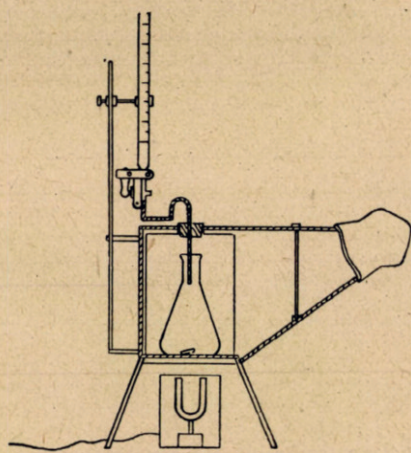


Titrálások kemilumineszcenciás indikátorok jelenlétében

ERDEY LÁSZLÓ

Kenny F. és Kurtz R. B. (1) első dolgozatának megjelenése óta, melyben a „siloxen“-t kemilumineszcenciás redoxindikátornak alkalmazta, számos újabb cikk jelent meg, amelyek a kemilumineszcencia jelenségét térfigatos meghatározások végpontjelzésére ajánlották. Így a luminol, lucigenin és lophin sav-bázis és redox-reakciók végpontjelzésére alkalmazható (10–13, 15–19). A kemilumineszcenciás indikátoroknak nemcsak az az előnyük, hogy az egyébként ismeretes neutralizációs és egyes redox titrálások sötét, át nem látszó, zavaros oldatokban, minden különös műszer alkalmazása nélkül elvégezhető, hanem lehetővé tették olyan új titrálási módszerek kidolgozását is, amelyek eddig alkalmas indikátorok hiányában, vagy a reakciótermékek színének zavaró hatása miatt nem kerülhettek gyakorlati alkalmazásra. A kemilumineszcenciás indikátorok olyan redukáló anyagok, amelyek oxidációja során felszabaduló energia az eredeti molekulát, vagy az oxidáció valamelyik termékét gerjeszti és stabilizáció alkalmával az energia egy része fénykvantumok alakjában távozik. A fénykibocsátás, vagyis kemilumineszcencia jelensége akkor következik be, ha egy adott oxidálószer jelenlétében a pH megváltoztatásával, vagy egy adott kedvező pH mellett a redoxpotenciál növelésével az indikátorreakció megindításához szükséges feltételek bekövetkeznek. A fénykibocsátási reakció addig tart, amíg az indikátor, vagy az oxidálószer elhasználódik. Az eddig említett kemilumineszcenciás indikátorok tehát nem tekinthetők reverzibilisnek. A kemilumineszcenciás reakciók katalizátorként ható kisélemtényezőkre (nehézfémionok) eléggé érzékenyek. Ezek gyakran a fényeffektust igen élénken teszik, tehát előnyösek, sokszor azonban az átmenetileg keletkező peroxidokat bontják és ezzel a lumineszcenciafényt kioltják.

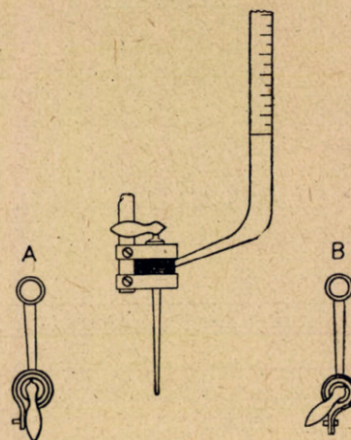


1. ábra

A kemilumineszcenciás titrálásokat sötétben, 5 percig sötétbe szokatott szemmel kell végezni, mert csak ilyen körülmények között keletkezik a szemben kellő mennyiségű látóhő, ami a szükséges érzékenységet biztosítja. A sötétkamra helyettesíthető egy „sötétkamra titriméterrel“ (2, 3), melynek egy igen alkalmas formáját az 1. ábra szemlélteti. A kartonból készült doboz fénymentesen záró oldalajtóján keresztül helyezhetjük be a titráló lombikot, melybe előzőleg üvegesőbe forrasztott vasrudacsát tettünk. A keverőmágnest a doboz alatt helyezük el. A bürettának a titriméterbe érő csövét fekete üvegből készítjük. A sötétben végzett titrálás végpontjának eltalálása cseppnyi pontossággal bizonyos ügyességet kíván. Igen biztonságossá tehető azonban a titrálás, ha a bürettánkat a 2. ábrán látható ütközőlemezzel szereljük

fel. Az ütközőlemezt 1 mm-es vastagságú alumíniumlemezből vágjuk ki és két csavarral erősítjük a bürettacsapra. A lemez alá vékony gumilemez alátétet célszerű helyezni. Az ütközőlemezt úgy állítjuk be, hogy A helyzetben a bürettába töltött mérőoldat folytonosan csurogjon, míg B helyzetben csak lassan csepegjen.

