beszélni.

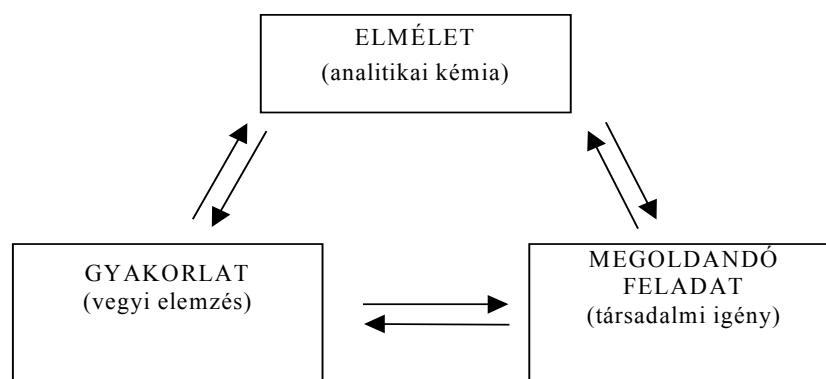
### **1.2.3. Analitikai kémia és vegyi elemzés (Chimie analitică și analiza chimică)**

Az elemzés elméleti kérdéseivel az analitikai kémia, míg a gyakorlati vonatkozásokkal a kémiai analízis foglalkozik [1].

A termékek minőségének sokoldalú ellenőrzése lehetővé teszi azok mind teljesebb jellemzését. Adatok, értesülések összegyűjtését, feldolgozását és kiértékelését kell elvégezni. Elvileg teljesen mindegy, hogy milyen módon történik mindez, a lényeges az, hogy az eredmények megbízhatóak legyenek és bizonyos gyakorlati követelményeknek eleget tegyenek és pedig a módszerek egyszerűek, gyorsak és olcsók legyenek.

Gyakorlati szempontból a szükséges adatok beszerzése a kémiai analízis (vagy vegyi elemzés) révén történik, miután az elemezendő mintát egy sor műveletnek, vizsgálatnak vetik alá. Csupán ezeket a műveleti vonatkozásokat tekintve, az analitikai kémia a vegyi elemzések tudományaként tekinthető, melynek célja az elemző módszerek kidolgozása és értelmezése a tudomány és elsődlegesen a vegyészet elméleti ismeretei alapján (P. van Rysselberge). Az oktatás során legtöbbször az elemző vegytanba mindkét részt beleértik, az elkülönülés, mint olyan nem jelentkezik.

Az analitikai kémia fejlődését és mindenkori feladatait a társadalom mind szerteágazóbb igényei határozzák meg. Ma már az egyre bonyolultabb minőségellenőrző eljárásoknak a szerepe nő a társadalmi elvárások teljesítésének közepette. Valahányszor a társadalom olyan feladatokat fogalmaz meg, vagy olyan kérdéseket vet fel, amelynek megoldása vegyi átalakulás(ok)hoz kapcsolódik és ezáltal az analitikai kémia körébe tartozik, a feladatot vizsgáló vegyésznek az állandóan bővülő elméleti és gyakorlati ismeretek tárházára kell támaszkodnia. Így alakul ki az elmélet-gyakorlat-"felvetett kérdés" hármas egysége, kölcsönös egymásrahatása, melyet egy háromszög jelenít meg.



1. ábra. Az elemző vegytan és a vegyi elemzés között kialakuló egység társadalmi meghatározottsága

A tudományok állandó és nagymértékű fejlődése, a világméretű műszaki- informatikai- tudományos forradalom messzemenő és sokrétű igényeket támaszt az elemző vegytannal és a vegyi elemzésekkel szemben. A fejlett iparral és mezőgazdasággal bíró országokban a környezetvédelem, a mezőgazdasági és élelmiszeripari termeléshez szükséges vizsgálatok, valamint az egészségvédelem adják az elemzési feladatok zömét, de a kémiai és biokémiai kutatás, a fémipar és az elektronikai ipar, valamint az űrkutatás is változatos vegyi elemzési igényekkel lép fel.

## 2. Az analitikai kémia feledhetetlen pillanatai, rövid történetének vázlatos bemutatása, múltbeli szerepe.

### 2.1. Az ókor kémiája, az alkímia időszaka

Az analitikai kémia a vegyészet legrégebbi ágát képezi, sőt a kémia első fogalmai, annak tagozódása előtt, az elemzéshez kötődtek. Az áruk minőségének érzékszervi vizsgálata. A pénz- és ékszerhamisítások tisztázására vezették be a vegyi ellenőrzéseket az ókor nagy birodalmaiba. Az alkímia az arisztotelészi természet-filozófiára, a keleti, egyiptomi, papi

miszticizmusra támaszkodott. A bölcsek köve segítségével képzelte el az aranyak kevésbé értékes fémekből való előállítását. Mint ilyen, áltudomány volt, szélhámosságnak, babonának és tudatlanságnak a keveréke, de hosszú évszázadok során rengeteg ismeretet halmozott fel az utókor számára. Valójában, a tudományos ismeretek akkori alacsony színvonala miatt, a bonyolult kérdésekre más választ nem lehetett volna kapni, csak amilyet az alkímia megfogalmazott.[2]

## **2.2. A tudományos kémia és elemző vegytan kezdete**

A XVI. század nagy változásokat hozott. R. Boyle bevezette a mai elem fogalmát, megkülönböztetve azt a vegyületektől, megalapozta a korszerű analitikai kémiát, helyesen meghatározva annak tárgyát és először használta az analízis fogalmát. A kételkedő vegyész (The Sceptical Chemist) című könyvével lefektette a tudományos kémia alapjait, felröve elődeinek hogy tevékenységükben szűk szempontok, önző érdekek vezették. Minden erejüket kísérletek végzésére és megfigyelések gyűjtésére kellene fordítsák, ahelyett hogy kísérleti megalapozás nélkül elméleteket állítanak fel. Sajnos saját eredményeivel szemben ő sem volt eléggé kételkedő. R. Boyle nagy tekintélynek örvendett, emiatt kevés hibás elgondolása is messze és hosszasan hatott, lehetővé téve a flogisztion elmélet kialakulását.

## **2.3. A flogisztionelmélet és a kohászat elemzési igényei**

A flogisztionelmélet a természetben és az ipari termelésben oly gyakori égési folyamatra igyekezett választ adni. Stahl szerint az anyagok egy része tartalmaz ún. éghető anyagot, flogisztiont, amelyet az égés során a levegőnek leadnak. Valójában éppen az ellenkezője igaz, a levegőből oxigénfelvétel történik. Jellemző a fejetetejére állított magyarázatok kitalálása. Mindamellert rengeteg tényanyag gyűlt össze, amely lehetővé tette a kémia alaptörvényeinek a megfogalmazását.

A kohászati képzés is napirendre került. A XVIII. században Selmechányán működött Európa legelső műszaki főiskolája, ahol a hallgatók a világon legelőször végezhettek laboratóriumi gyakorlatokat.

A Bergman T., kiváló elemző vegyész által 1779-90 között megjelentetett "Opuscula physica et chimia" című munkája az első analitikai kézikönyvnek tekinthető. Bevezették a kőzetek és ásványvizek rendszeres minőségi elemzését nedves úton. Komoly próbálkozások történtek a fémek tömegszerinti meghatározására. Wenzelnek kiváló eredményei növelték a tömegszerinti meghatározások iránti bizalmat. A térfogatszerinti meghatározások bevezetésével kapcsolatban is megtörténtek az első bizonytalan próbálkozások. Nyulas Ferenc kolozsvári orvos könyvéről már történt említés.

## **2.4. A tömeg, energia és anyagmegmaradás elve, küzdelem a flogisztionelmélet ellen**

Lavoisier egy rendkívüli személyiség volt, aki rendszerezte az addigi ismereteket, meglátta a különböző felfedezések közötti összefüggéseket. Új elméletével, melyen 15 évig dolgozott, döntő csapást mért a flogisztionelméletre. Ezzel és a tömegmegmaradás elvének megfogalmazásával véglegesen beírta nevét a legjelentősebb kémikusok közé. Néha idegen tollakkal is ékeskedett. Felesége példamutatóan és nagyon intelligensen támogatta munkájában. Gazdasági tevékenysége miatt kivégezték.

Zárt rendszerben a vegyi átalakulások során nem következik be tömegváltozás, a kiinduló anyagok tömege egyenlő a termékek tömegével. Landolt és Eötvös a XX. század elején, kiváló mérési feltételek közepette, sikerrel ellenőrizte a tömegmegmaradás elvét. A

tömegmegmaradás elve az anyagmegmaradás elvének egyik részét képezi. Einstein tömeg-energia átalakulási elve vegyi átalakulások esetén csak elvileg érvényesül, gyakorlatilag nem.



*Lavoisier*



*Berzelius*

## 2.5. A kémia alaptörvényei, Berzelius kora

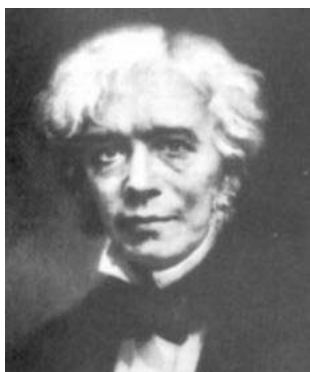
A francia forradalom után az alaptörvények kinyilvánítása került sorra. Richter J.B., Kant hatására, 1792-ben megjelenteti a sztöchiometriával kapcsolatos könyvét, melyet csak halála után Berzelius értékeli nagyra. A XIX. század első évtizedében két alapvető törvényszerűséget fogalmaztak meg: - az egyszerű tömegviszonyok és - a többszörös tömegviszonyok törvényét, amelyet a zseniálisan összeállított daltoni atomelmélet foglalt egységbe. Sajnos, nemcsak Richter néhány adata volt megbízhatatlan, de Dalton egyes relatív atomtömegei is rendkívül pontatlannak bizonyultak.

Berzelius vállalta magára azt a hatalmas feladatot, hogy meghatározza elemzések útján az összes akkor ismert atomok relatív atomtömegét. Kiváló munkát végzett, a legnagyobb kémikusok és elemző vegyészek között tartják számon [3]. Az elemek ma is használatos jelölését ő vezette be. Hatása meghatározó a XIX. század első felének eredményeire és értelmezéseire. 1808-ban Gay-Lussac bebizonyítja a gázokkal végbemenő reakciókra az állandó térfogatarányok törvényét. Majd Avogadro törvénye alapján (1811) megállapítást nyer, hogy a reakcióképes gázhalmazállapotú elemek molekulái kétatomosak és adott nyomáson és térfogaton a gázmolekulák száma ugyanaz. A két törvény együtt teljes értékű. Elfogadásuk késlekedett a molekulák szerkezetére Berzelius által javasolt elektrokémiai elmélet nagyfokú támogatottsága miatt.

Nő az érdeklődés a térfogatos, főleg a redoxi meghatározások iránt. 1835-ben Gay-Lussac bevezeti az ezüst meghatározására az első indikátor nélküli csapadékos titrálást, ez a legnagyobb igényeket kielégítő titrimetriás eljárásá válik.

## 2.6. Faraday a fizika és kémia génusza

Faraday zsenialitását bizonyítja, hogy 22 évvel hamarabb javasolta az elektrokémiai egyenérték bevezetését az elektrolízissel kapcsolatos alaptörvények megfogalmazásakor, mint Mohr a kémiai egyenértéket. Faraday a kísérleti fizika génusza és nagy kémikus is volt. Habár Davy hozzásegítette Faradayt ahhoz, hogy természettudományi kutatásokat végezzen, kihasználta kezdeti nehéz helyzetét, meg is alázta, majd gyors előrehaladását igyekezett gátolni. Halála előtt arra volt legbüszkébb, hogy felfedezte Faradayt.



*Faraday*



*Bunsen*

## **2.7. Fresenius kora, a fizikai kémia kialakulásának kezdetei**

A XIX. század elején megjelennek az első analitikai kémia tankönyvek, ezek között legjelentősebb a Fresenius-é, mely könnyen áttekinthető és rendszeres szervesetlen minőségi elemzést mutat be. Schwarz H. megjelenteti első térfogatos elemzéssel foglalkozó könyvét, melyben a reakciókra nagyon nagy hangsúlyt fektet. Ugyancsak Schwarz javasolta a nátriumtioszulfát használatát a jodometriában. Mohr F. 1855-ben megjelentet egy alapos és terjedelmes titrimetriás könyvet, amely nagymértékben hozzájárult a normál oldatokkal végzett térfogatos elemzések elterjedéséhez valamint a számítások egységesítéséhez és egyszerűsítéséhez. Mohr sok maradandót alkotott, egyesek szerint lezárta a titrimetria fejlődését. Valójában a tudomány semmilyen része sem tekinthető véglegesen lezártnak. A XXI. század küszöbén a térfogatos meghatározások újszerű fejlődést mutatnak.

### **2.7.1. Az analitikai kémia folyóiratai**

Fresenius beindítja 1862-ben a Zeitschrift für analytische Chemie-t, amelyben csak analitikai kémiai tárgyú cikkeket közöl. Elsőnek valósít meg egy ilyenszerű szakosodást és ez is az analitikai kémia fontosságát bizonyítja.

### **2.7.2. Az elemek felfedezése és az analitikai kémia**

Az analitikai kémia fejlődésének fő mozgatója a mind újabb elemek felfedezésének igénye. Az elemek zömét Európában fedezték fel. Egy elemet, a tellúrt, erdélyi vegyész vizsgálta először. Müller Ferenc Erdélyben tevékenykedett és sokféle buktatón keresztül jutott erre az eredményre. Klaproth berlini akadémikus, neves elemző vegyész, végül igazolta Müller új fémre vonatkozó felfedezését és ő nevezte el tellúrnak.

### **2.7.3. A színképelemzés. Bunsen tevékenysége**

A műszerek is kezdenek tért hódítani a kutatásban és az elemzésben. Újabb, érzékenyebb elemzési módszerek kidolgozására volt szükség ahhoz, hogy a kis töménységben előforduló elemeket is kimutathassák, felfedezhessék. A Bunsen és Kirchhoff által 1859-ben alkalmazott színképelemzés a legelső ilyen módszer volt. Az elemek nagy számát sikerült színképvonalaik segítségével kimutatni. Így fedezték fel az alkáli fémek még nem ismert elemeit (a Cs és Rb-ot éppen Bunsen és Kirchhoff), a Tl-ot, He-ot és a nagyon hasonló sajátságú ritka földfémeket. Bunsen kísérletezői jellemvonásai példaképül álltak és állhatnak az őt követő nemzedékek számára. A színképelemzés hatása a kémia további fejlődésére felmérhetetlen.

#### 2.7.4. Egy elegáns módszerről - újból a jodometriáról

Bunsen maradandót alkotott a jodometriában is. Oxidálószer meghatározására bevezette a káliumjodidot s a keletkező jódot mérte kénessav oldattal; ma nátriumtioszulfát-oldat használatos e célra.

Ezzel kapcsolatos Than Károly egyik kutatási területe. A nátriumtioszulfát, vagy más redukáló oldat beállítására jód helyett káliumbijodátot javasolt, míg az erős savak meghatározására a  $\text{KHCO}_3$ -ot, melyet előszeretettel alkalmaznak ma is.

#### 2.7.5. Újból az elemekről. A kimutatás, névadás hibái

A kémia XIX. század végéig bekövetkező fejlődését tükrözi az elemek felfedezésének a folyamata is, melyet hibás felfedezések is tarkítanak. Az elemző vegyészeknek nagy a felelősségük az eredmény megfogalmazását illetően. Gyakoriak az egyidejű felfedezések és az elsőbbségi viták. Az elemek elnevezései körül is jelentkeznek bonyodalmak. Az elemek magyar elnevezései nem túl számosak.

#### 2.7.6. Szerves reagensek az elemzésben

A mesterségesen előállított szerves reagensek csak a XIX. század második felében kezdenek tért hódítani. Azelőtt csak növényi kivonatokat használtak ilyen minőségben. Az ionokat érzékeny és szelektív színreakciókkal, vagy csapadékképződéssel mutatták ki. Ezen utóbbi átalakulásokat, pl. a  $\text{Co}^{2+}$ -nak az  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftollal való lecsapása, tömegmérés szerinti meghatározásra is sikerrel alkalmazták (Ilinski, Knorre).

Színváltozás alapján mutatható ki a nitrition a Griess-Ilosvay reagenssel. Ilosvay Lajos Désen született, Bunsen, Baeyer és Berthelot tanítványa volt. 1882-től, több mint ötven évig a Budapesti Műszaki Egyetem professzoraként tevékenykedett.

Az oxidáló sajátsággal bíró alkotók, különösképpen a nitrit és a nitrát, difenilaminnal okoz kék színeződést, szalicilsavval a  $\text{Fe(III)}$ -ion mutatható ki a pH függvényében más-más színeződés révén.

#### 2.7.7. A fizikai kémia kezdetei $\approx$ 1875-ig

Főleg a mennyiségi meghatározások iránti igény a műszerek mind szélesebbkörű felhasználását tette szükségessé. Így volt ez a spektrometria és a polarimetria esetén is. Guldberg és Waage megfogalmazza a tömeghatás törvényét, amely a vegyi átalakulásokra vonatkozó legáltalánosabb törvényszerűségek egyikévé válik. Alapvető értelmezését van't Hoff adta meg 1877-ben. Hittorf az oldatokon áthaladó villamos áramban két féle részecskével számol. Kohlrausch szerint a különböző ionok mozgékonyága eltérő.

#### 2.8. A korszerű elméleti analitikai kémia megjelenése. Ostwald Wilhelm kora

Arrhenius megalkotta az elektrolitos disszociáció elméletét. Ostwald felismerte az új elképzelésekben rejlő lehetőségeket, és Arrhenius elméletét sokoldalúan értelmezte. A tömeghatás törvényének és az elektrolitos disszociáció elméletének felhasználásával egy sor elemzési folyamatot magyarázott meg.

Ostwald W.: *Az analitikai kémia tudományos alapjai* németül megjelent könyvének címe hűen tükrözi a tartalmát. A fizikai kémia fejlődéséből az analitikai kémiának óriási haszna származott.

Az analitikai kémiának a vegyészetből való kiválása Boyle R.-el veszi kezdetét folytatódik Bergman, Lavoisier, Richter, Proust, Dalton, Berzelius, Gay-Lussac, Faraday, Liebig, Wöhler,

Kjeldahl, Fresenius, Mohr, Bunsen munkásságával és teljessé vált Ostwald Wilhelm több mint száz évvel ezelőtt a *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie* című korszakalkotó munkájában kifejtett, fizikai kémiai alapokon nyugvó, tanításával.

Az eleinte teljesen tapasztalati tudományágként induló vegyi elemzés, mára korszerű kísérleti tudománnyá alakult, melyet keresztül-kasul átszönek a fizikai kémia és a matematika törvényei.

### **2.8.1. A szerves kémszerek további diadalútja**

A vizsgált és alkalmazott szerves kémszerek száma állandóan növekedik. A nyomelemzés iránti érdeklődéssel ez az irányzat állandósul, de az elvárások is nagyobbak főleg az érzékenységet és jellemzőséget illetően. A legelterjedtebb szerves kémszerek: dimetilglioxim, ditizon, difenilkarbazid, oxin, komplexon III. A XX. század derekán jelentkező kelatometria térhódítása látványos.

### **2.8.2. A kromatográfia is versenyre kel**

Az adszorpciós kromatográfiát Cvet M. fedezte fel 1901-ben. A módszer csak 30 év múlva kezdett elterjedni az ioncsere, gáz és megoszlásos kromatográfiával együtt. Ezen elválasztási technika nagy sikerét jelentette a karotinoidok, valamint az aminosavak elválasztása. A kromatográfia lehetőségei óriásiak, és nagy befolyást gyakorol az analitikai kémia egészének a fejlődésére.

### **2.8.3. A szerves mikroelemzés**

A szerves makroelemzés a szerves kémia fejlődéséhez járult hozzá (Dumas és Carius), míg a mikroelemzés, Pregl kimagasló érdemei mellett a „rokon” tudományágak felfutását segítette elő.

### **2.8.4. Más ágazatok**

Az elemzések más, nemvizes közegekben való kivitelezése megsokszorozza az analitikai kémia teljesítőképességét. A műszeres végpontjelzés bevezetése a titrálások lehetőségeit szélesítette, növelte automatizálhatóságát és számítógépesíthetőségét.

A tömegspektrometria a legáltalánosabb elemzési módszer. Nagyon kis mennyiségű minta felhasználásával a legtöbb információt szolgáltatja. Más berendezésekkel kapcsolva a hatások sokszorozódik.

## **2.9. Az analitikai kémia magyar nagyjai**

Hevesy György 24 évesen Freiburgban doktorált. 26 évesen Rutherford mellé került. 1913-ban, Bécsben, Paneth-el együtt kidolgozta az izotóphígítás módszerét. Dániában Costerrel felfedezi a hafniumot (1922). Kidolgozza az izotóp nyomjelzés technikáját biokémiai folyamatokra is. 1935-ben tanulmányozza a foszforanyagcserét és kidolgozza az aktivációs elemzés módszerét. 1943-ban, az utóbbi húsz év eredményeinek elismeréseként kémiai Nobel-díjat kapott.

Winkler Lajos (1863-1939). Kiváló tudományos eredményekkel írta be nevét a tudományok történetébe. A vízben oldott oxigén jodometriás meghatározása ma is alapvető módszerként használatos. Többek között a zsírok jód-brómszámának meghatározása, valamint az ammónia bórsavas közegben való titrálása főződik a nevéhez.

Szebellédy László 1938-ban lépett Winkler Lajos nyomdokaiba. Rövid élete során nagy elemzői tehetségről tett tanúbizonyságot. Sikerrel foglalkozott a katalitikus átalakulások elemzésbeli

felhasználásával. Ragyogó ötletességgel hozzájárult a Faraday II. törvényének gyors analitikai alkalmazásához.

Schulek Elemér ugyancsak a Budapesti Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia tanszékének a vezetője. Sikeresen foglalkozott a csapadékos és redoxi titrálásokkal, az adszorpciós indikátorok működésével. A korszerű gyógyszerelemzés bevezetője Magyarországon.

Erdey László úgy az oktatói, mint a kutatói tevékenységet magas szinten művelte. Kidolgozza és széleskörűen alkalmazza az aszkorbimetriás módszert. Bevezeti a derivatív termogravimetriás módszert és egy eredeti berendezést, a derivatográfot. Új redoxi sajátosságú lumineszcenciás indikátorok használatát javasolja.



*Hevesy*



*Winkler*

### **2.10. Az analitikai kémia román nagyjai**

A kiváló román vegyészek általában a kémia nem egyetlen ágában tevékenykedtek. Azok akik elemzésekkel is foglalkoztak, más területeken is maradandót alkottak. Közéjük tartozik Teclu N., Poni P., Minovici M., Longinescu G., Spacu Gh. Cernătescu R., Atanasiu I., Ripan R., Macarovici C. Mindegyikük akadémikus vagy akadémiai levelező tag volt. Kivételt Liteanu Candin professzor képez, aki nemzetközi híró elemző vegyészként halt meg, de nem volt akadémikus.

## **3. Az analitikai kémia helye a tudományok rendszerében**

Az elemző vegytan különleges helyet foglal el a tudományokon és a technikán belül, mivel az elemzéssel kapcsolatos adatokra nagymértékű igény tapasztalható minden téren. Ez az információéhség okozza azt a különleges helyzetet, hogy az analitikai kémiai eredmények nem kis része olyan folyóiratokban jelennek meg, amelyek nehezen hozzáférhetőek. A kémia különböző ágaira támaszkodó (szervetlen, szerves, fizikai, mérnöki vagy alkalmazott, biokémia) és azt kiszolgáló analitikai kémia szoros kapcsolatban van a fizikával, mérés technikával, elektronikával, kibernetikával, számítástechnikával, rendszerelmélettel, biológiával, orvosi-, mezőgazdasági- űrtudománnyal és még sok más tudománnyal.

### **3.1. A vegyészet ágazatai az életes kémia és a kémiai fizika között**

Az egyes tudományterületek között állandó ismeretáramlás tapasztalható. Tudományometriai (szcientometriai) vizsgálatok alapján [4] az is kiderült, hogy az egyes tudományterületek között lezajló befolyás-áramlásban hierarchia tapasztalható, amely a nyolcvanas években sematikusán a következő képet nyújtotta:



## BIOLÓGIA → KÉMIA → FIZIKA → MATEMATIKA

A kémia különböző alterületei egy, a biológiától a fizikáig ívelő széles sávot töltenek ki. A sáv első felén, a vegytan és a biológia csatlakozási területén egy nagyobb tudomány, a biokémia alakult ki.

## BIOLÓGIA → BIOKÉMIA → KÉMIA

A biokémiai irodalom központi folyóiratainak hivatkozásai csak kis hányadukban vonatkoznak kémiai folyóiratokra. A sáv másik végén található csatlakozási területen egy az előbbtől eltérő helyzet tapasztalható (L. később). A fizikai kémia a kémián belül maradt, nem tekinthető a kémia és fizika határterületének. A kémiai fizika viszont valódi érintkezési terület a kémia és fizika között. Jóllehet a vegytan és fizika közvetlen érintkezése nem annyira erős ahhoz, hogy szigorú hierarchikus kapcsolatról lehetne beszélni, a kémiai fizika kiváló kapcsolatot hoz létre mind a fizikával, mind a vegytannal, s kialakul a

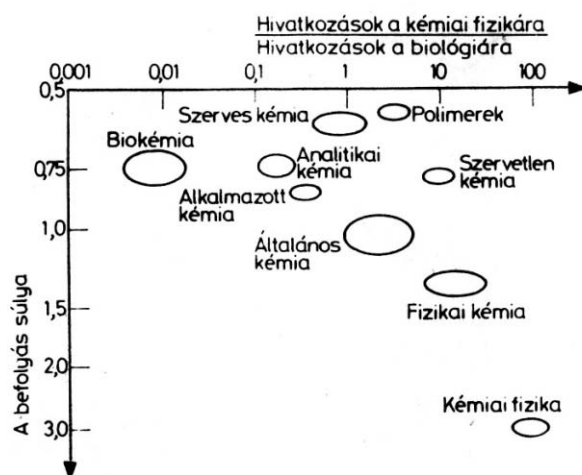
## KÉMIA → KÉMIAI FIZIKA → FIZIKA

szigorúan hierarchikus viszonylat. Ez úgy értendő, mint ahogyan már a biológia vonatkozásában volt erről szó, hogy a kémiai fizika ritkábban hivatkozik a vegyészetre, mint ahányszor ez a kémiai fizikát idézi, s a fizika kevesebbszer hivatkozik a kémiai fizikára, mint ahányszor ez a fizikát idézi.

A vegyészet különböző részterületeinek a két jellegzetes végponttal, a biokémiával és a kémiai fizikával való kölcsönhatása igen eltérő erősségű. Ennek jellemzésére vezették be a hivatkozási arányt:

$$K = \frac{\text{a kémiai fizikára vonatkozó hivatkozások száma}}{\text{a biokémiára vonatkozó hivatkozások száma}}$$

Ez a számarány a kémia minden részterületére kiszámítható és mutatja, hogy ezeknek a szakterületeknek milyen az irányultsága, elhelyezkedése a biológia és fizika között (Pinski G., 1977; V.Ö. Braun T., Bujdosó E., 1982). Az 2. ábra a kémiai szakirodalom ágazatainak befolyás-áramlási szerkezetét mutatja be, mely egy jól kialakult hierarchiát sugall. A befolyási súly ( $w$ ) változása követhető a hivatkozási számarány ( $K$ ) függvényében ( $w = f(K)$ ). A függőleges tengely a befolyási súlyt ábrázolja, amelynek értéke lefelé haladva nő. A vízszintes tengelyen a már definiált viszonylagos hivatkozási szám szerepel. Mindkét változó logaritmikus léptékű. Jobbra helyezkednek el a fizikai irányultságú diszciplínák.



2. ábra. A kémia szakirodalom részterületeinek befolyás-áramlási szerkezete

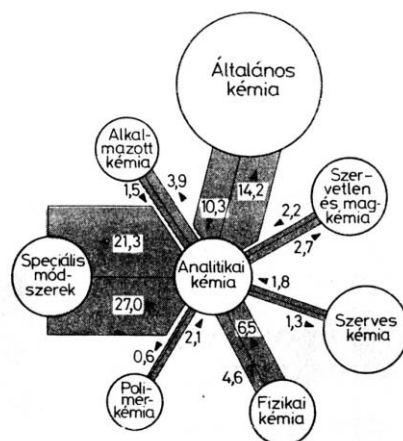
### 3.1.1. A biokémia és a fizikai kémia között

Az analitikai kémia, mint részterület közepes befolyású és helye közel félúton van a biokémia és a fizikai kémia között.

Az általános kémia félúton helyezkedik el az analitikai kémia és fizikai kémia között, és mindkettővel mutat hasonlóságot. A fizikai kémia szempontjából az általános kémia egy előretolt bástya, amely már az érett, kiforrott fizikai kémiai eredményeket bocsátja általában a "felvevő piac", de különösen az elemző vegytan, rendelkezésére. Másrészt az általános kémia az analitikai kémia előszobájának tekinthető, ahol az alkalmazható általános kémiai eredményekkel az elemző vegytan feltöltődik. Ez az adatáramlás, mint a későbbiekben kiderül közel kiegyensúlyozott, kétirányú folyamat.

### 3.1.2. Adatáramlások

Az elemző vegytanra, mint a vegyészet fontos ágára jellemző, hogy gyorsan észleli más területek olyan eredményeit és módszereit, amelyeket a saját belső fejlődésének érdekében, valamint a természet- és műszaki tudományoknak e terület eredményei iránti egyre növekvő igényeinek kielégítésében haszonnal alkalmazhat. A ki- és bemenő áramok értéke páronként más és más. Az alkalmazott, az általános, a szervetlen és a magkémia szemszögéből az analitikai kémia adat- és módszerátadó részterület, belőle mindezek az ágazatok több információt kapnak, mint adnak.



3. ábra. Adatáramlás az elemző vegytan és a tudomány egyéb területei között.

A számadatok az adatáram erősségét jelzik százalékban az összáramhoz viszonyítva

A 3. ábra az analitikai kémia és a tudomány többi ága közötti adatáramlást tünteti fel. A kémián kívül az elemző vegytan főbb adatforrásai a fizika, a klinikai orvostudomány, valamint a föld- és űrtudományok.

### 3.1.3. Az analitikai kémiai közlemények idézettsége

Az analitikai kémia szerepe és jelentősége nemcsak a 3. ábrán bemutatott helyezés valamint adatcsere-áramerősségek alapján értékelhetők. Ezek statisztikai feldolgozás alapján nyert átlageredmények. A szakterület különleges szerepe ezekből az értékelésekből nem következik. A megjelent közlemények között nagy számban vannak közepes idézettségűek, de lehetnek kiemelkedő idézettségűek is. Vajon ezek a kiemelkedő idézettségű munkák mennyire és milyen irányban befolyásolták a kémia, illetve a tudomány fejlődését.

Belcher (1978) megállapította, hogy 1978-ig legalább négy elemző vegyész részesült kémiai Nobel-díjban és érdekes módon a nagyra értékelt módszerek különösképpen a biokémia fejlődéséhez járultak hozzá.

Tíz év (1961-1972) első száz leggyakrabban idézett természettudományos közleményének áttanulmányozása alapján kiderült (Garfield E.), hogy a cikkek 47 %-a analitikai kémiai tárgyú. Ez az érdekes és szerfölött elgondolkasztató eredmény egyrészt azt bizonyítja, hogy az analitikai kémiai közlemények kiemelkedő idézettségűek, másrészt aláhúzza e szakterület fontosságát és életképességét

### 3.2. Viszonya a tudományokhoz

Erről a kérdésről már az előbbieken érintőlegesen volt szó, éppen ezért a továbbiakban csak néhány új szempont bemutatására kerül sor.

Az eddigi fejtegetések s különösen az elemző vegytan történetének eléggé részletes bemutatása alapján bizonyossá vált, hogy az analitikai kémia az általános vegyészetnek a legrégebb és egyik legfontosabb ága. A korszerű kémia az analitikai kémia segítségével alakult ki és a freseniusi megállapítással összhangban a vegyészet fejlődése közvetlen kapcsolatban van az elemzési módszerek tökélesedésével olymódon, hogy ezen utóbbiak mindig az előfutár szerepét töltötték be.

