

# AZ ALUMÍNIUM KÖZVETETT POLAROGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSA

*Tótkés B.\*, Ferencz L.\*\**

- \* Marosvásárhelyi Orvosi és Gyógyszerészeti Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék  
\*\* MATIRO RT. Marosvásárhely, Kémiai Analitikai és Anyagvizsgáló Laboratórium

Az alumíniumnak a technikában, élelőszervezetekben, valamint különböző gyógyszerkészítményekben betöltött szerepe szükségessé teszi olyan korszerű módszerek bevezetését, amelyekkel az említett rendszerek összetétele és a komponensek közötti kölcsönhatások eredményesen tanulmányozhatók. Biológiai aktivitását illetően, az alumíniumot az utóbbi időkig inaktívnak tartották (1, 2). Az elmúlt két évtizedben azonban több közlemény jelent meg az Alzheimer-kór biokémiai okáról, amelyek szerzői valószínűnek ítélik, hogy ez a betegség az agysejtekben felhalmozódott alumínium következménye. Hasonlóképpen megemlítjük, hogy bár az alumínium megszokott körülmények között nem fitotoxikus, de gátolja a kalcium, a magnézium és néhány más fontos

tápelem felvételét, ezért nagyobb koncentrációban a gyökerek fejlődésében, s általában a növények élettani folyamataiban zavarokat okoz (3).

Az alumínium meghatározására jelenleg használatos analitikai módszereknek számos hátránya van, amelyek alkalmazhatósági területüket és pontosságukat számottevően befolyásolják (4, 5). Ezek figyelembevételével célul tűztük ki egy olyan eljárás kidolgozását, amely magasabbfokú követelményeknek is eleget tesz. Ebben a dolgozatban egyik közvetett polarografiás módszerünket mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy az alumínium közvetlen polarografiás meghatározása számos nehézségbe ütközik: túlságosan negatív potenciálon, az alapoldat leválási potenciálja közelében jelentkező, pH-függő lépcsője mennyiségi célokra csak korlátozott mértékben értékesíthető (6, 7).

Az alábbiakban leírt közvetett módszer azon alapszik, hogy az  $Al^{3+}$  ion az eriochromfekete T (nátrium-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-szulfonát) polarografiás szempontból aktív molekulájával stabil komplexet képez, és a festékmolekula lépcsőmagassága az oldatba vitt  $Al^{3+}$  ionok koncentrációjával arányosan csökken.

### Módszer

Az eriochromfekete T polarografiás görbéit 25% metanol tartalmazó nátriumacetát-ecetsav pufferoldatból (pH=4,0) Universal Polarograph OH 105 (Radelkis) típusú készülékkel vettük fel. Az oldott oxigént argon átbuborékolásával távolítottuk el. A csepegési időt Tast Rapid Adapter OH 991 segítségével szabályoztuk, és különleges esetektől eltekintve  $t_r = 1,50$  s értéken tartottuk. Az elektródpotenciálokat, illetve a féllépcsőpotenciálokat telített kalomelelektrodhoz (TKE) viszonyítva mértük.

### Eredmények és értékelésük

Az  $Al^{3+}$  koncentrációját az eriochromfekete T ( $C_0 = 0,57$  mM) polarografiás lépcsőmagasságának a csökkenéséből számítottuk ki az Ilkovič-egyenletnek megfelelő korrelációs egyenletből ( $i_h = \text{mm}$ );

$$C = -9,12 \cdot 10^{-5} i_h + 0,011 \text{ g/l}; n=5; r=-0,990$$

Az egyenlet lineáritása kitűnő.

Mivel minden mért csökkenés a reakciópartnerek jól meghatározott (ismert, illetve kiszámítható) mennyiségeinek felel meg, ezekből az adatokból meghatároztuk a vegyületi molarányt: kísérleti körülményeink között ezt a kölcsönhatást középértékben a 2 Al: 3 eriochromfekete T viszony írja le.

A tanulmányozott polarografiás görbe féllépcsőpotenciálja  $Al^{3+}$  ionok jelenlétében, illetve hiányában gyakorlatilag változatlan. Ez arra utal, hogy a depolarizátor mindkét esetben ugyanaz marad - az indikátor molekula; a képződött termék lépcsője kiesik a mérhető potenciáltartományból. A görbék logaritmikus elemzése a következő eredményekhez vezetett:

a) az erikromfekete T lépcsője:

$$E = -0,1357 \lg \frac{i}{i_h - i} - 0,3056 \text{ V}; \quad n=8; \quad r=-0,9996$$

b)  $\text{Al}^{3+}$  jelenlétében;

$$E = -0,1330 \lg \frac{i}{i_h - i} - 0,2910 \text{ V}; \quad n=8; \quad r=-0,992$$

Az ezekből adódó féllépcsőpotenciálok (-0,306 V, illetve - 0,291 V) gyakorlatilag megegyeznek. Hasonló következtetésre jutunk az elektronátlépés kinetikai rendűségére ( $\alpha$   $n_a$ ) kapott értékek összevetéséből (0,427, illetve 0,438); ezek az adatok úgy értelmezhetők, hogy a potenciálmeghatározó elektroreakció-lépésben az elektronszere 1, függetlenül az  $\text{Al}^{3+}$  jelenlététől vagy hiányától. Az elektroreakció irreverzibilis.