A fényeffektus vizuális észlelését fotomultipliert tartalmazó fotométerrel objektívvé tehetjük és ezzel a szubjektív hibát csökkenthetjük (4).

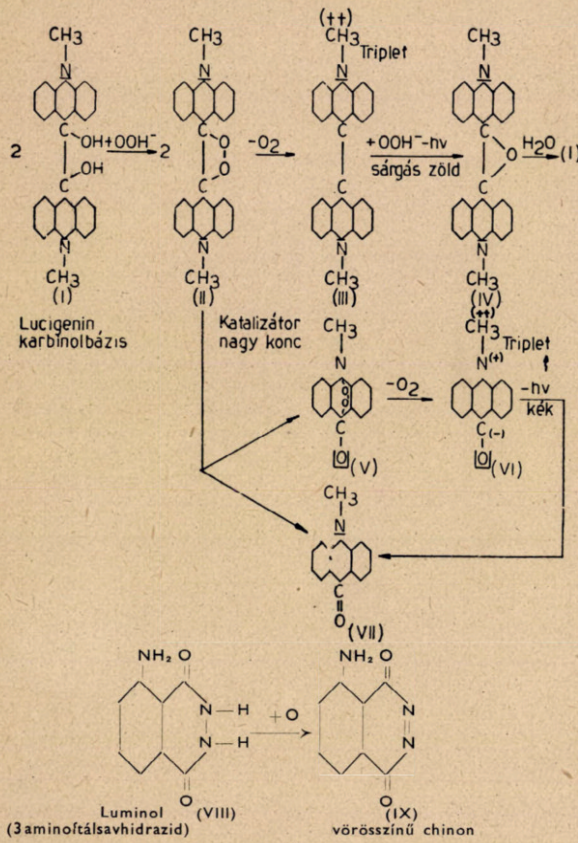


2. ábra

Lucigenin (dimetil diakridiliumnitrát). A kereskedelmi készítmény az I karbinolbázis salétromsavasója, mely vízben jól oldódik, oldata sárgászöld színe intenzíven fluoreszkál. Az oldat éveken át változás nélkül eltartható. Lúgos közegben, hidrogénperoxid hatására tartósan, hígabb oldatban órákig zöld fluoreszcenciafényt bocsát ki. Más oxidálószer nem vált ki fluoreszcenciafényt.* A kemilumineszcencia a koncentrációtól és katalizátoroktól függően pH = 8,6–9,4 fölött észlelhető, azonban pH > 12-nél már rendkívül intenzívvé válik. A kemilumineszcenciának a pH növelésére történő erősödése kapcsolatos a hidrogénperoxid mind nagyobb mértékű disszociációjával: $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + OOH^-$ ($K = kb\ 10^{-12}$). A kemilumineszcenciás fény intenzitása arányos a keletkező perhidroxilionok koncentrációjával.** Nagy lucigeninkoncentráció esetében, valamint katalizátorok (etanol, osmiumtetroxid) jelenlétében az eredetileg sárgászöld fény kék színűre változik. A kibocsátott fény spektroszkópos vizsgálata (7, 8, 9) azt mutatta, hogy a sárgászöld fény spektruma megegyezik a lucigenin fluoreszcenciafényének spektrumával, míg a kék lumineszcencia fény spektruma a lucigenin oxidációs terméke, a metilakridon fluoreszcenciafényének spektrumával egyezik. Feltehető tehát, hogy a kétfajta lumineszcencia fényt az említett két molekulafajta emittálja a lefolyó redoxreakció energiájának gerjesztésére. A mellékelt 3. ábrán feltüntetett reakciómechanizmus szerint a reakció a lúgos közegben szabaddá tett I karbinolbázison indul el, amely perhidroxil ionok hatására II lucigeninperoxidá alakul. Ez lassú reakcióban oxigént ad le, miközben a III gerjesztett állapotú molekulává alakul, melyben a

* Egyes redukálószer (aszorbinsav, kénessav, nátriumsulfid) autooxidációja során hidrogénperoxid is keletkezik, ami lúgos közegben lucigeninnel kimutatható. Erősen lúgos oldatban (pH > 12) a lucigenin maga is oxidálódik a levegő oxigénje hatására hidrogénperoxid keletkezéséig, ezért az ilyen oldatok hidrogénperoxid hozzáadása nélkül is igen gyenge kemilumineszcenciát mutatnak.

** Ez a körülmény vezetett rá a hidrogénperoxid lúgos közegben észlelhető önbomlásának, valamint a lucigenin kemilumineszcenciájának helyes értelmezésére (5, 6). A hidrogénperoxid önbomlása ugyanis a H_2O_2 molekula és az OOH^- ion reakciójával magyarázható: $H_2O_2 + OOH^- = H_2O + O_2 + OH^-$. Ez az oka annak, hogy a hidrogénperoxid önbomlása pH = kb. 12-nél maximumot mutat.