Az analitikai kémiának és a vegyi elemzésnek óriási szerepe van a tudományok fejlődésében is. A radioaktív bomlástermékek elemzése az atomfizika fejlődése előtt óriási távlatokat nyitott, de a biokémia is mindaddig sötétben tapogatózott, amíg a mikroelemzés lehetővé nem tette egészen kis anyagmennyiségek elemzését. A korszerű elválasztási módszerek kifejlesztése az élettani ismeretek ugrásszerű növekedését eredményezte. Az úrkutatás eredményei is szorosan kapcsolódnak az úrminták rendkívül alapos elemzéséhez. A dopping- és ajzószer-vizsgálatok nagy szolgálatot tettek a sportvilág ragyogó eredményeinek hitelesítésében, hozzájárulva a becsületes versenyszellem meghonosodásához. A régészet és a bűnügyi nyomozás a korszerű elemzések legfinomabb módszereit hívják segítségül és biztonságos életünket hivatottak szolgálni. Az emberiség nagyon változatos és komoly igényeket támaszt az analitikai kémiával szemben. A sokféle igény közül kiemelendő a környezet védelmét szolgáló módszerek kidolgozásának a szükségessége. Kikövetkeztethető, a tudományos kutatás és a műszaki haladás az analitikai kémia révén ér el újabb és újabb eredményeket.

#### **4. Az analitikai kémia tárgyának legújabb megfogalmazása**

Az analitikai kémia az utóbbi félévszázadban rendkívüli fejlődésen, bővülésen és gazdagodáson ment át. Ezért az elemzési módszereknek nemcsak az alkalmazási területe nőtt meg nagyon nagy mértékben, de az elvonatkoztatási foka is. Bizonyos szempontok alapján az analitikai kémia a vegyészetnek legrégebbi és egyben legfiatalabb ágának is tekinthető. Arisztotelész tanítása alapján a vegytan és az analitikai kémia a természetfilozófia legrégebbi ága, de az a jogcím sem tagadható meg az analitikai kémiától, hogy a vegyészet legfiatalabb ága, hisz olyan önálló, eredeti szaktudománnyá vált, amely az információ tudománynak és korszerű ismeretelméleteknek a kémiában való alkalmazásán alapszik. Valójában *információ-tudományként* is tekinthető és az Európai Vegyészek Analitikai Kémiai Szakosztálya (DAC of the FECS) a következő új meghatározását adta ennek az ágazatnak: Az analitikai kémia az a szaktudomány, amely módszereket, készülékeket valamint elképzeléseket fejleszt ki és alkalmaz azért, hogy tájékozódjon az anyag összetételéről és természetéről térben és időben.[5]

##### **4.1. Az egymásrautaltság és a kapcsolat egyik példája a klinikai kémia**

Az egymásrautaltság és a kapcsolat az analitikai kémia és a különböző tudományágak között nem egyoldalú, hanem kölcsönös. Régebbi keletű az elemzések tudományának a fizikával, matematikával, a matematikai statisztikával és a kémiai fizikával való kapcsolata és az alapvető ismeretek elsajátítását a tanterv is biztosítja. Újabb keletű viszont ez a kapcsolat például a számítógép-technikával [PC for Chemists], a klinikai gyógyítással [6-8] vagy a mikrobiológiával [9]. A jelenkor elemző vegyésze gyakran szembesül olyan helyzetekkel, amikor alapvető mikrobiológiai ismeretekre nagyon nagy szüksége lenne, pl. baktérium kimutatás (elemzés) a talajban, vagy értelmeznie kéne a mikrobiológiai eredményeket is [Dart R. K., 1996].

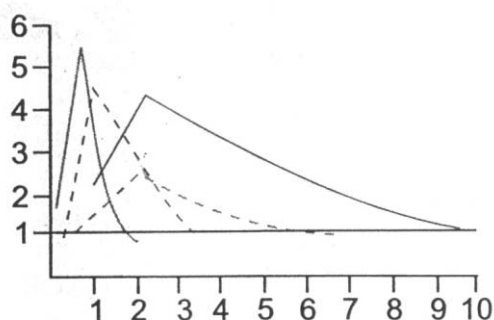
A biokémiai elemzési adatoknak önmagukban kevés a hasznuk. Néhány érdekes példa kapcsán világossá válik, hogy a biokémiai elemzési adatokat össze kell vetni a klinikai tünetekkel és vizsgálati eredményekkel. Így (I): az elmosódott tünetekkel jelentkező szívizominfarktus megállapításához a szérumenzimek aktivitásváltozásának ismerete (5. ábra) nagyon hasznos lehet, (II): A paracetamol alattomos mérge, túladagolás esetén a méregtelenítés nem lesz teljes. Májkárosodás, veseelégtelenség állhat elő, sőt végzetes májelégtelenség fejlődhet ki. A plazmaparacetamol-töménység útmutatóként használható a beteg kezeléséhez

A nemi hormonok - ösztadiol, tesztaszteron, progeszteron é.i.t. - és az ivarmirigyek működésére ható, agyalapi mirigyben képződő gonadotropinok - az FSH és az LH - termelését nagyon bonyolult és csodálatosan időzített folyamatok szabályozzák. A nemi hormonoktól eltérően a

gonadotropinoknak nincsen nemhez kötött specificitásuk. A férfiaknál pl. az LH a tesztaszteron, míg a nőknél a progeszteron-termelést serkenti.

#### 4.1.1. A szívizominfarktus és a szérumenzim-aktivitás

A szívizom-infarktusos betegek általában megsemmisítő (erős) mellkas-központú fájdalma van, amely esetleg kisugárzik az állba vagy a karba. Ezenkívül jellegzetesek az elektrokardiográfiás elváltozások. Azonban a baj a betegek 15-30%-nál megjelenhet elmosódott tünetekkel (klinikailag némán), ilyenkor a szérum (plazma)-enzimek aktivitásváltozásainak ismerete nagyon hasznos lehet. A szívizom-infarktust követően a kreatin-kináz (CK), aszpartáttranszamináz és az  $\alpha$ -hidroxibutírat-dehidrogenáz (HBDH) plazmaaktivitásaiban jellegzetes változások történnek. Ezeknek az időbeli lefolyása külön-külön maximummal bír s ez látható a 4. ábrán. Az aktív CK molekula dimer, két monomerből, az M és B alegységből tevődik össze. Három izoenzimje van: BB, MM és MB. A BB főleg az agyban és pajzsmirigyben található. A szívizomban jelen lévő CK nagyobb arányban tartalmazza az MB izoenzimet ( $\approx 30\%$ ) mint az MM-et ( $\approx 1\%$ ), mely főleg a vázizomban lelhető fel (izomláz esetén jelentkezik kiugró értékkel). A CK-MB izoenzim jelenik meg először, legnagyobb maximumot ér el és ez tűnik el leggyorsabban a plazmából szívizominfarktus után. Így a CK vizsgálatok számára a mintavétel legmegfelelőbb ideje, az "időablak", a feltételezett infarktus időpontjához képest 12-36 óra között van, az össz-CK a második maximummal kissé nagyobb "időablakot" engedélyez, de viszont az  $\alpha$ -HBDH ezen időszak alatt csak kis változást mutat (a negyedik, utolsó elég nagy maximummal bíró görbe).



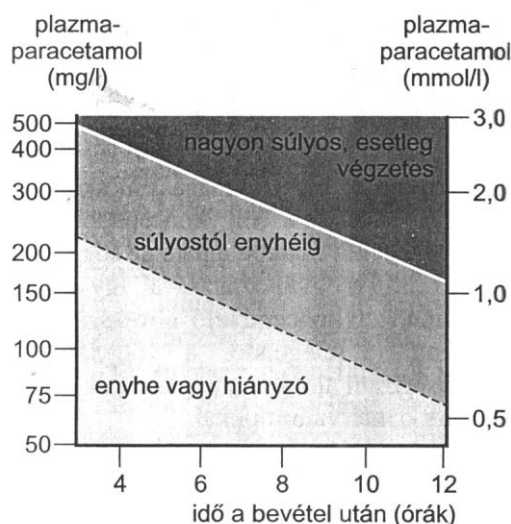
4. ábra. Szérumenzim-aktivitások változásai szívizominfarktus után

A szívizominfarktusra gyanús betegeknél a CK követése bizonyult a leghasznosabbnak, mégpedig a kórmegállapítás korai megerősítésére, valamint az  $\alpha$ -HBDH azon betegek számára (gyakran elmosódott tünetekkel) akiknél néhány napja lehetett a feltételezett infarktus. Az aszpartát-aminotranszferáz nem szövetspecifikus, a harmadik, legkisebb maximumot mutatja.

#### 4.1.2. A paracetamol-túladagolás súlyos mérgezés

A paracetamol alattomos mérge, mert nagy adag bevétele utáni első 24 órában lehet, hogy semmi klinikai tünet nem látható, kivéve az étvágytalanságot, émelygést és hányást. A paracetamolnak fő anyagcseretermékei ártalmatlan glükuronidok és szulfátképződmények (konjugátumok), melyek kiválasztódnak a vizeletben kis mennyiségű változatlan formában ürülő gyógyszerrel együtt. Kevés igen mérgező anyagcseretermék is képződik - N-acetil-p-benzokinonimin - a kevert funkciójú oxidáz (citokrom-P450) enzimrendszer hatására; ez normálisan méregtelenítődik a máj által korlátozott mennyiségben előállított glutathionnal való kapcsolódás által. Ha túlzott gyógyszeradag kerül bevitelre, nagyobb arányban keletkezik a

mérgező termék, a méregtelenítés nem lesz teljes és májkárosodás áll elő, sőt veseelégtelenség is kifejlődhet a mérgező anyag megjelenése miatt. Masszív túladagolásnál végzetes májelégtelenség fejlődhet ki. A paracetamol töménysége a plazmában útmutatóként használható a beteg kezeléséhez, azaz kell-e a betegnek sajátos gyógyszert (N-acetil ciszteint vagy metionint) adni.

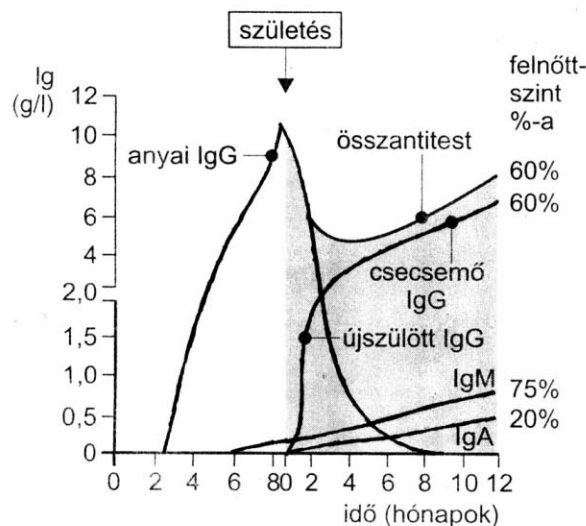


5. ábra. Plazma-paracetamol koncentrációk és a paracetamol mérgezés kórismérve

Ez a különleges kezelés javasolt, ha a koncentráció a szaggatott vonal fölött van. Nehézséget okoz az a körülmény, hogy a gyógyszer bevitelének időpontja nem mindig ismeretes. A kezelésre használt anyag elősegíti a máj glutationszintézisét, növelve ezáltal a máj méregtelenítő képességét.

#### 4.1.3. A szervezet immunglobulin termelése és a fertőzések elleni védetség

Az immunglobulinok (Ig) olyan plazmafehérjék, amelyek antitestként működnek, felismerik és megkötik az idegen antigéneket. Ez megkönnyíti az immunrendszer általi megsemmisítésüket. Rendkívül nagyszámú különböző immunglobulin van, de hasonló az alapszerkezetük. Két azonos "nehéz" és "könnyű" polipeptidláncból állnak, melyeket diszulfidhidak kötnek össze. Öt féle nehézláncot ( $\tau$ =IgG,  $\alpha$ =IgA,  $\mu$ =IgM,  $\delta$ =IgD,  $\epsilon$ =IgE) és két féle könnyű láncot ( $\kappa$ ,  $\lambda$ ) ismernek, amelyekeken vannak antigént felismerő, antigénkötő helyek. Az immunglobulin-osztályt a molekula nehézlánc-típusa határozza meg. Az IgA és IgM koncentrációk születéskor alacsonyak, de állandóan emelkednek.

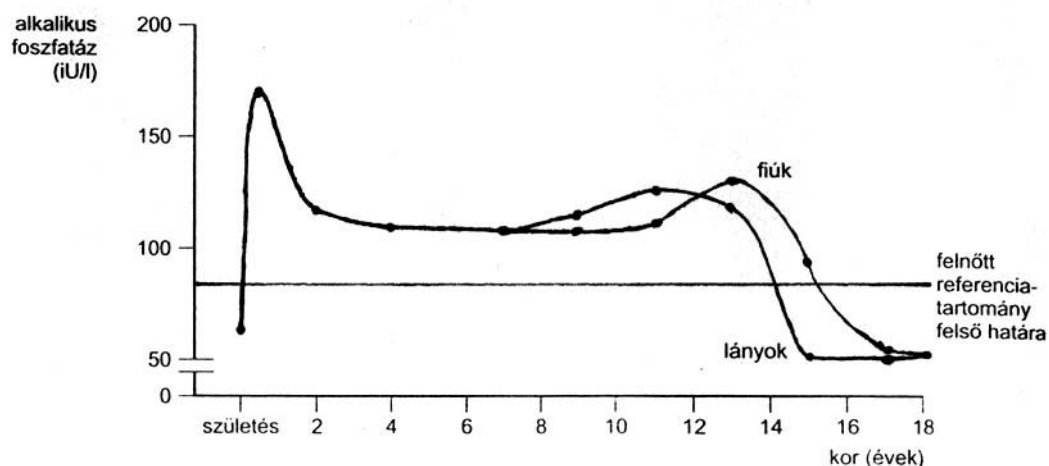


6. ábra. A plazmaimmunglobulin-koncentrációk változása a csecsemő életkorával

Az IgG már a terhesség első harmadában áthatol a méhlepényen és ezért szintje a rendellenes esetek kivételével magas. A születési IgG töménység később csökken, mivel az anyai IgG gyorsabban távozik a szervezetből, mint amilyen mértékben pótlódik a csecsemői saját IgG-vel. Ez a fiziológiás gammaglobulin-hiány az oka annak, hogy az újszülött (különösen, ha éretlen) fogékony a fertőzésekkel szemben (6. ábra).

#### 4.1.4. A lúgos (alkalikus) foszfátáz enzimnek meghatározása

Ez az enzim nagy töménységben van jelen a csontban, bélhámában, méhlepényben, májban. Ezen szövetek mindegyike a lúgos foszfátáz jellemző izoenzimjeit tartalmazza. A plazma lúgos foszfátáz érték-növekedésének élettani vagy kóros okai vannak, diagnosztikai szempontból fontos a meghatározásuk. Élettani növekedés észlelhető a gyermekkorban, amikor a csontok növekednek, a csontizoenzim következtében és áldott állapotban, a méhlepény (placenta)-izoenzim miatt. A plazma enzimszint születéskor nagyon magas, majd gyorsan csökken, azonban a megszokott felnőtt szintnek kb. a kétszerese marad, majd ismét emelkedik a serdülőkorban a csontnövekedés utolsó szakaszában (amikor elérheti a felnőtt viszonyítási tartomány (ULN) háromszorosát is ( $3 \times \text{ULN}$ )), később a csontnövekedés megszűnésével a felnőtt szintre áll be.



7. ábra. *A szérum lúgos foszfatáztartalmának változása a gyermek- és serdülőkorban. A lányok hamarabb lépnek pubertáskorba, mint a fiúk. Az ábrán átlagértékek szerepelnek*

A 7. ábrából az is látható, hogy a lányok hamarabb indulnak gyors növekedésnek és fejlődésnek (10-12 év) mint a fiúk (12-14 év).

## **5. Az analitikai kémia jelentősége a termelésben, kereskedelemben, a mindennapi életben, az életminőség alakításában**

A tudományos és műszaki forradalom körülményei közepette, az anyagi termelés megszervezése elképzelhetetlen a termék-gyártási folyamatok követése, a közti és végtermékek minőségi ellenőrzése nélkül. A forgalmazott árúk minőségével kapcsolatos igények mindennapi életünket teljesen átszövik. A termelési folyamatok korszerűsítése (automatizálás, számítógépesítés, robotizálás) sem képzelhető el az analitikai kémia elméleti és újszerű műszerezési eredményeinek felhasználása nélkül. A kapcsolat az ipar, a fejlesztés és az elemzések között nem egyoldalú, hanem kölcsönös fokozva és bővítve ezáltal - térben, időben, érzékenységekben, é.i.t. - az analitikai kémia feladatait [5]. Az új elemzési módszerek nem szorítják ki teljesen a régieket, sőt vannak egyelőre helyettesíthetetlen hagyományos vizsgálatok.

Az életszínvonal általános emelkedésével, rendkívül megnövekedtek, különösképpen a fejlett országokban, az életminőséggel kapcsolatos elemzési feladatok. A felületaktív anyagok vizsgálata, a kozmetikai és mosószerek elemzése az egyik, de nagyon jellemző példája a bekövetkezett változásoknak.

A termékek minőségének biztosítása alapvető elvárás a fogyasztó és a vásárló részéről, de a termelő cégeknek is fő célkitűzését képezi.

Ez a probléma külön előadás anyagát is képezheti.

## **6. A kémiai analízis módszereiről (a minta tömege és az alkotók viszonylagos mennyisége alapján)**

Az osztályozások rendkívül hasznosak. Megkönnyítik a megértést, az általánosítást, és az elsajátítást, de egyik rendszerezés sem tökéletes. A minta tömege és az alkotók viszonylagos mennyisége alapján az elemzés négy főle módszere különböztethető meg: [1]

I. Makro, II. Félmikro, szemimikro, mezo, III. Mikro, IV. Ultramikro, szubmikro elemzés. A különböző módszerek által felhasznált legkisebb minta, alkotó és oldat mennyiségeket tájékoztató jellegű táblázatokban szokás feltüntetni.

Makromódszer: 100-1000 mg (0,1-1,0g) minta 5-100 cm<sup>3</sup> oldatban; Félmikromódszer: 10-100 mg minta 0,5-5 ml oldatban;

Mikromódszer: 1-10 mg minta 0,10 - 0,01 ml oldatban;

Ultramikro módszer: 1 mg-nál kevesebb minta 0,01-1 µl oldatban;

Az alkotónak megadható tényleges (abszolút) és viszonylagos mennyisége, meghatározásuk módszerfüggő. A makro összetevőket makro, a mikro alkotókat mikro és a nyomokban előfordulókat ultramikro módszerekkel kell meghatározni. A leggyakrabban előforduló tényleges anyag mennyiségeket g, mg, illetve µg-ban adják meg. Az alkotó mintában található viszonylagos mennyiségét

%-ban, ezrelékben, ppm-ben vagy ppb-ben fejezik ki.

$$1\% < \text{főalkotó} < 100\%$$



Makro összetevők:

$$10^{-2} \% < \text{mellékalkotó} \leq 1\%$$

Mikro alkotók:

$$10^{-4} \% < \text{mikrokomponens} \leq 10^{-2} \%$$

Ultramikro összetevők:

$$\text{nyomnyi alkotók} < 10^{-4} \%$$

A mikrokomponensek jelentősége gyakran messze túllépi a mennyiségük által sugallt mértéket. Az érzékeny és megbízható elemzési módszerek kidolgozása nagyon fontos feladat.

Ma már gyakran beszélnek grammos (makro), centi- (szemi), milli- (mikro), mikro- (ultramikro), nano-grammos (ultramikro), stb. módszerekről.

A változatos, de nagyon kis mennyiségekben előforduló összetevőkre, a nyomnyi előfordulású alkotókra vonatkozóan az előbbieken vázolt beosztás ma már nem elégíti ki az igényeket. Ez esetben előnyösebb a következő frappáns felosztás szerint eljárni, mely egyszerűségével, áttekinthetőségével és nagy átfedőképességével tűnik ki.

Módszer (régi elnevezés)	Az elemzésre szánt minta $m$ tömege	Az elemzésre szánt minta $v$ térfogata
Grammos (makroelemzés)	$m \geq 10^{-1}$	$v \geq 10$
Centigrammos (szemimikro- elemzés)	$10^{-1} > m \geq 10^{-2}$	$10 > v \geq 10^{-1}$
Milligrammos (mikroanalízis)	$10^{-2} > m \geq 10^{-3}$	$10^{-1} > v \geq 10^{-2}$
Mikrogrammos (ultramikroelemzés)	$10^{-3} > m \geq 10^{-6}$	$10^{-2} > v \geq 10^{-5}$
Nanogrammos (ultramikroelemzés)	$10^{-6} > m \geq 10^{-9}$	$10^{-5} > v \geq 10^{-8}$
Pikogrammos (ultramikroelemzés)	$10^{-9} > m \geq 10^{-12}$	$10^{-8} > v \geq 10^{-11}$
Femtogrammos (ultramikroelemzés)	$10^{-12} > m \geq 10^{-15}$	-
Attogrammos (ultramikroelemzés)	$10^{-15} > m \geq 10^{-18}$	-

## Irodalmi jegyzék

- 1] Kékedy L.: "Chimie analitică calitativă" Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
- 2] Pető, G.P., Szabadváry F.: "A kémia nagy pillanatai", Móra Ferenc Ifjúsági Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- 3] Szabadváry F.: Geschichte der analytische Chemie, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
- 4] Braun T., Bujdosó E.: "Analitikai kémia a tudománymetria tükrében" Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- 5] Keller R., Mermet J.M., Otto M., and Widmer, H. M. (Editors): "Analytical Chemistry" Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 6] Marshall W., J.: "Klinikai Kémia" Semmelweis Kiadó, Budapest, 1995.
- 7] Straub B.: "Biokémia", Akadémiai Kiadó, 1958.
- 8] Karlson, P.: "Biokémia", Medicina Könyvkiadó, Budapest, 1972.
- 9] Vogel, G., Angermann H.: "Biológia, SH-Atlasz", Budapest, Berlin, 1994.

# Szerves vegyületek izomériája

**Dr. Bódis Jenő**, adjunktus

BBTE, Vegyészmérnöki kar, Szerves kémia tanszék

Az izoméria egyes szerves és komplex vegyületek jellemző tulajdonsága, melynek következtében egy adott összetételű vegyület többféle, különböző fizikai és kémiai tulajdonságú kémiai szerkezetbe rendeződhet. A szerves vegyületeknél ezt a jelenséget F. Wöhler észlelte először 1826-ban. Wöhler megállapította, hogy a karbamid ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ) és az ammónium-cianát ( $\text{NH}_4\text{OCN}$ ) ugyanazzal a molekulaképlettel rendelkezik, de különböző kémiai tulajdonságaik vannak. A jelenséget Berzelius 1834-ben izomériának, és a megfelelő vegyületeket izomereknek nevezi.

A lehetséges izomériák két nagy csoportba sorolhatók:

1. szerkezeti vagy konstitúciós izoméria, valamint
2. sztereoizoméria vagy térizoméria.

A szerkezeti izoméria fontosabb típusai a következők:

1. láncizoméria (normál, elágazó, ciklikus);
2. helyzeti izoméria (kettős, hármas kötés helye, csoportok helye);
3. funkciós izoméria (a szerkezetek a funkciós csoportokban különböznek);
4. kompenzációs izoméria;
5. vegyérték izoméria;
6. dinamikus izoméria vagy tautoméria.

A sztereoizoméria két fő csoportra osztható:

1. enantioméria (optikai vagy konfigurációs izoméria);
  - királis centrummal rendelkező molekulák izomériája;
  - királis tengelyt tartalmazó molekulák izomériája;
  - hélix kiralitás;
  - planáris kiralitás.
2. diasztereoméria vagy távolsági izoméria
  - geometriai izoméria;
  - konformációs izoméria;
  - több királis centrumot tartalmazó molekulák izomériája.

## 1. Szerkezeti izoméria

Jellemzője az atomok különböző egymásutánisága, vagy az atomok különböző kötődése a molekulán belül.

### 1.1. Láncizoméria

A szénatomok többféle lehetséges összeláncolódási módjának tulajdonítható, ezek azon képességének, hogy egyenes, elágazó, illetve gyűrűs szénláncokat hozzanak létre. Jellemző mind a szénhidrogénekre, mind a funkciós csoportokat tartalmazó szerves vegyületekre. A láncizomerek főleg a fizikai tulajdonságaikban különböznek egymástól. Olyan szerves vegyületeknél fordul elő, amelyek molekulája háromnál több szénatomot tartalmaz. Az izomerek száma nő a szénatomok számával. A nyílt láncú butánnak ( $C_4H_{10}$ ) kettő (*n*- és izo-bután), míg a  $C_9H_{20}$  összegképletű parafinnak 75 izomere van. Az ismert láncizomerek száma általában sokkal kisebb a lehetséges izomerek számánál.

### 1.2. Helyzeti izoméria

Okozója a különböző funkciós csoportok (OH, Cl,  $NO_2$ ,  $SO_3H$ ) vagy többszörös kötések (kettős vagy hármas kötések) elhelyezkedési módja egy adott nyílt vagy zárt szénláncban. A helyzeti izomereknek mind a fizikai, mind a kémiai tulajdonságaik különbözöek.

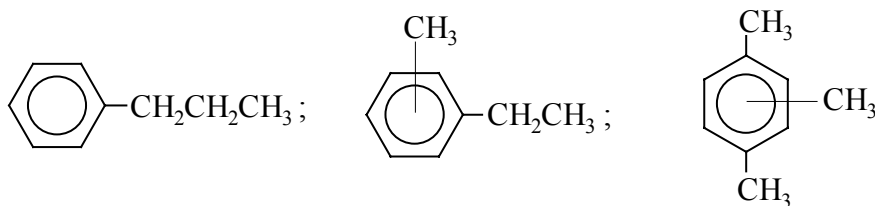
A monoszubsztituált nyílt láncú vegyületeknél a legalább három szénatomot tartalmazó molekuláknál (pl.  $CH_3-CH_2-CH_2Cl$  és  $CH_3-CHCl-CH_3$ ), míg a diszubsztituált vegyületeknél már a két szénatomot tartalmazó molekuláknál is megjelenik (pl.  $CH_3-CH_2Cl$  és  $ClCH_2-CH_2Cl$ ). A molekuláikban háromnál több szénatomot tartalmazó telítetlen szénhidrogéneknel szintén jelentkezik a helyzeti izoméria (pl.  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$  és  $CH_3-CH=CH-CH_3$ ).

### 1.3. Funkciós izoméria

Az azonos molekulaképletű anyagok különböző funkciós csoportokat tartalmaznak. A funkciós izomerek fizikai és kémiai tulajdonságai különböznek egymástól. (pl. a  $C_2H_6O$  molekulaképletnek két, tulajdonságaikban nagyban különböző funkciós izomer, a  $CH_3-O-CH_3$  és  $CH_3-CH_2-OH$  felel meg).

### 1.4. Kompenzációs izoméria

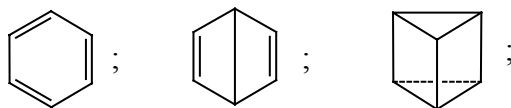
Akkor jelentkezik, ha egyes szerves molekularészek kölcsönösen és szimultán (egyszerre) módosulnak. Észlelhető az oldalláncot tartalmazó gyűrűs vegyületeknél (pl. *n*-propil-benzol, etil-metil-benzol és trimetil-benzol):



valamint a legalább két szénatomot tartalmazó aminoknál (propilamin, etil-metilamin és trimetilamin).

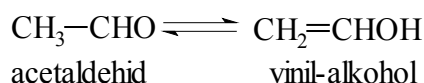
### 1.5. Vegyértékizoméria

Az azonos atomcsoportok vegyértékeinek a különböző kielégítésében nyilvánul meg. A  $C_6H_6$  molekulaképletnek több vegyértékizomer felel meg (Kekulé és Dewar képletű benzolok, prizmán, biciklopropénil stb.).



## 1.6. Tautoméria vagy dinamikus izoméria

Gyors egyensúly beálltán alapszik a sajátos izomerek között. Leggyakoribb formája az úgynevezett prototrópikus tautoméria, amelynél az izomerek egy proton és egy kettős kötés helyében különböznek egymástól ( $H-X-Y=Z \rightleftharpoons X=Y-Z-H$ ). A prototrópiát 1877-ben Butlerov dinamikus izomériának nevezte. Gyakoribb formái a keto-enol, nitrozo-oxim és az imin-enamin tautomer egyensúlyok.



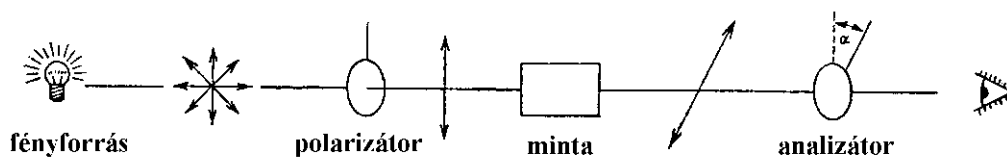
## 2. Sztereoizoméria vagy térizoméria

Magába foglalja az összes izoméria típusokat, melyet a molekulák különböző térszerkezete határoz meg. Különbség csak atomjaik térbeli elrendeződésében mutatkozik.

### 2.1. Enantioméria (optikai vagy konfigurációs izoméria)

Az enantioméria olyan molekulaszervezetekre jellemző, melyek nem hozhatók fedésbe a tükörképükkel, azaz aszimmetrikus molekulaalkatúak. Az ilyen vegyületek *királis* vegyületek, a tükörképi párok pedig *enantiomerek*.

Több mint másfél évszázada ismeretes, hogy vannak olyan szerves és szervetlen vegyületek, amelyek elforgatják a poláros fény síkját. Ezek optikailag aktív anyagok. Az optikai aktivitás vizsgálatára szolgáló készülék a *polariméter* (1. ábra).



1. ábra. Polariméter elvi vázlata

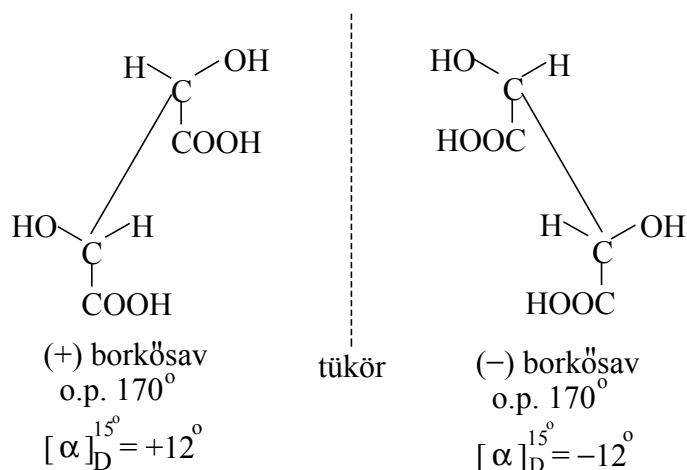
A vizsgált minták lehetnek folyadékok, kristályos anyagok vagy oldatok. A forgatás irányát pozitívnak tekintik és a vegyületet jobbra forgatónak nevezik, ha a forgatás az óramutató járásával megegyező irányú. Ellenkező esetben a vegyület balra forgató. A forgatás irányának jelölése (+) vagy (-). Az elforgatás szöge ( $\alpha$ ) arányos az átsugárzott réteg vastagságával ( $l$ ) és a sűrűségével ( $\rho$ ):

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot \rho,$$

ahol  $[\alpha]$  fajlagos forgatóképesség, arányossági tényező, az adott vegyületre jellemző állandó. Értéke függ a hőmérséklettől és a fény hullámhosszától, sőt oldatok esetében némileg az oldószer minősége is befolyásolja. Ezért az irodalomban  $[\alpha]$  értéke mellett feltüntetik a

hőmérsékletet és a hullámhosszat is, oldatok esetében pedig az oldószert és a koncentrációt is. Ha a rétegvastagság és a sűrűség egyaránt egységnyi,  $\alpha = [\alpha]$ . A rétegvastagságot deciméterben, a sűrűséget g/cm<sup>3</sup>-ben adják meg.

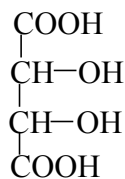
A szerves vegyületek molekulaszervezete és optikai aktivitása közötti összefüggés felderítése Pasteur munkásságával vette kezdetét 1848-ban. Pasteur az optikailag inaktív szőlősavat (racém borkősav) vizsgálva észrevette, hogy annak kristályai kétféle alakban léteznek és ezeket szét is válogatta. Megállapította, hogy az egyik kristály alakja csak annyiban különbözik a másiktól, mint a jobb kéz a bal kéztől, azaz az egyik tükörképe a másiknak. A szétválogatott kristályok és a belőlük készített oldatok már optikai aktivitást mutattak. Fajlagos forgatóképességük nagysága azonos volt, de ellenkező előjelű. Egyéb fizikai és kémiai tulajdonságok tekintetében a kétféle kristály azonosnak bizonyult. Mivel a kétféle kristály az optikai aktivitást feloldott formában is megőrizte, következett, hogy e tulajdonságukat nem a molekuláknak a kristályrácsban történő elrendeződése okozza, hanem maguknak a molekuláknak a tulajdonsága. Pasteur arra következtetett, hogy nemcsak a kristályok, hanem a molekulák alakja is úgy viszonylik egymáshoz, mint a jobb kéz a bal kézhez, azaz a tárgy a tükörképéhez (lásd 2. ábra).