Az áram, illetve a transzportfolyamatok jellegének a meghatározásához tanulmányoztuk a határáram függését a higanyoszlop magasságától (állandó csepegési idő mellett), illetve a csepegési időtől (állandó higanyoszlopnomás mellett). Ezeket a függéseket az alábbi korrelációs egyenletek írják le:

a) az erikromfekete T lépcsője,  $\text{Al}^{3+}$  nélkül:

$$i_h = 121,08 \quad r_1^{0,217} = 121,08 \quad r_1^{1/4,60}; \quad n=6; \quad r=0,9995$$

$$i_h = 5,607 \quad h^{0,759} = 5,607 \quad h^{2/2,63}; \quad n=7; \quad r=0,9990$$

b)  $\text{Al}^{3+}$  jelenlétében:

$$i_h = 69,38 \quad r_1^{0,261} = 69,38 \quad r_1^{1/3,83}; \quad n=6; \quad r=0,9991$$

$$i_h = 32,59 \quad h^{0,232} = 32,59 \quad h^{2/8,60}; \quad n=7; \quad r=0,893$$

Az összefüggésekből kitűnik, hogy míg az indikátor határárama önmagában megközelíti a diffúziós jelleget,  $\text{Al}^{3+}$  jelenlétében számottevő kinetikus hatás is fellép. Ez utóbbi a komplex terméknek a transzportfolyamatra is kiható disszociációs egyensúlyával értelmezhető. Ez a következtetés összhangban van a határáram hőmérsékleti együtthatójának kísérletileg meghatározott értékeivel (3,0%/fok, ill. 3,6 %/fok); az  $\text{Al}^{3+}$  jelenlétében számított együttható - bár kis mértékben - meghaladja a diffúziós áramokra jellemző értéket.

Azok a fémionok, amelyek az erikromfekete T-vel ugyancsak stabilis komplexet képeznek, zavarják a meghatározást. Ennek elkerülésére ezeket az ionokat álcázni kell. A  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  álcázása KCN-dal, a  $\text{Fe}^{3+}$  ioné trietanolaminnal valósítható meg.

### *Következtetések*

1. A leírt polarográfias módszer lehetővé teszi az alumínium mikromennyiségeinek a módszerre jellemző pontosságú ( $\pm 3\%$ ) közvetett meghatározását. A zavaró elemeket kémiai úton álcázzuk.
2. A polarográfias adatokból kiszámítható a reakcióársak vegyületi mólaránya.
3. Az elektródreakció irreverzibilis, a potenciálmeghatározó szakaszban egyetlen elektron lép át, kinetikai rendűsége  $\alpha_n \approx 0,43$ .

### *Irodalom*

1. *Străjescu M., Teodor Felicia*: Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj, 1979;
2. *Kőrös E.*: Bioszervetlen kémia, Gondolat, Budapest, 1980;
3. *Szamosi J.*: Gyermekkori mérgezések, 3. kiadás, Medicina, Budapest, 1980;
4. *Hillebrand W.T., Lundell G.E.*: Applied Inorganic Analysis, 2. kiadás, John Wiley and Sons, New York, 1953;
5. *Kolthoff I.M.* et al.: Volumetric Analysis, 3. kötet, John Wiley and Sons, New York, 1957;
6. *Brezina M., Zuman P.*: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956;
7. *Prosz J., Györfi K., Cielezky V.*: Polarográfia. Akad. Kiadó, Budapest, 1964.

### INDIRECT POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ALUMINUM

*B.Tótkés, L.Ferencz*

The importance of aluminum in technics, living beings and in various pharmaceutical preparations imposes the use of efficient methods in studying the composition of these systems and the possible interactions between the components. In order to eliminate the inconveniences of analytical methods used at present in the quantitative determination of aluminum, mainly in microquantities, the authors suggest the introduction of an indirect polarographic method. It is based on the formation of a stable complex between  $Al^{3+}$  ions and Eriochrome Black T. In the presence of  $Al^{3+}$ , the polarographic wave of the indicator decreases, and out of the difference it is possible to calculate the concentration of metal ions. The effect of various factors (pH, concentration, capillary parameters, temperature) upon the polarographic data and accuracy of determinations are studied for the choice of optimal conditions. The peculiarities of the interactions between  $Al^{3+}$  ions and Eriochrome Black T are discussed.