3. ábra

szabaddá váló két magányos elektron triplet állapotban van. Ez a két elektron spinkompenzáció közben singulett állapotba megy át és a molekula sárgászöld színű fluoreszcenciafényt bocsát ki. A keletkező biakridént a perhidroxil ion lucigeninoxidá oxidálja, mely vízfelvétellel a kiindulási I karbinolbázissá alakul. A reakció sor tehát újból előlről kezdődik és lényegében nem történik más, minthogy a két perhidroxil ion bomlásából keletkezett energia egy része fényvé alakul. A lucigenin tehát a reakció során mint peroxidbontó katalizátor szerepelt és egyidejűleg fényt bocsátott ki. A fénykielbocsátás tehát igen hosszú ideig tart és a fény mennyiség gyakorlatilag a hidrogénperoxid mennyiségétől függ. Ez a körülmény biztosítja a lucigeninnek mint indikátornak reverzibilis működését. Nagy lucigenin-, valamint perhidroxilionkoncentráció esetében, valamint katalizátorok (alkohol, osmiumtetroxid) jelenlétében egy irreverzibilis reakciót is megnyitlik. Ilyen körülmények között nagy a valószínűsége annak, hogy a II lucigeninperoxid molekulák egymással is ütközzenek. Ilyenkor az ütközésben résztvevő molekulák egyike oxigénjét a másiknak adja és maga a III biradikális alakul, az oxigénben dúsz molekula azonban szétesik az V transzanuláris peroxidá és VII dimetilakridonná. Az V peroxid oxigénleadás közben VI gerjesztett biradikális alakul, melynek elektronrendszere a metilakridonra jellemző kék fluoreszcenciafény kibocsátása közben maga is VII metilakridonná alakul. A metilakridon VII kemilumineszcenciára már nem képes inaktív végtermék. E mellékreakcióval értelmezhető tehát a lumineszcencia színképének eltolódása katalizátorok hatására a kék felé, valamint hogy kellő hidrogénperoxid felesleg jelenlétében végül a lucigenin teljesen metilakridonná alakul. Egyik reakcióban sem szerepelnek a hidrogénperoxidból keletkező szabad gyökök, ezért a gyököket termelő katalizátorok, mint amilyenek az átmeneti termékek komplexei, nem katalizálják lényegesen a lucigenin kemilumineszcenciáját, hanem csak a peroxidbomlást.

a) A lucigenin mint reverzibilis sav-bázis indikátor (10). A lucigenin a többi kemilumineszcenciás sav-bázis

indikátorral szemben a következő előnyökkel rendelkezik: 1. Az indikátorfolyamat reverzibilis, ezért lúg közvetlen titrálását is lehetővé teszi. 2. Katalizátor nélkül is használható. 3. Az indikátorelegy nem fejt ki pufferhatást. 4. A lucigeninből igen keveset (0,5–5 mg) kell egy titráláshoz használni. Az indikátor átcsapási pontja pH = 9,5; 5% etanolt tartalmazó oldatban pH = 8,5. Az indikátor tehát mindazokban az esetekben alkalmazható, ahol a fenoltalein. Szénsavra érzékeny, ezért gyenge savak titrálásánál karbonátszegény lúgot célszerű mérőoldatnak használni. Meleg oldatban a kemilumineszcencia intenzitása sokkal nagyobb. A hidrogénperoxid koncentrációjának növelésével is nő a lumineszcencia fényereje, azonban a peroxid konzerválására használt savat előbb közömbösíteni kell.

Oldatok: Lucigenin 0,5%-os vizes oldata. Egy titráláshoz 0,5–1,0 ml oldatot használunk. Ha a titrálendő oldathoz 5–10 ml etanolt is adunk, elegendő 3–10 csepp indikátort használni.

3%-os hidrogénperoxid. A kereskedésbeli 30%-os oldatból 1+9 arányban való hígítással készítjük. Az oldat szabad savtartalmát nagyobb mennyiség beeméréssel megtitáljuk és a titrálásnál korrekcióba vesszük. Egy titráláshoz 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot használunk. Ennek szabad savtartalma által okozott hiba normál oldatokkal való titrálás esetén max. 0,03 ml.