2. ábra. A borkősav egymással fedésbe nem hozható tükörképi párja

A jobbra és balra forgató borkősav molekulái nem hozhatók fedésbe egymással, azaz aszimmetrikus molekulaalkatúak. Az ilyen vegyületek királisak, a tükörképi párok pedig enantiomerek.

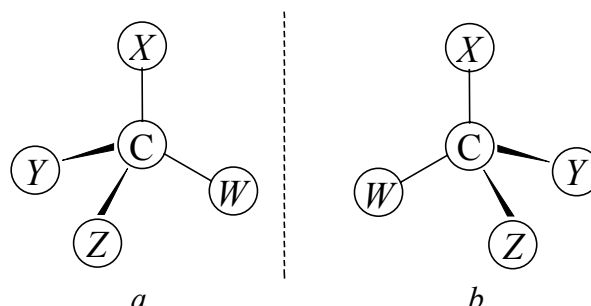
A jobbra és balra forgató borkősavnak az összegképlete (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) és konstitúciója (lásd alább) is azonos.



Különbség csak atomjaik térbeli elrendeződésében mutatkozik meg, vagyis sztereoizomerek.

### 2.1.1. A királis molekulák típusai

A szerves molekulák kiralitása az esetek nagy részében arra vezethető vissza, hogy a szóban forgó molekulák egy vagy több kiralitáscentrummal rendelkeznek. Szénatom akkor lehet kiralitáscentrum, ha négy különböző atomhoz vagy atomcsoporthoz kapcsolódik (lásd 3.3. ábra *a* és *b*).

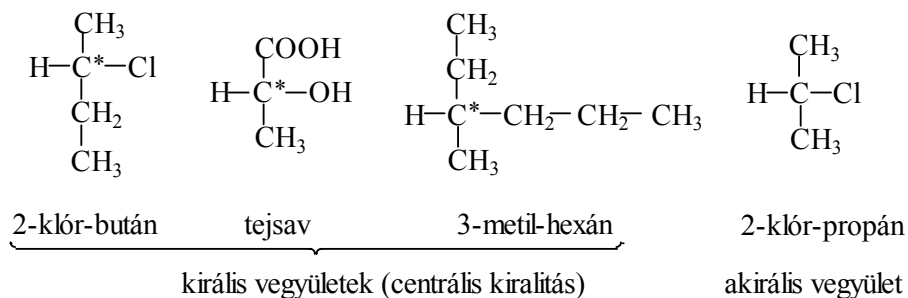


3. ábra. *Kiralitáscentrummal rendelkező királis molekulák: a és b-enantiomerpárok*

Az *a* molekula nem hozható fedésbe a tükörképével, *b*-vel. Azt a szénatomot, amelyhez négy különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik, aszimmetrikus (vagy aszimmetriás) szénatomnak nevezik. Az aszimmetrikus szénatomot tartalmazó molekulák kiralitását *centrális kiralitás*nak nevezik.

Ha egy szénatomhoz kapcsolódó négy szubsztituens közül kettő azonos, a tükörképi alak ugyan létezik, de az azonos a tükrözött molekulával, ezért az ilyen vegyület akirális.

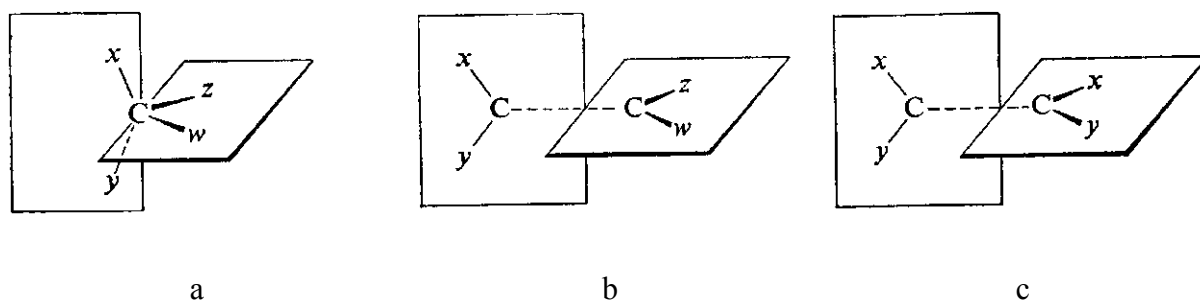
A következő vegyületek képletében az aszimmetrikus szénatomot csillag jelzi. A negyedik vegyület, a 2-klór-propán akirális.



Aszimmetrikus szénatom jelenléte sem nem szükséges, sem nem elegendő feltétele a molekulák kiralitásának. A molekulák királisak lehetnek anélkül, hogy aszimmetrikus szénatomot tartalmaznának.

Aszimmetrikus szénatomhoz négy különböző ligandum kapcsolódik egy tetraéder csúcsai felé orientálva. Ha két kötésirányon átfektetünk egy síkot, a fennmaradó két kötésirány egy, az előbbire merőleges síkot határoz meg (4. ábra, *a*).

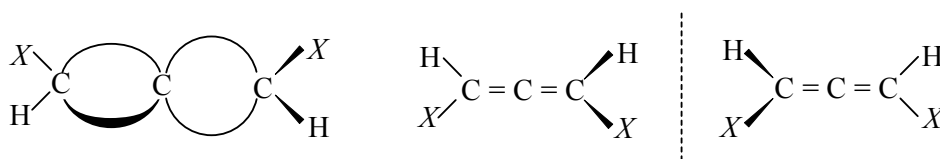
Léteznek olyan molekulák, amelyekben két-két szénatom oly módon van rögzítve, hogy két-két kötésirányuk két különböző, például egymásra merőleges síkban helyezkedik el. Ha a két szénatomhoz négy különböző szubsztituens kapcsolódik, a molekula királissá válik, ugyanúgy, mintha aszimmetrikus szénatomot tartalmazna (4. ábra, *b*).



4. ábra. *Királis molekulák aszimmetrikus szénatommal (a) és aszimmetrikus szénatom nélkül (b és c)*

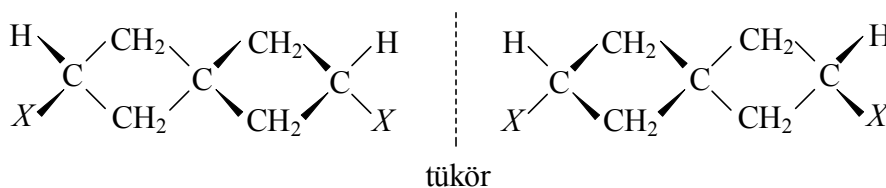
A szóban forgó szénatomhoz nem is kell négy különböző szubsztituensnek kapcsolódnia ahhoz, hogy a molekula királis legyen. Elegendő kétféle ( $x$  és  $y$ ) szubsztituens jelenléte is (4. ábra, c). Az ilyen molekulák kiralitását *axiális kiralitás*nak nevezik. Axiális kiralitás van az 1,3-diszubsztituált allénél, a spiránok diszubsztituált származékainál, valamint az atropizomériánál.

Van't Hoff és töle függetlenül Le Bel 1874-ben értelmezték a Pasteur által felfedezett optikai izomériát a szén tetraéderez vegyértékorientációjának a feltételezésével. Innen veszi kezdetét a modern sztereokémia, amely az optikai izomériát a sztereoizoméria egyik fajtájának tekinti. Van't Hoff megjósolta, hogy az allén 1,3-diszubsztituált származékánál fel kell lépnie az optikai izomériának (5. ábra). Ennek kísérleti igazolására 60 évvel később valóban sor került.



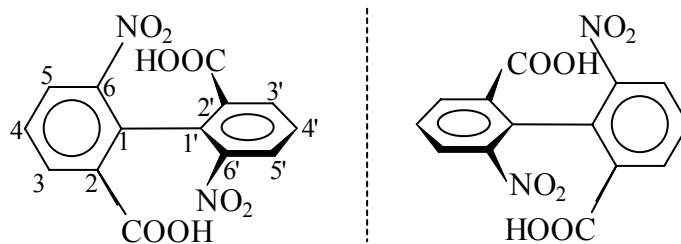
5. ábra. *Az 1,3-diszubsztituált allén kiralitása*

A spiránok egyes diszubsztituált származékainál is fellép az optikai izoméria (6. ábra).



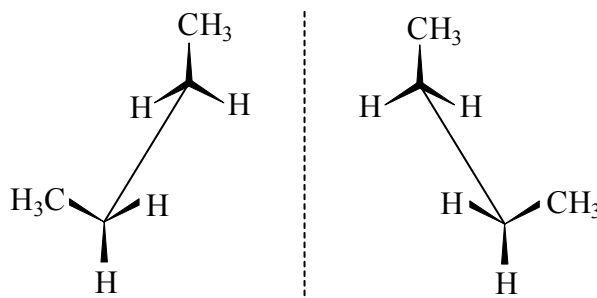
6. ábra. *Diszubsztituált spiránok kiralitása*

Az atropizomériánál jelentkező kiralitás arra vezethető vissza, hogy egyes vegyületekben nagy térkitöltésű csoportok meggátolják az egyszeres C-C kötés körüli elfordulást. Ilyen vegyület a 2,2'-dikarboxi-6,6'-dinitro-bifenil (7. ábra).



7. ábra. *Atropizoméria*

Olyan egyszerű vegyületeknek is mint a bután lehetnek egymással fedésbe nem hozható, tükörképi párt alkotó konformerjei (8. ábra). Ezek azonban rotációval könnyen átalakulhatnak egymásba, ezért a bután optikailag inaktív vegyület.



8. ábra. *A bután két fedésbe nem hozható konformere*

A két konformer nem választható el egymástól, a butánban mindkét konformer azonos számú molekulával van képviselve.

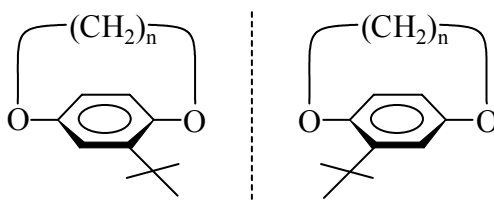
A kiralitás típusa szempontjából külön csoportot képviselnek a láncmolekulákból felépülő csavarok vagy hélixek (helikális kiralitás), amelyek jobb és balmenetű változatai enantiomer párt alkotnak attól függetlenül, hogy a lánc tartalmaz-e aszimmetrikus szénatomot vagy sem (9.a ábra). A [7]helicén is olyan királis vegyület, amely nem tartalmaz aszimmetrikus szénatomot (9.b ábra).



9 ábra. *Spirálok kiralitása (a) és a királis [7]helicén (b)*

Ismeretes az úgynevezett planáris kiralitás az ansa vagy fogantyú (kilincs) típusú molekuláknál (10. ábra).





10. ábra. *Planáris kiralitás*

### 2.1.2. Az abszolút és relatív konfiguráció

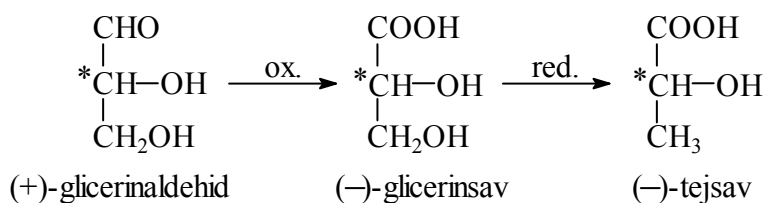
A királis vegyületek térszerkezetét a konfigurációval jellemezzük. Egy adott konstitúciójú molekula konfigurációja atomjainak térbeli elrendeződését jelenti, azzal a megkötéssel, hogy nem tekintendők különbözőknek azok az elrendeződési változatok, amelyek az egyes kötések körüli elfordulásra vezethetők vissza.

Az enantiomerek konfigurációját ellentétesnek nevezzük. Bármely két ligandum felcserélése az aszimmetrikus szénatomon konfigurációváltozást okoz. Ebből az is következik, hogy páros számú csere nem okoz konfigurációváltozást, páratlan számú csere hatására viszont minden esetben megváltozik a konfiguráció.

Az abszolút konfiguráció a szubsztituenseknek egy vagy több kiralitáselemre (centrális kiralitás esetén kiralitáscentrumra) vonatkoztatott térbeli elrendeződését írja le. Az abszolút konfigurációt csupán kémiai módszerekkel lehetetlen megállapítani. A forgatás irányából sem lehet a konfigurációra közvetlenül következtetni. Ilyen okokból egészen 1951-ig egyetlen vegyület abszolút konfigurációját sem ismerték. Ekkor alkalmazták először a röntgendiffrakciós eljárást abszolút konfiguráció meghatározására.

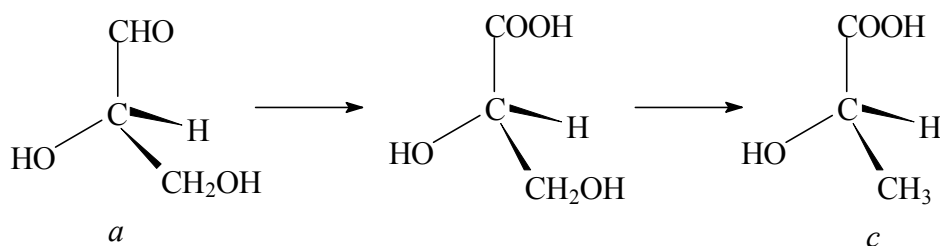
A **relatív konfiguráció** fogalma *E. Fischertől* származik (1891). Abban az időben királis vegyületek abszolút konfigurációjának meghatározása teljesen reménytelen feladatnak tűnt, de kémiai módszerekkel akkor is meghatározható volt valamely királis vegyület konfigurációjához viszonyított konfiguráció.

Tegyük fel, hogy nem ismeretes sem a (+)-glicerinaldehid, sem a (-)-tejsav abszolút konfigurációja. A (+)-glicerinaldehid átalakítható azonban két lépésben (-)-tejsavvá, olyan specifikus reakciók segítségével, amelyek az aszimmetrikus szénatomot közvetlenül nem érintik.

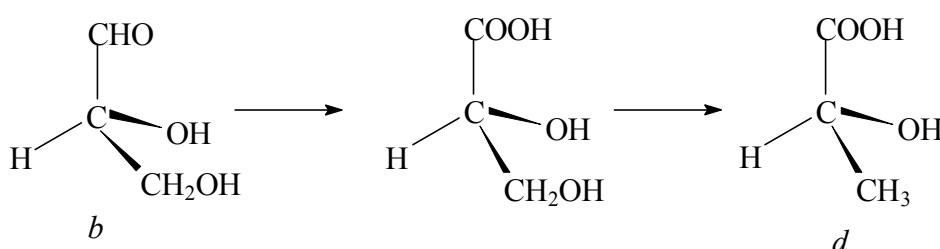


Mint ahogy a reakció során az aszimmetrikus szénatomhoz fűződő kötések még átmenetileg sem szakadnak fel, a ligandumok csak kémiai átalakulást szenvednek, de térbeli elhelyezkedésük nem változik meg. Ezért, ha a balra forgató tejsav molekula úgy van orientálva, hogy a hidrogénatom és a hidroxilcsoport (-OH) viszonylagos térhelyzete ugyanolyan legyen, mint a jobbra forgató glicerinaldehidben, ekkor a karboxilcsoport (-COOH) térhelyzete megfelel a formilcsoport (-CHO) térhelyzetének, a metilcsoport pedig a

hidroxi-metil-csoport (CH<sub>2</sub>OH) térfelületének. Ez azt is jelenti, hogy ha a (+)-glicerinaldehid abszolút konfigurációja azonos *a*-val, akkor a (-)-tejsavé *c* kell, hogy legyen.



Ha ellenben a (+)-glicerinaldehid konfigurációja *b*, akkor a (-)-tejsavé *d*.



Ezt értjük azon, hogy ismerjük a balra forgató tejsavnak a jobbra forgató glicerinaldehidre vonatkoztatott relatív konfigurációját. Ha valamilyen módszerrel sikerülne megállapítani a fenti két képletsorban szereplő hat királis vegyület bármelyikének abszolút konfigurációját, ezzel ismertté válna mind a hat vegyület abszolút konfigurációja.

1951 előtt több mint száz vegyület (+)-glicerinaldehidre vonatkoztatott relatív konfigurációját állapították meg kémiai módszerekkel, köztük a (+)-borkősavét is. A nagy fordulat 1951-ben következett be, amikor *Bijvoet* és munkatársai röntgendiffrakciós módszerrel meghatározták a (+)-borkősav abszolút konfigurációját. Ezzel ismertté vált mindazon vegyületek abszolút konfigurációja, amelyeknek korábban ismert volt a (+)-glicerinaldehidre vonatkoztatott relatív konfigurációja, beleértve a (+)-glicerinaldehidet is. Eszerint a (+)-glicerinaldehid abszolút konfigurációját az *a* képlet, a (-)-glicerinaldehidét a *b* képlet mutatja helyesen.

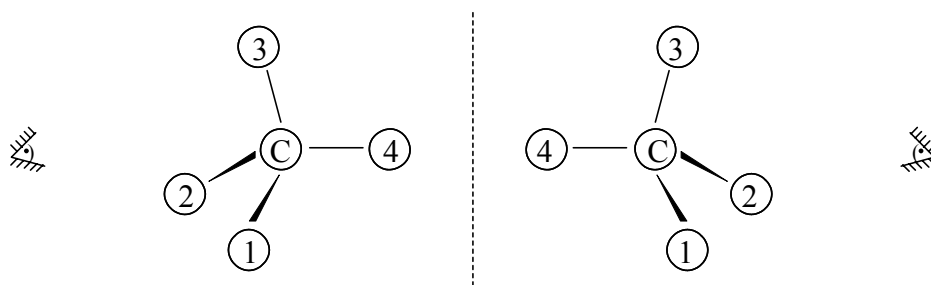
### 2.1.3. A konfiguráció jelölése

A konfiguráció jelölésére kezdetben a *d* és *e*, később a *D* és *L* betű szolgált. Az utóbbi jelölésmód a cukroknál és az aminosavaknál ma is használatos. A *D* például azt jelenti, hogy a kérdéses kiralitáscentrum konfigurációját meghatározott szabályok szerint a (+)-glicerinaldehidre lehet visszavezetni. A konfiguráció ilyenfajta jelölése nem volt általánosan használható, ezért 1956-ban *Cahn*, *Ingold* és *Prelog* egy új, a glicerinaldehidtől független jelölési módszert javasolt (CIP konvenció). A módszer egyaránt alkalmas kiralitáscentrummal rendelkező és kiralitáscentrum nélküli királis vegyületek konfigurációjának jelölésére.

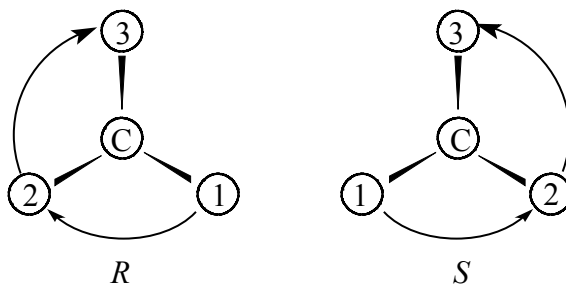
A centrális kiralitású vegyületek konfigurációjának jelölési módját ismertetjük. Az egyik enantiomer konfigurációjának jelölésére az *R*, a másikéra az *S* szolgál. A jel hozzárendelése a szerkezet ismeretében, két lépésben történik.

1. Az aszimmetrikus szénatomhoz kapcsolódó ligandumokat meghatározott szabályok szerint rangsoroljuk és 1, 2, 3, 4 számokkal látjuk el csökkenő rang szerint.

2. A molekula modelljét a szemünk elé helyezzük úgy, hogy a 4. számú ligandum a szemünktől távol essék, majd a ligandumokat 1, 2, 3 sorrendben körüljárjuk, a körüljárási irány megállapítására céljából.



Ha a ligandumok körüljárásának iránya megegyezik az óramutató járásának irányával a konfigurációt *R*-rel jelöljük (a latin rectus = jobb szóból), ha azzal ellentétes a körüljárási irány, a konfigurációhoz az *S* jelet rendeljük (a latin sinister = bal szóból).

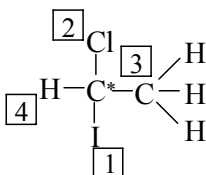


A ligandumok rangsorolása három szabály alapján történik.

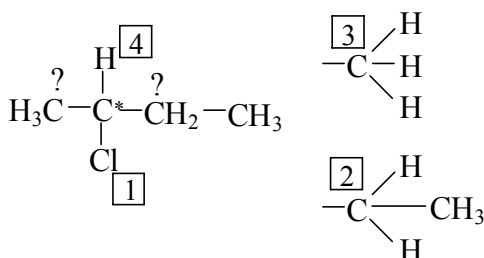
*I. szabály.* Az atomokat rendszámuk alapján rangsoroljuk. Az atom rangja nő a rendszámmal, azonos rendszám esetében pedig a tömegszámmal. A számozás a csökkenő rang sorrendjében történik, 1-től 4-ig növekvő számokkal. A legnagyobb rendszámú elem kapja az 1-es, a legkisebb rendszámú pedig a 4-es számot.



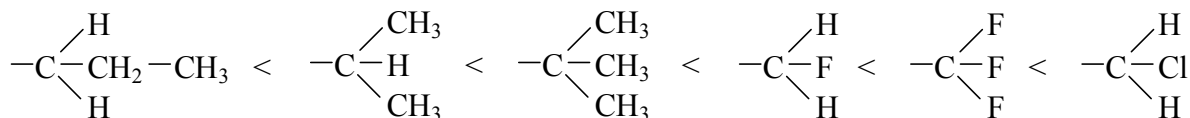
*II. szabály.* Ha ligandumként több atomos csoportok is szerepelnek, először az aszimmetrikus szénatomhoz közvetlenül kapcsolódó atomokat kell rangsorolni. Ilymódon az 1-klór-1-jód-etán esetében azonnal megkaphatjuk a ligandumok rangsorát.



A 2-klór-bután esetében ez nem vezet eredményre, a kiralitáscentrumhoz ugyanis két szénatom kapcsolódik.

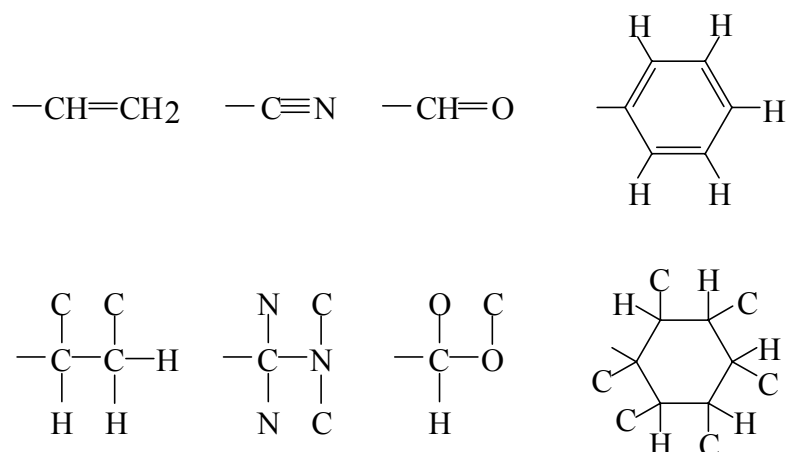


Ha csak ezek rendszámát vesszük figyelembe, nem lehetne eldönteni, hogy a metil- és az etilcsoport közül melyik kapja a 2-es és melyik a 3-as számot. Ilyenkor figyelembe kell venni az ezen atomokhoz kapcsolódó további atomok rendszámát is. Amelyikhez magasabb rendszámú atom kapcsolódik, az a magasabb rangú a kettő közül. Ezért az etilcsoport magasabb rangú, mint a metilcsoport. A rendszámozás szempontjából az atomoknak a minősége és nem a száma elsődleges. Egyetlen nagyobb rendszámú atom többet számít, mint két vagy három ennél kevéssel kisebb rendszámú. Vannak olyan esetek is, amikor a rangsort a legnagyobb rendszámú atomok száma alapján lehet eldönteni.

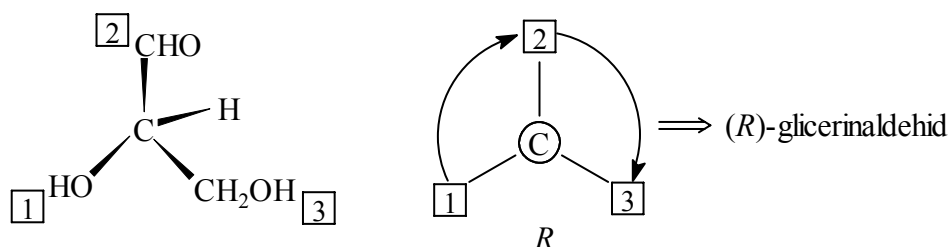


Ha a ligandumok második övezetébe tartozó atomok számbavételével nem lehet a rangsort meghatározni, az aszimmetrikus szénatomtól lépésről-lépésre kifelé haladva kell az atomok összehasonlítását elvégezni, mindaddig, amíg mindegyik ligandum sorszáma meg lehet állapítani.

*III. szabály.* A szénatomokhoz kapcsolódó atomok sorszáma gondolatban mindig kiegészítendő négyre. Ez a kettős és hármas kötésekben szereplő atomok megkétszerezésével, illetve megháromszorozásával érhető el.

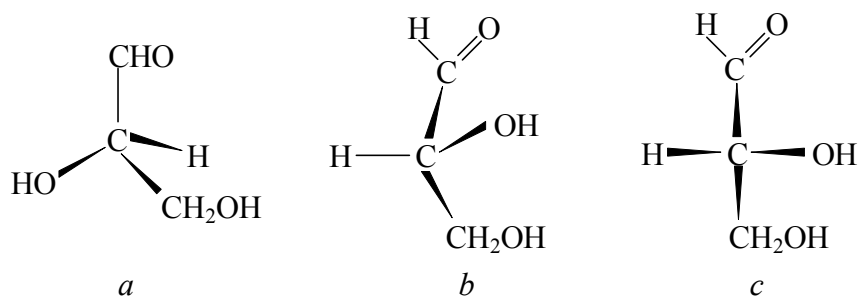


A jobbra forgató glicerinaldehid konfigurációjának a meghatározása az alábbiakban van bemutatva.



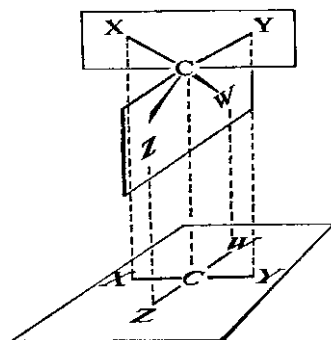
#### 2.1.4 A konfiguráció ábrázolása síkban. Vetített képletek

A királis molekulák konfigurációjának szemléltetésére az addig használt perspektivikus ábrák gyakran kényelmetlenek és nehézkéseknek bizonyulnak. A 11. ábrán nem nagyon könnyű meglátni, hogy *a*, *b* és *c* egyaránt ugyanannak a vegyületnek, az (*R*)-glicerinaldehidnek a térszerkezetét mutatja.



11. ábra. Az (*R*)-glicerinaldehid perspektivikus ábrái

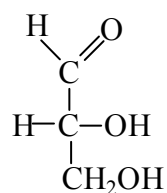
Ezért vezette be már *Fischer* a papír síkjára vetített képleteket. A vetítés előtt a vegyület modelljét a következő módon kell beállítani (12. ábra).



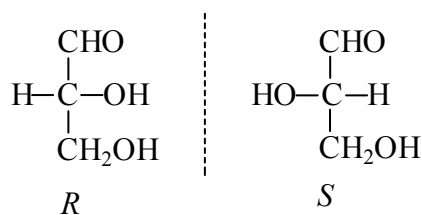
12. ábra. Királis molekula modelljének beállítása vetítésnél. A függőleges vetületet adó kötési irányok lefelé, a vízszintes vetületűek felfelé mutatnak

A bemutatott vetítési szabályból ered a vetített vagy idegen szóval projektív képleteknek az a sajátossága, hogy az aszimmetrikus szénatomot a papír síkjában levőnek képzeljük el, a jobbra-balra feltüntetett ligandumok a valóságban a papír síkja fölött helyezkednek el, a fent és lent ábrázolt szubsztituensek pedig a papír síkja alatt.

Így a (+)-glicerinaldehid vetített képlete a következő lesz:

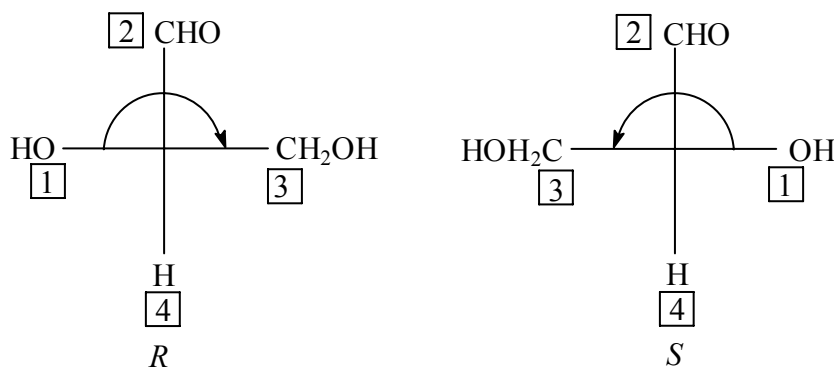


A vetített képletek néhány tulajdonsága megegyezik a térmodellekével. Például a két ellentétes konfigurációjú enantiomer képlete tükörképe egymásnak.



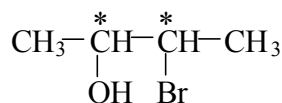
Páros számú szubsztituenscseré nem változtatja meg a konfigurációt, páratlan számú igen. Figyelemmel kell lenni a vetített képletek olyan sajátosságaira is, amelyek eltérnek a térmodellekétől. A képletek elforgatása a vízszintes vagy a függőleges tengely körül konfiguráció változást eredményezhet. A 90°-os elforgatás a síkban (a papírra merőleges tengely körül) konfigurációváltozást hoz. Ebből az is következik, hogy 180°-os elforgatás nem idéz elő konfigurációváltozást. A síkban fekvő vízszintes vagy függőleges tengely körüli 180°-os elforgatás egyszeres szubsztituenscserének felel meg, és ezért konfigurációváltozást okoz.

A projektív képletből könnyen megállapítható a konfiguráció jele is. Ehhez páros számú cserével (hogy a konfiguráció ne változzon) úgy rendezzük át a ligandumokat, hogy a 4-es számú lent, a 2-es számú pedig fent legyen. Ezután csak az 1, 2, 3 körüljárási irányt kell megállapítani.

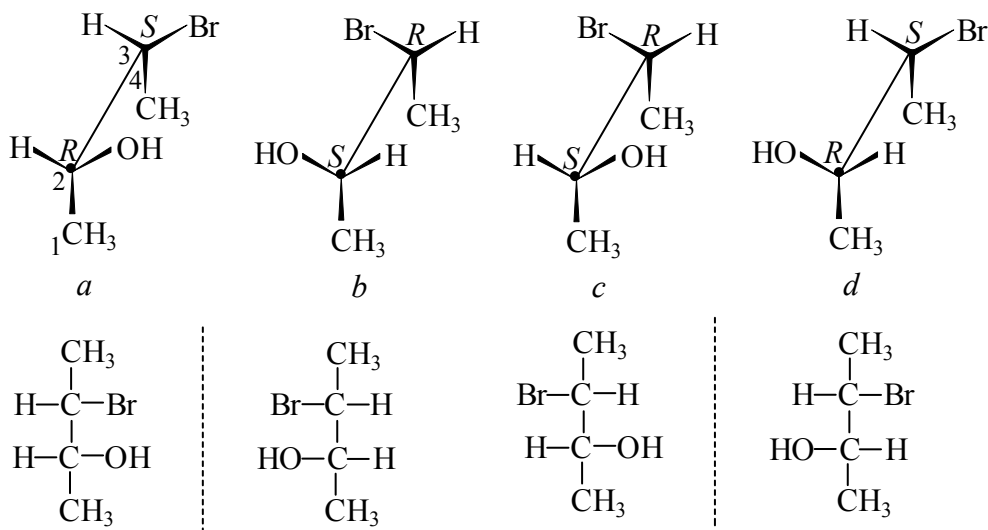


### 2.1.5 Több kiralitáscentrumot tartalmazó molekulák

A szerves vegyületek két vagy több kiralitáscentrumot is tartalmazhatnak. Két kiralitáscentrumos például a 3-bróm-2-butanol.



