

## A BARLANGI MÉRÉSTECHNIKA (III. RÉSZ) KÉMIAI MÉRÉSEK

A barlangok tanulmányozásánál alkalmazott mérések tetemes hányadát a *kémiai mérések* képezik. Ezek a mérések szolgáltatnak adatokat a barlangot alkotó anyag összetételéről, a barlangi változások, a képződmények, a barlangképző erők minőségéről és gyakran mennyiségéről is.

A kémiai mérések elsősorban az anyagot összetevő komponensek *minőségi indikációjára és mennyiségi viszonyaik meghatározására* terjednek ki. Tágabb értelemben ide tartoznak az anyag fizikokémiai állapotát meghatározó paraméterek, az anyag termodinamikai jellemzőinek a mérése is, de ezeket jellegük miatt inkább a fizikai mérések sorában ismertetjük, és kémiai vonatkozásaikra majd ott utalunk.

### A koncentráció fogalma és egységei

Tudvalevő, hogy a természetben tiszta, szennyezésmentes elem, vagy vegyület gyakorlatilag nincs. Igen ritka esetben találunk ugyan a gyakorlati hasznosítás szempontjából tiszta anyagokat (pl. vulkáni kráterben elemi kén kiválását, telérekben nagy tisztaságú kristályokat stb.), mégis a természetben található anyagok általában anyagkeverékek. Ezekben a keverékekben egy kiemelt komponensnek az elegyhez viszonyított relatív mennyiségét a vizsgált komponens koncentrációjának nevezzük. A koncentráció legáltalánosabban használt egysége egy dimenzió nélküli szám, a százalék (%). Kémiai szempontból indokoltak azok a koncentráció egységek, amikor nem a teljes anyag 100 g-jára vonatkoztatjuk a komponens relatív mennyiségét, hanem egy literre, ill. 1000 g-ra; és nem azt adjuk meg, hogy ebben az elegy-mennyiségben a komponensből hány gram van, hanem azt, hogy hány molekula, ill. hány equivalent (egyenérték). Így pl. oldatok esetében mólos (1 g mól/l liter), vagy normál (1 g egyenérték/l liter) oldatokról beszélünk.

A koncentráció negatív logaritmusát „p” jellel jelöljük és mellette feltüntetjük azt az iont, ill. molekulát, amelyre vonatkozik, pl.  $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$

A komponensek arányát (koncentrációját) meghatározhatjuk:

1. közvetlen módszerrel,
2. közvetett módszerrel.

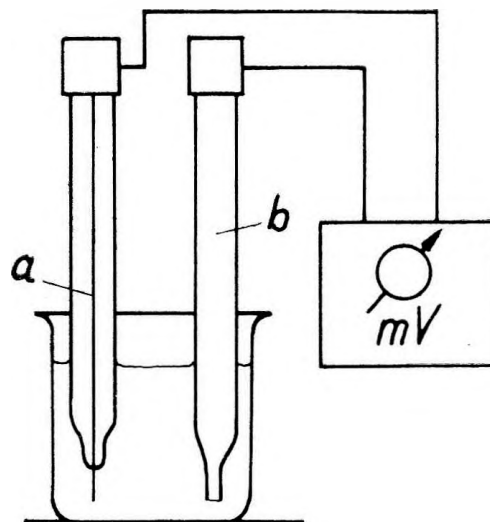
### A koncentráció mérése közvetlen módon

A közvetlen koncentráció-mérés kényelmessége és „elegáns” volta mellett a barlangi mérés-techni-

kában azért került előtérbe, mert a helyszínen (pl. csepegő vizek esetén a cseppkö alján, a forrásnál stb) azonnali mintavétel nélküli és gyors meghatározást tesz lehetővé.

### 1. Potenciometrikus mérés

Több komponens egymás melletti mérése válik lehetővé egy potenciálmérő berendezés és megfelelő elektródok alkalmazásával. A mérés elrendezését az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. Potenciometrikus koncentráció-mérés. a = mérő elektród, b = vonatkozási elektród.