Eljárás. A titrálendő erős vagy gyenge savhoz, illetve erős bázishoz 0,5–1,0 ml 0,5%-os lucigenin indikátort és 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot adunk majd ütközőlemezrel ellátott bürettából sötétben megtitáljuk az oldatot. Savak titrálásánál a becsapódás helyén felvillanást észlelünk, mely a végponthoz közeledve mind lassabban tűnik el. A végpontban a mérőlúgt tört cseppjétől is az egész oldat egyenesen világít. Bázisok titrálásánál a kiindulási oldat világítása fokozatosan gyengül és a végpontban a mérőlúgt tört cseppjétől eltűnik. Kb. normál töménységű lúgban a lucigenin már a hidrogénperoxid hozzáadása előtt is világít. A titrálást ilyenkor gyorsan kell kezdeni, mert az oldatból sárga csapadék IV lucigeninperoxid kezd kiválni, de ez a titrálás pontosságát nem befolyásolja.

Ha az indikátorral takarékoskodni akarunk, úgy a titrálendő oldathoz csupán 3–10 csepp lucigenin és 5–10 ml etanolt adunk. Az 1–3. táblázatban néhány titrálás eredményét tüntettük fel, összehasonlítva a fenoltalein jelenlétében végzett titrálások eredményével. A lucigenin jelenlétében végzett titrálásokról annyi festéket (krezolvörös, naftolzöld, metililobya, fluoreszcein) adunk az oldathoz, hogy a titrálás festék-indikátorok jelenlétében már nem volt elvégezhető. Az eredmények igen pontosak. Az aszkorbinsav titrálásánál nem kell az oldathoz hidrogénperoxidot adni, mert az oldat levegő jelenlétében mindig tartalmaz autooxidáció folytán annyi hidrogénperoxidot, amennyi a lumineszcenciafény kiváltásához szükséges.

Igen jó eredmények kaphatók a tej savfokának megállapításánál, ahol az indikátor sokkal érzékenyebb a szokásos festékindikátoroknál. Sikeresen alkalmazható az indikátor a következő esetekben: melasz savtartalmának megállapítása, vörösbor és gyümölcslevek, valamint mustár savtartalmának meghatározása, acetilszalícilsav és szalicilsav titrálása alkoholos oldatban, foszfátok és karbonátok kiszorításos titrálása. A vanádium(V)oxid oldat összes savtartalmának meghatározásánál a hidrogénperoxidot főlegesen kell alkalmazni. Nehézfémek [CuSO₄, NiSO₄, Fe₂(SO₄)₃, CoSO₄] oldatának savtartalmát nem sikerült meghatározni, mert ezek oldatában a hidrogénperoxid még a végpont elérése előtt elbomlik.

Zsírok és olajok savszámának meghatározása. A kemilumineszcenciás titrálások különösen sötétzöld zsírok és olajok savszámának meghatározásánál tesznek igen jó szolgálatot. A titrálás azonban teljesen vízmentes oldószerben nem megy, mivel a lucigeninperoxid regenerálásához vízre is szükség van. A titráláshoz tehát olyan oldószerekre van szükség, amelyekben a zsír és olaj, illetve a víz is oldódik.

Növényi olajok és zsírok esetében a bemért anyagot 30 ml amilalkoholban oldottuk, 1–2 csepp 30%-os

hidrogénperoxidot és 1 csepp 0,5%-os lucigeninoldatot adunk hozzá és az oldatot 0,5 n alkoholos káliúggal titráljuk. 20 g napraforgóolajra fogyott 2,45 ml, 10 g repceolajra pedig 8,27 ml 0,5 n KOH. Az alkálilblau 6B indikátor jelenlétében 2,55, illetve 8,72 ml fogyást észleltünk. A fogyások közötti különbség az alkálilblau 6B közismert indikátorhibájával magyarázható.

Ásványolajok esetében benzol + etanol 3 : 2 arányú keveréket használtuk. 20—20 g ásványolajat 40 ml benzol-etanol elegyben oldottunk, 0,2 ml 30%-os H_2O_2 -ot, 1 ml hidegen telített alkoholos lucigeninoldatot adtunk hozzá és az elegyet 0,1 n alkoholos káliúggal titráljuk.

Fémzennyeződést tartalmazó használt motorolajokban a hidrogénperoxid erősen bomlik és ezért a titrálás nehézségekre ütközik.

b) *A lucigenin mint reverzibilis redox indikátor.* Ha a lucigenin lúgos oldata valamilyen hidrogénperoxiddal reagáló anyagot tartalmaz, úgy a kemilumineszcencia jelensége csak hidrogénperoxid fölöslegére következik be. A lucigenin tehát hidrogénperoxid mérőoldattal végezhető titrálások végpontjelzésére alkalmas (11). A végpontjelzés teljesen reverzibilis és a titrálás pontossága az eddigi klasszikus redoxtitrálási módszerekével vetekszik.

0,1 n hidrogénperoxid mérőoldat. Az üvegekészülék-ből desztillált vízzel készült és literenként 10 ml n kénsavat tartalmazó 0,1 n hidrogénperoxid oldat hatóértéke naponta legfeljebb 0,1%-ot csökken és még fél év múlva is használható. A mérőoldat arzénessavra kényelmesen beállítható. A beállítást elegendő naponta egyszer elvégezni.