A lehetséges sztereoizomerek száma nő a kiralitáscentrumok számával. A 3-bróm-2-butanolnak már nem kettő, hanem négy sztereoizomerje van. A sztereoizomerek perspektivikus és vetített képletei a következők (lásd 13. ábra):



13. ábra. A 3-bróm-2-butanol sztereoizomerjeinek perspektivikus és vetített képletei

A perspektivikus ábrák a sztereoizomerek olyan konfigurációját ábrázolják amelyek könnyen összevethetők a vetített képletekkel.

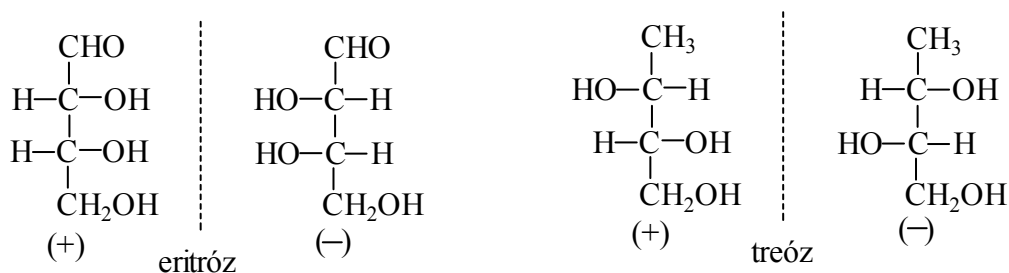
**A konfiguráció feltüntetése a vegyületek nevében.** A név elé járuló zárójeles előtagban feltüntetjük mindegyik aszimmetrikus szénatom számát és konfigurációjának jelét. Az *a* sztereoizomer 2-s számú szénatomja *R*, a 3-s számú szénatomja *S*-konfigurációjú. Így a vegyület neve: (2*R*,3*S*)-3-bróm-2-butanol.

**Enantiomerek és diasztereomerek.** A 3-bróm-2-butanol négy sztereoizomere 2 enantiomerpárt alkot a-b és c-d. A négy izomerből még négyféle izomerpár képezhető: a-c, a-d, b-c és *b-d* ezek azonban nem tükörképi párok, nem enantiomerek. Mindazokat a sztereoizomereket, amelyek nem enantiomerek, tehát nem tükörképei egymásnak, diasztereomereknek nevezzük. Diasztereomerek nemcsak királis, hanem akirális vegyületek is lehetnek, mint például a *cisz-transz* (vagy *Z-E*) izomerek.

A diasztereoméria megkülönböztetése az enantiomeriától nem felesleges. Míg az enantiomerek fizikai és kémiai tulajdonságai azonosak (kevés kivétellel), addig a diasztereomerek fizikai és kémiai tulajdonságai eltérőek. Az eltérés sokszor nem nagy, hiszen mindegyik diasztereomerben ugyanaz a szénváz található és a funkciós csoportok is azonosak.

Világosan kitűnik az enantiomerek és a diasztereomerek közötti különbség lényege az *a*, *b*, *c* és *d* ábrák összehasonlításakor. Például *c*-ben a két CH<sub>3</sub>-csoport maximális közelségben van egymáshoz. A Br és OH-csoport távol áll. Pontosan ugyanazt mutatja az enantiomerje *d* is. Az atomtávolságok és a kötésszögek az egyik enantiomerben hajszálpontosan ugyanakkorák, mint a másikban. Ez a diasztereomerekre nem áll fenn. Például *a*-ben (*c* egyik diasztereomerjében) a két metilcsoport ugyancsak maximális közelségben van, de eltérően *c*-től, a bróm és hidroxilcsoport (sőt a két hidrogénatom is) szintén maximális közelségben helyezkedik el. Ezért *a* és *c*, és hasonlóképpen a többi diasztereomer valamelyest különbözik egymástól energiatartalmában és minden más kémiai és fizikai sajátságában.

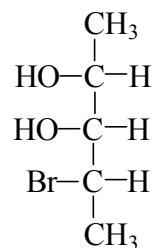
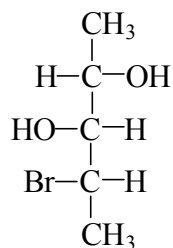
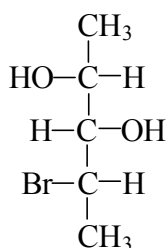
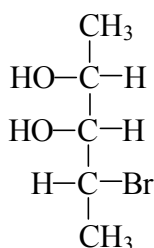
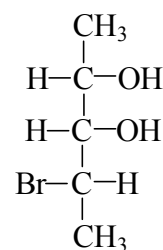
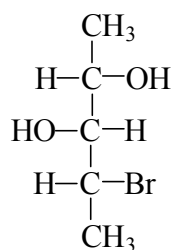
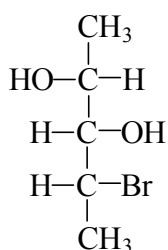
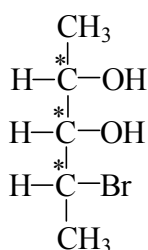
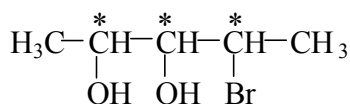
A diasztereomerek két típusát különböztetjük meg. Az ún. *eritro* típust (származtatás az eritróztól, 14. ábra) az jellemzi, hogy van olyan fedőállású konfigurációja, amelyben két-két azonos csoport van térközelben (*a*-ban és *c*-ben a két H és két CH<sub>3</sub>). A *treo* típusnak (származtatás a treóztól, 14. ábra) nincs olyan fedőállású konfigurációja, amelyben kettőnél több azonos csoport kerül térközelbe (*c*-ben és *d*-ben csak a két CH<sub>3</sub>).



14. ábra. Eritróz és treóz Fischer-féle vetített képletei

**A sztereoizomerek maximális száma.** A 4-bróm-2,3-pentándiol három kiralitáscentrumot tartalmaz. Nyolc sztereoizomer vezethető le belőle:





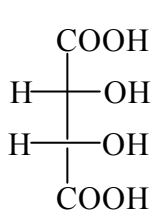
Ezek négy enantiomerpárra csoportosíthatók. A nem tükörképi viszonyban álló molekulák itt is diasztereomerek.

Általában, ha  $n$  a kiralitáscentrumok száma, a sztereoizomerek számát a következő képlet adja:

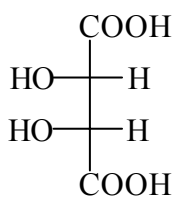
$$N = 2^n.$$

### 2.1.6. Több aszimmetrikus szénatomot tartalmazó akirális molekulák

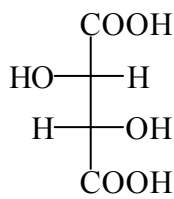
A két aszimmetrikus szénatomot tartalmazó borkősavból levezethető két tükörképi pár vetített képletei a következők:



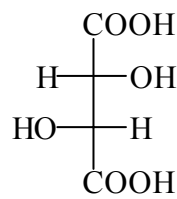
*a*  
(2*R*,3*S*)-



*b*  
(2*S*,3*R*)-



*c*  
(2*S*,3*S*)-borkősav

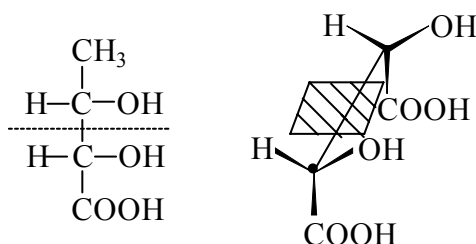


*d*  
(2*R*,3*R*)-borkősav

A *b* elforgatása a síkban 180°-al, ami nem idéz elő konfigurációváltozást *a*-t adja. Ebből következik, hogy *a* és *b* nem enantiomerek, hanem azonosak. Az előbbieken alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

1. A borkősavban ugyan két kiralitáscentrum van, a sztereoizomerek száma mégsem négy, hanem csak három. Ezek: (2*S*,3*S*)-borkősav, (2*R*,3*R*)-borkősav és a mezo-borkősav.

2. A mezo-borkősav akirális, hiszen fedésbe hozható a tükörképével. A molekula tükörszimmetrikus szerkezetű. Ezért a mezo-borkősav nem is forgatja el a poláros fény síkját, azaz optikailag is inaktív.



## 2.2. Diasztereoméria

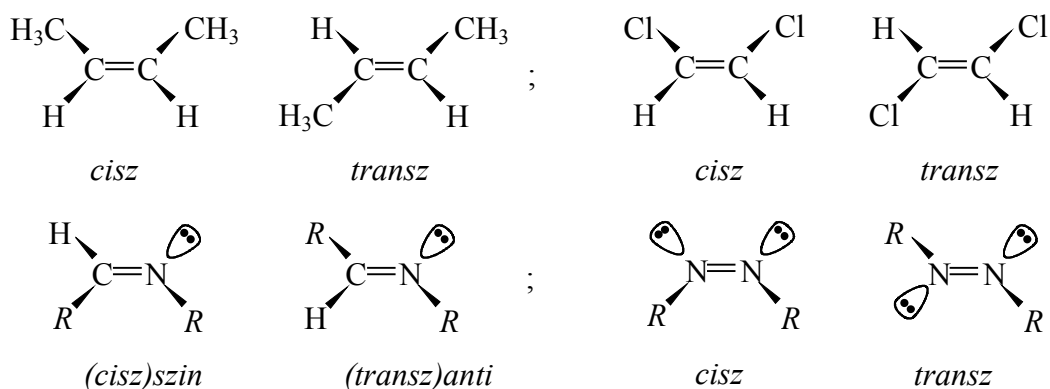
A diasztereoméria vagy távolsági izoméria magába foglalja az összes sztereoizomereket, amelyek nincsenek egymással enantiomer viszonyban. A több kiralitáscentrumot tartalmazó molekulák diasztereomériája tárgyalásra került már az optikai izoméria keretén belül. Emiatt a továbbiakban csupán a másik két diasztereoméria típus, a geometriai izoméria valamint a konformációs izoméria kerül bemutatásra.

### 2.2.1. Geometriai izoméria

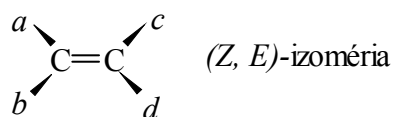
A geometriai izomériának két válfaja ismeretes, a kettős kötéshez viszonyított (vagy  $\pi$  diasztereoméria) és a gyűrűhöz viszonyított geometriai izoméria. Mindkettő konfigurációs természetű.

#### Kettős kötéshez viszonyított geometriai izoméria

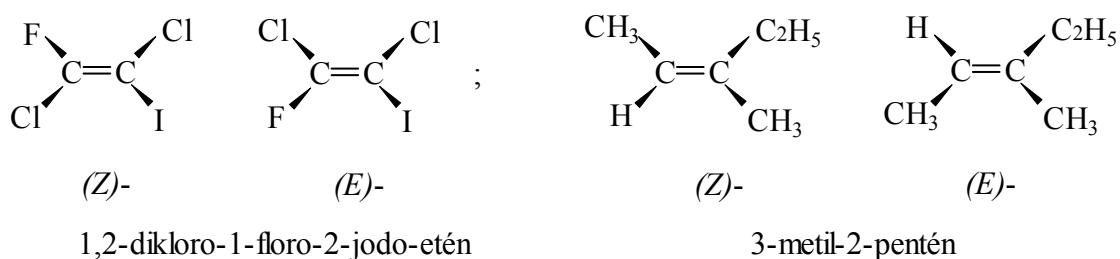
A  $C=C$  kettős kötés körüli szabadforgás akadályozott ( $sp^2$  hibridizáció), ezért ha szénatomokhoz különböző szubsztituensek kapcsolódnak, fellép a geometriai izoméria jelensége. Az alábbiakban bemutatott 2-butén, 1,2-diklór-etén, Schiff bázis (azometin) és azo-vegyület *cisz*- illetve *transz*-izomerek formájában létezhetnek.



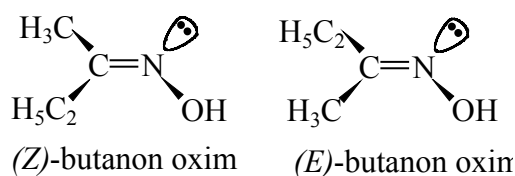
Nem alkalmazható a *cisz*-*transz* nomenklatura abban az esetben, ha a vegyületben kettőnél több különböző szubsztituens kapcsolódik a kettős kötés szénatomjaihoz. Ilyen esetekben kötelezően a *Z-E* elnevezést kell használni.



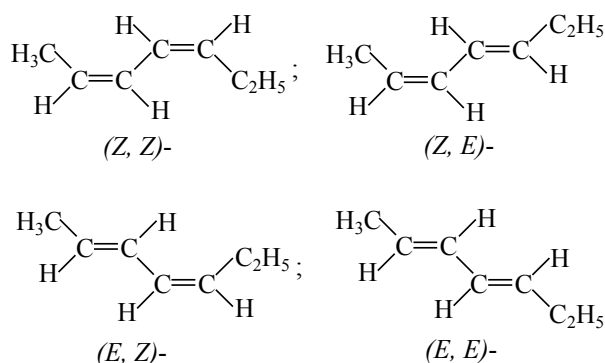
A Cahn, Ingold és Prelog (C.I.P.) szerinti szabálynak megfelelő prioritási sorrendet kell felállítani mindkét szénatomhoz kapcsolódó szubsztituensre. Ha a nagyobb prioritású atomok vagy atomcsoportok a kettős kötés azonos oldalán helyezkednek el az izomer a *Z* (a német zusammen = együtt kezdőbetűjéből) előtagot kapja. *E* (a német entgegen = ellen, ellentétben kezdőbetűjéből) előtagot illesztünk a vegyület neve elé, ha a nagyobb prioritású szubsztituensek a kettős kötés ellenkező oldalán találhatók.



Csakis a *Z*, *E* elnevezés használható abban az esetben is, ha heterogén kettős kötésű rendszerünk van és a kettős kötés atomjaihoz több, mint két különböző szubsztituens kapcsolódik (3 vagy 4). Legkisebb a prioritása a kötésben részt nem vevő elektrópárnak.

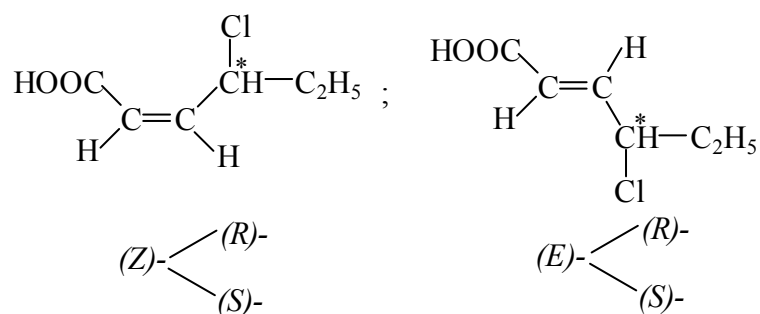


Ha a molekulában  $n$  kettős kötés van a diasztereomerek száma  $2^n$  lesz. Ilymódon a 2,4-heptadiénnek négy geometriai izomer írható fel.



A 2,4-hexadién esetében a diasztereomerek száma csak három lesz, mivel a  $(Z,E)$ - és az  $(E,Z)$ -izomerek azonosak a molekula szimmetriája miatt.

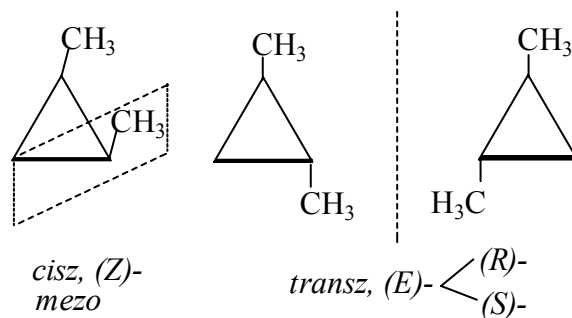
Ha egy megfelelően szubsztituált alkénben királis centrumunk van, akkor mindegyik diasztereomer (cisz és transz) két különböző konfigurációs formában jelenik meg  $(R,S)$ , az izomerek száma így négy lesz. A 4-kloro-2-hexénsavnak mind a  $Z$  mind az  $E$  izomere két enantiomer formájában létezhet.



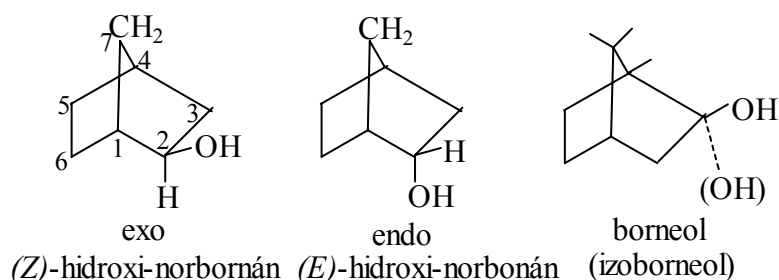
### Gyűrűhöz viszonyított geometriai izoméria

A cikloalkán gyűrűkhöz kapcsolódó atomok vagy atomcsoportok elhelyezkedhetnek a gyűrű-azonos oldalán (*cisz* vagy  $Z$  izomerek), illetve ellenkező oldalán (*transz* vagy  $E$  izomerek).

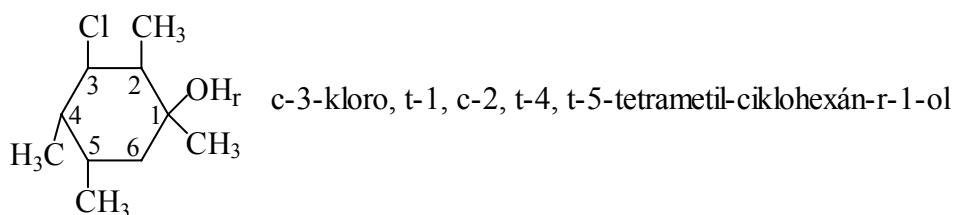
Ha a diasztereomerek aszimmetrikus szénatomot is tartalmaznak, a  $Z$ ,  $E$  izoméria mellett az enantioméria is fellép. Az 1,2-dimetilciklopropán két diasztereomer, cisz- és transz formájában létezhet. A transz izomer enantiomerpárt alkot. A cisz izomer optikailag inaktív (mezo-forma), mivel szimmetriasíkja van.



A biciklikus gyűrűknél, mint például a 2-hidroxi-norbornán, a cisz izomerek *exo* és a transz izomerek *endo* nevet viselnek.



A több mint két szubsztituenset tartalmazó gyűrűk nomenklaturája referenciacsoport kiválasztását igényli, amelyekhez képest az összes többi szubsztituens cisz-transz helyzetét megadjuk. Az alábbi vegyület esetében az -OH csoport tölti be a referenciacsoport („r”) szerepét, a „c” ciszt, míg a „t” transzt jelent.

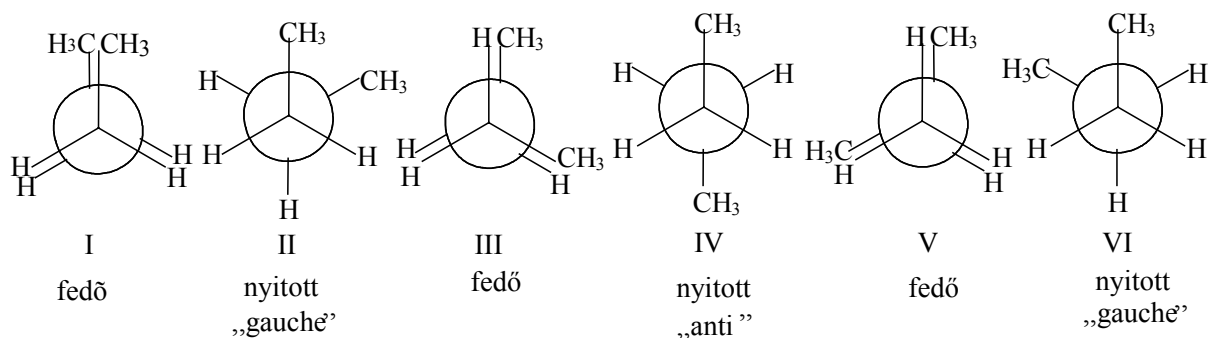


### 2.2.2. Konformációs diasztereoméria

Az egyes kötések mentén történő szabad forgás eredményeként jelentkezik, az atomok együtt forognak a ligandumokkal. Ezért nevezik még  $\sigma$ -diasztereomériának is. Használatosak még a torzionális vagy rotációs diasztereoméria elnevezések is.

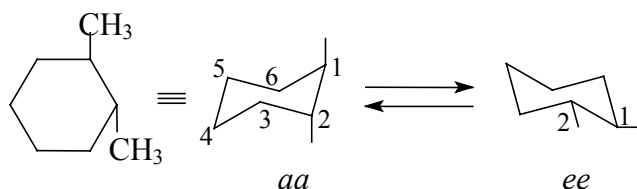
Meghatározott konfiguráció esetén egy molekulának végtelen konfigurációs izomere lehet a torziós szögtől függően.

Például a butánnak  $360^\circ$ -os elfordulás esetén a  $C_2$ - $C_3$  tengely mentén végtelen konformere lehet, közülük fontosabbak a 3 fedő és 3 nyitott állás.



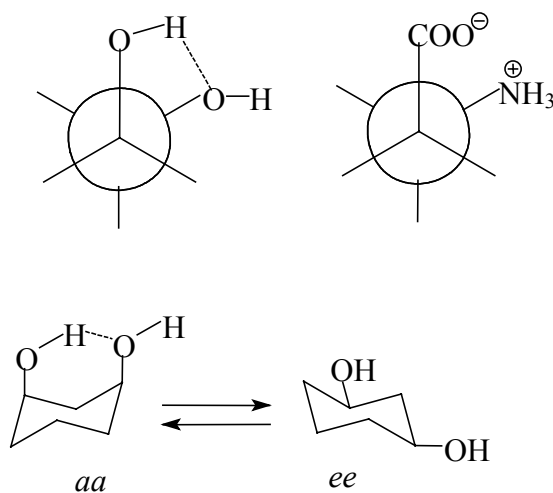
Minden konformerben az egymással kötésben nem álló atomok közötti távolság különböző kivéve a II. és VI. konformereket, amelyek egymáshoz viszonyítva enantiomerek, de nem választhatók el, mivel gyorsan rotáció révén egyik a másikká alakul és fordítva. A konformerek közül legstabilisabb a nyitott állású „anti”.

A transz konfigurációjú 1,2-dimetilciklohexán is két konformer formájában létezhet, ahol a két metilcsoport vagy axiális (*aa*) vagy ekvatoriális (*ee*) helyzetet foglal el. Az egyensúly a stabilisabb, alacsonyabb energiatartalmú (*ee*) konformer irányában tolódik el.



A szerves vegyületek molekulái preferenciálisan az energiaminimummal rendelkező konformációs állapotokban stabilizálódnak; anti a bután esetében, ekvatoriális a transz-1,2-dimetilciklohexán esetében, ha a molekulák között csupán Van der Waals kölcsönhatások érvényesülnek.

Ha a molekulák között felléphetnek erősebb kölcsönhatások (hidrogén-híd kötések, elektrosztatikus kölcsönhatások), stabilizálódhatnak a *gauche* konformerek is. Az intermolekuláris hidrogén-híd kötések stabilizálják az etándiol *gauche* alakját, valamint a cisz-1,3-ciklohexándiol axiális konformerét. Az ikerionos szerkezetű  $\beta$ -amino-propionsav az ellentétes töltésű csoportok között ható elektrosztatikus kölcsönhatások miatt szintén a *gauche* konformer formájában stabilizálódik.



## Modern analitikai kémiai eljárások

*Dr. Kékedy-Nagy László*, egyetemi tanár

BBTE, Vegyészmérnöki Kar, Analitikai tanszék

### I. Atomabszorpciós analízis

A kémia-tudomány egyik ága az analitikai kémia, mely az anyagok jellemzéséhez szükséges információk összegyűjtésével és feldolgozásával foglalkozik. Feladata: az anyagok mindazon sajátságainak meghatározása, amelyek segítségével az anyagot egyértelműen jellemezhetjük. Ugyancsak az analitikai kémia feladata e sajátságok időbeli követése is, az ellenőrzés. Az Európai Kémiai Társaságok Szövetsége egyik munkacsoportjának ajánlata alapján: az analitikai kémiai az a tudomány, melynek a célja olyan válaszjelek, analitikai jelek előállítása és értelmezése, amelyek segítségével az anyagokat mennyiségileg és minőségileg jellemezhetjük. Az analitikai kémia négyfajta információt szolgáltat az anyagról:

- az alkotók minősége (elemek, vegyületek, izotópok stb.)
- az alkotók relatív mennyisége
- az alkotók térbeli elhelyezkedése (molekulaszerkezet, kristályszerkezet, homogenitás stb.)
- az összetétel változása időben. A jelek összegyűjtésével és feldolgozásával tehát információt nyerünk az anyagról. Ebből a szempontból az analitikai kémia az analitikai információszerzés és az információk feldolgozásának a tudománya. Lényeges, hogy az információk megbízhatók legyenek (a valóságot tükrözzék), függetlenül attól, hogy milyen úton szerezzük meg ezeket. Ugyanakkor a műveletek bizonyos gyakorlati és gazdaságossági követelményeknek is eleget kell, hogy tegyenek, lehetőleg egy időben (egyszerű, olcsó, pontos, érzékeny, gyors, környezetbarát eljárások stb.).

Az analitikai információszerzés nem öncélú, ezzel az analitikai kémia tudományos, termelési, társadalmi, szociális stb. szükségleteket, igényeket elégít ki. A tudomány fejlődésével, az ipari termelés növekedésével és változatosságával, egyéb más igények kiszélesedésével (egészségügyi, környezetvédelmi stb.) napjainkban az analitikai kémiára egyre nagyobb feladat hárul, egyre komolyabb kihívásokkal kell szembenéznie, úgy minőségi, mint mennyiségi szempontból. Korunkban egyre nagyobb számban állítanak elő mesterséges, a természetben elő nem forduló, új fiziko-kémiai tulajdonságú anyagokat (műanyagok, nagytisztaságú anyagok, gyógyszerek, kompozitok stb.), melyek jellemvonásainak meghatározása az analitikai kémia feladata. Ugyanakkor a termelés növekedése és kiszélesedése, az egyre szigorúbb egészségügyi, környezetvédelmi stb. előírások egyre nagyobb számú minta analízisét követeli meg, egyre bonyolultabb mintákból.

Az analitikai kémia fejlődése az utóbbi évtizedekben többirányú volt. Ezek közül a legfontosabbak:

- nagyérzékenységű, minél kedvezőbb jel/zaj hányadossal rendelkező eljárások kifejlesztése, melyek alacsony kimutatási határok elérését teszi lehetővé kis mennyiségű mintából is (akár mg mennyiségű mintából piko- illetve femtomólnyi ( $10^{-15}$  mól) anyagmennyiség is pontosan meghatározható). Ezt részben az a felismerés is szükségessé tette, hogy a környezetben található, az élő szervezetbe jutó különböző vegyületek mérgező hatása nagymértékben a vegyület természetének (oxid, só, komplex vegyület stb.) valamint annak oxidációs állapotának függvénye. Pl. a fémorganikus higanyvegyületek (dimetil-higany vagy dietil-higany stb.) sokkal

mérgezőbbek, mint a szervesetlen higanyvegyületek; az As(III) vegyületek legalább ötször mérgezőbbek, mint az azonos As(V) vegyületek; a Cr(III) a szervezet egyik létfontosságú nyomeleme, a Cr(VI) kis koncentrációban is veszélyes, erős oxidálószer lévén. Így tehát szükségessé vált a különböző specieszek meghatározása (speciáció, speciációs analízis), nemcsak az adott elem összmenyisége. Ez pedig maga után vonta egy eddiginél legalább két nagyságrenddel érzékenyebb eljárások kifejlesztését és alkalmazását.

- a jel illetve a jelátalakító fajlagosságának a növelése, mivel minél inkább különbözik a jel a zajtól fizikai természetében, annál több lehetőség nyílik a jel szelektív érzékelésére (pl. ionszelektív elektródok, felületileg módosított elektródok alkalmazása, az impulzus voltammetriában a faradaikus áram szelektív mérése a kapacitív áram mellett stb.).
- új, nagyteljesítményű elválasztási eljárások kidolgozása (HPLC - nagyteljesítményű folyadék-kromatográfia, CE - kapillárelektroforézis, SPE - szilárdfázisú extrakció, elválasztás konstans potenciálon történő elektrolízis stb.), mellyel az alkotót fizikai vagy kémiai úton az őt kísérő anyagoktól, mint zajforrástól, elkülönítik.
- az adatok megbízhatóságának a növelése, a zaj szelektív kiszűrésével műszeres úton vagy számítással (integrálás, modulálás, Fourier transzformáció, adatok statisztikai, kemometriai feldolgozása stb.). Mindezen eredmények az analitikai kémia területén nem valósulhattak volna meg a természettudományok, a technika és a kémia kétirányú, szoros kapcsolata nélkül.

A félvezetőgyártás, a mikroelektronika, az új típusú transzduktorok (pl. fénysokszorozó, diódasorok stb.) és sugárforrások (üregkatódos lámpa, elektródnélküli kisülési cső stb.) kifejlesztése nagymértékben elősegítette a nagyteljesítményű készülékek tervezését és megépítését, melyeket az 1960-as évek technikai szintjén megvalósítani nem lehetett. A nagyteljesítményű, fejlett programokkal ellátott számítógépekkel összekapcsolt analitikai műszerek lehetővé tették a gyors adatszerzést és adatfeldolgozást, valamint e műszerek számítógépes vezérlését is.

### **Az atomabszorpciós analízis (AAS)**

Az atomspektroszkópiás eljárások rohamos fejlődése is részben ennek köszönhető, hiszen az elméleti alapokat már a múlt században lefektették, az eljárások egy részét technikai okokból csak az utóbbi időben alkalmazhatták. Például, az atomabszorpció jelenségét Wollaston már 1802-ben megfigyelte a Nap emissziós spektrumában, felfedezvén benne a sötét vonalakat. Később, 1868-ban e spektrumvonalak alapján azonosítják a héliumot (ηελιος görögül Nap). E jelenséget földi körülmények között csak e század ötvenes éveiben sikerült úgy megvalósítani, hogy analitikai célokra alkalmazni lehessen (atomabszorpciós spektrometria, AAS, A.Walsh javaslatára, 1953). Lényege, a mintát magas hőmérsékletű közegben, leggyakrabban lángban, elpárologtatják, majd a keletkezett atomgőzöket az alkotó rezonáns vonalának megfelelő hullámhosszú elektromágneses sugárzással (EMS) besugározzák. Az alapállapotban levő atomok az EMS hatására gerjesztődnek, miközben a gerjesztési energiának megfelelő hullámhosszúságú EMS-t elnyelnek. Ennek következményeként a lángon áthaladt sugárzó energia mennyisége lecsökken. Az elnyelést mérik az alkotó koncentrációjának függvényében. A jelenség teljesen analóg a folyadékok UV-VIS tartományban történő fényelnyelésével, azzal a különbséggel, hogy az alkotó ez esetben atomi állapotban van. A szabad atomokat a láng hozza létre és tartja fenn, a mérőcella is maga a láng.



Az atomabszorpció esetében is érvényes a Bouguer-Lambert-Beer (BLB) -törvény:

$$P = P_0 \cdot e^{-k_0 \cdot b} \quad (1)$$

ahol a  $k_0$  az atomabszorpciós koefficiens,  $b$  pedig az elnyelő réteg vastagsága (cm).

Az atomabszorpciós koefficiens értékét, figyelembe véve az atomi vonal természetes kiszélesedését, a Boltzmann - Einstein egyenlet adja meg:

$$k_0 = N_0 \cdot A_{n0} \cdot p \cdot e^2 / m \cdot c^2 \quad (2)$$

ahol:  $N_0$  - a térfogategységben az alapállapotban levő atomok száma,  $A_{n0}$  - az Einstein - féle spontán emissziós valószínűségi együttható,  $e$  - az elektron töltése (C),  $m$  - az elektron tömege (a.t.e.),  $c$  - az EMS terjedési sebessége vákuumban. Feltételezve, hogy az atomi vonal kiszélesedéséhez a lágban csak a Doppler-effektus járul hozzá, akkor a  $k_0$ -t kifejező egyenlet a következőképpen módosult

$$k_0 = 0.939 (\lambda_0^2 / \Delta I_D) \cdot N_0 \cdot A_{n0} \cdot p \cdot e^2 / m \cdot c^2 \quad (3)$$

ahol  $\lambda_0$  a vonalintenzitás maximumának hullámhossza (nm),  $\Delta I_D$  a Doppler kiszélesedés.

