

1. feladat

A vékonyréteg-kromatográfia (VRK) alapvetően szerves anyagok elválasztására alkalmas analitikai módszer. A módszer lényege, hogy egy hordozóra felvitt szilikagél állófázison a minta eltérő anyagi minőségű komponensei egy eluens (futtatóelegy) hatására eltérő sebességgel haladnak. Így a komponensek egymástól elválaszthatók. A komponensek különböző előhívási módszerek segítségével tehetők láthatóvá. A VRK módszert leggyakrabban szerves reakcióelegyek kvalitatív analízisére használják.

VRK futtatás végrehajtása:

Egy VRK lapon, az előre kijelölt helyekre cseppentsetek a vizsgálandó mintából néhány cseppet, kapillárisal. Ezt úgy tegyétek, hogy az egymást követő cseppentések között hagyjátok a foltot megszáradni. Egy főzőpohár aljába öntsetek kb. 3-4 ml futtató elegyet, majd állítsátok bele a felcseppentett VRK lapot, az aljával lefelé. Tegyetek a főzőpohárra petricsészét vagy üveglapot, majd hagyjátok az oldószerfrontot közel a lap tetejéig futni. Ezután vegyék ki a lapot, majd hagyjátok pár perc alatt levegőn leszáradni. A lapot mártsátok kénsavas előhívóba (vegyifülke alatt), töröljétek le a hátlapját, majd melegítsétek ki hőlégfúvóval.

Készítsetek jegyzőkönyvet a VRK analízisekről! Ebben a VRK-k eredményét minden esetben rajzoljátok le, a futtatóelegy és a felcseppentett anyagok feltüntetésével, majd értékeljétek röviden az eredményt. A megfelelő VRK rajz nélkül a részfeladatra nem adható maximális pontszám!

A következő feladatban egy szerves reakcióelegyből vett mintát kell analizálnotok. A kiadott A, B, C és D jelű standard oldatok segítségével el kell döntenetek, hogy a kiadott minta melyik komponenseket tartalmazza a négy közül, továbbá meg kell határoznotok, hogy a reakcióelegy mennyit tartalmaz az adott anyagokból.

A feladat elvégzéséhez először határozzátok meg, hogy melyik futtató alkalmas az analízis elvégzéséhez. Futtassátok meg a 4 kiadott standardot (3-3 csepp felvitel) egy lapon mindhárom előre elkészített futtatóelegyben (hexán : etil-acetát = 20:1, toluol : tercbutil-metil-éter = 20:1, hexán : diizopropil-éter = 20:1). A kapott eredményeket rajzoljátok le a jegyzőkönyvbe, a futtató és a felvitt anyagok feltüntetésével.

- a) Melyik futtató alkalmas a reakcióelegy analizálására? Válaszotokat indokoljátok meg!

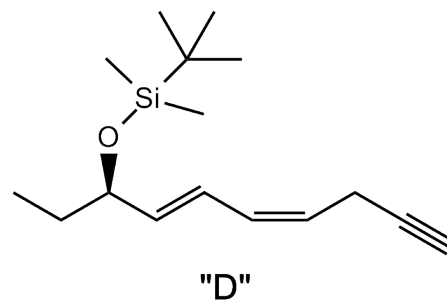
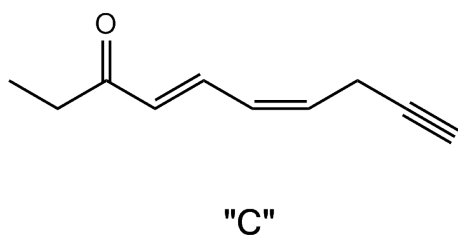
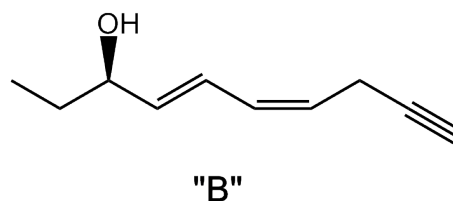
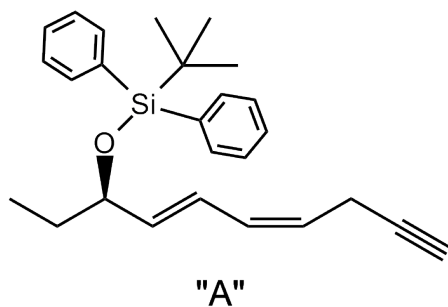
Végezzétek el a reakcióelegyetek analízisét! Ehhez a reakcióelegyetekből és mind a négy standard oldatból vigyetek fel egy lapra (3-3 cseppet), és végezzétek el a futtatást az általatok választott futtatóelegyben. A kapott eredményeket rajzoljátok le a jegyzőkönyvbe, a futtató és a felvitt anyagok feltüntetésével.