A titrálendő oldat előkészítése. A titrálendő oldatot kb. 100 ml térfogatra hígítjuk és annyi n nátronlúgot adunk hozzá, hogy összes szabad lúgtartalma 5—10 ml n nátronlúggal legyen egyenértékű. Az oldatnak ennél több lúgot nem szabad tartalmaznia, mert erősen lúgos közegben a lucigenin hidrogénperoxid nélkül is világít. Ha a titrálendő oldat sav- vagy lúgtartalma ismeretlen, úgy célszerű fenoltalein jelenlétében előzetesen semlegesíteni és 5—10 ml n nátronlúggal meglúgosítani.

Eljárás. 5—50 ml 0,1 n hidrogénperoxidnak megfelelő mennyiségű káliumhexacianoferrat (III), arzénessav, vagy alkálihipohalogenit oldathoz 5—10 ml n nátriumhidroxidot, és 1 ml 0,5%-os lucigenint adunk, 100 ml-re hígítjuk. Az alkálihipobromitokat és hipojoditokat hidegen, a káliumhexacianoferrat (III) és alkáliarzenit oldatokat kb. 80 °C-on titráljuk a kemilumineszcenciafényt tartós megjelenéséig. Az alkáli- és földalkálihipokloritokat hidegen titráljuk addig, míg a kemilumineszcencia állandóvá válik. Ekkor az oldatot kb. 80 °C-ra melegítjük, mire a világítás megszűnik, majd a titrálást a fény tartós megjelenéséig folytatjuk.

Megjegyzés. Ha lúgos hipoklorit oldathoz 2—3 g KBr-ot adunk és néhány percig várunk, a titrálás hidegen is elvégezhető. Az alkáli-hipojoditok nagy sebességgel jódátosodnak a titrálás során, ezért az eredmény csupán pillanatnyi értékeket ad. Halogenátok és halogenitek nem zavarják a titrálásokat. Klórosvíz és brómosvíz szabad halogéntartalma igen pontosan meghatározható a módszerrel. A módszer pontossága a következő adatokból ítélhető meg: 20 ml fogyás esetében 10—10 párhuzamos titrálás pontossága és standard szórása:

$$K_3Fe(CN)_6 = -0,1\%, \pm 0,014 \text{ ml};$$

$$As_2O_3 = +0,05\%, \pm 0,008 \text{ ml};$$

$$NaOCl = -0,04\%, \pm 0,002 \text{ ml};$$

$$NaOBr = -0,04\%, \pm 0,002 \text{ ml}.$$

Króm(III)-ionok meghatározása. Mivel a lucigenin csupán hidrogénperoxida érzékeny és más oxidáló anyaggal nem ad lumineszcenciafényt, ezért az alkálihipohalogenitek kromátok jelenlétében is megtitrálhatók. Ezt a körülményt króm(III)-ionok meghatározására értékesíthetjük. Alkálihipobromitok ugyanis a króm(III)-ionokat 5—10 perc alatt kromátokká oxidálják és a hipobromit fölöslege 0,1 n hidrogénperoxiddal visszatitrálható. A módszerrel kapott eredmények 10—100 mg Cr meghatározása esetén $-0,08 + 0,7\%$ pontossággal közelítik meg a valódi értéket.

Luminol (3-aminophthalsavhidrazid). Az indikátort hidrogénperoxid és katalizátor [hemin, vas(III)cianid] jelenlétében irreverzibilis sav-bázis indikátornak használták (12, 13). Azt tapasztaltuk, hogy a luminol eléggé lúgos közegben redoxindikátornak is használható, mégpedig katalizátor nélkül. A VIII luminol lúgos közegben kék színnel fluoreszkál és minden erős oxidálószer hatására gyors reakcióban kék színű lumineszcenciafényt bocsát ki. A reakció során első lépésben IX vörös színű chinon keletkezik, mely az oxidálószerből keletkező O^- , vagy O_2^- szabad gyökökkel az V-höz hasonló transzannuláris peroxidon keresztül fénykibocsátás közben végül inaktív terméké alakul (14). A luminol tehát egyenértékű oxidálószerrel fogyaszt és ezért például nátriumhipobromit mérőoldattal megtitrálható. Hipokloritokkal a reakció sokkal lassúbb, ezért híg nátriumhipoklorit eléggé tartós világítást idéz elő.

Luminol indikátoroldat készítése: 0,01%-os luminol. 0,1 g luminolt kb. 500 ml vízhez adunk, melyet 5 ml n nátriumhidroxiddal meglúgosítunk. Oldódás után vízzel 1 literre töltjük fel. 0,1 n mérőoldatok alkalmazása esetén az indikátorból 3 ml-t használunk egy titráláshoz. Ez az indikátormennyiség 0,07 ml 0,1 n mérőoldatot fogyaszt, és ezt a túlfogyást pontos mérésekkel korrekcióba vesszük.