Az atomok által elnyelt sugárzó energia mennyisége ( $P_{absz}$ ):

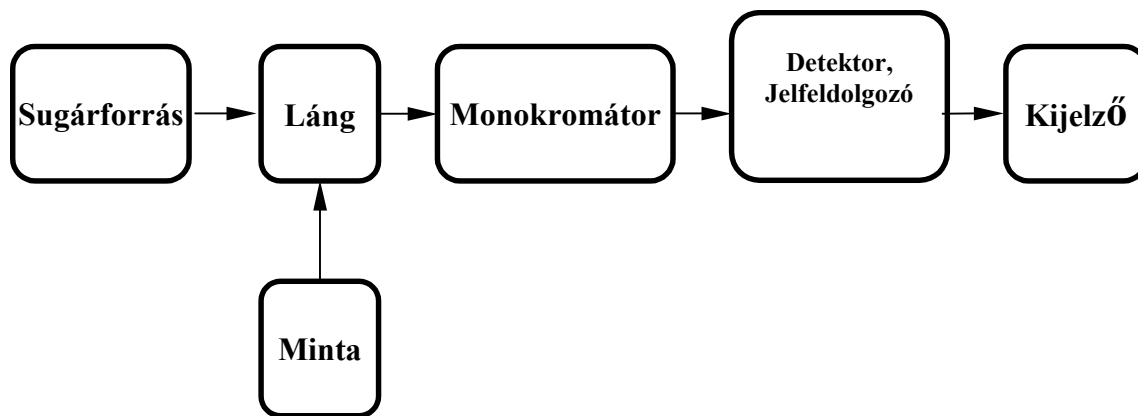
$$P_{absz} = P_0 - P = P_0 (1 - e^{-k_0 \cdot b}) \quad (4)$$

Az  $e^{-k_0 \cdot b}$  tagot sorbafejtve és a magasabb tagokat elhanyagolva  $P_0 (1 - e^{-k_0 \cdot b}) \sim P_0 \cdot k_0 \cdot b$ -el egyenlő. Behelyettesítve a  $k_0$ -t a (2) egyenletből, az elnyelt energia mennyisége:

$$P_{absz} = P_0 \cdot N_0 \cdot A_{n0} \cdot b \cdot p \cdot e^2 / m \cdot c^2 \quad (5)$$

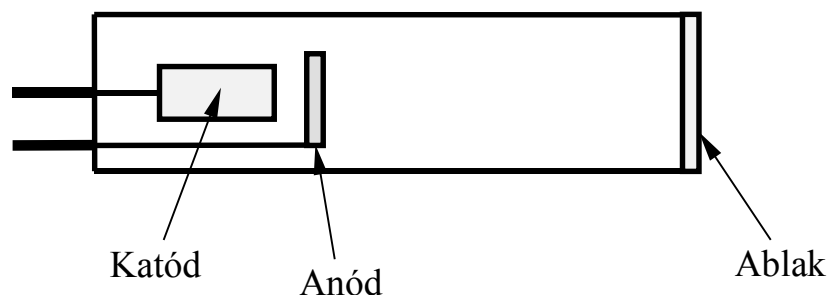
Az (5) egyenletből látható, hogy az elnyelt energia egyenesen arányos a beeső EMS sugárzó energiájával, az elnyelő atomok számával (koncentrációjával) valamint az elnyelő réteg vastagságával. Fontos tény, hogy az elnyelt energia független a lág hőmérsékletétől, valamint az atomok gerjesztési energiájától. A lág hőmérsékletén (2500 - 3500K) az atomok gyakorlatilag alapállapotban vannak, ebből adódik az AAS másik előnye a lágfotometriával szemben, hogy érzékenysége 2 - 3 nagyságrenddel nagyobb az utóbbinál. Az érzékenység az AAS-ben az elemnek azt a koncentrációját jelenti (karakterisztikus koncentráció), amely az adott kísérleti körülmények között  $A = 0.0044$  értékű (1%-os) elnyelést eredményez. Az AAS eljárással 70 elem határozható meg. Kizárólag mennyiségi meghatározásokra alkalmazzák, legfőképp a fémek gyors, pontos, nyomokban történő meghatározására. A kimutatási határ a legtöbb fém esetében 0.1 - 1 ppb nagyságrendű.

Egy atomabszorpciós spektrofotométer vázlatos felépítését az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. *Atomabszorpciós spektrofotométer vázlatos felépítése*

Sugárforrásként az erre a célra kifejlesztett nagyintenzitású, vonalas spektrumú sugárforrásokat alkalmaznak (üregkatódos vagy vájtkatódú lámpa, elektródnélküli kisülési cső). A vonalas spektrumú sugárforrás spektrumvonalának a félérték-szélessége  $\sim 0.1$  pm nagyságrendű, amely az elnyelési vonalhoz képest egy nagyságrenddel kisebb. Emiatt, az atomok az össz-sugárzó energia nagy részét elnyelik, az elnyelés kis atomkoncentráció mellett is 100 % lehet. A vonalas sugárforrás másik előnye, hogy a spektrumvonal hullámhosszán a  $P_0$  értéke nagy, ez pedig lehetővé teszi az elnyelés mérését kis atomkoncentrációk esetében is. Az üregkatódos lámpa zárt térben, nemesgáz atmoszférában (Ar vagy Ne), alacsony nyomáson (4 - 10 torr) működő gázkisülési cső.



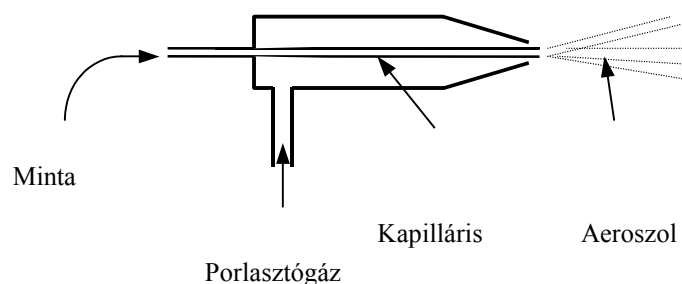
2. ábra. *Az üregkatódos lámpa vázlatos rajza*

A katód egy 4 - 5 mm átmérőjű furattal ellátott, egyik végén zárt, henger. A katód anyaga a meghatározandó fémből vagy annak egy ötvözetéből készül. Egyes esetekben a katódot W-ból készítik, és a meghatározandó fém a henger belső falán bevonatként található. Az anód W-ból készült gyűrű, mely a katódüreg előtt található. A két elektródra 300 - 400 V egyenfeszültséget kapcsolnak. Az elektromos erőter hatására a katódból elektronok lépnek ki, amelyek felgyorsulva és a nemesgáz atomokkal ütközve azokat ionizálják. Az ionok a katód felületébe csapódnak, és ennek hatására a katód anyagából szabad atomokból álló atomfelhő jön létre az üregben. A szabad atomok a nagysebességű ionokkal ütközve gerjesztődnek és az elemre jellemző vonalas spektrumot sugároznak (2-4 vonal). Ugyanakkor a nemesgáz atomok is gerjesztődnek, ezért a minta spektruma mellett a töltőgáz spektruma is jelen van. A katódüreggel szemben a lámpának, síkpárhuzamos üvegből készült kilépő ablaka van,

amelyen keresztül a sugárzás a lámpát elhagyja. Az elem rezonanciavonala a legnagyobb intenzitású, ezért a legérzékenyebb meghatározások ezen a hullámhosszon történnek. Kis áramerősséggel működtetett (3 - 4 mA) sugárforrás emissziós vonalai keskenyek (félértékszélességük 0.1 pm nagyságrendű). Az áramerősség növelésével (15- 20 mA) az emittált vonalak nagymértékben kiszélesednek, a vonal önelnyelése is fellép, amely a vonalintenzitás és az érzékenység csökkenéséhez vezet. Az üregkatódos sugárforrás előnyei: egyszerű felépítés, stabil működés, hosszú élettartam (2000 mA.h), minimális vonalkiszélesedés az alacsony nyomás és hőmérséklet miatt, nagy intenzitás, mely széles tartományban, könnyen változtatható. Hátránya, hogy minden egyes elemhez külön lámpát kell használni. Az elektródnélküli kisülési cső egy rádiófrekvenciával táplált kisülési cső. A meghatározandó elem (fém) vagy annak egy illékony sója (jodid) egy ~ 1 cm átmérőjű zárt kvarccsőben, semleges atmoszférában, néhány torr nyomáson található. A kvarccső köré egy mikrohullámú generátor antennáját tekercselik. A mikrohullámok hatására a fém vagy a vegyület elpárolog, disszociál, a fématomok pedig gerjesztődnek és a fémre jellemző rezonancia vonalakat sugározzák ki. E sugárforrás előnyei: keskeny, nagyintenzitású vonalakat sugároznak, amelyek intenzitása 1-2 nagyságrenddel nagyobb, mint az üregkatódos sugárforrásé. Hátrányai pedig: az időbeni kis stabilitás, bonyolult felépítés, korlátozott használat (csak néhány, illékony elemre (As, Sb, Cd, Hg, Bi, Sn) készíthető el).

A láng előállítására gázhalmazállapotú anyagokat használnak nagynyomású palackokból. Tüzelőszerként leggyakrabban az  $C_2H_2$ -t használják, ritkábban  $H_2$ -t,  $C_3H_8$ -t, oxidálószerként pedig levegőt,  $O_2$ -t,  $N_2O$ -t. A tüzelőanyag és az oxidálószer a ködkamrában keveredik össze, ugyanide juttatják be a folyékony halmazállapotú mintát is, finoman porlasztott folyadékcseppek formájában.

A porlasztás történhet pneumatikus úton vagy ultrahanggal. A pneumatikus porlasztó porlasztógázként a láng előállításához szükséges oxidálószerrel használja. A porlasztóban a gáz egy csökkenő átmérőjű csőben felgyorsul, és hangsebességgel hagyja el a cső végét. Ezután hirtelen kiterjed és áramlási sebessége lecsökken. A kiterjedő gázáramba helyezett kapilláriscső végén szívóhatás lép fel, ezért a kapilláris másik végét folyadékba mártva a folyadék benne felemelkedik annak teljes hosszában. Mivel a gáz a kapilláriscső körül turbulens áramlással áramlik, a nyomáshullámok hatására a kapilláris végéről, a folyadékoszlop felületéről, apró, 5 - 50  $\mu m$  átmérőjű



3. ábra. A pneumatikus porlasztó vázlatos rajza

cseppek válnak le. A cseppek a gázáramba bekerülnek és a gázáramlási sebességére gyorsulnak fel. A gyorsulás és az ütközések hatására a cseppek tovább aprózódnak és létrejön egy finom aeroszol permet, amelynek egy része (5-10 %) a lángba kerül. A nagyobb cseppek a ködkamra falán kondenzálódnak, és abból kifolynak. Az időegység alatt elporlasztott folyadék mennyiségét, a cseppek átlagos méretét a porlasztó méretei és a folyadék fizikai jellemzői határozzák meg. A pneumatikus porlasztás előnyei a következők: a porlasztó

egyszerű felépítésű; a porlasztás egyenletes és reprodukálható; folytonos működés; könnyen adaptálható eltérő fizikai tulajdonságú mintákhoz. Hátrányai: az aeroszol koncentrációja kicsi, a cseppek mérete széles határok között változik. Az ultrahangos porlasztónál a minta 0.5 - 1 ml-et zárt térben, ultrahanggal rezgő, kristályra helyezik. A rezgések hatására finom köd (aeroszol) keletkezik a kristály felett, melyet egy kishozamú (0.5-1 l/perc) Ar vagy N<sub>2</sub> gázárammal egyenesen a lángba vezetnek. Az ultrahangos porlasztás előnyei: nagykoncentrációjú, egyenletes és kis cseppméretű aeroszol előállítása; kis folyadékszükséglet. Hátrányai: bonyolult felépítés; szakaszos működés, minden minta után a rendszert ki kell mosni.

A ködkamrából a homogén aeroszol az égőbe és a lángba jut. A lángban való optikai út növelése céljából az égőfejen egy 50 - 100 mm hosszú, 0.1 - 0.5 mm széles rés található, melyen a gázelegy kiáramlik.

Fényfelbontó egységként közepes felbontóképességű rácsos monokromátort alkalmaznak, az interferenciaszűrő nagy spektrális sáv szélessége miatt nem alkalmazható. A transzduktor eme berendezésekben az UV-VIS tartományban érzékeny fénysokszorozó.

A kijelző lehet analóg vagy numerikus.

1959 -ben B.V. L'vov javaslatára bevezették a lángnélküli vagy elektrotermikus (ETAAS) atomizálás technikát. Az elektrotermikus atomizálás során a minta kis térfogatát (5 - 20 µl) egy elektromosan felfűthető grafitcsőbe, szénrúdra vagy fémszálla (atomizátor) helyezik, majd az atomizátort 2000 - 2900 K-re felfűtik, felizzítják. A magas hőmérséklet hatására a minta elpárolog, szabad atomokra disszociál, az atomgőzöket pedig egy üregkatódos sugárforrással átvilágítják. Méri az atomgőzön áthaladt sugárzó energia csökkenését. Az elektrotermikus atomizátorokban a minta átlagos tartózkodási ideje a magas hőmérsékleten 3-4 nagyságrenddel nagyobb, mint a lángokban (elérheti az 1 s-t is), ezért az atomizálás csaknem teljes. Általános előnyük:

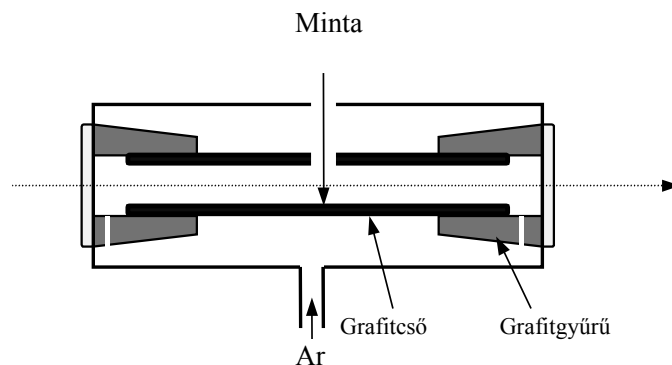
- nagy érzékenység, 1 - 3 nagyságrenddel nagyobb, mint a lángban
- a meghatározás alsó határa nagyon alacsony, a legtöbb fém esetében ez  $10^{-10}$  -  $10^{-15}$  g
- kis oldattérfogat szükséglet (5-20 µl)
- szilárd minták analízise is lehetséges, közvetlen beméréssel, előkezelés és feltárás nélkül
- az atomizátor alacsony zajszintje.

Hátrányuk:

- a szabad atomok koncentrációja csak rövid ideig tartható fenn (a lángban folyamatosan)
- szakaszos működés
- 100 - 150 felfűtés után az atomizátort ki kell cserélni
- a meghatározások pontossága kisebb, mint lángokban (5 - 10 %)

Az elektrotermikus atomizátorok több fajtája ismeretes, leggyakrabban a Massmann típusú kemencét használják. A kemence 40 - 80 mm hosszú, 4 - 8 mm belső átmérőjű spektrális tisztaságú grafitcső, amelynek a két vége vízzel hűtött grafitgyűrűk közé van befogva. Az áramforrás a grafitgyűrűkhöz csatlakozik. A grafitcső közepén levő 3 - 5 mm átmérőjű furaton keresztül a mintaoldatot a cső belső falára pipettázzák. Az atomizátor zárt térben, semlegesgáz (Ar, N<sub>2</sub>) atmoszférában található, hogy a grafit eléégését megakadályozzák. Az üregkatód-sugárforrás EMS-a a grafitcső középvonalán halad át.

A felfűtés több, különböző időtartamú lépésben, programozottan történik. Minden lépésben az atomizátor hőmérséklete, a lépés időtartama a minta összetételének, az alkotó természetének a függvényében szabályozható. Ahhoz, hogy reproduktilis eredményeket kapjunk nagyon fontos, hogy minden egyes lépés felfűtési sebességét és az atomizátor hőmérsékletét pontosan reprodukálni tudjuk. A pontosság növelése érdekében a kemence hőmérsékletét optikai pirométerrel folytonosan követik, a pirométer pedig az áramforrás szabályozó áramkö-réhez van kapcsolva.



4. ábra. A Massmann kemence vázlatos rajza  
(az elektromos csatlakozások és a vízhűtés nélkül)

A grafitcső felfűtési lépései a következők:

1. A szárítás - célja az oldószer lassú, teljes elpárolgatása. A hevítés  $\sim 5 \text{ K/s}$  sebességgel történik, az atomizátort maximálisan 380 K-re melegítik, 15 - 30 s időtartamra.
2. A hamvasztás - ennek során a mintát elbontják, az alkotót kísérő anyagokat eltávolítják, az alkotót kémiaiilag átalakítják úgy, hogy az atomizáláshoz optimális formában legyen jelen. E lépésben  $\sim 50 \text{ K/s}$  sebességgel 700 - 1300 K hőmérsékletre hevítik az atomizátort 10 - 40 s időtartamra. A legfontosabb átalakulások ebben a lépésben: a szerves vegyületek, karbonátok, egyes oxidok stb. elbomlása, az illékony anyagok elpárolgása. A grafit atomizátorban, a grafit redukáló tulajdonsága miatt, egyes fémvegyületek elemi fémmé redukálódnak (Pt, Au, Cu, stb.), más fémek oxidokká, karbidokká, szulfidokká stb. alakulnak.
3. Az atomizálás - szabad atomok képződnek és az elnyelés mérése történik. Az atomizátort maximális sebességgel (ez az 5000 K/s értéket is elérheti) 2400 - 2800 K hőmérsékletre izzítják, 5 - 25 s időtartamra. A grafitcsőben a térfogat-egységben keletkezett atomok száma ( $N_0$ ):

$$N_0 = m_a \cdot \epsilon \cdot \beta / e_g \cdot V_c \cdot M_a \cdot Z_t \quad (6)$$

ahol:  $m_a$  - az alkotó tömege (g),  $\epsilon$  - a szabad atomok, ionok, molekulák előállításának hatásfoka a szilárd mintából,  $\beta$  - az alapállapotban levő atomok száma,  $e_g$  - a semleges gáz hőkiterjedési együtthatója,  $V_c$  - az atomizáló cella térfogata,  $M_a$  - az alkotó atomtömege,  $Z_t$  - az elektron megoszlási függvény. A lángnélküli atomizálásnál az  $\epsilon \cdot \beta$  szorzat  $\sim 1$ , míg a lángok esetében ez a szorzat csak  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  nagyságrendű. Az atomok a grafitcső légteréből a környező hideg térbe és a grafitcső anyagába diffundálnak. Ha csak a környező térbe való diffúziót vesszük figyelembe, a szabad atomok száma ( $N_t$ ) az elpárolgatástól számított  $t$  idő után a következőképpen változik:

$$N_t = N_0 \cdot \exp (D_a \cdot t/l^2) \quad (7)$$

ahol:  $N_0$  - a szabad atomok maximális száma ( $t = 0$  időben),  $D_a$  - a szabad atomok diffúziós koefficinse a gázfázisban,  $l$  - a kemence hossza (cm). Az elnyelés tehát időben változik, egy maximumon áthaladó, hegyes csúccsal jelentkező görbe. A maximum értéke, valamint az elnyelési görbe alatti terület az alkotó mennyiségével egyenesen arányos. A mennyiségi meghatározásoknál ezen értékek egyikét határozzák meg.

4. A tisztítás - az atomizátort 10 - 15 sec. időtartamra az atomizálási hőmérsékletnél 100 - 200 K -el magasabb hőmérsékletre hevítik, hogy a grafitba diffundált atomok onnan eltávozhassanak. Ha a grafitban atomok maradnak vissza, ezek a következő felfűtéskor diffundálnak ki, megnövelve az alkotó elnyelését. Ezt a jelenséget memóriaeffektusnak nevezzük.

### **Hibaforrások az atomabszorpciós spektrometriában**

Az atomizálás során mért elnyelés, függetlenül az atomizálási technikától, a keletkezett szabad atomok számától függ, melyet több tényező határoz meg: az alkotó koncentrációja a mintában, a szabad atomok keletkezési sebessége, a minta beviteli sebessége, a láng illetve a grafitcső hőmérséklete és kémiai természete. Abban az esetben, ha a szabad atomok képződése nem gátolt, ugyanakkor a keletkezett szabad atomok semmilyen fizikai vagy kémiai egyensúlyban nem vesznek részt, a BLB-törvény érvényes, a kalibrációs görbe lineáris. A valóságban sok esetben az atomizálás folyamata a gátolt, a hitelesítő görbék nem lineárisak, tengelymetszetük  $> 0$ , a mintában levő komponensek jelenlétében az alkotó elnyelése eltérő nagyságú attól, amit akkor mérünk, ha az alkotó csak egyedül van jelen a mintában. Ezen okok miatt, az alkotó meghatározása pontatlan.

A hibaforrások (interferenciák) négy csoportra oszthatók: fizikai, kémiai, ionizációs, és spektrális (sávós, nonspecifikus elnyelés és fényszórás) interferencia. Ezen jelenségek egyaránt előfordulnak a lég-, illetve az elektrotermikus atomizálás esetén, nagyságuk az alkalmazott technika függvényében eltérő.

A fizikai interferencia a minták oldatainak a standardoktól eltérő fizikai tulajdonságai miatt jelentkezik (viszkozitás, felületi feszültség). A viszkozitás és felületi feszültség csökkenésével (pl. szerves oldószerek, felületaktív anyagok jelenlétében) megnő a lángba jutó cseppek mennyisége ugyanakkor a cseppek átlagos mérete is csökken. Ezért megnő a minta párolgási sebessége a lángban és így az elnyelés is nő. A fizikai interferencia standardadagolás vagy belső standard módszer alkalmazásával küszöbölhető ki a legkönnyebben. Elektrotermikus atomizálásnál az oldat viszkozitásának vagy felületi feszültségének változása módosítja a grafitcső felületén szétterülő folyadékfilm nagyságát, illetve vastagságát. Emiatt, habár azonos mennyiségű anyag van jelen és a kísérleti körülmények is azonosak, az atomizálási szakaszban a minta párolgási sebessége eltérő lesz. Ezt az eltérést a minimális oldattérfogot pontos meghatározásával lehet kiküszöbölni, valamint a mérés során a csúcsmagasság helyett a csúcs alatti területet mérik.

A kémiai vagy párolgási interferencia a minta és a standard eltérő kémiai jellege miatt lép fel. A kémiai interferencia a miatt jelentkezik, hogy magas olvadáspontú, termikusan stabil, nem disszociálódó molekulák vannak jelen a lángban. Ezek a molekulák származhatnak a mintából, vagy a lángban keletkeznek úgy, hogy a szabad fématomok a láng egyes alkotó elemeivel (O, OH stb.) reagálnak. Így például, a mintában található  $\text{PO}_4^{3-}$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok miatt lecsökken a Ca és Sr elnyelése; a Mg elnyelése Al, Si stb. jelenlétében csökken, mivel a lángban magas olvadáspontú spinell-szerkezetű oxidok keletkeznek (pl.  $\text{MgAl}_2\text{O}_2$ ). Egyes fémek, mint pl. Ca, Al, Ti, a ritka földfémek stb. a lángban keletkező O gyökökkel alkotnak nagyon stabil oxidokat. A kémiai interferencia kiküszöbölésére több lehetőség adódik:

- magasabb hőmérsékletű láng ( $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ ) alkalmazása, amelyben a minta könnyebben disszociál
- láng összetételének változtatása; redukáló lángban az oxigén parciális nyomása kicsi, a különböző szénhidrogén gyökök koncentrációja nagy
- $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazása oxidálószerként oxigén vagy levegő helyett
- komplexképző EDTA, glicerin,  $\text{HClO}_4$  stb. adagolása a mintához, hogy az alkotó egy könnyen disszociálódó vegyülethez kötődjön
- ún. mentesítő vagy felszabadító reagens adagolása a mintához (pl. La, Sr stb.). A felszabadító ágensnek a  $\text{PO}_4^{3-}$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionokhoz, valamint az oxigénhez nagyobb az affinitása, mint az alkotónak, ezért, egyrészt kivonja azt a vegyületeiből (felszabadítva az alkotót), másrészt az oxigén parciális nyomását alacsony, állandó értéken tartja a lángban. A felszabadító ágenst általában ötszörös mennyiségben kell adagolni az interferens mennyiségéhez képest ahhoz, hogy hatását kifejthesse.

A kémiai interferencia hatékony kiküszöbölésére több lehetőséget használnak fel egy időben az alkotó természete és a mátrix összetétele függvényében.

Elektrotermikus atomizálás során a kémiai interferencia másképp nyilvánul, meg mint a lángokban, itt a különböző anyagok illékonysága játsza a döntő szerepet. A hamvasztás és az atomizálás folyamata időben egymástól el van különülve, e lépések során számos kémiai reakció játszódik le, melyek során új, az eredeti anyagokhoz képest eltérő illékonyságú anyagok keletkeznek. A keletkező anyagok természete és mennyisége a minta természetén kívül a grafitcső felfűtési programjától (fűtési sebesség, végső hőmérséklet, fűtés időtartama) is függ. A cél, lehetőleg a mátrixot mennyiségileg eltávolítani anélkül, hogy az alkotó idő előtt elpárologna. Két lehetőség adódik: a mátrix illékonyságának növelése vagy a minta illékonyságának csökkentése megfelelő fűtési program alkalmazásával vagy a mintához adagolt anyagok (kémiai- vagy mátrixmódosítók) és a fűtési program kombinálásával. A mátrix illékonyságát  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  stb. adagolásával növelhető meg, részben azért, hogy a keletkező anyagok illékonysága nagyobb, mint az alkotóké, másrészt a keletkező anyagok alacsony hőmérsékleten elbomlanak. Az alkotó termikus stabilitása a mintához adagolt Pd, Pd/Pb, Zn, W/Pd, Ni vegyületekkel stb. növelhető meg azért, hogy a hamvasztási hőmérsékleten magas olvadáspontú intermetallikus vegyületek illetve ötvözetek keletkezzenek. Szerves anyagokat is használnak kémiai módosítóként, pl. aszkorbinsav, tejsav, cirtomsav, EDTA stb., melyek az alkotó elemi fémmé történő redukcióját segítik elő, lecsökkentvén az atomizálási hőmérsékletet.

Az ionizációs interferencia főleg a magas hőmérsékletű lángokban lép fel, leginkább az alkáli- és alkáliföldfémek esetében. A láng hőmérsékletén ( $\sim 3000\text{ K}$ ) a kis ionizációs energiájú elemek 5 - 15 %-ban ionizálódnak, ezért a szabad atomok koncentrációja a lángban csökken. Az ionizáció az elem hitelesítő görbéjének S alakjában nyilvánul meg. E jelenséget két módon lehet kiküszöbölni:

- a mintához és a standardokhoz azonos, az alkotóhoz képest nagy koncentrációban, könnyen ionizálódó elemet adnak (ionizációs szupresszor) amellyel az alkotó ionizációját visszaszorítják. Pl. Li meghatározásánál Rb vagy Cs oldatot adagolnak a mintához 150 - 200 ppm töménységben; a Ca vagy Sr meghatározásánál ugyanolyan töménységű Li vagy K oldatot.
- alacsonyabb hőmérsékletű vagy hideg láng ( $\text{C}_3\text{H}_8$  - levegő,  $\text{CH}_4$  - levegő) alkalmazása

A spektrális interferencia egyik formája a sávós (nemspecifikus) elnyelés vagy háttér-abszorpció, mely akkor jelentkezik, ha az alkotó rezonancia hullámhosszán az EMS-t más részecskék (atomok vagy molekulák) is elnyelik. A jelenség legintenzívebben az UV tartományban jelentkezik, az elnyelő részecskék pedig a lángból vagy a minta egyes alkotóiból származnak. Például, a Li meghatározása során, a 323,261 nm hullámhosszú vonalán, a mintában jelen levő Sb 323, 252 nm-es rezonáns vonala részben elnyeli az előbbi hullámhosszú sugárzást, vagy a Mg 285,213 nm-es rezonancia vonala azonos hullámhosszú a Fe egyik vonalával. A lágban a tüzelőanyag égése során keletkező gyökök, az el nem bomlott szerves oldószermolekulák stb. okoznak elnyelést. A fényszórást, a spektrális interferencia másik formáját, a szilárd részecskék vagy az olvadékcseppek okozzák és főleg a lángnélküli atomizálás során jelentkezik.

A háttérkorrekcióra számos eljárást dolgoztak ki. Az egyik eljárás szerint a referenciaoldat elnyelését mérik az alkotó rezonanciavonalának a hullámhosszán, és ezt az értéket a minta elnyeléséből levonják. Az eljárás megkívánja, hogy mindkét esetben a kísérő anyagok (mátrix) összetétele azonos legyen. Egy másik, pontosabb eljárás szerint, az alkotó elnyelését két mérésből határozzák meg: az egyik mérést a rezonanciavonalon végzik, a másikat pedig annak közvetlen közelében, attól 0.1 - 0.5 nm távolságra. Az első méréssel az összelnyelést határozzák meg, míg a másodikkal csak a nemspecifikus elnyelést. A két jel különbsége pedig az atomi elnyelés értékét adja.

A háttérkorrekciót leghatékonyabban műszeres úton lehet megvalósítani, deutérium sugárforrást alkalmazva, vagy a Zeemann-effektust illetve az üregkatódos lámpa nagy áramerősségeknél fellépő emissziós-vonalkiszélesedésének jelenségét (Smith-Hieftje módszer, 1983).

A deutérium sugárforrással megvalósított háttérkorrekció esetében két sugárforrást alkalmaznak, a lángot felváltva világítják át a deutérium illetve az üregkatódos sugárforrással. A deutérium sugárforrással az összelnyelést mérik a monokromátor sáv szélességének megfelelő kb. 100 pm-es hullámhossz tartományban, míg az üregkatódos sugárforrással csak a rezonancia vonalon. A két jel különbsége pedig az atomi elnyelést adja.

A Zeemann-háttérkorrekció egyik változata esetében az üregkatódos sugárforrást erős (~10 kG), homogén mágneses térbe helyezik. A mágneses tér hatására, a normál Zeemann effektust mutató elemeknél, az emissziós spektrumvonal 3 komponensre hasad fel. Az egyik komponens,  $\pi$ , hullámhossza azonos a rezonanciavonal hullámhosszával, amely a  $\Delta M = 0$  mágneses kvantumszám átmenetnek felel meg. A másik két komponens, a  $\sigma^+$  és  $\sigma^-$ , a  $\Delta M = 1$  illetve  $\Delta M = -1$  átmeneteknek felelnek meg. A  $\sigma^+$  komponens hullámhossza 13 pm-el nagyobb, mint a  $\pi$  komponensé, a  $\sigma^-$ -é pedig ugyannyival kisebb. A  $\pi$  és  $\sigma$  komponensek polarizációs síkja egymásra merőleges. A monokromátor elé helyezett polarizációs szűrő elforgatásával felváltva mérik a rezonanciavonalon ( $\pi$ ) illetve a nemrezonancia dublettek ( $\sigma$ ) hullámhosszán az elnyelést. A két elnyelés különbsége az atomi elnyelés pontos értékét adja. Ezen eljárás előnye, hogy csak egy sugárforrást és egy optikai utat használ fel, a sávós elnyelést a rezonanciavonalhoz közel mérik, ezért a korrekció pontos. Hátránya, hogy erős mágneset igényel, az erős mágneses térben csökken a sugárforrás stabilitása, a polarizációs szűrő a lámpa sugárzó energiájának jelentős részét elnyeli.

A Smith-Hieftje - háttérkorrekció esetében az üregkatódos sugárforrást váltakozva kis illetve nagy áramerősséggel üzemeltetik. Kis áramerősségnél a lámpa keskeny, nagy sugárzó energiájú vonalat sugároz a rezonanciavonal hullámhosszán. Ekkor az összelnyelést (az atomi és molekuláris elnyelést) mérik. Nagy áramerősségnél az emissziósvonal szélessége jelentősen megnő, ugyanakkor a vonalinverzió jelensége is fellép. Emiatt a rezonanciavonal hullámhosszán a lámpa sugárzóenergiája csökken, míg ennek közvetlen közelében magas



értékű marad. Ekkor a nemspecifikus elnyelést mérik. A két elnyelés különbsége az atomi elnyelést adja. Előnye: csak egy sugárforrást alkalmaz, nem igényel erős mágnezt. Ezért a berendezés optikai szempontból egyszerű, energiaszükséglete is alacsony.