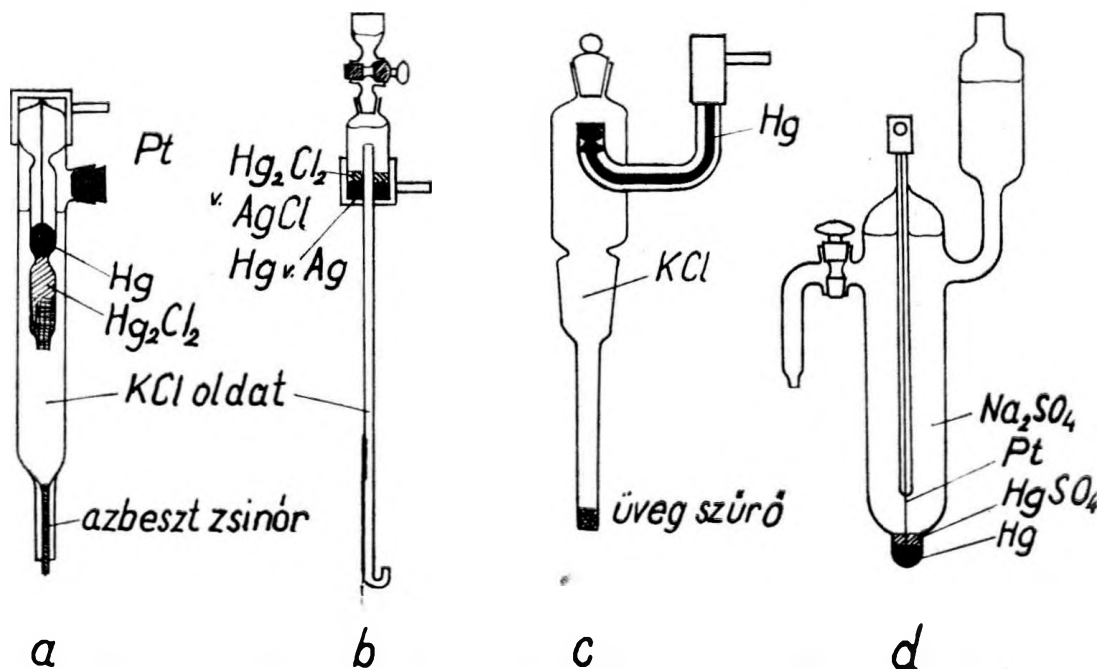
A mérőlánc két elektródból és a potenciálmérő műszerből áll. Az egyik elektród potenciája független a vizsgált; – de lehetőleg az oldatban jelenlevő valamennyi ion koncentrációjától – ez a vonatkozási elektród, a másik elektród potenciálja a vizsgált ionok koncentrációjától a Nernst egyenlet szerint függ – ez a mérő elektród. Olyan mérő elektródokat kell keresnünk, amelyeken jelentkező potenciál reverzibilis, független az idegen ionok koncentrációjától, és amelynek kicsiny a belső ellenállása.

Gyakran nem tudjuk elérni, hogy közvetlenül a vizsgált ion fémjét merítsük be a vizsgálandó oldatba, hanem kémiai egyensúlyok esetleg egész sorozatán át jutunk el a fémtől a vizsgált oldathoz.

Ennek megfelelően van elsőfajú elektród (pH mérő elektródok, vas, nikkel, platina stb. elektród), és vannak másodfajú, harmadfajú elektródok (pl.  $\text{Cl}^-$  meghatározáshoz  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  másodfajú,  $\text{Ca}^{++}$  meghatározáshoz  $\text{Zn}/\text{Znoxalát}/\text{Caoxalát}$  harmadfajú elektród). Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a másod-, a harmadfajú elektródon beálló potenciál

gyakran irreverzibilis, de mindenképpen a potenciál beállása lassú és a diffúziótól függ ez a sebesség.

Néhány vonatkozási elektród ábráját a 2. ábrán mutatjuk be. Általánosan a normál vagy a telített kalomel elektródot alkalmazzuk, de gyakran találkozunk az  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  vonatkozási elektródokkal is, főleg, ha az oldat nem tartalmaz  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  és  $\text{Br}^-$  ionokat.