A 0,001%-os luminolindikátort az előző oldatból 1 : 10 arányú hígítással készítjük. 0,01 és 0,001 n koncentrációjú mérőoldatokkal való titrálásokról ebből az indikátorból 3 ml-t alkalmazunk. 0,01 n mérőoldatok használata esetén tehát itt is 0,07 ml indikátorhiba észlelhető, amit korrekcióba vehetünk. 0,001 n mérőoldatok használata esetén a nagy hígítás miatt az indikátorreakció oly lassú, hogy egy csepp mérőoldat felesleg hatására tartós világítás lép fel, ezért indikátorhibamentes fogyásokat kapunk. Ilyenkor tehát korrekciót nem alkalmazunk.

Titrálások nátriumhipobromit mérőoldattal (15). 0,1 n NaOBr mérőoldat készítése: 500 ml nehézfémionoktól mentes, üvegekészülék-ből desztillált vizet brómmal rázogatva frissen telítünk. A fel nem oldódott brómról leöntött brómosvizet 500 ml nehézfémionoktól mentes vízzel készített n nátriumhidroxiddal elegyítjük és hatóértékét az alábbiak szerint beállítjuk arzénessavra. Ha az oldat túl tömény, 0,5 n nátriumhidroxiddal hígítjuk. Az oldat sötét hűvös helyen tárolva csak nagyon lassan bromátosodik. Hatóértéke három hónap alatt kb. 17,7%-ot csökken. A bromátosodott régebbi oldat szulfidok és szulfitok meghatározására nem alkalmas.

Bromátmentes 0,1 n hipobromit mérőoldat a sokkal tartósabb alkáli- vagy kalciumhipoklorit oldatból is előállítható, ha literenként kb. 10 g káliumbromidot adunk hozzá.

A hipohalogenitekkel végzett titrálásokat az ammónia és az ammóniumsók zavarják, mert ezek is fogyasztanak mérőoldatot.

Nátriumhipobromit mérőoldattal luminol indikátor mellett a következő anyagok határozhatóak meg lúgos közegben: arzén(III), antimon(III), rodanid, cianid, tioszulfát, szulfid és szulfid ionok. A kéntartalmú anionok esetében különösen előnyös a rendkívül kis egyenértékűsúly, mert a hipobromit a ként minden esetben +6-os oxidációs számúvá oxidálja és ez pl. a szulfid ionok esetében 8 elektronszámváltozást jelent.

Eljárás. A meghatározandó anyag közel semleges oldatát 5—20 ml n nátriumhidroxiddal meglúgosítjuk, 3,0 ml luminol indikátort adunk hozzá, az oldatot vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk és sötétben ütközőlemezzel ellátott burettából 0,1 n nátriumhipobromittal megtitráljuk. A mérőoldat beceppenése helyén élénk felvillanások észlelhetők, a lumineszcencia a végpont közelében egyre tartósabb és a végpontot néhány másodpercig tartó, az egész oldatra kiterjedő intenzív fény jelzi. A végpontot akkor találtuk el helyesen, ha további csepp mérőoldat hozzáadására nem észlelhető lumineszcencia. 1 ml 0,1 n NaOBr megfelel 4,9455 mg As_2O_3 -nak, 7,288 mg Sb_2O_3 -nak, 2,4507 mg NaCN-nak, 1,2146 mg KSCN-nak, 1,9764 mg $Na_2S_2O_3$ -nak, 6,3025 mg Na_2SO_3 -nak, illetve 3,0025 mg Na_2S -nak.

Megjegyzés. Antimon(III)-sók titrálása esetében az oldathoz 1 g Seignette-sót kell adni a csapadék kiválás

megakadályozása céljából. Szulfidok és tioszulfátok titrálásakor az oldatot 5 n nátriumhidroxiddal kell meglúgosítani. Szulfidok és szulfidok titrálása csak bromátmentes 0,1 n nátriumhipobromittal végezhető el. Kényelmesebb azonban ezeket ismert mennyiségű hipobromit fölőslégéhez mérni, a hipobromit fölőslégét ismert mennyiségű arzénessavval redukálni és az arzénessav fölőslégét a fentiek szerint megtitrálni.