### Atomabszorpciós meghatározások

Az AAS eljárást kizárólag mennyiségi meghatározásokra alkalmazzák a következő módszerek alapján:

1. A kalibrációs görbe módszere. Akkor alkalmazzák, ha az atomizálást zavaró tényezők nem befolyásolják. A módszer abban áll, hogy kiértékelő görbét készítenek olyan oldatsorozattal (standard oldatok), amely a mintával azonos összetételű, az alkotót pedig ismert koncentrációban tartalmazza. A mért abszorbanciaértékeket a koncentráció függvényében ábrázolva, az ismeretlen koncentráció a kalibrációs görbéből leolvasható.
2. A standardadagolás (addíció) módszerét a bonyolult összetételű minták és az atomizálást zavaró hatások jelenlétében alkalmazzák. Az alapelv: az ismeretlen koncentrációjú mintához ( $C_x$ ) a meghatározandó komponens ismert koncentrációjú oldatát adják ( $C_s$ ) egy vagy több részletben és a mért elnyelés adatokból az eredeti koncentrációértéket kiszámítják:

$$C_x = C_s A_x / A_{x+s} - A_x \quad (8)$$

ahol:  $A_x$  - a mintaoldat elnyelése,  $A_{x+s}$  - pedig az elnyelés az ismert mennyiségű standard beadagolása után. A többszörös standard adagolás esetében a meghatározás pontossága jelentősen növelhető, mivel a számított koncentráció több meghatározás átlagértéke. Többszörös standardadagolás esetében a koncentráció meghatározása grafikus úton is lehetséges. Ábrázolva az  $A$  értékeket  $C$  függvényében egy egyenest kapunk. Az egyenes tengelymetszete az  $A = 0$  pontban a  $C_x$  értéket adja.

Az AAS lehetővé teszi egyes elemek, főleg anionok, közvetett meghatározását azáltal, hogy az anionok jelenlétében a kation egy része csapadék formájában kicsapódik. Mérve az ismert koncentrációjú fémionoldat elnyelését a kicsapás előtt illetve utána, az anion pontos mennyisége megállapítható. Pl. a  $SO_4^{2-}$  ionok mennyisége a Ba elnyelés-változásából meghatározható, a halogenid-ionok mennyisége pedig az Ag elnyelésének változásából.

Az AAS eljárások egy csoportját képezik azok az eljárások, amelyek során az alkotót illékony vegyületté alakítják és a gőzöket közvetlenül a lángba vagy az atomizáló cellába juttatják.

Hideggőzök technikáját a higany meghatározására fejlesztették ki, egyedüli folyékony fém lévén szobahőmérsékleten. Ennek következtében a Hg gőznyomása nagy, könnyen és szelektíven kiűzhető a mintából, ha előzőleg a higanyvegyületeket elemi higannyá redukálják. Redukálószerként  $SnCl_2$ -t, hidrazint, hipofoszforsavat,  $NaBH_4$ -t használnak. A gőzöket semleges gáz segítségével ( $N_2$ , Ar) egy 15 cm hosszú, 0,75 cm átmérőjű, kvarc ablakkal lezárt üvegcsőbe vezetik, ahol a gőzök elnyelését mérik szobahőmérsékleten, 253,65 nm hullámhosszon. A nemspecifikus elnyelést a vízgőzök okozhatják, ezeket előzőleg eltávolítják. Az érzékenység növelése érdekében a Hg gőzöket Au vagy Ag felületen először megkötik, majd a fém gyors felmelegítésével elbontják az amalgámot, pillanatszerűen felszabadítva a higany teljes mennyiségét.

A hidridképzés technikája a periódusos rendszer 14., 15. és 16. csoportjának néhány eleme esetében alkalmazható (Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, és Te), melyek illékony hidridet képeznek, oxidációs állapotuktól függetlenül. A fémhidridet úgy állítják elő, hogy savas közegben naszcens hidrogénnel a fémet redukálják, miközben a hidrogénfelesleg hatására hidrid

keletkezik, amelyet egy semleges gázzal közvetlenül a lángba vezetnek. Redukálószerként Zn, Mg, Al szolgál sósavas közegben, valamint  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  sósavas közegben. A redukció elektrokémiai úton is megvalósítható. A redukció illetve a hidridképződés meggyorsítására L-ciszteint vagy L-cisztint használnak. A hidridképződés határfoka az illető fém természetének valamint oxidációs állapotának függvénye. Legkönnyebben az As, Sn, Sb képez hidridet gyakorlatilag 100%-os hatásfokkal, míg az ólom legnehezebben, kb. 5% -os hatásfokkal.

Az AAS eljárás alkalmazási lehetőségei jelentősen kibővültek az ún. kapcsolt eljárások (hyphenated methods) bevezetésével, melynek során az AAS spektrométert egy más berendezéssel, pl. nagyteljesítményű folyadékkromatográfval kapcsolnak össze (HPLC-AAS). A kromatográfiás oszlopon első lépésben az elegy alkotóit választják szét, majd az AAS spektrométerrel, az alkotókat mennyiségileg határozzák meg. Így eme kapcsolt eljárásnak egyre nagyobb szerep jut, pl. az As, Pb, Hg, Sn, Cr vegyületek speciációs analízisében környezeti mintákból.

### **Irodalomjegyzék**

- 1] Hobard H. Willard, Lynne L. Merrit, jr., John Dean, Frank A. Settle, jr.: Instrumental Methods of Analysis, 7th Edition, Wadsworth Publishing House, Belmont, CA, 1988.
- 2] Kékedy László: Műszeres Analitikai Kémia, Válogatott fejezetek, I, Az Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 1995.
- 3] Kékedy Nagy László: Műszeres Analitikai Kémia, Egyetemi jegyzet, Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, 1998.
- 4] Emil Cordoş, Tiberiu Frenţiu, Ana-Maria Rusu, Michaela Ponta, Alpár Fodor: Analiza prin spectrometrie atomică, Institutul Naţional de Optoelectronică, Bucureşti, 1998.

## Modern analitikai kémiai eljárások

*Dr. Kékedy-Nagy László*, egyetemi tanár  
BBTE, Vegyészmérnöki kar, Analitikai tanszék

### II. Elektrokémiai eljárások

Az elektrokémiai (elektroanalitikai) eljárásokon azokat az eljárásokat értjük melyekben az anyag mennyiségi, esetleg minőségi meghatározása az elektrolitokban és oldadékokban való áramvezetés jelenségein valamint egy szilárd fázis és elektrolitok vagy oldadékok fázishatárán lejátszódó jelenségein alapszanak. Ezen eljárások általános jellemzője, hogy a bemenő jel, vagy a kimenő jel, vagy esetleg mindkettő elektromos természetű. Az alkalmazott bemenő jel lehet áram, feszültség vagy reagens, a mért analitikai jel pedig: elektromos feszültség, áramerősség vagy elektromos ellenállás. Az elektrokémiai eljárások felosztása több kritérium alapján lehetséges. Az egyik felosztás két paramétert vesz figyelembe:

- **Az anyagszállítás módja az oldatban ill. oldadékban** - mely egyenes következménye az elektródokon lejátszódó kémiai folyamatok mértékének. Az anyagszállítás az oldatban három féle módon történhet: konvekcióval (hő- vagy a sűrűség gradiens hatására), ionvándorlással (potenciál-gradiens hatására) illetve diffúzióval (koncentráció gradiens hatására). A valóságban mindhárom anyagszállítási mód egy időben fellép, de különböző mértékben, az elektrolit összetételének, a gerjesztő jel természetének a függvényében. Lényeges, hogy az anyagszállítás csak egy módon történjen a mérés folyamán. Ez, a kísérleti körülmények, a bemenő jel gondos megválasztásával érhető el.
- **A gerjesztés természete és alakja**, mely meghatározza a kimenő jel természetét és alakját. Például, az elektródokra kapcsolt feszültség (bemenő jel) hatására az áramkörben elektromos áram jelenik meg (kimenő jel).

Egy másik felosztása az elektroanalitikai eljárásoknak az elektród - elektrolit határfelületen fellépő **egyensúlyok** függvényében történik. Ezek szerint vannak: egyensúlyi vagy statikus módszerek illetve változó, nem egyensúlyi, tranziens módszerek. **Statikus módszerek** esetén az elektród - elektrolit határfelületen be van állva a termodinamikai egyensúly, értéke időben nem változik. Az oldatot erősen keverik, ezért az egyensúlyi érték a határfelületen és az oldatban ugyanaz, a koncentráció gradiens majdnem teljesen ki van küszöbölve. Az elektródpotenciált mérik nulla áramerősség mellett, a mért jel az alkotó oldatbani koncentrációjával arányos. **Tranziens módszerek** esetében, pl. voltammetria, az elektródon anyagátalakulás (elektrolízis) történik, emiatt az elektród-elektrolit határfelületen nincs egyensúlyi állapot, az ionok koncentrációja nagymértékben különbözik az oldatban levő egyensúlyi koncentrációtól. Az elektródra állandó feszültséget kapcsolnak és mérik a rendszeren áthaladó áramerősséget. A pillanatnyi áramerősség a folyamat megindulásától eltelt idő függvénye, a két érték szorzata pedig az adott időpillanatig az átalakult anyagmennyiséget jelenti.

#### 1. Potenciometriás eljárások

A potenciometria az elektródpotenciálok mérésén alapuló analitikai eljárás. Az elektródpotenciál az elektrolitok vagy oldadékok és egy szilárd fázis határán lejátszódó jelenségek következtében lép fel. Az elektródpotenciált önmagában meghatározni nem lehet, ezért az elektródot egy másik, állandó potenciálú elektróddal, galvánelemmé kapcsolják össze és mérik a cella elektromotoros erejét nulla áramerősség mellett. Azt az elektródot, melynek a potenciálja a mintában jelenlevő valamely alkatrész koncentrációjával van összefüggésben

**indikátorelektrodnak vagy munkaelektrodnak** nevezzük, a másik elektródot, melynek potenciálja állandó, **viszonyító, összehasonlító vagy referencia elektrodnak**. A galvánelem két, egymástól térben elkülönített redoxi rendszer (két félcella). A galvánelemben a redoxi reakciók spontán módon mennek végbe ( $\Delta G \ll 0$ ). Egy adott redoxi rendszer elektródpotenciálja különböző termodinamikai, kinetikai és kísérleti paraméterek függvénye. Ezt az összefüggést általánosan az

$$E = f(C, i, A, a_M, m, \alpha, k_s, T) \quad (1)$$

összefüggéssel adható meg, ahol: C - a potenciálmeghatározó komponens koncentrációja (aktivitása) az elektród felületén; i - a rendszeren áthaladó áram; A - az elektród felülete;  $a_M$  - az elektród anyagának termodinamikai aktivitása; m - az anyagtranszportra (az elektrolitban) jellemző paraméter;  $\alpha$  - (elektron) átlépési faktor;  $k_s$  - az elektronátlépési folyamat sebességi állandója; T - abszolút hőmérséklet. A potenciometriában az elektródpotenciált kevés paraméter határozza meg, ezt explicit formában a Nernst egyenlet adja meg:

$$E = E_0 + RT/nF \ln a_{ox}/a_{red} \quad (2)$$

ahol:  $E_0$  - az elektród normálpotenciálja (V); R - egyetemes gázállandó ( $8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), n - töltésszám változás egy ionra vonatkoztatva; F - Faraday állandó ( $96494 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Az  $RT/nF$  arány az ún. Nernst faktor, S-sel jelölik, és az elektród érzékenységet jelenti. A Nernst egyenlet alapján az elektródpotenciál az ionok aktivitásától függ, mely az oldatban eltér a komponens analitikai koncentrációjától. Elektrolit-oldatok esetében az aktivitás és koncentráció közötti átszámítási tényező az aktivitási koefficiens, gázhalmazállapotú komponensek esetében pedig a fugacitási koefficiens. A szilárd halmazállapotú tiszta komponens aktivitása egységnyi.

A elektródpotenciált meghatározó egyensúlyi folyamat alapján a potenciometrikus szenzorok két csoportra oszthatók: elektroncsere egyensúly és ioncsere-egyensúly alapján működő szenzorokra.

### 1.1. Elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok

Ezen csoportba tartozó elektródok működése az  $M^{n+}(o) + ne^- \leftrightarrow M(s)$  egyensúlyon alapszik, ahol (o) és (sz) az M anyagot jelenti az oldatban illetve a szilárd fázisban. A legjelentősebb elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok a következők:

**a. Az elsőfajú elektród**, amelynél a fémelektrod a saját jól oldódó sójának az oldatába merül. Az elsőfajú elektród kationra működik reverzibilisen. Az elektródpotenciál a Nernst-egyenlet szerint a fémkation aktivitásának a függvénye:

$$E = E_0 + 2,303 RT/nF \log a_{M^{n+}} \quad (3)$$

Az elektródtípus hátránya, hogy működését az oldatban jelenlevő redoxi rendszerek zavarják. A gyakorlatban leginkább használatos elsőfajú elektród az Ag, Cu, Hg, ritkábban Zn, Cd, Pb elektród.

**b. Másodfajú elektród** esetében a fémelektrod saját szilárd halmazállapotú, vízben rosszul oldódó sójával van érintkezésben, az elektrolit pedig a csapadék anionjának egy jól oldódó vegyülete. Az elektród potenciálját, a szilárd fázisú rosszul oldódó só által szabályozott módon, az anion aktivitása határozza meg, tehát az anionra működik reverzibilisen. A Nernst egyenlet alapján:

$$E = E_0 + 2,303 RT/nF \log a_{M^{n+}} \quad (4)$$

A kation aktivitását az oldatban a csapadék oldhatósága szabja meg,  $K_s = a_{M^{n+}} a_{X^-}$ , innen

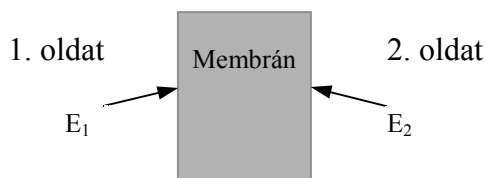
$$E = E_0' - 2,303 RT/nF \log a_{X^-} \quad (5)$$

Ezeket az elektródokat referencia elektródként alkalmazzák, a munkaelektrod potenciáljának a mérésére, úgy, hogy az anion aktivitását állandó értéken tartják. A velük szemben támasztott legfontosabb követelmények: a reverzibilitás, az elektród potenciáljának reprodukálhatósága és időbeli állandósága. A legfontosabb referencia elektródok a kalomelektrod ( $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$ ), az ezüst-ezüstklorid elektród ( $Ag / AgCl / KCl$ ), a talamid elektród ( $Tl / TlCl / KCl$ ). Ez utóbbi elektród nagy előnye, hogy  $135^\circ C$ -ig nem mutat termikus hiszterézist, ezért magasabb hőmérsékleten történő méréseknél alkalmazzák. Hátrányai: oxigénérzékenysége ( $TlCl + 2H^+ + 2Cl^- + 1/2 O_2 = TlCl_3 + H_2O$ ) és toxicitása. A KCl oldat töménysége alapján készítenek 0,1 N; 1 N; 3,5 N illetve telített KCl-os referenciaelektrodot. A másodfajú elektródokat úgy készítik, hogy az elektródot az elektrolittal egy üvegcsőbe zárják, melynek egyik végén található kerámiadugó, kapilláris stb. biztosítja a mintával az elektromos kapcsolatot.

**c. Nullafajú vagy redoxi elektród.** Kémiaailag közömbös, nemesfém-ből készül (Pt, Au) vagy grafitból, vékony ( $5 \mu m - 5 mm$  átmérőjű) fém-szál,  $1-2 cm^2$  nagyságú fémlemez vagy  $1-2 mm$  vastagságú, kb.  $10 mm$  átmérőjű korong formájában. Szerepe az elektronátmenet biztosítása az oldat-szilárd fázis határfelületén. Az oldatban található összes redoxi rendszerre reverzibilisen működik, ezért nem ionszelektív. Potenciálját az oldatban levő redoxi-rendszer természete és a komponensek aktivitása határozza meg, értékét pedig a Nernst egyenletből lehet kiszámítani.

## 1. 2. Ioncsere-egyensúly alapján működő elektródok

Ezeket az elektródokat még ionszelektív (ISE) vagy membrán elektródoknak is nevezik, működésük a  $RX + Y \leftrightarrow RY + X$  ioncsere egyensúlyon alapszik, ahol RX, RY az elektród anyagában található iont, X és Y az oldatban levőt jelenti. Az elektród egy szilárd vagy folyékony halmazállapotú membrán, amely két elektrolit oldatot választ el egymástól. Az elektródpotenciál kialakulása e két fázis határfelületén bekövetkező szelektív ioneloszlás eredménye. A szelektivitás úgy áll elő, hogy a membrán csak egyes komponensekre áteresztő, másokra nem. A szelektív ioneloszlás különböző fizikai egyensúlyok alapján jönnek létre, ezek közül a legfontosabbak: az ioncsere, a diffúziós és a Donnan egyensúly. E három egyensúly részesedése a membránpotenciál kialakításában különböző, a membrán és az elektrolit tulajdonságai függvényében. A membránpotenciál értékét az ioncsere egyensúlyi állandója határozza meg valamint az ionok mobilitásának a hányadosa a membránban. Az ionszelektív elektródot a IUPAC megállapodás értelmében:



jelölhető, a membránpotenciált pedig az  $E = E_2 - E_1$  különbség adja meg.

Az ionszelektív elektród potenciálja egy Nernst-típusú egyenlettel írható le:

$$E_{ISE} = E^0 \pm RT/nF \log a_2 / a_1 \quad (6)$$

ahol:  $E^0$  - az ionszelektív elektród normálpotenciálja ( $a_1 = a_2 = 1$ );  $n$  - az ion töltése;  $a_1$  és  $a_2$  - azon ionok aktivitása a membrán két oldalán amelyre a membrán szelektív. Kationok esetében a (6) egyenletben az előjel pozitív, anionok esetében pedig negatív. A membránpotenciált úgy lehet megmérni, hogy a két oldatba két azonos referencia elektródot helyeznek és méri a galvanelema e.m.e.-jét, mely egy Nernst-típusú összefüggéssel adható vissza:

$$E_{ISE} = \text{konst.} \pm S \log a_2 / a_1 \quad (7)$$

amelyben  $S$  - a Nernst faktor; a konstans pedig három, állandónak feltételezett potenciálérték algebrai összege:

$$\text{konst.} = E_{\text{ref}2} - E_{\text{ref}1} + E^0 + E_j \quad (8)$$

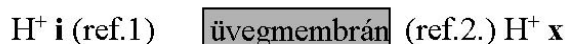
ahol  $E_{\text{ref}1}$ ,  $E_{\text{ref}2}$  - a vonatkozási elektródok potenciálja;  $E_j$  - a folyadék-folyadék határfelületi potenciál. Mivel ezen tagok pontos értéke nem ismeretes, s rendszerenként is, időben is változnak, az elektródokat minden esetben kalibrálni kell. A pontosság tehát kicsi, ezzel szemben az ionszelektív elektródok 4 - 6 dekádát is átfogó koncentrációtartományban (általában  $10^{-1}$  -  $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>) alkalmazhatók, a meghatározási határ kb.10 ppb. Ha a membrán mindkét oldalán ugyanaz az oldat van, a viszonyító elektródok is azonosak, a membránpotenciál értékének nullának kellene lennie. A valóságban ez nullától különbözik, mivel a membrán két oldalának fizikai és kémiai sajátságai nem azonosak (iontartalom, adszorpcióképesség stb.). Ezt az eltérést az elektród **asszimetria potenciáljának** nevezik, értéke időben változik. Azt a pontot, ahol az ionszelektív és a referencia elektródokból álló galvanelem potenciálja nulla, **izopotenciális pontnak** nevezik. Ezen pont alatt egy olyan oldat aktivitását értik, amelynél az előbbi feltétel teljesül és az elektródrendszer potenciálja a hőmérséklettől független. Ez úgy valósítható meg, hogy az ionszelektív elektródban egy olyan puffert alkalmazunk, amelynek az aktivitásváltozása a hőmérséklettel pontosan kiegyenlíti a két vonatkoztatási elektród hőmérsékletfüggését.

Az ionszelektív elektródokat a membrán halmazállapota és kémiai felépítése alapján osztályozzák. Ennek alapján lehetnek: szilárd membránelektrodok (homogén- illetve heterogén membránok) és folyékony membránelektrodok. A szilárd homogén membrán lehet egykristály (LaF<sub>3</sub>, PbS stb.), szilárd sóoldadék (BaSO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>S - AgX stb.), üvegmembrán (pH-érzékeny, alkáliion-érzékeny stb.), mely csak az elektrokémiai aktív anyagot tartalmazza, míg a heterogén membránban az aktív anyag egy semleges vívfázisban van egyenletesen diszpergálva. Folyékony membránelektrodok esetében az aktív anyag (ioncserélő tulajdonságú vagy semleges, makrociklikus molekula) vízzel nem elegyedő oldószerben van feloldva, az oldatot pedig porózus műanyagba (esetleg porózus üvegbe) itatják fel. A folyékony membránelektrodok a membránpotenciált kialakító alapfolyamat szerint lehetnek ioncserélő, extrakciós típusú, keláttípusú stb. elektródok. Ioncserélő tulajdonságú pl. a dodecil-foszforsav, extrakciós típusú semleges molekulák az ún. korona típusú éterek, pl. valinomicin. Az előbbi anyag Ca sóját di-oktil-fenilfoszfóniumban feloldva Ca<sup>2+</sup> ionokra szelektív elektródot nyerünk, míg az utóbbi difenil-éteres oldata K<sup>+</sup> ionokra szelektív. A legjelentősebb, leggyakrabban alkalmazott ionszelektív elektródok a következők:

**Üvegelektrodok**, melyeket a pH mérésre fejlesztettek ki még 1920-as évek elejétől kezdődően. Az első membránelektrod volt, ma a legtöbbet alkalmazott, legjobban tanulmányozott elektródtípus. Az üvegelektrod általában egyvegyértékű kationokra érzékeny, szelektivitása egy adott ionra a membrán összetételétől, az ioncsere egyensúly állandójától valamint a cserében résztvevő ionfélések mobilitásának hányadosától függ az üveggélben. (Az üveggélben a diffúzióállandó értéke egyes ionoknak több mint 1000-szer nagyobb, mint a száraz rétegben). Az üvegmembrán összetételének függvényében kétféle típust fejlesztettek ki, hidrogén ionra (pH) illetve kationokra (pM) érzékeny elektródokat. Például, a 20 % Na<sub>2</sub>O, 10 % CaO, 70 % SiO<sub>2</sub>-ot tartalmazó membrán H<sup>+</sup>-ra érzékeny, a 17 % Na<sub>2</sub>O, 11 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 71

% SiO<sub>2</sub>-ot tartalmazó membrán Na ionokra érzékeny. Az üvegmembrán leggyakrabban egy alkáli- és alkáliföldfém tartalmazó szilikát. Vizes oldatban az üveg felülete hidratálódik, megduzzad, gélréteg keletkezik. E duzzadt rétegben, melynek vastagsága 0.005 és 0.1 mm között változik, játszódik le a membránpotenciált létrehozó ioncsere folyamat:  $\text{Na}^+(\text{ü}) + \text{M}^+(\text{o}) \leftrightarrow \text{M}^+(\text{ü}) + \text{Na}^+(\text{o})$ . Ahhoz, hogy a gélréteg kialakulhasson az üvegelektrodot vízben vagy híg (0.1 N) HCl oldatban kell tartani legalább 12 órán keresztül. A membrán rendszerint gömb alakú, falvastagsága 50 µm, melyet egy üvegcső végére forrasztanak. A membrán belsejében ismert, állandó aktivitású pufferoldat van, melybe egy másodfajú elektród merül (ref.1). A H<sup>+</sup> érzékeny elektród felületén az ioncsere a Na<sup>+</sup> és H<sup>+</sup> ionok között megy végbe, a töltésszállítást a gélben és a membránban a Na<sup>+</sup> ill. a H<sup>+</sup> ionok biztosítják. A membrán külső fele a mintában található, melyben egy másodfajú elektród is van (ref.2).

A rendszer az alábbi galvánelemnek felel meg:



A galvánelem e.m.e.-jét a membrán két oldalán jelenlevő hidrogén ionok aktivitása határozza meg:

$$E = RT / F \ln a_{\text{H}_x} / a_{\text{H}_i} = 0.0591 (\text{pH}_i - \text{pH}_x) \quad (9)$$

Mivel a membrán egyik oldalán az ionaktivitás állandó (pH<sub>i</sub>), az elektród potenciálja a membrán másik oldalán található ionaktivitástól függ:

$$E = k - 0.0591 \text{ pH}_x \quad (10)$$

Az üvegelektrod potenciálja tehát lineárisan változik a pH-val, általában 2 - 9 pH értékek között. Ennél lúgosabb közegben negatív eltérés tapasztalható a linearitástól, melyet az üvegelektrod **alkálihibájának** neveznek. Oka, a gél kémiai oldódása valamint a nagy koncentrációban jelenlevő alkálifémionok. Savas közegben (pH < 1) pozitív eltérés tapasztalható a linearitástól, melyet **savi-hibának** neveznek. Oka, a gél zsugorodása erősen savas közegben, valamint a membránnal érintkező víz kis aktivitása (< 1). A pH érzékeny elektróddal történő pH meghatározás számos előnnyel bír más eljárással szemben: - az elektródpotenciál hamar beáll (max. 15 - 30 s); - az elektródpotenciál a mintában található redoxi rendszerektől független; - színes, opálos oldatokban is mérhetünk; - arzén- vagy szulfid ionokat tartalmazó mintában is reverzibilisen működik (eltérően a Pt elektródtól). Hátrányuk, a kis mechanikai ellenállás (törékenység), valamint a membrán nagy elektromos ellenállása (>100 MΩ).

**Csapadékalapú membránok** csoportjába tartoznak az ezüst halogenidekből vagy Ag<sub>2</sub>S-ből készült membránok, melyek lehetnek egykristályok vagy préseléssel előállított polikristályos korongok. Az Ag<sub>2</sub>S reverzibilis elektródként viselkedik mind az Ag<sup>+</sup>, mind a S<sup>2-</sup> ionokra nézve, az alábbi egyensúly alapján:  $\text{Ag}_2\text{S} \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$ . A csapadék oldhatósága kicsi, ezért a belőle készült elektród kb. 10<sup>-20</sup> g.ion/l koncentrációig lineáris válaszjelet ad Ag<sup>+</sup> ionokra. Ha az elektródanyag egy nehezen oldódó más fémszulfidot is tartalmaz, pl. CuS, PbS, CdS, akkor az elektród ionszelektív elektródként viselkedik ezekre az ionokra is az alábbi egyensúly alapján:  $\text{MS} \leftrightarrow \text{M}^{2+} + \text{S}^{2-}$ . Ez utóbbi egyensúly stabilizálja az egyensúlyi szulfidion koncentrációt az ezüstionokon keresztül. Hasonló egyensúlyok alapján működnek az ezüsthálogenideket tartalmazó Ag<sub>2</sub>S membránok, melyek a halogenid ionokra is szelektívek. A membránban a töltéshordozók az Ag<sup>+</sup> ionok, a vezetés pedig rácshiba-mechanizmus szerint történik. Mivel a csapadék mintegy 10 %-ban elektronvezető is, az elektród kissé a redoxi rendszerekre is érzékeny.

**Molekulaszelektív elektródok** egy potenciometriás alapérzékelőből állnak, amelyek felülete egy membránnal van bevonva. Működésük azon alapszik, hogy a membrán és az elektród között található elektrolitban (reakcióréteg) az elektród által érzékelt ion koncentrációja ill. aktivitása megváltozik egy adott molekulaféleséggel való kölcsönhatás során. Ezt az ionaktivitás-változást érzékeli az elektród. A membrán alkalmazásával egyrészt megnövelhető az elektród szelektivitása, másrészt lehetővé válik olyan anyagok meghatározása is, amelyekre az elektród nincs érzékenyítve. A membrán kémiai szempontból lehet **inaktív** vagy **aktív** membrán. Az inaktív membránnal készült elektródok a **potenciometrikus gázszensorok**. A membrán szerepe ebben az esetben a mérendő gáz szelektív áteresztése. A membrán 5 - 40 µm vastag, anyaga polietilén, polipropilén vagy teflon. A CO<sub>2</sub> meghatározására készített gázszenzor alapja egy pH-érzékeny üvegelektrod, a reakcióréteg pedig 0,1 N töménységű NaHCO<sub>3</sub> oldat. A membránon átdiffundált CO<sub>2</sub> reakcióba lép a vízzel:



Az egyensúlyi állandó kifejezéséből adódik, hogy:

$$a_{\text{H}^+} = K_a a_{\text{CO}_2} / a_{\text{HCO}_3^-} \quad (11)$$

Ha az  $a_{\text{HCO}_3^-}$  érték állandó, akkor a CO<sub>2</sub>-al egyensúlyban levő oldatban a H<sup>+</sup> ionok aktivitása arányos lesz a gáz aktivitásával (parciális nyomásával). A hidrogénionaktivitást pedig az üvegelektroddal mérik. Hasonló elven működik a SO<sub>2</sub>, az NH<sub>3</sub> gázszenzor, itt a reakcióréteg 0.1 N töménységű NaHSO<sub>3</sub> illetve NH<sub>4</sub>Cl oldat. Az aktív membránnal készült elektródok az **enzimelektrodok**. Ebben az esetben a membránban egy enzim található. Az enzim által katalizált reakció hatására a reakciórétegben megváltozik az elektród által érzékelt ion aktivitása. Az aktivitásváltozás mértéke bizonyos tartományon belül arányos a szubsztátum koncentrációjával. Például, glükózoxidáz enzim hatására a glükózból a membránban H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keletkezik (glükóz + O<sub>2</sub> ↔ glukonsav + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ennek koncentrációját, mely a glükóz koncentrációjával arányos, egy redoxi elektróddal mérik. Ha az aktív membrán a I<sup>-</sup> ionokat és a peroxidáz enzimet is tartalmazza, akkor egy I<sup>-</sup>-ion szelektív elektród eme ionok aktivitásának változását érzékeli, az alábbi egyenlet alapján:



Ezt az enzimelektrodot a vércukorszint meghatározására használják. Mivel az enzimek rendkívül szelektívek, felhasználásukkal igen szelektív elektródokat lehet előállítani. Hátrányuk, hogy az enzimelektrod működése az enzim aktivitásától függ a membránban, mely időben csökken. Ezért a membránt gyakran (átlagosan kéthetente) cserélni kell.

### 1. 3. A potenciometriás meghatározási eljárások

A potenciometriás meghatározási eljárások két csoportba oszthatók: direkt potenciometria és indirekt potenciometria vagy potenciometriás titrálás.

**a. Direkt potenciometria** a legegyszerűbb eljárás az ionkoncentráció meghatározására, mely az ionszelektív elektródból és az összehasonlító elektródból álló cella e.m.e -nek a mérésén alapszik.

**A hitelesítő görbe módszere** esetében kiértékelő görbét készítenek olyan oldatsorozattal, amely a mintával azonos összetételű, ionerőssége állandó, az alkotót pedig ismert aktivitásban tartalmazza. Így a mért cellafeszültségek mindjárt a koncentráció függvényében ábrázolhatók, az ismeretlen koncentráció a kalibrációs görbéből leolvasható.



**A nullapont-potenciometrikus módszer** alapját az a tény képezi, mely szerint két, azonos aktivitású (koncentrációjú) oldatba merülő ionszelektív elektród-pár között a potenciálkülönbség nulla. Gyakorlatban ezt, a nulla potenciálkülönbségig való titrálással vagy az ún. lineáris interpolációs módszer formájában valósítják meg. Mindkét esetben az egyik elektród a minta oldatába merül ( $a_x$ ), a másik, az ismert aktivitású standardba ( $a_s$ ). Ha az ionerősség mindkét oldatban nagyjából azonos, a cellapotenciál:

$$E_{\text{cel}} = S \log a_x / a_s \approx S \log C_x / C_s = 0 \quad (12)$$

Az oldatot addig titrálják (a töményebb oldatot vízzel, a hígabbat standard oldattal), míg a cellapotenciál nulla lesz. A titrált oldat koncentráció-változásából pedig következtetnek a minta eredeti koncentrációjára. A lineáris interpoláció esetén több mérést végeznek különböző koncentrációjú standarddal, a kapott  $E$  értékeket a  $\log C_s$  függvényében ábrázolják. Az egyenes az abszcisszatengelyt az  $E = 0$  és a  $\log C_s = \log C_x$  pontban metszi (lineáris nullapont-potenciometria).