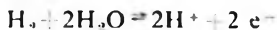
2. ábra. Vonatkozási elektródok. a és c = kolomel elektród, b = tölthető elektród, d =  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  elektród.

Ismertetjük a következő fontosabb mérőelektródokat

a.  $\text{pH}^+$  mérése.

### 1. Hidrogén-elektrod

Az elektród reakció:



A mérendő oldatba platina elektród merül, amely mellett hidrogéngázt buborékolatunk konstans nyomással az oldatba (3. ábra). A potenciál a platinalemez felületén lép fel.

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_k^\circ}{0,0001983 T}$$

ahol:

$E$  = a mért potenciál,

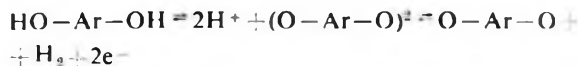
$\varepsilon_k^\circ$  = a vonatkozási elektród potenciálja,

$T$  = az abszolút hőmérséklet.

Az elektród normál potenciálját választották 0,0000 V-nak. Rendkívül jól reprodukálható, pontos érték. Laboratóriumban, vonatkozási elektród, üvegelektrod stb. kalibrációjára ezt célszerű használni.

### 2. Kinhidron-elektrod

Az elektród-reakció:



Az oldat kinhidronnal telített, ennek a koncentrációja a normál potenciálba bele van foglalva. Az elektród: platina, ennek a felületén jön létre a potenciál (4. ábra).

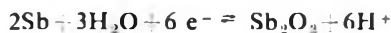
$$\text{pH} = \frac{\varepsilon_{\text{Kl}}^\circ - \varepsilon_k^\circ + E}{0,0001983 T} \text{ ahol}$$

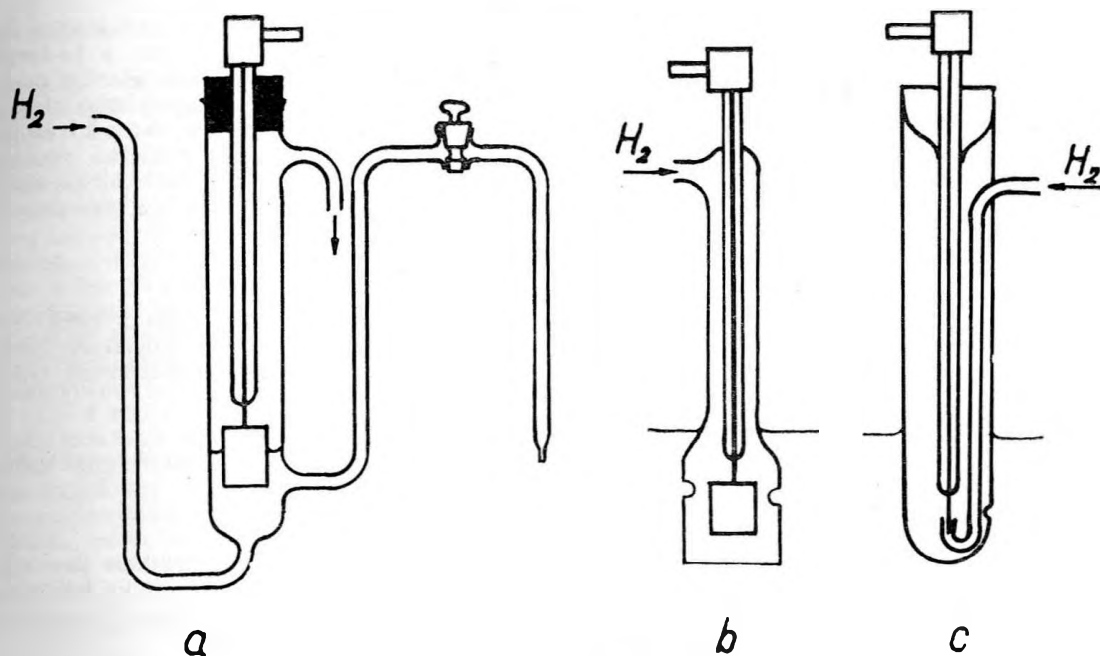
$\varepsilon_{\text{Kl}}^\circ$  = a kinhidron-elektrod normál potenciálja.