A módszer még 0,001 n mértékben is pontos eredményeket ad, ezért mikroanalitikai célokra is alkalmas. 12 párhuzamos titrálásból 20–20 ml 0,1 n mérőoldat-fogyás esetében a következő pontosságot és standard deviációt határoztuk meg: $As_2O_3 = -0,05\%, \pm 0,04$ ml; $Sb_2O_3 = +0,05\%, \pm 0,01$ ml; $KCN = +0,15\%, \pm 0,018$ ml; $KSCN = +0,75\%, \pm 0,015$ ml; $Na_2S_2O_3 = -0,05\%, \pm 0,023$ ml; $Na_2SO_3 = +0,2\%, \pm 0,020$ ml; $Na_2S = +0,1\%, \pm 0,026$ ml. A titrálások az indikátorfolyamat irreverzibilitása ellenére is pontosan elvégezhetők, mert a végpont közelsége igen jól észlelhető.

Titrálások NaOCl, vagy klórosmész mérőoldattal (16). A hipokloritok általában lassabban reagálnak az egyes redukálószerrel, mint a hipobromitok, ezért direkt titrálásoknál nem mindig alkalmazhatók. Igen előnyös azonban, hogy a hipokloritok luminállal is lassan reagálnak és így a lumineszcenciafényt tartós megjelenése indikátorhibától mentesen jelzi a végpontot. A lassú indikátorreakció tehát a fordított titrálást is lehetővé teszi.

Tartós 0,1 n nátriumhipoklorit mérőoldat készítése. Nehézfémionoktól mentes, üvegekészülékben desztillált vizet hűtés közben klórgázzal telítünk, majd kevergetés közben annyi 5 n nátriumhidroxidot adunk hozzá, hogy a klór sárga színe eltűnjék, majd még fölőslégen annyi nátronlúgot adagolunk, hogy szabad lúgra nézve kb. 0,5 n koncentrációjú legyen. Tartósítást céljából erős kevergetés közben literenként 20 ml mólos $MgCl_2$ oldatot adunk hozzá és a leülepedett csapadékról a folyadék tisztáját üvegszűrőn leszűrjük. A visszamaradó csapadék a hipokloritok bomlását gyorsító nehézfémionnyomokat magával rántja. Az oldatot 0,5 n nátronlúggal annyira hígítjuk, hogy hipokloritra nézve kb. 0,1 n koncentrációjú legyen.

Az ammónia és az ammóniumsók a meghatározásokat zavarják. A módszer főként arzén(III) titrálásánál ad pontos eredményeket és a végpontjelzés reverzibilitása miatt minden más arzénmeghatározási módszerrel felveszi a versenyt.

Eljárás. A 20–200 mg As_2O_3 -at tartalmazó közel semleges oldatot 10–30 ml n nátriumhidroxiddal meglúgosítjuk, 10 ml 0,01%-os luminolt adunk hozzá és vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk. Az oldatot kb. 80 °C-ra melegítjük és sötétben 0,1 n nátriumhipoklorit oldattal addig titráljuk, míg az utolsó csepp mérőoldat hatására az egész oldat tartósan, legalább két percig világítani kezd. 1 ml 0,1 n NaOCl megfelel 4,9455 mg As_2O_3 -nak.

A módszer pontosságára jellemző, hogy hat párhuzamos titrálás középértéke 20 ml fogyás esetében a valódi értéket $\pm 0,05\%$ -nál jobban megközelíti. Standard deviáció: $\pm 0,012$ ml. A módszer még 0,01 n mértékben is pontos eredményeket ad.

Hipohalogenitek titrálása 0,1 n nátriumarzenit mérőoldattal (17). Mivel a hipokloritok lúgos oldatához adott luminol már a titrálás elejétől kezdve oxidálódik és titrálás végére esetleg elfogyhat, célszerű a titrálást olyan nátriumarzenit mérőoldattal végezni, melyhez eleve kevés luminolt adunk.

Luminoltartalmú 0,1 n nátriumarzenit mérőoldat. 130 °C-on szárított analitikai tisztaságú As_2O_3 -ból lemerünk 4,9455 g-ot és 5 g NaOH-ot tartalmazó vízben melegítés közben oldjuk. Hígítás után 0,01 g luminolt oldunk benne, majd 1 literre feltöltjük.

Eljárás. A bemért hipoklorit, vagy hipobromit oldathoz 2–10 ml n nátriumhidroxidot adunk, vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk és sötétben luminoltartalmú 0,1 n arzénessavval addig titráljuk az oldatot, míg az utolsó csepp hozzáadására már felvillanás nem észlelhető. 1 ml 0,1 n arzénessav 3,7227 mg NaOCl-t, illetve 5,9456 mg NaOBr-ot mér.

Megjegyzés. Hipokloritok esetében célszerű a titrálás elején 2 ml 0,01%-os luminolt is adni az oldathoz, hogy a világítás kezdettől fogva jól észlelhető legyen. Az eredmények hipokloritok esetében 20–50 ml, hipobromitoknál pedig 5–50 ml fogyás intervallumban $\pm 0,1\%$ -ra megközelítik a valódi értéket. Standard szórás: $\pm 0,04$ ml.