**A standardadagolás (addíció) módszere** esetében az ismeretlen koncentrációjú mintához ( $C_x$ ) a meghatározandó komponens ismert koncentrációjú oldatát adják ( $C_s$ ) egy vagy több részletben és a mért potenciáladatokból az eredeti koncentrációértéket kiszámítják. A módszer csak akkor alkalmazható, ha a minta csak a meghatározandó alkotót tartalmazza és olyan koncentráció-tartományban, melyben az elektród érzékenysége ( $S$ ) ismert. A  $V_x$  térfogatú mintában a mért cellafeszültség:

$$E_1 = E_0' - S \log C_x \quad (13)$$

a  $V_s$  térfogatú  $C_s$  koncentrációjú standard beadagolása után pedig:

$$E_2 = E_0' - S \log (C_x + \Delta C) \quad (14)$$

ahol  $\Delta C$  a koncentrációváltozás a mintában:

$$\Delta C = V_s C_s / (V_x + V_s) \quad (15)$$

A mért cellafeszültségek különbsége:

$$E_2 - E_1 = S \log (C_x + \Delta C) / C_x \quad (16)$$

ahonnan a  $C_x$  értéke az egyenletből kifejezve, számítással meghatározható. Fontos, hogy az ionaktivitás a mintában a standardadagolás során állandó maradjon. Ez két úton érhető el: kis  $V_s$  térfogat alkalmazásával a  $V_x$ -hez képest vagy semleges elektrolit tömény oldatának adagolásával a standardhoz és a mintához egyaránt.

**b. Indirekt potenciometria (potenciometriás titrálás)** esetében az ionszelektív elektródokat indikátorelektrodként használják a titrálási görbe felvételéhez valamint az egyenértékpont meghatározásához. A potenciometriás titrálás előnyei a kémiai indikálással történő titrálásokkal szemben a következők: nagyfokú specificitás; nagy pontosság, mivel az  $E_j$  valamint az aktivitási koefficiens változása a titrálás során nem befolyásolja az egyenértékpont meghatározásának a pontosságát; színes, turbulens folyadékokban is fel lehet a titrálási görbét venni, amelyekben a kémiai indikátorok nem használhatók; keverékek esetén több egyenértékpontot is meg lehet határozni egyetlen titrálási görbéből. A potenciometriás titráláskor a cella e.m.e.-jének a változását mérik a beadagolt reagens térfogatának a függvényében. Az indikátorelektrod potenciálja a koncentráció (ionaktivitás) logaritmusának a függvényében változik, ezért a titrálási görbe is logaritmikus lefutású, inflexiós ponttal rendelkezik. Ha az indikátorelektrod a meghatározandó komponensre (vagy a reagensre) reverzibilisen működik, és ha szimmetrikus a kémiai reakció (a reagáló vegyületek

együtthatói azonosak a reakcióegyenletben), akkor a titrálási görbe is szimmetrikus, és az inflexiós pont egybeesik az egyenértékponttal. Az általános gyakorlatban a titrálási görbék asszimmetrikusak, de az inflexiós pont kellő pontossággal megközelíti az egyenértékpontot. Potenciometriás titrálás esetében tehát az inflexiós pontot határozzák meg, melyet az egyenértékponttal azonosítanak. Az alkalmazott eljárások a következők:

**Grafikus eljárások** esetében a titrálási görbét (az  $E = f(V)$  függvényt), ábrázolják és mértani szerkesztéssel határozzák meg az inflexiós pontot (érintő körök, paralelogramma módszer stb.). A grafikus eljárások egyszerűek, gyorsak, mérsékelt pontosságot biztosítanak. Akkor alkalmazhatók, ha az egyenértékpont körül nagy a potenciálváltozás.

A **számítási eljárások** jóval pontosabbak az előbbieknél, mivel az inflexiós pontot a titrálás számszerű adataiból számítják ki. Az egyik változat a **potenciálugrás-interpolálás módszere** vagy a **Hostetter-Roberts módszer**. Lényege, hogy az inflexiós pontban a titrálási görbe elsőrendű deriváltjának értéke maximális, a másodrendű pedig nulla. A mérőoldatot egyenlő  $\Delta V$  részletekben adagolják és mérik a megfelelő  $\Delta E$  potenciálkülönbségeket a titrálási görbének az egyenértékpont előtti és utáni szakaszán. Interpolálással pedig meghatározzák azt a  $V$  értéket ( $V_{eé}$ ) amelynél a másodrendű derivált értéke nulla:

$$V_{eé} = V_i + \Delta V \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_2} \quad (17)$$

ahol  $V_i$  a potenciálugrás előtti térfogatot jelenti,  $\Delta V$  a titrálás lépése,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  a másodrendű deriváltak értéke az egyenértékpont előtt ill. után. A titrálás pontossága a  $\Delta V$  értékétől függ valamint a görbe meredekségétől az egyenértékpont körül. Minél nagyobb ez az érték, annál kisebb lehet a  $\Delta V$ . A  $\Delta V$  értéke addig csökkenthető míg a beadagolás után szignifikáns potenciálváltozás észlelhető. Ez a minimális térfogat hozzávetőlegesen 0.03 ml. Az egyenértékpont a legcélszerűbben a **Gran-módszer** szerint linearizált titrálási görbe segítségével állapítható meg. Lényege, hogy az ionszelektív elektród által érzékelt ion koncentrációját ábrázolják (vagy ezzel arányos mennyiséget) a mérőoldattérfogat függvényében. Ez az összefüggés lineáris, ha a hígulást is figyelembe veszik. Az egyenes metszéspontja az abszcisszával az egyenérték térfogatot jelenti. Ha a meghatározandó ion koncentrációja  $C_x$ , a minta térfogata  $V_x$ , és a mérőoldat koncentrációja  $C_s$ , akkor a  $V$  mérőoldattérfogat beadagolása után, a meghatározandó ion koncentrációja az alábbi értékre csökken:

$$C = (C_x V_x - C_s V) / (V_x + V) \quad (18)$$

Ezt az értéket behelyettesítve a Nernst egyenletbe, a  $10^{E/S} (V_x + V)$  a  $V$  függvényében egy egyenest ad, amely a  $V$  tengelyt az egyenértékpontban metszi ( $V_{eé}$ ). Az ismeretlen koncentráció pedig:

$$C_x = C_s V_{eé} / V_x \quad (19)$$

A Gran-módszer előnyei: a nagy pontosság, mivel az egyenértékpont meghatározásához a titrálási görbe minden pontját felhasználják. Segítségével az egyenértékpont biztosan meghatározható még lapos titrálási görbék esetén is.

**Potenciometriás titrálási eljárások** több változata ismeretes. A leggyakrabban alkalmazott eljárások a következők:

**Klasszikus eljárás**, mely során a cella e.m.e.-jét mérik a beadagolt reagenstérfogat függvényében, az egyenértékpontot grafikusan vagy számítással határozzák meg.

**Végpont potenciálra történő titrálás.** Lényege, hogy ismerve a cella e.m.e.-jét az egyenértékpontban, a mintát addig titrálják, míg a cella e.m.e.-je azonos lesz ezzel az értékkel és a reagensfogyást egyenesen a bürettáról olvassák le. Ennek az eljárásnak nagy előnye, hogy könnyen automatizálható, az automata titráló készülékek legnagyobb része ezen az elven működik.

**Differenciál titrálás.** Az eljárás abban különbözik az előbbiektől, hogy ez esetben a mintába két indikátor elektród merül, és e két elektród közötti potenciálkülönbségét mérik a beadagolt mérőoldattérfogat függvényében. A kísérleti körülmények úgy vannak megválasztva, hogy a két indikátorelektrod nem egy egyformán reagál a koncentráció változásokra (az egyik elektródot elkülönítik (főkezett elektród), két különböző fémből készült elektródot vagy különböző felületi aktivitású azonos elektródot használnak stb.). Mivel a koncentrációváltozás az egyenértékpont körül a legnagyobb, a potenciálkülönbség hirtelen változást mutat e pont körül. Ábrázolva a  $\Delta E$  változását a  $V$  függvényében egy éles csúccsal rendelkező görbét nyernek, az egyenértékpontnak pedig a görbe maximuma felel meg. Az eljárás elnevezése onnan ered, hogy az így felvett titrálási görbe a klasszikus, S alakú, görbe elsőrendű deriváltját jelenti.

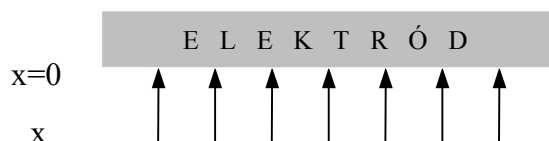
## 2. Voltammetriás eljárások

A voltammetriás eljárások esetében az oldaton vagy olvadékon áthaladó elektromos áramot mérik az indikátorelektrod potenciáljának a függvényében. Az elektromos áram megjelenése egy adott potenciálon az indikátorelektrodon történő anyagátalakulás következménye (elektrolízis). Ezt az áramot **Faraday-áramnak** ( $i_f$ ) nevezik. A kísérleti körülményeket pedig úgy választják meg, hogy az anyagszállítás csak diffúzióval történjen és, hogy ez a folyamat legyen egyben a sebesség meghatározó is. Ebben az esetben a mért elektromos áramot **diffúziós áramnak** is nevezik. A voltammetriás módszereket két szempont szerint osztályozzák: az alkalmazott indikátorelektrod, illetve az indikátorelektrodra kapcsolt feszültség típusa alapján.

Az alkalmazott indikátorelektrod (vagy munkaelektrod) lehet: - **állandó felületű elektród**, melynek a felülete időben nem változik. Az elektród lehet szilárd halmazállapotú (Pt, Au, grafit, Ag stb.) vagy folyékony halmazállapotú (higany). A szilárd halmazállapotú elektród alakja lehet szál, korong vagy gyűrű, melyet egy henger alakú szigetelő rúd egyik végébe ragasztanak. A korong vagy gyűrű alakú elektród a szigetelő rúd végének a síkjában található, míg a szál alakú 1-2 cm hosszban kiáll a szigetelőből. Az elektródok átmérője 10  $\mu\text{m}$  - 1 mm között van, felületük 0,01 - 10  $\text{mm}^2$  nagyságú. Az állandó felületű higanyelektrod lehet függő higanycsepp (HMDE) vagy 10 -150  $\mu\text{m}$  vastagságú higanyréteg (MFE), melyet elektrolízissel hoznak létre Pt- vagy grafit-elektrod felületén; - **változó felületű elektród**, melynek a felülete időben állandóan változik. E típusba egyetlen elektród fajta tartozik, a csepegő higanyelektrod, felülete egy időben növekvő gömbfelület. Ezt a higanyelektrodot úgy hozzák létre, hogy egy 0.05 - 0.1  $\mu\text{m}$  belső átmérőjű üvegapillárison keresztül folyik a higany, a kapilláris alsó vége pedig az oldatban van. A kapilláris másik vége egy rugalmas csövön keresztül egy higanytartályhoz kapcsolódik. A csepegő higanyelektrodot alkalmazó voltammetriás módszer a **polarográfia**.

Az indikátorelektrodra kapcsolt feszültség típusa alapján megkülönböztetnek: egyenáramú, váltóáramú és impulzus voltammetriás módszereket. Egyenáramú voltammetria esetén gerjesztő jelként egyenfeszültséget alkalmaznak. Váltóáramú voltammetriában az indikátorelektrodra egy állandó amplitúdójú szinusz vagy négyszöghullámú feszültséget kapcsoltak, míg az utóbbi esetben az alkalmazott jel egy rövid ideig tartó, négyszög alakú feszültségimpulzus.

Sík elektródoknál a diffúzió csak egyetlen, e sík felületre merőleges irányban történik. Ez a **lineáris diffúzió**. Ugyanakkor feltételezzük, hogy az ionvándorlás illetve a konvekció ki van küszöbölve, a mért áram nagyságát kizárólag a diffúzió szabja meg. A lineáris diffúzió modelljét a következőképpen lehet szemléltetni:



Az elektródfolyamat megindulása után egy adott  $t$  időpillanatban az anyag koncentrációja az elektród közelében az elektródfelülettől való távolság ( $x$ ) valamint az elektrolízis megindulása óta eltelt idő ( $t$ ) függvénye. Az elektrokémiai reakcióban résztvevő anyag mennyisége valamint a mért áramerősség közötti összefüggést Faraday törvénye alapján lehet megállapítani:

$$i = n.F / (dN/dt) \quad (20)$$

ahol:  $dN/dt$  - időegység alatt az elektród felületéhez érkező és ott átalakuló mólok száma. Fick I törvénye szerint a  $dt$  idő alatt diffúzióval az elektród felületére jutó  $dN$  anyagmennyiség arányos az elektród felületével ( $A$ ), a fellépő koncentrációgradienssel ( $dC/dx$ ) valamint az elektrolízis megindulása óta eltelt idővel:

$$dN = D.A (dC/dx).dt \quad (21)$$

ahol:  $dN$  - a  $dt$  idő alatt az elektródra jutó anyag mennyisége ( $dt = s$ ,  $dN = \text{mól}$ );  $A$  - az elektród felülete ( $\text{cm}^2$ );  $dC/dx$  - a diffundáló anyag koncentrációgradiense;  $D$  - a diffundáló anyag diffúzióállandója ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Az egységnyi felületre időegység alatt érkező anyag mennyiséget fluxusnak ( $f$ ) nevezzük, nagysága a diffundáló anyag koncentrációgradiensével arányos:

$$f = dN/A dt = D (dC/dx) \quad (22)$$

Figyelembe véve a koncentrációgradiens értékét az elektród felületén ( $x = 0$ ), a pillanatnyi áramerősség értéke az elektrolízis megindulása utáni  $t$  időpontban:

$$i_t = n.F.A.D (dC/dx)_{x=0,t} \quad (23)$$

Mivel a  $C$  koncentráció az elektródtól való távolság és az idő függvénye is, a koncentráció változását az időben Fick II törvénye fejezi ki:

$$(dC/dt)_{x=0} = D (d^2C/dx^2) \quad (24)$$

Az elektrolízis megindulásának pillanatában ( $t = 0$ ) az elektród felületén a vizsgált anyag koncentrációja megegyezik annak oldatbeli koncentrációjával ( $C$ ). Mivel az elektród felületén az anyagátalakulás nagyobb sebességgel megy végbe, mint ahogy diffúzió révén az pótlódik, az elektród felületén az anyagkoncentráció az idő múlásával egyre csökken, míg egy adott pillanatban nullává válik ( $C_0 = 0$ ). Ekkor, a koncentráció-gradiens eléri maximális értékét, ezért a mért áramerősség is maximális lesz. Ezt a maximális áramerősséget **diffúziós határáramnak** nevezzük és  $i_d$ -el jelöljük.

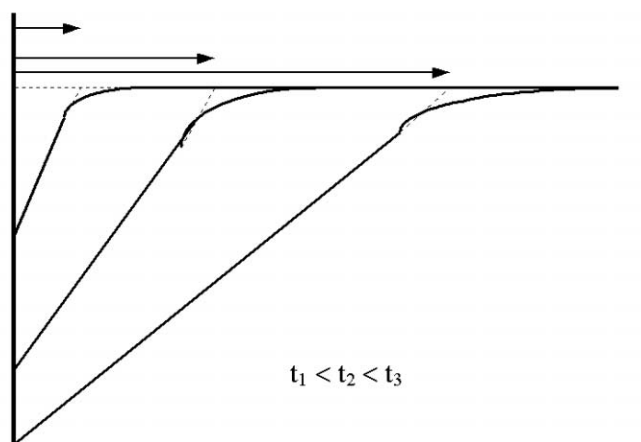
A koncentrációgradiens az elektród felületén:

$$(dC/dx)_{x=0} = (C-C_0) / (\pi.D.t)^{1/2} \quad (25)$$

a fluxus értéke pedig:

$$f_{x=0} = D (C-C_0) / (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2} \quad (26)$$

A nevezőben szereplő szorzat értéke az elektród környezetében levő és időben növekvő réteg vastagságával egyenlő ( $\delta$ ). Ezt a réteget a Nernst-féle diffúziós rétegnek nevezik, maximális vastagsága kb. 100 - 150  $\mu\text{m}$ . A diffúziós réteg vastagságának időbeli változását az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A diffúziós réteg változása időben

Ha az így kifejezett koncentrációgradiens értékét a (25) egyenletből behelyettesítjük a (23) egyenletbe, akkor a pillanatnyi áramerősség értékét kapjuk a  $t$  időpillantban (míg  $C_0 > 0$ ):

$$i_t = n \cdot F \cdot D \cdot A (C-C_0) / (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2} \quad (27)$$

a határáramszakazon pedig, amikor  $C_0 = 0$ :

$$i_{d,t} = n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot C / (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2} \quad (28)$$

Ez az összefüggés a **lineáris diffúzió egyenlete**, a **Cottrell egyenlet**. Eszerint, az állandó sík felületű elektród esetén az áramerősség időben csökken, pontosabban annak a négyzetgyökével. A diffúziós határáram,  $i_d$ , pedig egyenesen arányos az anyag analitikai koncentrációjával, diffúziós állandójának négyzetgyökével valamint az elektródreakcióban résztvevő elektronok számával egy ionra vonatkoztatva.

## 2.1. Polarográfia. Egyenáramú polarográfia

A polarográfia az a voltammetriás módszer melynél a munkaelektrod a csepegő higanyelektrod. Az egyenáramú polarográfia módszerét J. Heyrovsky dolgozta ki 1922-ben, ezért a munkásságáért 1959-ben kémiai Nobel-díjjal jutalmazták. Ha az elektrodokra egyenletesen növekvő egyenfeszültséget kapcsolnak (0.1 - 4.0 V/perc), akkor azon a potenciálértéken melyen a csepegő higanyelektrodon valamelyik ion oxidálódik vagy redukálódik, elektromos áram indul meg az áramkörben. Az elektrodokra kapcsolt egyenfeszültséget polarizáló feszültségnek is nevezik, míg a polarográfiásan redukálható vagy oxidálható anyagot **depolarizátornak**. Ábrázolva az áramerősséget a munkaelektrodra kapcsolt feszültség függvényében, a polarográfiás görbét, ún. **polarogramot** nyerik. Kis potenciálértékeknél az áramerősség értéke igen kicsi, értéke az elektrodokra adott feszültséggel közel lineárisan növekszik. Ez a **maradékáram**, jelenlétét az elektrolit oldatban nyomokban található szennyeződések okozzák, valamint a kondenzátoráram. Itt a

depolarizátor nem alakul át, koncentrációja az oldat belsejében és az elektród felületén azonos. A potenciál növekedésével egy adott értéken megindul a depolarizátor oxidációja vagy redukciója és az áramerősség hirtelen megnövekszik. Azt a potenciál értéket, amelyen az elektródfolyamat megindul, **leválási potenciálnak** nevezik. Az áramerősség az elektródpotenciál növekedésével tovább nő, míg elér egy határértéket. A polarogram felfutó szakaszán az anyagátalakulás egyre nagyobb sebességgel megy végbe és egy adott potenciálon meghaladja a diffúzió sebességét. Emiatt az elektród felületén a depolarizátor koncentrációja lényegesen kisebb mint az oldat belsejében. A határérték szakaszban az áramerősség független az elektrolizáló potenciál értékétől. A polarográfiás görbének ez a szakasza a diffúziós határáramnak felel meg. Itt az elektródreakció sebessége jóval nagyobb mint a diffúzióval az elektród felületére jutó anyag mennyisége, ezért az elektród felületén a depolarizátor koncentrációja 0. Mivel másodpercenként az oldat belsejéből diffúzióval az elektród felületére szállított anyagmennyiség időben állandó, az áramerősség is állandó marad.

## 2.2. A diffúziós áram csepegő higanyelektrodon

A csepegő higanyelektrod felülete egy, időben növekvő gömbfelület. Így a higanycsepp felülete a növekedése során mintegy szembe halad a diffundáló anyaggal, ezáltal a diffúziós réteg vastagsága csökken, az anyagfluxus pedig növekszik. Ez egy  $(7/3)^{1/2}$  - szerez fluxusnövekedést jelent egy álló elektródhoz képest (kísérletileg megállapított érték). A higanycseppet gömbnek tekintve felülete egy csepp élettartamán belül bármely  $t$  időpontban:

$$A_t = 4\pi \cdot r_t^2 \quad (29)$$

ahol  $r_t$  a gömb sugara a  $t$  időpontban. A felület kiszámításához ismerni kell a higany kifolyási sebességét ( $m$ ), illetve annak sűrűségét ( $d$ ). A  $t$  idő alatt

$$m \cdot t = (4\pi \cdot r_t^2 / 3) \cdot d \quad (30)$$

mg tömegű higany folyik ki. Innen az  $r_t$  értéke az előbbi egyenletből:

$$r_t = (3/4\pi \cdot d)^{1/3} \cdot m^{1/3} \cdot t^{1/3} \quad (31)$$

Behelyettesítve ezt az értéket a (29) egyenletbe kiszámítható a csepp felülete:

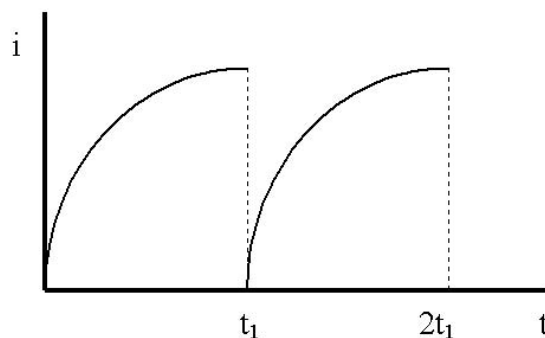
$$A_t = k \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (32)$$

Ha az  $m$  értékét mg/s-ban, a  $t$  értékét pedig s-ban adják meg, akkor a  $k$  értéke 0,85.

Egyszerűség kedvéért feltételezve, hogy az időben növekvő gömbfelület esetében is a diffúzió lineáris, az  $A_t$  értékét behelyettesítve a Cottrell- egyenletbe ((28)), az egyszerűsítések és a számértékek összevonása után kapjuk:

$$i_{d,t} = 0,732 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (33)$$

ahol: 0,732 - arányossági tényező;  $n$  - az elektródreakcióban résztvevő elektronok száma egy ionra vonatkoztatva;  $F$  - Faraday állandó;  $D$  - a diffundáló anyag diffúziós állandója ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $m$  - az időegység alatt kifolyt higany tömege (mg/s);  $t$  - a csepp keletkezésétől eltelt idő (s);  $C$  - a depolarizátor koncentrációja ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Ez az Ilkoviè-egyenlet, mely a polarogram határáram szakaszára érvényes. Ha különböző tényezők értékeit a fentiekben megadott mértékegységekben fejezik ki, akkor az áram értékét amperekben kapják. Az Ilkoviè-egyenletnek megfelelően, a pillanatnyi áramerősség a csepp élettartama alatt egy hatodrendű parabola szerint növekszik (2. ábra).



2. ábra. A pillanatnyi áramerősség változása időben

A görbe alatti terület az elektródon áthaladt töltésmennyiséget jelenti a csepp élettartama alatt. Ha ezt a töltésmennyiséget elosztjuk a csepegés időtartamával, akkor az átlagáramerősséget kapjuk ( $i_d$ ). Ez az érték azzal az állandó áramerősséggel azonos, amely a csepp élete alatt ugyanakkora töltésmennyiséget szállít mint az időben változó áram. A pillanatnyi illetve az átlagáramerősség között az összefüggés:

$$i_d = 6/7 i_{d,t} = 0.857 i_{d,t} \quad (34)$$

Behelyettesítve ezt az értéket az Ilkoviè egyenletbe:

$$i_d = 0.627 n.F.D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (35)$$

A (35) egyenletből következik, hogy egy adott depolarizátor diffúziós határáramának átlagértéke egyenesen arányos annak analitikai koncentrációjával. Ez utóbbi összefüggés a polarográfiás mennyiségi elemzés alapegyenlete. Az Ilkoviè-egyenlet a csepegő higanyelektródra csak közelítéssel érvényes, mivel a levezetésnél Ilkoviè lineáris diffúziót tételezett fel, számításait egy időben növekvő sík elektródra alkalmazva. Az utólagos kísérletekkel bebizonyították, hogy az egyenlet a diffúziós áramot kielégítő pontossággal írja le.

### 2.3. Az elektródpotenciál és a diffúziós áram kapcsolata

Reverzibilis redoxi rendszer esetében az elektród - elektrolit határfelületen stacionárius egyensúlyi állapot létezik, mivel a katódos ill. anódos elektródreakciók sebessége egyenlő. A Nernst-egyenlet értelmében az indikátor- elektród potenciálja az elektrokémiai reakcióban résztvevő komponensek aktivitásának (koncentrációjának) egyértelmű függvénye:

$$E = E_0 + (RT / nF) \ln(a_0^{ox}/a_0^{red}) \quad (36)$$

ahol:  $a_0^{ox}$ ,  $a_0^{red}$  - az oxidált ill. redukált forma aktivitása az elektród felületén. A Nernst-egyenlet csak árammentes, egyensúlyi rendszerre érvényes, de a polarográfiában is alkalmazható azon esetekben, ha a katódos és anódos elektródfolyamat sebessége igen nagy (nincs átlépési túlfeszültség). Tételezzük fel, hogy egy redoxi rendszer oxidált formája van csak jelen, az elektródon az  $ox + ne^- \leftrightarrow red$  reverzibilis elektródfolyamat megy végbe, valamint azt, hogy úgy az oxidált, mind a redukált forma az alapoldatban jól oldódik. Egyszerűség kedvéért az aktivitásokat koncentrációkkal helyettesítjük. A polarogram felfutó szakaszának megfelelő potenciálokon a diffúziós áram átlagértéke arányos a  $(C^{ox}-C_0^{ox})$  különbséggel, ahol  $C^{ox}$  a depolarizátor koncentrációja az oldat belsejében:

$$i = k_{ox} \cdot (C^{ox} - C_0^{ox}) \quad (37)$$

A határáram szakaszon pedig, mivel  $C_0^{\text{ox}} = 0$ :

$$i_d = k_{\text{ox}} \cdot C^{\text{ox}} \quad (38)$$

A rendszeren átfolyó áramerősség a redukció során az elektródfelületen képződő redukált forma koncentrációjával is arányos:

$$i = k_{\text{red}} \cdot C_0^{\text{red}} \quad (39)$$

ahol:  $k_{\text{ox}}$ ,  $k_{\text{red}}$  - az oxidált ill. a redukált forma Ilkoviè -állandója ( $k = 0.627 \text{ nF D}^{1/2} \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{1/6}$ ).

Kifejezve a  $C_0^{\text{ox}}$  és  $C_0^{\text{red}}$  értékét a (37)-(39) egyenletekből és ezeket behelyettesítve a (36) egyenletbe, kapjuk:

$$E = E_0' + (RT / nF) \ln[ (i_d - i)/i ] k_{\text{ox}}/k_{\text{red}} \quad (40)$$

Mivel a  $k_{\text{ox}}$  és  $k_{\text{red}}$  csak a diffúzióállandóban különböznek egymástól, melyek viszont nagyon közeli értékek, a  $k_{\text{ox}} / k_{\text{red}}$  arány megközelítőleg egységnyi. Így felírható, hogy:

$$E = E_0' + (RT / nF) \ln(i_d - i)/i \quad (41)$$

vagy áttérve 10-es alapú logaritmusra és standard körülményekre:

$$E = E_0' + (0.0591/n) \log(i_d - i)/i \quad (42)$$

A polarogram logaritmikus lefutású, inflexiós ponttal rendelkező görbe. Ebben a pontban a másodrendű derivált értéke zérus, az áram átlagértéke pedig a határáram értékének a fele:

$$i = i_d / 2 \quad (43)$$

Behelyettesítve az  $i$  értékét a (43) egyenletből a (42) egyenletbe:

$$E = E_0' = E_{1/2} \quad (44)$$

$E$  - nek ezt az értékét **éllépcső-potenciálnak** nevezik és  $E_{1/2}$  -vel jelölik. Ennek alapján:

$$E = E_{1/2} + (0.0591/n) \log (i_d - i)/i \quad (45)$$

Ez az egyenlet a katódos reverzibilis polarográfiás görbe matematikai egyenlete. Megfigyelhető, hogy a féllépcső potenciál értéke független a depolarizátor koncentrációjától, annak csak az anyagi minőségétől függ. Ezért, a polarográfia minőségi elemzésre is használható. Irreverzibilis elektródreakció esetén az elektródpotenciál - áramerősség közötti összefüggést az

$$E = E_{1/2} + [0.0591/(\alpha \cdot n)] \log (i_d - i)/i \quad (46)$$

egyenlet adja meg, ahol  $\alpha$  az ún. **átlépési faktor**, mely az elektródreakció reverzibilitási fokát jelenti. Értéke 0 és 1 között változik. Reverzibilis elektródreakciók esetén  $\alpha = 1$ , irreverzibilisek esetében  $\alpha \ll 1$ . Irreverzibilis elektród-reakciónál az  $E_{1/2}$  értéke a koncentráció függvénye is.

## 2.4. A maradékáram

A maradékáram a polarográfiás görbe kezdeti szakaszán jelenik meg, amikor a depolarizátor még nem oxidálódik vagy redukálódik az elektródon. Két áramkomponensből tevődik össze: egy faradaikus- ill. egy nemfaradaikus komponensből. A faradaikus áramot a vizsgálandó oldatban nyomokban jelen levő szennyeződések, pl.  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ionok stb. okozzák, melyek az elektródon redukálódnak. A nemfaradaikus komponenst még kondenzátor-,



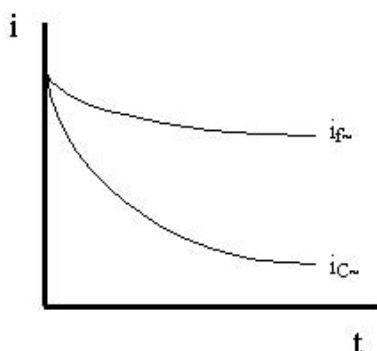
kapacitív- vagy töltőáramnak is nevezzük, mely tiszta oldatban is fellép, amelyben még nyomokban sincsenek jelen szennyeződések. Oka: az elektród-elektrolit határfelületen egy elektromos kettősréteg alakul ki, mely kondenzátorként viselkedik. A kondenzátor egyik fegyverzetét a fém, a másikat, az elektróddal ellentétes előjelű töltést, az oldatban az ionok képviselik. Azt az áramot, mely az elektromos kettősréteg kialakulásakor illetve áttöltésekor az áramkörben fellép kondenzátoráramnak nevezik ( $i_C$ ). A kondenzátoráram semmiféle elektródfolyamattal nem függ össze, minden esetben fellép, nagysága időben változik. Ennek két oka van: egyrészt a higanycsepp felülete állandóan változik, másrészt a folyamatosan változó polarizáló feszültség hatására az elektromos kettősréteg töltéssűrűsége is folyamatosan változik. Katódos tartományban kis potenciál értékeknél a Hg felülete pozitív potenciálon van az oldathoz képest. Egyenletesen növelve a polarizációs feszültséget,  $-0.6\text{ V}$ -nál (n-kalomelektrodra vonatkoztatva) a töltéskülönbség nullává válik és az elektromos kettősréteg kapacitása minimális, gyakorlatilag megszűnik létezni. Azt a potenciált, melyen nem alakul ki elektromos kettősréteg a Hg felületén, a **zéró töltés potenciáljának** nevezik ( $E_z$ ). Tovább növelve a potenciált a Hg felületének töltése negatívabb lesz az oldathoz képest, a kialakuló kettősréteg pozitív fegyverzetét most az oldat kationjai képviselik. Emiatt a kondenzátoráram iránya is megfordul. A kondenzátoráram egyenletét csepegő higanyelektrodra Ilkovič vezette le. Eszerint:

$$i_{C,t} = 0.00567 C_i (E_z - E) \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \quad (46)$$

ahol:  $C_i$  - az elektromos kettősréteg kapacitása (F);  $E_z$  - a zéró töltés potenciálja;  $E$  - az elektród pillanatnyi potenciálja;  $m$  - a Hg csepegési sebessége (mg/s);  $t$  - a csepp kialakulása óta eltelt idő (s). A (46) egyenletből látható, hogy a csepp élettartamán belül a kondenzátoráram  $t^{-1/3}$ -al arányosan változik, időben csökken, ezért értéke közvetlenül a lecseppenés előtt minimális. A polarográfás mérések érzékenységi határát a kondenzátoráram szabja meg. Egy depolarizátor híg oldatában, »  $10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ , a diffúziós határáram a kondenzátorárammal azonos nagyságrendű. Ennél hígabb oldatokban a mennyiségi meghatározás csak úgy lehetséges, hogy a kondenzátoráramot kompenzálják vagy kiküszöbölik. A kondenzátoráram kompenzálása elektromos úton történik. Sokkal hatásosabb eljárás ennek kiküszöbölésére a tast-, impulzus-, váltóáramú-, négyszög hullám polarográfia alkalmazása.

## 2.5. Tast-polarográfia

A tast-polarográfia az egyenáramú polarográfia módosított változata. Azon alapszik, hogy  $i_d$  és  $i_C$  időbeni lefutása a Hg-csepp élettartama alatt különbözik (3. ábra).