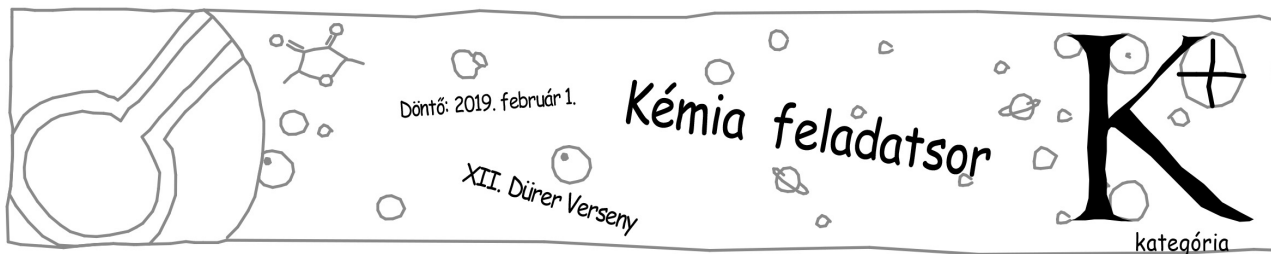
- b) Milyen anyagokat tartalmaz a reakcióelegyetek? A választotokat indokoljátok meg! A VRK kép alapján becsüljétek meg, hogy mennyi a komponensek aránya a reakcióelegyben!

A vékonyrétegekromatográfiás módszer korlátozottan kvantitatív analízisre is használható. Ehhez az szükséges, hogy az alkalmazott előhívó által adott folt színmélysége, erőssége vagy mérete arányos legyen a lapra felvitt anyag mennyiségével. Az alkalmazott kénsavas előhívó kénsav tartalma a lapra felvitt anyagot elszenesíti. Ekkor a szerves anyag szén tartalma elemi szén alakul. A kialakult folt erőssége így arányos a felvitt anyag mennyiségével. Így megfelelő standard hígítási sor használatával a standard koncentrációjának ismeretében a reakcióelegy adott komponensének koncentrációja meghatározható.

Határozzátok meg a reakcióelegyekben lévő anyagok koncentrációját! Ehhez készítsetek hígítási sort. Ezt legkönnyebben úgy tudjátok megtenni, hogy 4 helyre a megfelelő standardból 1, 2, 4 és 8 cseppet visztek fel a lapra, majd ötödiknek mellé cseppentitek a reakcióelegyeket (2 csepp). A megfelelő eluensben történő futtatás, majd előhívás után a folt erősség alapján becsüljétek meg a komponens koncentrációját az elegyben. (Segítség: a standard oldatok koncentrációja 2,5 mg/ml, a kapillárisból felvitt 1 csepp térfogata kb. 2 μ l.) Ezt végezzétek el mindegyik komponensre, amit a reakcióelegyetek tartalmaz. A kapott eredményeket rajzoljátok le a jegyzőkönyvbe a futtató és a felvitt anyagok feltüntetésével!