Főként egyedi pH mérésre használható, de már automata, folyamatos pH mérésre és regisztrálásra alkalmas változata is ismert. Biztos potenciált ad. Barlangi helyszíni pH méréshez kényelmesen, jól használható.

### 3. Antimon-elektrod

Az elektród reakció:





3. ábra. Hidrogén elektródok.

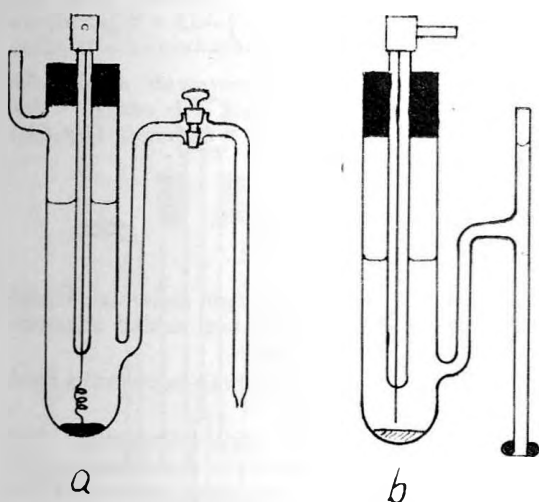
Az elektród frissen tisztított antimon rúd (5. ábra). Reverzibilitása és pontossága az említettek alatt marad (másodfajú elektród). A normál potenciálja öregedés miatt változik, gyakori kalibrációt igényel. Az előző elektródokkal szemben nem alkalmas a teljes pH sáv átfogására, csak  $3 < \text{pH} < 10$  tartományra alkalmas. Pontossága  $\pm 0,2-0,3$  pH

$$\text{pH} = \frac{\text{Konstans} - E}{0,0001983 T}$$

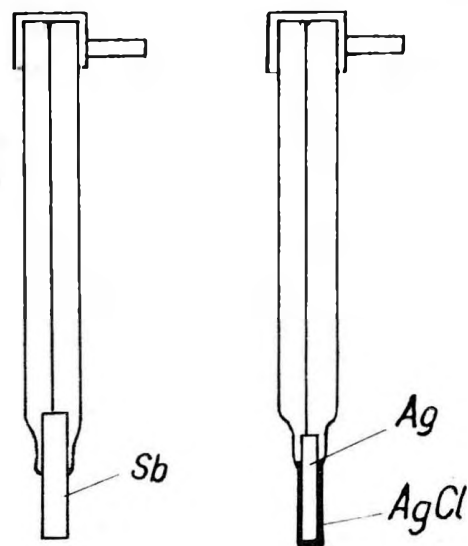
Táv méréshez, gyakori kalibráció esetén alkalmas.

#### 4. Üveg elektród

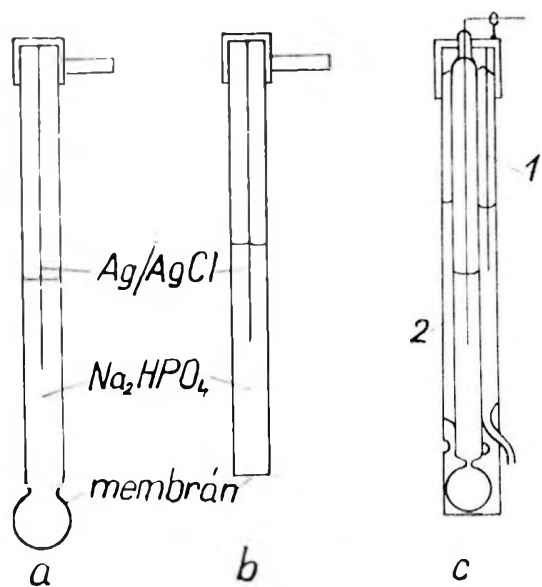
A potenciál egy üvegábrán két felületén alakul ki. A viszonylag kis méretű  $\text{H}^+$  ionok át tudnak diffundálni a vékony üveg rétegen, az anionok viszont nem. Addig fognak a  $\text{H}^+$  ionok az üvegen átdiffundálni, amíg az ott maradt negatív ionok miatt fellépő potenciálkülönbség oly nagyra nem válik, hogy legyőzi az ozmózis nyomást. Ezt a potenciált tudjuk mérni. Az elektród néhány változatát a 6. ábrán szemléltetjük. Az elektród belső felébe konstans  $\text{H}^+$  koncentrációt kell biztosítanunk.