3. ábra. Az  $i_d$  és  $i_C$  változása időben

Az áramerősséget a csepp élettartama végén, közvetlenül a lecseppenés előtt mérik, amikor a csepp felülete maximális, felülete gyakorlatilag állandó, és az  $i_d/i_c$  arány értéke maximális. Fontos, hogy a csepegési idő állandó legyen és, hogy az áramot a csepegési idő meghatározott és mindig azonos tört részén mérik. Ezek a feltételek egy elektronikus időzítő segítségével valósíthatók meg. Az állandó csepegési időt úgy biztosítják, hogy az áram mérése után a Hg-cseppet mechanikusan leválasztják a Hg-oszlopról (kapillárisról). A tast-polarogram S alakú görbe, formája a klasszikus polarograméval azonos. De mivel két mérés között az írószerkezet az első mérés áramértékét jelzi ki a következő mérésig, a tast-polarogram egyenlő hosszúságú lépcsők sorozataként jelentkezik. A tast-polarográfia előnyei:

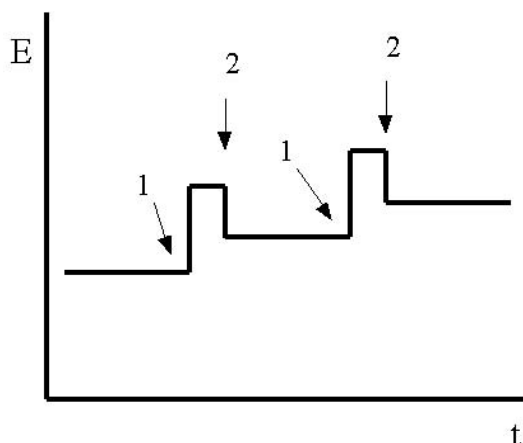
- a klasszikus egyenáramú polarográfiához képest kb. egy nagyságrenddel nagyobb érzékenység ( $\gg 5 \cdot 10^{-6}$  mol/l);
- a polarográfás lépcsőn csak nagyon kis oszcilláció jelentkezik, a mérés során csillapításra alig van szükség, ezért a polarogram kiértékelése könnyebb és pontosabb.

A tast-elvet alkalmazzák más, nagy érzékenységű, polarográfás eljárások is.

## 2.6. Impulzuspolarográfia

Az impulzuspolarográfiát a csepegő higanyelektróddal történő meghatározásokhoz fejlesztették ki, de ugyanolyan jól alkalmazható állandó felületű elektród használata esetén is (impulzusvoltammetria). Az impulzuspolarográfia több eljárást foglal magába, melyeknél a faradaikus áram váltókomponensét mérik az elektródra kapcsolt egyenfeszültség függvényében. A gerjesztő jel egy egyenfeszültségre szuperponált kb. 50 ms ideig tartó, négyszög alakú, feszültségimpulzus. Az áram mérése az impulzus végén, az utolsó kb. 17 ms-ban történik (tast-elv), amikor a kondenzátor áram gyakorlatilag nulla. A feszültségimpulzust a csepegő higanyelektrodra a csepegéssel szinkronban alkalmazzák, közvetlenül a lecseppenés előtt, mert: - méréskor a higanycsepp felülete maximális, gyakorlatilag állandó; - a mérésig eltelt idő alatt az előző impulzus okozta koncentrációgradiens az oldatban megszűnik és az új csepp felületén visszaáll az eredeti egyensúlyi koncentrációérték. A szükséges várakozási idő az elektrokémiai reakció reverzibilitásától is függ. Annál később áll be az egyensúly minél reverzibilisebb a folyamat, mivel annál több anyag redukálódott vagy oxidálódott az előző cseppen. A mérés során az  $i_f$  komponenst az áramkörbe sorosan iktatott kondenzátorral, míg az  $i_c$  és  $i_{c-}$  komponenseket a tast-elv alkalmazásával szűrik ki.

**Normál impulzuspolarográfiában** egy állandó értékű polarizáló egyenfeszültségre növekvő amplitúdójú feszültség- impulzusokat alkalmaznak (4. ábra). A polarizáló egyenfeszültséget úgy választják meg, hogy annál számmottevő elektrokémiai folyamat az elektródon ne menjen végbe. Mivel mindenik impulzus amplitúdója néhány mV -tal nagyobb az előző impulzusénál, az egymásután lecseppenő higanycseppek egyre nagyobb potenciálra kerülnek az impulzus ideje alatt.



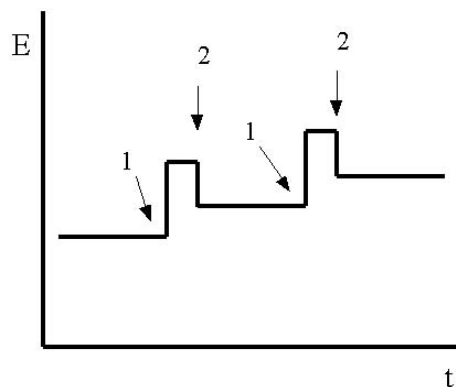
4. ábra. A gerjesztőjel változása időben normál impulzuspolarográfia esetében  
(a nyilak az árammérés időpontját jelölik)

Egy adott potenciálértéken pedig megindul az elektrolízis. A polarográfás görbe alakja a tast-eljárással felvett görbéhez hasonló, a határáram szakaszra a Cottrell egyenlet érvényes, ahol  $t$  ebben az esetben az impulzus megjelenése óta eltelt időt jelenti. Az  $i_f$  értéke az egyenlet alapján  $t^{-1/2}$ -el változik, az  $i_c$  értéke pedig ennél jóval nagyobb mértékben, egy exponenciális függvény szerint:

$$i_c = k \cdot \exp(-t/R \cdot C_i) \quad (47)$$

ahol: -  $R$  a cella ohmikus ellenállása; -  $C_i$  az elektromos kettősréteg kapacitása. Minél kisebb a cella ellenállása, annál kisebb a kondenzátoráram is. 33 ms elteltével az impulzus megjelenése után (amikor az árammérés kezdődik) az  $i_f$  keveset csökken a maximális értékéhez képest, míg az  $i_c$  értéke már gyakorlatilag nulla, így az  $i_f / i_c$  arány értéke maximális. A Cottrell-egyenlet a mennyiségi meghatározások alapja. A normál impulzuspolarográfás módszerrel  $\sim 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  koncentrációig határozhatók meg közvetlenül ionok, az elektródfolyamatok reverzibilitásától függetlenül. A módszer ugyanakkor alkalmas a mért áram diffúziós jellegének az eldöntésére is. Ábrázolva  $\log i_f$  változását a  $\log t$  függvényében a határáram szakaszon, diffúziós áram esetén egy -0.5-ös meredekségű egyenest kapunk.

A **differentiál impulzuspolarográfia** alkalmazása esetén az elektródot egy lineárisan növekvő egyenfeszültséggel polarizálják és minden Hg-csepp élettartamának a végén egy állandó amplitúdójú ( $\Delta E = 10\text{-}50 \text{ mV}$ ) négyszögimpulzust alkalmaznak. Méri az  $i_f$  változását az egyenfeszültség függvényében. Minden higanycsepp életében két mérés történik: - az első mérés kb. 17 ms ideig tart, közvetlenül az impulzus alkalmazása előtt (1); - a második mérés (2), a normál-impulzus polarográfiához hasonlóan, az impulzus utolsó 17 ms-ban (5.ábra). A kijelzett áramerősség pedig e két mérés különbsége. A differentiál impulzuspolarogram egy lépcsőzetesen változó, harang alakú görbe.



5. ábra. A gerjesztőjel változása időben a differenciál impulzuspolarográfia esetében  
(a nyilak az árammérés időpontját jelölik)

A görbe alakja a tast- vagy normál impulzuspolarogram elsőrendű deriváltjához hasonló. A csúcsáram nagyságát ( $\Delta i_p$ ) reverzibilis elektródreakciókra és kis  $\Delta E$  alkalmazása esetén ( $\Delta E < RT/nF$ ) a következő egyenlet adja meg:

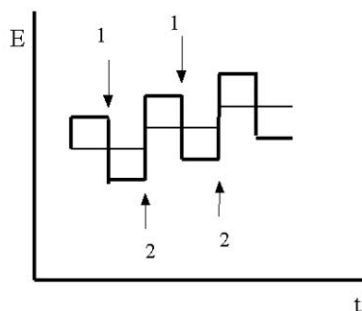
$$\Delta i_p = n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \Delta E \cdot D^{1/2} \cdot C / 4 RT \cdot (p \cdot t)^{1/2} \quad (48)$$

a csúcsáramnak megfelelő potenciálérték pedig a polarográfias féllépcsőpotenciállal egyenlő (A  $\Delta$  jel az  $i_p$  tag előtt azt jelzi, hogy minden kijelzett áramérték két mérés különbsége). Kis  $\Delta E$  alkalmazása a módszer szelektivitása ill. felbontóképessége szempontjából is előnyös. Közeli féllépcsőpotenciálu komponensek esetén,  $\Delta E_{1/2} \sim 40$  mV, a komponensek egymás mellett meghatározhatók, még akkor is, ha ezek nagyon eltérő koncentrációban vannak jelen. Ez az eljárás az egyik legérzékenyebb elektrokémiai módszer. Irreverzibilis reakciók esetében is a komponensek közvetlenül meghatározhatók  $5 \cdot 10^{-8}$  mol.l<sup>-1</sup> koncentrációban. Mennyiségi elemzésnél az érzékenység növelése céljából ajánlatos nagyobb  $\Delta E$  alkalmazása. Abban az esetben, ha  $\Delta E > RT/nF$  a csúcsáramra az előbbi egyenlet a következőképpen módosul:

$$\Delta i_p = [n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} / (p \cdot t)^{1/2}] \cdot (s-1)/(s+1) \quad (49)$$

ahol  $s = \exp(\Delta E \cdot nF / 2 RT)$ . Ilyenkor a görbe asszimmetrikussá válik, a csúcsnak megfelelő potenciálérték különbözik a polarográfias féllépcsőpotenciáltól. A differenciál impulzuspolarográfia másik előnye, hogy az érzékenység a cella ohmikus ellenállásától független. Ezért híg oldatokban is lehet mennyiségi meghatározásokat végezni, vezetősó hozzáadása nélkül. Így el lehet kerülni a vezetősóban található szennyeződések bevitelét a mintába.

A **négyszöghullámú polarográfiában** a lépcsőzetesen növekvő polarizáló egyenfeszültségre egy szimmetrikus négyszöghullám alaku feszültségimpulzust szuperponálnak. A két jelet szinkronban alkalmazzák, a négyszöghullám periódusa azonos a lépcsőfeszültség időtartamával. Mivel a négyszöghullám szimmetrikus, ezért a lépcsőfeszültség időtartamának első feléig az elektród negatívabb potenciálon van, a második felében pedig pozitívabb potenciálon van a lépcsőfeszültséghez képest (6. ábra).



6. ábra. A gerjesztőjel változása időben a négyszöghullámú polarográfia esetében  
(a nyilak az árammérés időpontját jelölik)

A polarizáló egyenfeszültség 1-10 mV -os lépésekben változik, míg a négyszöghullám amplitúdója 10-40 mV. Az árammérés kétszer történik (szinkronban) a négyszöghullám egy periódusa alatt: az első (1) és a második félperiódus (2) utolsó kb.17 ms-ban. A kijelzett áramerősség pedig e két mérés különbsége. A négyszöghullám első félperiódusában a katódos folyamatok gyorsulnak fel, a másodikban az anódos folyamatok. Így az első félperiódusban átalakult anyag a második félperiódus ideje alatt visszaalakul. A módszer nagy érzékenysége abban rejlik, hogy a kijelzett áramerősség az anódos és katódos áram különbsége. Ez a különbség reverzibilis elektródreakciónál akkor maximális, amikor az oxidált ill. a redukált forma koncentrációja az elektród felületén azonos. A maximumnak megfelelő potenciálérték ( $E_p$ ) a redoxi-rendszer polarográfiás féllépcsőpotenciáljának felel meg. A négyszöghullámú polarogram tehát egy lépcsőzetes, harang alakú görbe, magassága a depolarizátor analitikai koncentrációjával arányos:

$$\Delta i_p = k \cdot n \cdot \Delta E \cdot D^{1/2} \cdot C \quad (50)$$

A négyszöghullámú polarográfia a legérzékenyebb elektrokémiai módszer. Reverzibilis reakciók esetében  $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ , míg irreverzibilis reakciók esetében az ionok  $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  koncentrációig közvetlenül meghatározhatók. A módszer másik nagy előnye, a nagy szelektivitás és felbontóképesség. Ez utóbbi alatt két komponens egymásmelletti mennyiségi meghatározását értik. Reverzibilis reakciók esetében a felbontóképesség az alkalmazott  $\Delta E$ -től, a két ion féllépcsőpotenciálja közötti különbségtől ( $\Delta E_{1/2}$ ), valamint azok koncentrációjától ( $C^I$ ,  $C^{II}$ ) függ. A felbontóképesség növelése céljából a  $\Delta E$ -t kicsinek választják (10 mV). Ha a két ion közel azonos koncentrációban van jelen, a két ionféleség meghatározásához  $\Delta E_{1/2} = 40 \text{ mV}$  is elegendő. Ha a  $\Delta E_{1/2} > 150 \text{ mV}$  és  $E_{1/2}(I) > E_{1/2}(II)$ , akkor a két ion egymásmellett közvetlenül  $C^I:C^{II} = 5000:1$  koncentrációarányban is meghatározható, de ha  $E_{1/2}(I) < E_{1/2}(II)$ , akkor ez az arány 50000:1-hez is lehet.

Az impulzuspolarográfiás meghatározási módszerek az egyenáramú polarográfiával azonosak. Előnyük az egyenáramú polarográfiával szemben a nagy érzékenység és felbontóképesség. Tudományos szempontból is jelentősek, segítségükkel az elektród-elektrolit határfelületén lejátszódó folyamatok termodinamikája és kinetikája tanulmányozható.

## 2.7. Polarográfiás elemzési módszerek

A polarográfiás meghatározások két nagy csoportra oszthatók: minőségi és mennyiségi meghatározásokra. Polarográfiásan meghatározhatók szerves és szervetlen anyagok egyaránt. Közvetlenül meghatározható a legtöbb fém, amelyeknek az  $E^0 < -2V$ . Polarográfiásan azok a szerves vegyületek határozhatók meg közvetlenül, amelyek elektrokémiailag aktív

csoportokat tartalmaznak. Az aktív csoportok közvetlenül redukálhatók vagy oxidálhatók a Hg elektród felületén. Katódosan redukálhatók például az aldehidek és ketonok, az  $-\text{NO}$  és  $-\text{NO}_2$ ,  $=\text{C}=\text{C}=$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}$ ,  $-\text{SO}$  és  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{CX}$  stb. csoportokat tartalmazó vegyületek, anódosan oxidálhatók az aminok, fenolok, valamint  $-\text{SH}$ ,  $=\text{P}-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{NHR}_1\text{R}_2$ ,  $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CS}-\text{NH}-\text{R}$  stb csoportok.

A polarográfiás **minőségi elemzés** az ionok azonosítását jelenti a féllépcsőpotenciál mérése alapján. Az eljárás abban áll, hogy felveszik a minta polarogramját egy adott alapoldatban és meghatározzák az ion féllépcsőpotenciálját. A kapott értéket pedig összehasonlítják a különböző ionok, ugyanabban az alapoldatban meghatározott, táblázatokban található  $E_{1/2}$  értékével. A féllépcsőpotenciál meghatározása történhet grafikusán vagy a logaritmikus elemzés segítségével. Több iont tartalmazó mintában a különböző komponensek féllépcsőpotenciálját csak akkor lehet meghatározni, ha ezek az értékek legalább 200 mV-al különböznek egymástól. Ennél kisebb értékeknél a polarográfiás lépcsők egybefolynak, különösen ha a komponensek nagyon eltérő koncentrációban vannak jelen. Az  $E_{1/2}$  meghatározásán alapuló polarográfiás minőségi elemzésnek a gyakorlati analitikában kis jelentősége van.

**Mennyiségi elemzés** során elsősorban nyomelemek meghatározására használják,  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> koncentráció tartományban. A polarográfiás mennyiségi elemzés azon alapszik, hogy egy adott depolarizátor diffúziós határárama arányos annak analitikai koncentrációjával. A polarográfiás mennyiségi elemzési módszerek a következők: **A hitelesítő görbe módszere**. A módszer abban áll, hogy a mintával azonos összetételű, az alkotót ismert koncentrációban tartalmazó oldatsorozatnak felveszik a polarogramjait, és ábrázolják a diffúziós határáram értékeket a koncentráció függvényében. Azonos körülmények között felvéve a minta polarogramját, az ismeretlen koncentráció a kalibrációs görbéből leolvasható. **A standardadagolás (addíció) módszerét** akkor alkalmazzák, ha a hitelesítő görbe felvételéhez nem tudunk a mintával azonos összetételű kalibráló oldatot készíteni. Többszörös standardadagolás esetében a meghatározás pontossága jelentősen növelhető, mivel a számított koncentráció több meghatározás átlagértéke. Többszörös standard adagolás esetében a koncentráció meghatározása grafikus úton is lehetséges. Ábrázolva az  $i_d$  értékeket a  $\Delta C$  függvényében egy egyenest kapunk. Az egyenes tengelymetszete (az  $i_d = 0$  pontban) a  $C_x$  értékét adja.

### 3. Stripping analízis

Stripping analízis (SA) azok az analitikai eljárások, amelyek során a meghatározandó alkotót először dúsítják (egy munkaelektrodra leválasztják), majd valamilyen eljárással visszaoldják. A visszaoldás során mért analitikai jelből következtetnek az alkotó mennyiségére a mintában. A dúsítás következtében az alkotó mennyisége (koncentrációja) akár  $10^6$  arányban is feldúsul az elektródon a mintában levő mennyiségéhez képest. Ez teszi lehetővé igen kis koncentrációban ( $< 10^{-10}$  M) jelenlevő alkotók - leggyakrabban fémionok - gyors és pontos meghatározását. **Anódos stripping voltammetriával** (ASV) főleg nehézfémeket határoznak meg. Ennek során dúsításkor a fémionokat negatív potenciálon elemi állapotban választják le az elektródra, pl. higanyra: s a képződött amalgámból a fémet az elektródpotenciált pozitív (anódos) irányban változtatva oldják ki (oxidálják). Ily módon csak olyan fémeket lehet meghatározni, amelyek higanyban oldódnak (Cu, Pb, Cd, Bi stb.). Más esetekben a leválasztás szilárd elektródra történik (különböző grafitfajták, üvegesszén, arany, platina stb.), s ezekről történik a visszaoldás. **Katódos stripping voltammetriával** (CSV) anionokat határoznak meg. A leválasztás anódos oxidációval történik, pl. higanyra: s a visszaoldás pedig katódosan. A redukciós csúcsáram arányos az anion koncentrációjával a mintában. Olyan

anionok esetében, amelyek nehezen oldódó ezüstsókat képeznek, elektródként ezüstöt is lehet alkalmazni.

A **dúsítás** rendszerint ellenőrzött potenciálon való elektrolízissel történik, amelynek során az alkotó elemi állapotban leválik, s higanyelektrodok esetében amalgámot vagy pedig valamilyen komplexet képez az elektród anyagával. A leválasztási potenciál a leválasztandó fémion (fémionok) határáramának (tartományának) kell, hogy megfeleljen. Ez általában néhány tized voltal negatívabb mint  $E^0$ , a megfelelő fémion normál redoxipotenciálja. Újabb eljárás szerint az alkotót adszorpció révén dúsítják fel az elektród felületén (az eljárás neve: adszorpciós stripping voltammetria (adsorptive stripping voltammetry, AdSV) mivel egyes ionféslek vagy molekulák jól adszorbeálódnak a higanyon. A higany felületére adszorbeált anyagokat aztán ugyanolyan eljárásokkal lehet leoldani, mint a fémeket az amalgámokból vagy szilárd elektródfelületekről. Az adszorpció mértéke a higany felületi töltésétől függ. A nullatöltésnek megfelelő potenciálon (elektrokapillárgörbe maximuma) általában a semleges molekulák adszorbeálódnak a legerősebben, a pozitív töltésű felületen az anionok, a negatívon pedig a kationok. A dúsítást a maximális adszorpciónak megfelelő elektródpotenciálon végzik, bemártva az elektródot a minta oldatába. Mivel az elektród felületére adszorbeált anyagok az oldatból diffúzióval pótlódnak, az adszorbeált anyag mennyisége ezért az idő függvénye is. A dúsítás felgyorsítható az anyagszállítás sebességének a megnövelésével, az oldat keverésével. Az adszorpciót főleg semleges molekulák dúsítására használják (peszticidek, antibiotikumok, azobenzol stb.), vagy olyan fémek meghatározására, amelyek nem képeznek amalgámot a higanyal. Ez utóbbiakat célszerű előzőleg semleges töltésű formává (komplexszé) átalakítani. Ez gyakran úgy történik, hogy a semleges töltésű kelát előállítására valamilyen komplexképzőt adnak a meghatározandó fémion oldatához, s a képződő kelátot adszorbeálják a higany felületére. A komplexekben levő fémion vagy a ligandum redukciós áramát méri a felületen megkötött molekula mennyiségének a meghatározására, amely mértéke a fémionkoncentrációnak az oldat főtömegében. Ily módon határoztak meg AdSV-eljárással pl. Ni-t és Co-ot különböző mintákban (növényekben, vérben, esővízben), a kelátkomplex képzésére dimetil-glioximot (DMG) használva. Az adszorpció -0,7 V elektródpotenciálon történt néhány percig, kevert oldatban. Ezután az adszorbeált  $\text{Ni(DMG)}_2$  és  $\text{Co(DMG)}_2$ -t katódosan redukálták. Lineáris voltammetriával az érzékenység  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ , differenciális impulzuspolarográfiával pedig  $1 \text{ ng.l}^{-1}$  volt. Adszorpcióval az alkotót szénpasztaelektrodra úgy is lehet rögzíteni, hogy a komplexképzőt az elektród anyagába keverik. A szén anódos előkezelése nagymértékben megnöveli a dúsítás hatékonyságát, s így pl. RNS-t (ribonukleinsav) jóval kisebb koncentrációban lehetett meghatározni ( $\sim 10 \text{ pg}$ ), mint higanyon történt adszorpcióval. Az adszorpciós stripping voltammetria érzékenysége jelentősen megnő annak következtében is, hogy a leoldási folyamat az adszorbeált rétegben megy végbe, nem pedig az elektród egész tömegében.

A **visszaoldás**ra is több lehetőség adódik. A voltammetriás eljárások során a visszaoldást különböző időfüggvények szerint változó elektródpotenciálon valósítják meg. A leggyakrabban alkalmazott voltammetriás kioldási eljárások a lineáris (pásztázó) voltammetria, váltóáramú voltammetria, differenciálimpulzus voltammetria, négyszöghullámú voltammetria. A válaszjel minden esetben csúccsal rendelkező haranggörbe, s a csúcsáram,  $i_p$ , arányos az alkotó koncentrációjával a mintában. A csúcsáramnak megfelelő elektródpotenciál,  $E_p$ , értékét a meghatározott fémion azonosítására lehet felhasználni.

Az SA újabb változata fémnyomok meghatározására a **potenciometrikus stripping analízis** (PSA), melynek során a visszaoldás (a levált fémnek az oxidációja) valamilyen oxidálószerrel történik, rendszerint  $\text{Hg(II)}$ -vel vagy oldott oxigénnel. Ennek során csökken a fém koncentrációja az amalgámban, s emiatt változik a munkaelektrod (amalgámelektrod) potenciálja is:

$$E = E_{M(Hg)}^0 + 0,059/n \log a_{Mn+} / a_{M(Hg)} \quad (51)$$

ahol -  $a_{Mn+}$  a fémion aktivitása az elektród felületén; -  $M(Hg)$  a fém aktivitása az amalgámban; -  $E_{M(Hg)}^0$ , az amalgámelektrod standard-potenciálja. A kioldás során az elektródpotenciált követik az idő függvényében (kioldási idő,  $\tau$ ). A kioldás során a leválasztott fém oxidációjának sebessége állandó, a sebességmeghatározó az oxidálószer diffúziója az oldatból az elektród felületére. Így a kioldási folyamat úgy értelmezhető, mint egy redoxi titrálási folyamatot, amelynek során a leválasztott fémeket titráljuk állandó sebességgel beadagolt mérőoldattal. A kapott E-t görbe elvileg egy szigmoidális titrálási görbe inflexiós ponttal. Híg amalgámról és igen kis fémkoncentrációkról lévén szó, a kioldás alatt az elektród potenciálja gyakorlatilag konstans marad. A konstans potenciálnak megfelelő lépcső hossza egyenesen arányos a fémion koncentrációjával a mintában. A lépcső közepének megfelelő potenciál ( $t_{inf}$  a görbe inflexiós pontja) pedig a fémion minőségére jellemző. Ha az amalgám több fémeket tartalmazott, ezek oxidációja (kioldása) az  $E^0$ -értékeknek megfelelő sorrendben történik, először a legnegatívabb redoxipotenciálú fém oldódik ki, s a potenciál nagyjából konstans marad, amíg a fém ki nem oldódott. Ezután az elektródpotenciál a következő fémnek megfelelő potenciálértékre ugrik, s ismét konstans marad, amíg ez a fém is ki nem oldódott. Oxidálószerként a leválasztott fémeknél pozitívabb redoxipotenciálú anyagok használhatók. Az elektropozitívabb fémek kioldására enyhe oxidálószer is megfelelnek, ( $Hg^{2+}$ , oxigén); addig a nemesebb fémek kioldására (pl. Hg, Ag, Au) erősebb oxidálószer szükségesek, pl.  $KMnO_4$  vagy  $K_2Cr_2O_7$ . Az oxidálószer egyenletes diffúziója kísérletileg nehezen biztosítható, emiatt a mérések kevésbé reprodukálhatók.

Nagyobb pontosságot lehet biztosítani, ha az oxidációt gyenge, konstans anódos árammal végezzük ( $\sim$  néhány  $\mu A$ ) és mérjük a munkaelektrod potenciáljának a változását az idő függvényében (**constant current stripping analysis**, CCSA vagy **chronopotentiometric SA**, stripping kronopotenciometria). A kapott E-t görbe alakja azonos az előbbi eljárás során nyert görbével. Higanyfilm-elektrod esetében kioldási időre ( $\tau$ ), a következő összefüggés érvényes:

$$\tau = nFD_R C t_{lev} / i_0 \quad (52)$$

ahol: -  $D_R$  a redukált forma diffúziós együtthatója;  $C$  a meghatározandó fémion koncentrációja a mintában; -  $t_{lev}$  a leválasztás (elektrolízis) időtartama; -  $i_0$  a kronopotenciometriás stripping analíziskor alkalmazott áramsűrűség. A PSA a legjobban fejlődő ága az SA-nak. Hg-film-elektroddal az alábbi elemeket lehet meghatározni: Bi, Cd, Cu, Ga, In, Pb, Mn, Tl, Zn, Co, Ni, Fe és Se. Aranyelektroddal: Hg, As, Sb, Sn. A felismerési határ függ a meghatározandó elemtől, a mintától (mátrix), valamint a dúsítás idejétől. A felismerési határ  $ng.l^{-1}$  -  $\mu g.l^{-1}$  nagyságrendű.

### 3.1. Munkaelektrodok

Katódként főleg higanyelektrodot használnak, függő higanycsepp-elektrod (hanging mercury drop electrode, HMDE), higanyfilm-elektrod (mercury film electrode, MFE) formájában. A HMDE előnyei: könnyen reprodukálható, az igen széles negatív potenciáltartomány, valamint a tiszta higany kis maradékárama. Alapvető hátrányai: - a kis felület/térfogat arány. A viszonylag kis elektródfelület csökkenti a dúsítás hatásfokát, a nagy térfogat pedig a visszaoldáskor hátrányos, ugyanis sok idő szükséges ahhoz, hogy a higanyban oldott fém a csepp belsejéből a felületre diffundáljon. Emiatt a kioldási csúcsok kiszélesednek, és csökken a szomszédos csúcsok felbontásának a lehetősége; - A csepp leszakadásának veszélye miatt az oldat csak lassan keverhető, s az elektród nem alkalmazható mozgó oldatokban. Ez csökkenti a leválasztási (dúsítási) szakasz hatékonyságát, ami hosszabb leválasztási idő alkalmazását teszi szükségessé, mint jól kevert oldatok esetében. A higanyfilm-elektrod (MFE) egy



vékony, mintegy 1-1000 nm vastagságú higanybevonatból áll, amelyet egy jó elektromos vezető alapra visznek fel, amely biztosítja a filmréteg fizikai stabilitását. Az elektródot vagy előre elkészítik, vagy pedig "in situ" állítják elő egy időben a meghatározandó fémion leválasztásakor. Az első esetben az 1-100 nm vastagságú filmelektrodot úgy készítik, hogy a kiválasztott alapra (Pt, grafit stb.) higanyt választanak le 2-5 percig tartó elektrolízissel -0,4...-1,0 V közötti elektródpotenciálon  $5-100 \cdot 10^{-6}$  M  $Hg^{2+}$ -t tartalmazó oldatból, savanyú közegben. Az így elkészített elektródot leöblítik, majd a mérőcellába helyezik. Az "in situ" készített film a meghatározandó fém leválasztásával egy időben készül. E célból a mintaoldathoz adagolják a  $Hg^{2+}$ -ionokat (általában  $5-100 \cdot 10^{-6}$  M). Az analízis végén a filmet vagy letörlik az elektródról, vagy anódosan oldják le. A filmelektrodok előnye a kisebb higanyterfogat (nagy A/V arány), amely dúsításkor nagyobb amalgámkoncentrációt eredményez, továbbá, hogy az elektródot hidrodinamikai körülmények között is lehet alkalmazni (forgó elektród, kevert vagy áramló oldat), ami lényegesen lerövidíti a dúsítási időt. A nagy fémion-koncentráció miatt viszont gyakoribb az intermetallikus vegyületek képződése. Ugyancsak a megnövekedett anyagtranszport-sebesség miatt előnyösnek bizonyult a WJE (wall-jet electrode) alkalmazása. MFE készítéséhez alapnak legjobb az Ir, amelyhez a higany jól tapad, s amely csak igen kevésbé oldódik higanyban ( $< 10^{-6}$  tömeg %). Legújabban Ir-alapú ultramikroelektrod-sort (array) fejlesztettek ki. A higanyelektrodok külön előnye, hogy visszaoldáskor a cseppfolyós környezet biztosítja, hogy a leválasztott fémek szabadon diffundálhassanak az amalgámból az elektród - oldat határfelületre.

Különböző szénféléseket is használnak munkaelektrodként higannyal bevonva vagy anélkül. A grafit porozitását impregnálással csökkentik (paraffinnal, viasszal, különböző polimerekkel, epoxigyantával stb.). Egyéb szénalapú elektródok: szénpaszta elektród, pirolitikus szén, üvegesszén-elektrod. A higany jobb tapadásának a biztosítására kémiailag módosított-üvegesszén elektródot is készítettek. Üvegesszénre (GC) leválasztott higanyfilm-elektrod (GC-MFE) "in situ" készítésekor az alkotót olyan potenciálon választják le, melyen a hidrogénfejlődés még nem indult meg, így egyenletes filmbevonatot nyerhetünk.

A higany, valamint a higanynál pozitívabb oxidációs potenciálú fémek meghatározására szilárd elektródot, rendszerint aranyat alkalmaznak, a halogének meghatározására pedig ezüstöt. Szilárd elektródokra leválasztott fémrétegek esetében a belső rétegekben található atomok addig nem jutnak az elektród felületére, amíg a külsők le nem oldódtak. Szilárd elektródra történő leválasztáskor egyéb problémák is adódnak, mint pl. felületi oxidfilmek keletkezése vagy az egyensúlyi potenciálnál kisebb potenciálértéknél történő leválás (underpotential deposition).

## Irodalomjegyzék

- 1] Hobard H. Willard, Lynne L. Merrit, jr., John Dean, Frank A. Settle, jr.: Instrumental Methods of Analysis, 7th Edition, Wadsworth Publishing House, Belmont, CA, 1988.
- 2] Kékedy Nagy László: Műszeres Analitikai Kémia, Egyetemi jegyzet, Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, 1998.
- 3] Comprehensive analytical chemistry, vol. XXVII, Analytical voltammetry, Editor M.R. Smith, J.G. Vos, Elsevier, 1992.
- 4] Kékedy László, Kékedy Nagy László: Műszeres Analitikai Kémia, Válogatott fejezetek, II, Az Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 1998.
- 5] Vydra, F., Stulik, K., Juláková, E., Electrochemical Stripping Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1976.

6] Smyth, M. R., Vos, J. G. (eds.), *Analytical Voltammetry*, Elsevier, 1992.