- c) Mekkora az egyes komponensek koncentrációja a reakcióelegyben? Milyen tömegarányban tartalmazza a komponenseket a reakcióelegy a „mérés” alapján?
- d) A „mérés” alapján mekkora lenne a kitermelése annak a reakciónak, amiből a reakcióelegy mintátok származik, ha azt a mintavétel pillanatában feldolgoztuk volna? (Segítség: felső folt a kiindulási anyag, és az alsó folt a termék, illetve a feldolgozás során történő veszteségtől tekintsünk el.) Továbbá a standardok képlete a következő:





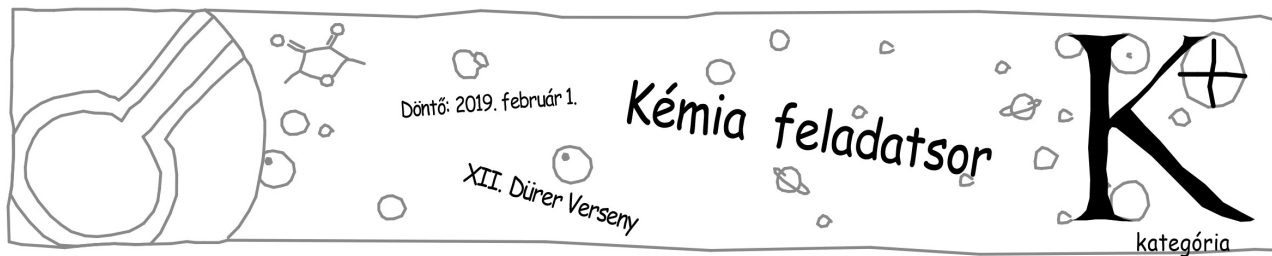
- e) Milyen ellentmondást fedeztek fel a „mérés” eredménye, és a megfuttatott reakcióelegy képe között? Mi lehet az ellentmondás magyarázata?
- f) Milyen funkciós csoportokat tartalmaznak a kiadott anyagok? Írjatok legalább ötöt!
- g) Hány gramm terméket kapnánk ezen reakció feldolgozása után, ha a reakció térfogata 100 ml?

Biztosan észrevettétek, hogy bizonyos anyagok magasabbra, bizonyos anyagok alacsonyabbra futnak a lapon, ugyanazon futtatóelegy alkalmazásakor.

- h) Mi lehet ennek a jelenségnek a magyarázata? (Segítség: A lapon lévő szilikagél felületén poláris OH csoportok helyezkednek el.)
- i) Ez alapján rendeztétek polaritás szerint növekvő sorrendbe a standard anyagokat, kezdve a legpolárosabbal.
- j) Vessétek össze az „A” és „D” anyag képletét! Milyen más jelenség játszik fontos szerepet abban, hogy mi az anyagok felfutási sorrendje ugyanazon eluensben?
- k) Mi lenne az anyagok sorrendje, ha olyan lapon futtatnánk a standardokat, amelynek a felülete C18 módosított, azaz a szilikagél felületéről 18 szénatomszámú láncok lógnak le.

Szintén észrevehettétek, hogy ugyanazon anyag bizonyos eluensben magasabbra, bizonyos eluensben alacsonyabbra futnak a lapon.

- l) Az oldószer milyen tulajdonságától függ, hogy milyen magasra „futtat” egy anyagot?
- m) Rendeztétek sorrendbe az eluenseket, kezdve a legpolárosabbal!
- n) Hogyan lehetne eldönteni VRK kísérlettel, hogy az alábbi oldószerek közül melyik a legpolárosabb: ciklohexán, toluol, hexán? Írjátok le a meghatározás menetét!