4. ábra. Kínhidron elektródok. a = csapos, b = celofános.



Baloldalon: 5. ábra. Antimon elektród. Jobboldalon: 9. ábra. Ezüst (ezüstklorid) elektród.



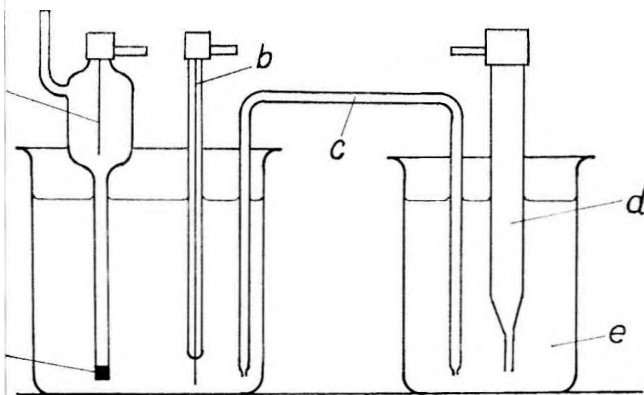
6. ábra. Üveg elektródok. a = gömb elektród, b = membrán elektród, c = kombinált elektród (1. Ag/AgCl). KCl, 2. Ag(AgCl)<sub>n</sub> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>).

Ezt pufferekkel érjük el, általában a foszfát puffer használatos. A belső felület potenciálját általában Ag/AgCl elektróddal vezetjük ki. Vonatkozási elektródként szinte kivétel nélkül kalomel-elektrodot alkalmazunk. Az elektród egyenlete:

$$pH = \frac{\text{konstans} - E}{0,0001983 T}$$

Az elektród belső ellenállása rendkívül nagy. Igen nagy hibát okozhat kis bemenő ellenállási műszerrel történő mérés. Nagy bemenő ellenállású műszerrel (100 – 1000 MΩ) 10<sup>-3</sup> pH pontossággal mérhetünk bizonyos szűk pH tartományban (6,5 – 8,0 pH). A legáltalánosabban, különböző hőmérsékleten és közegben használható elektród.

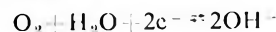
8. ábra. Oldott oxigén-koncentrációt mérő cella. a = vas, b = platina, c, e = telített káliumklorid oldat, d = kalomel elektród, f = üvegszűrő.



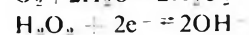
Idegen ionok közül az általános üvegelektrodót nagy mennyiségű Na<sup>+</sup>, ill. Li<sup>+</sup> zavarja, a Li-üvegből készült elektródot csak Li<sup>+</sup> ionok jelenléte zavarja. Barlangi használatát bizonyos mértékben korlátozza, hogy a nagy légnedvesség, valamint a levegő nagy iontartalma miatt a nagy szigetelési ellenállást nem tudjuk biztosítani. Így a mérés hibája elérheti a 0,3 – 0,5 pH-t is. Távméréshez próbáljuk felhasználni.