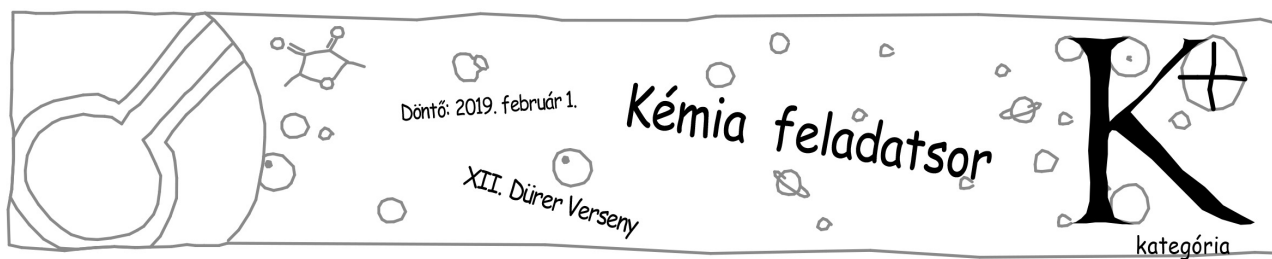
2. feladat

A zsírok és olajok egyik leggyakoribb vizsgálati módszere a jódbromszám meghatározás. Ennek során a zsírok és olajok telítettségének mértékét vizsgálják. A mérés során a mérendő mintát fölös mennyiségű brómmal reagáltatják, majd a bróm feleslegét jodometriásan mérik vissza. A kapott eredményből kiszámítható a jódbromszám, ami azt fejezi ki, hogy a zsír vagy az olaj 100 grammja hány gramm jóddal ekvivalens brómot képes megkötni. A megnevezés azért ilyen bonyolult, mert a jódot könnyebb mérni, mint a brómot, hiszen a keményítő kiválóan alkalmas indikátornak. Viszont maga az addíciós reakció jóddal nagyon lassú, ezért érdemesebb brómot alkalmazni.

A módszer alkalmas az olajok és zsírok összetételének azonosítására is. Ehhez először meg kell mérni a tiszta komponensek jódbromszámát.

Mérjétek meg az előre kiadott **A** és **B** jellel ellátott tiszta olajok jódbromszámát. Az alábbi táblázat alapján határozzátok meg a tiszta olajok anyagi minőségét!

Zsiradék	Jódbromszám
Cetfaggyú	<5
Csukamájolaj	135-168
Földimogyoró olaj	83-100
Gyapjúzsír	25-28
Gyapotmagolaj	102-108
Juhfaggyú	33-42
Kendermagolaj	143-158
Lenolaj	171-204
Mákolaj	130-150
Olívaolaj	79-85
Pálmamag olaj	10-18
Sertészsír	53-64
Szőlőmag olaj	122-135
Vajzsír	26-39



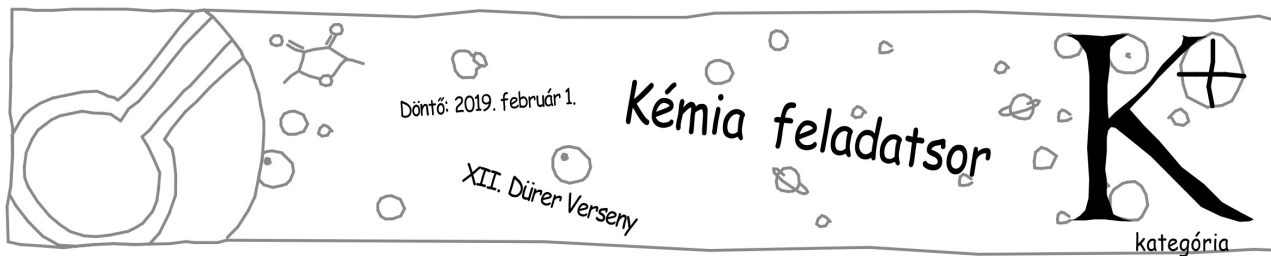
A meghatározás menete a következő: Mérjétek ki 0,20-0,25 g vizsgálandó mintát Erlenmeyer lombikba! Oldjátok fel a mintát 6-8 ml kloroformban, majd pipettázzatok hozzá (szigorúan a fülke alatt!!!) 20 ml 0,1 mol/dm³-es Kaufmann reagenst. Dugózzátok le a lombikot, és hagyjátok 20-30 percen keresztül állni!

A reakcióidő letelte után adjátok a mintához 15 ml 10 %-os kálium-jodid oldatot, és hígítjátok meg 30 ml desztillált vízzel. Öntsétek át a kétfázisú elegyet 250 ml-es titráló lombikba és a képződő jódot titráljátok meg 0,20 mol/dm³-es Na₂S₂O₃ oldattal, keményítő indikátor mellett.

Ezzel párhuzamosan végezzetek egy vakpróbát, amit ugyanúgy végezték el, mintha a mintát mérnétek, csak maga a minta nem kerül bele. A mérés során a valódi fogyás a mintára kapott fogyás és a vakpróba különbsége.

Ezután mérjétek meg a kiadott ismeretlen jódbromszámát, és határozzátok meg, hogy milyen arányban tartalmazza a tiszta olajokat.

- Milyen hibalehetőségeket hivatott kiküszöbölni a vakpróba? Írjátok legalább kettőt!
- A táblázatban lévő zsírok és olajok közül melyik tartalmazza a legkevesebb, és melyik a legtöbb telítetlen kötést?
- A zsírok és olajok milyen fizikai tulajdonságával arányos a jódbromszám?
- Ebből a szempontból kivétel a pálmamag olaj, aminek kicsi a jódbromszáma. Hogyan lehetséges ez?
- Hány kettős kötést tartalmaz molekulánként az a triglicerid, melynek jódbromszáma 172? Feltételezhetjük, hogy a triglicerid csak palmitinsav-származékból épül fel.
- Milyen anyagokat jelölnek az **A** és **B** poharak? Milyen arányban tartalmazza ezeket az ismeretlenként kiadott keverék?



3. feladat

A sav-bázis indikátorok legfontosabb tulajdonsága az átcsapási tartományuk, ugyanis ez alapján dönthető el, hogy az adott mérés esetén szolgálhatnak-e a végpont pontos jelzésére. Az átcsapási tartomány meghatározásához ismernünk kell az egyes indikátorok savi disszociációs állandóját.

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{I}]}{[\text{HI}^+]} \quad (\text{vagy } K_s = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{I}^-]}{[\text{HI}]})$$

Mivel a protonálódás többnyire az elektronban gazdag, fényel könnyen gerjeszthető csoportokon történik, ezért jogosan feltételezhető, hogy a protonált és a nem protonált formának különbözők lesznek a fényelnyelési tulajdonságai. Azon indikátorok esetében, melyek a látható tartományban nyelik el a fényt, ezt már mindannyian tapasztaltuk, hiszen ezért változik meg a színe a titrált oldatnak a pH változásának hatására. Ezt kihasználva viszonylag egyszerűen, spektrofotometriás módszerrel meghatározható a savi disszociációs állandó.

Egy oldat a ráeső fény egy részét elnyeli, ezen tulajdonságának jellemzésére szolgál az abszorbancia. Abszorbanciának nevezzük azt a hányadot, amit az anyag a ráeső fényből elnyel. Ez exponenciális kapcsolatban van a fény anyagban megtett útjának (l) és az abszorpciós együtthatónak a szorzatával. Az abszorpciós együttható pedig nem más, mint a moláris abszorpciós együttható és az elnyelő anyag koncentrációjának szorzata. Ezen kapcsolatot leíró egyenletet ($A = \epsilon cl$) nevezzük Lambert-Beer törvénynek. A Lambert-Beer törvényből következik, hogy az adott hullámhosszon mért abszorbancia additíven tevődik össze a részecskék fényelnyeléséből. (A levezetés során tételezzük fel, hogy 1 cm-es fényúthosszú kuvettát használunk, azaz $l = 1,00$ cm.)

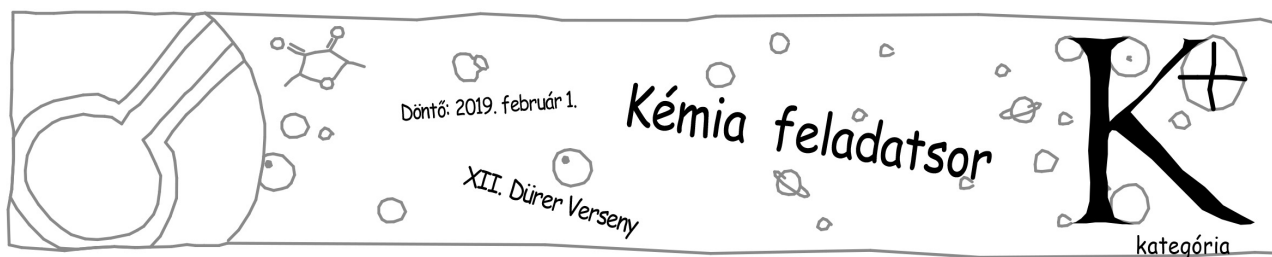
$$A = \sum(\epsilon_i \cdot c_i)$$

A savi disszociációs állandó meghatározásához ismernünk kell a pH-t (hogy abból kiszámolhassuk a hidrogénion-koncentrációt) illetve a protonált és a deprotonált forma arányát. A pH-t egy elektróda segítségével egyszerűen meg lehet mérni, a két forma aránya pedig kiszámolható az abszorbancia értékekből, ha ismerjük a hozzájuk tartozó moláris abszorpciós együtthatókat (ϵ -értékeket). Ugyanis, ha két hullámhosszon megmérjük az abszorbancia értékeket (A_1 és A_2) akkor a következő egyenletrendszer írható fel:

$$A_1 = \epsilon_{[\text{HI}^+],1} \cdot [\text{HI}^+] + \epsilon_{[\text{I}],1} \cdot [\text{I}]$$

$$A_2 = \epsilon_{[\text{HI}^+],2} \cdot [\text{HI}^+] + \epsilon_{[\text{I}],2} \cdot [\text{I}]$$

Az abszorbanciák megmérése után tehát az együtthatók ismeretében kiszámolhatók a koncentrációk, így a formák aránya is. A moláris abszorpciós együtthatókat pedig a következő gondolatmenet segítségével határozhatjuk meg. Mivel a savi disszociáció egyensúlyi folyamat, ezért lehetőség van az egyensúly eltolásával olyan rendszert előállítani, ahol csak a protonált forma van jelen és olyan is, ahol a protonált forma koncentrációja elhanyagolható. Ilyen rendszer koncentrációját ismerve az abszorbanciát megmérve meghatározható a moláris abszorpciós együttható értéke.



Pontosabbá tehető a mérés, ha több koncentráció esetén is megismételjük a mérést, és a kapott ϵ -értékekből átlagot számolunk, vagy ábrázoljuk a mért abszorbanciákat a koncentráció függvényében és a pontokra egyenest illesztünk, melynek meredeksége fogja megadni a keresett együtthatót.

Az indikátor savas és lúgos közegben jelen lévő formájának jellemzése:

- Vegyétek fel az indikátor savas és lúgos pH-n mérhető spektrumát! Készítsetek vázlatos ábrát a spektrumokról!
- Ez alapján válasszatok ki két hullámhosszt, ahol a méréseket végeznék el! Részletesen indokoljátok meg, hogy miért az adott hullámhosszakat választottátok!
- Határozzátok meg az indikátor protonált és deprotonált formájának moláris abszorpciós együtthatóját a két kiválasztott hullámhossz esetén! Ehhez készítsetek hígítási sort az indikátor oldatból és mérjétek meg az abszorbanciákat a választott hullámhosszokon mindkét pH esetében! A moláris abszorpciós koefficiens a koncentráció-abszorbancia függvény meredeksége.

Az indikátor savi disszociációs állandójának meghatározása:

- Becsüljétek meg, hogy milyen pH értékek között van az indikátor átcsapási tartománya! A becslés menetét részletesen írjátok le, világosan látszódjon, hogy miért az adott két pH érték közötti tartományt választottátok!
- A becsült átcsapási tartomány alapján készítsetek 4-5 oldatot, melyek pH-ja a tartományba esik. Ezen oldatok esetén mérjétek meg az abszorbanciát!
- A mért abszorbancia értékek segítségével határozzátok meg az indikátor savi disszociációs állandóját! Számoljátok átlagot és szórást, ezek alapján értékeljétek a mérés pontosságát!
- A savi disszociációs állandó segítségével számoljátok ki az átcsapási tartomány elméleti határait! (A határpontokon a két forma aránya 1:10-hez.)
- Hasonlítsátok össze az általatok becsült és a mérés során meghatározott átcsapási tartományt! Mi lehet a tapasztalt eltérés oka?

A feladatok során 4 értékes jeggyel számoljátok! A szükséges adatok a függvénytáblázatban megtalálhatóak! Az első és a harmadik feladat részletesen indokolt megoldása 18 pontot ér, míg a második feladatért 16 pont szerezhető. A feladatok megoldásához függvénytáblázat, számológép és íróeszközök használhatóak. Sikeres versenyzést kívánunk!

a szervezők