#### b. Oxigéntartalom mérése

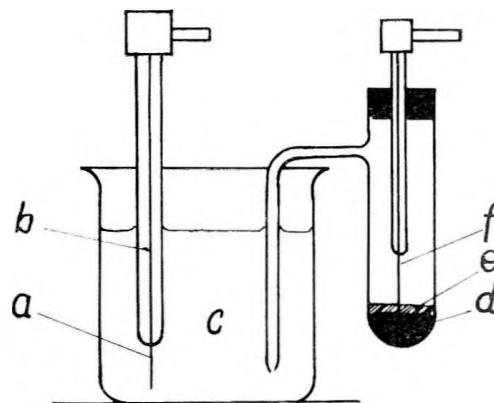
Barlangi vizsgálatoknál gyakori a vizek oldott oxigéntartalmának mérése. A következő reakció alapján hozhatunk létre oxigén-érzékeny elektródokat:



amely a következő részreakcióiból tevődik össze:



A fenti reakció közel reverzibilisen játszódik le Al/Cu kontakt felületen, valamint Fe felületén is. A 7. ábra oxigén mérése-re alkalmas elektródláncot szemléltet.



7. ábra. Oldott oxigén-koncentrációt mérő cella. a = nagy tisztaságú alumínium, b = réz, c = vizsgált oldat, d = higany, e = kalomel (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), f = réz.

$$pO_2 = \frac{\text{konstans} - E + v_k}{0,0001983 T}$$

egyenlet alapján mérjük az oxigén tartalmat. Ügyelnünk kell arra, hogy a konstans értéke nagymértékben függ az oldat pH-jától.

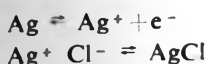
Az irodalomban még a 8. ábrán bemutatott rendszerről olvashatunk.

Meg kell jegyeznünk, hogy természetes vizek oxigén tartalmának mérése-re a fenti rendszereket még nem használják. Így azt, hogy a nagy HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> esetleg Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> jelenlétében, nagy redoxpotenciál mellett milyen kalibrációs eltérések mutatkoznak, nem ismerjük.

### c. Halogének mérése

Barlangi összefüggés-vizsgálatoknál, szivárgás-vizsgálatoknál gyakran alkalmazzuk a nátrium-kloridos „festést”. Többen az eredményt vezető-képességi méréssel igyekeztek kimutatni. Ekkor, figyelembe véve a karsztvizek meglehetősen nagy ion-tartalmát, a kimutathatóság határát jelentő 1%-os vezető-képesség változás eléréséhez az összes iontartalom mintegy 1%-os változásának kell létrejönnie. A karsztvizek átlag 20 Nk°-hoz tartozó ion-koncentrációja: 12 mequ/liter, teljes disszociációt tételezve fel. Ennek 1%-át, 0,12 mequ/l Na<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> iont kell bevinnünk, ami kb. 5 mg/l-nek felel meg. A vizek átlagos Cl<sup>-</sup> tartalma ebbe a nagyságrendbe esik (3 – 4 mg/l). Tehát 100%-os változás éri el a mérési hiba határát. Ugyanakkor, ha a koncentráció 1%-kal megváltozik, potenciométerünkkel már mérni tudjuk. Így a „festés” érzékenysége csaknem két nagyságrenddel lesz biztosabb potenciometrikus indikálás, mérés esetén. 100 kg NaCl-lel történő sózást még 64 millió liter vízben is 25%-os Cl<sup>-</sup> koncentráció változással tudunk kimutatni.

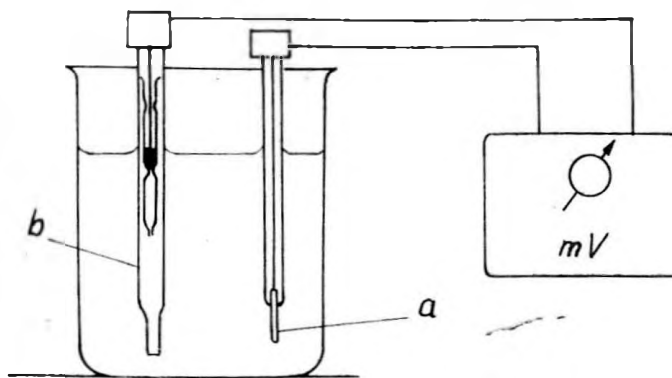
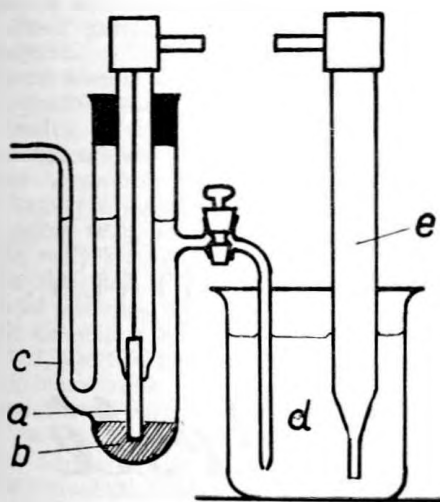
Az elektród másodfajú elektród; a reakciója:



Az elektród egy ezüst rúd, vagy lemez, amelynek felületén vékony AgCl réteget hozunk létre (9. ábra). Lassú folyadékáramlás esetén az elektród közvetlen közelében az oldat AgCl-re telítettnek tekinthető. Az Ag<sup>+</sup> koncentráció az AgCl oldhatóságán keresztül függ a Cl<sup>-</sup> koncentrációtól.

$$p_{\text{Cl}} = \frac{\text{konstans} - E + e_k}{0,0001983 T}$$

10. ábra. Kalcium ionkoncentrációt mérő cella. a = Zn rúd, b = Ca(COO)<sub>2</sub> + (ZnCOO)<sub>2</sub>, c = vizsgált oldat, d = telített KCl, e = vonatkozási elektród.



11. ábra. Redox-potenciál mérése. a = platina elektród, b = kalomel elektród.

Vonatkozási elektródként csak olyant használhatunk, amelyből nem tud Cl<sup>-</sup> ion az oldatba diffundálni. (Pl. zselatinnal v. üvegszűrővel lezárt, esetleg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-es áramkulccsal bekötött kalomel elektród, ill. Hg/HgSO<sub>4</sub> vonatkozási elektród.

### d. Fémek, fémionok mérése

Elvileg bármilyen fémből készíthető elektród. Gyakorlatilag azonban, ha az oldatban a mérni kívánt fémionnál kevésbé pozitív fém van, akkor a mérni kívánt fémből nem készíthetünk elektródot, mert az elektród addig fog oldódni, amíg a kevésbé pozitív fém teljesen ki nem válik (pl. Cu<sup>++</sup> oldatba merített vaslemezre réz válik ki) Ilyenkor kénytelenek vagyunk másod-, vagy harmadfajú elektródokat alkalmazni (l. Ca<sup>++</sup> elektródot a 10. ábrán). Ezeket barlangban folyamatos mérésre nem próbáltuk még ki. Fém elektródunknál arra is ügyelni kell, hogy egy esetleg jelenlévő anionnal a felületen oldhatatlan csapadékot alkotva, arra az ionra nézve másod-, vagy harmadfajú elektróddá válhat, és annak a koncentrációját is méri (pl. Ag elektród a Cl<sup>-</sup>-t).

### e. Redox-potenciál mérése

Az oldott fémionok egy része több vegyértékű formában szerepelhet az oldatban. Az alacsonyabb és magasabb vegyértékű forma aránya egy elektromos potenciált határoz meg, amelyet az oldatba merített Pt elektród segítségével tehetünk mérhetővé. A fémion alacsonyabb és magasabb vegyértékű (oxidált és redukált) formájának aránya az oldat oxidáló-redukáló képességét határozza meg, azaz az oldat redox-potenciálját. A redox potenciál nagysága értékes felvilágosítást ad a karsztvíz útvjáról, származásáról, a csepegő- víz feletti terület növénytartalmáról, stb. A mérés elrendezését a 11. ábrán szemléltetjük.

(A vezető-képességi méréseket és a közvetett módszerű koncentrációméréseket a következő számban ismertetjük.)



Üdít, felfrissít,  
új erőt ad  
a barlang mélyén!

BARLANGKUTATÓK ITALIA:

*a gyümöleslé*