A meghatározást klóratok, bromátok és kloritok nagy mennyisége nem zavarja. Klórosvíz, brómosvíz, valamint hipokloritos fehéritők analízisének jobb eredmények kaphatók, mint a jodometriás módszerekkel. Igen előnyös, hogy a titrálást sem a vas(III)-ionok, sem a kloritok nem zavarják.

A hipohalogenitek hidrazinszulfát mérőoldattal is megtitrálhatók lucigenin indikátor jelenlétében, lúgos közegben. A végpontjelzést az teszi lehetővé, hogy levegő jelenlétében lúgos közegben a hidrazinszulfát hidrogénperoxid keletkezése közben oxidálódik. A hidrogénperoxidot, vagyis a hidrazinszulfát fölőslégét a lucigenin világítással jelzi (18). A módszer hipokloritokra $+0,15\%$ pontos eredményeket ad $\pm 0,05$ ml standard szórás mellett. Hipobromitokra az eredmények valamivel rosszabbak.

A lophin (2-4-5-trifenilimidazol) mint sav-bázis indikátor (19). A lophin lúgos közegben hidrogénperoxid és alkalmas katalizátor jelenlétében sárgásfehér lumineszcenciás fényt bocsát ki. A világítás mechanizmusa analog a luminoléval (20). A lophin az eddigi kemilumineszcenciás indikátorokkal szemben igen egyszerűen szintetizálható (21). A lophin vízben nem, alkoholban azonban jól oldódik, ezért a titrálандó oldathoz 30–40 térf.-% etanolt is kell adnunk. Káliumhexacianoferrát(III) katalizátor jelenlétében a világítás 8,9–9,4 pH felett következik be, tehát az indikátor mindazokban az esetekben alkalmazható, ahol a fenoltalcin, illetve a lucigenin. Az indikátor szénsavra érzékeny. Mivel az indikátorreakció gyors, lúgok közvetlen titrálására az indikátor nem használható. A titrálás 1 n mértékben hidegen, 0,1 n mértékben azonban meleg, kb. 60 °C-os oldatban végezhető el.

Eljárás. A bemért 5–50 ml erős vagy gyenge sav oldathoz 30 ml etanolt, 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot és 3 ml 5%-os káliumhexacianoferrát(III) oldatot adunk. Ha a meghatározandó sav híg (kb. 0,1 n), akkor az oldatot kb. 60 °C-ra melegítjük, majd 1 ml 1%-os acetonos vagy 0,45%-os alkoholos lophinoldatot adunk hozzá és sötétben 0,1 n karbonátmentes nátriumhidroxiddal titráljuk mindaddig, míg az egész oldatra kiterjedő és néhány percig tartó kemilumineszcenciás jelenség észlelhető. Töményebb (kb. 1 n) savakat hidegen titráljuk 1 n nátriumhidroxiddal. A megtitrált oldatból néha fehér csapadék válik ki.

20,0–20,0 ml n sósav 12 párhuzamos titrálásának a középértéke $\pm 0,05\%$ pontossággal egyezett a valódi értékkel. Standard eltérés: $\pm 0,021$ ml. 0,1 n sósav titrálásánál a valódi értéktől való eltérés $+0,25\%$, a standard eltérés $\pm 0,057$ ml. Hasonló pontosság érhető el normál mértékben kénsav, salétromsav, ecetsav, citromsav, oxálsav, borkősav, foszforsav (mint kétértékű sav) és bórsav-invertékorkomplex titrálása alkalmával is.

A siloxén, mint redoxindikátor. A siloxén savban nem oldódó szilárd anyag, mely erősen oxidáló anyagok hatására vörös színnel lumineszkál. Ez volt az első kemilumineszcenciás indikátor, melyet vas(II)-ionok cerimetriás (1) és ólomionok kromatometriás titrálásánál indikátornak ajánlottak (22). Az indikátor átcspási redoxpotenciálja erősen savas oldatban $+1,17$ volt normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva. Egy titráláshoz kb. 100 mg siloxént használtunk. Az indikátor cerimetriás és permanganometriás titrálásoknál 0,04 ml 0,1 n mérőoldatot fogyaszt. Ezt az indikátorhibát pontos titrálásoknál tekintetbe vehetjük. Jodidok titrálásánál az indikátorhiba 0,07 ml 0,1 n mérőoldatnak felel meg. Az indikátor csak határozottan savanyú pH $< 3,5$ oldatban használható.

Az indikátort a Kenny és Kurtz által kidolgozott meghatározásokon kívül a következő redoxtitrálásoknál találtuk alkalmazhatónak: titán(III), ón(II), molibidén(III), jodid, arzén(III), oxalát ionok és hidro-

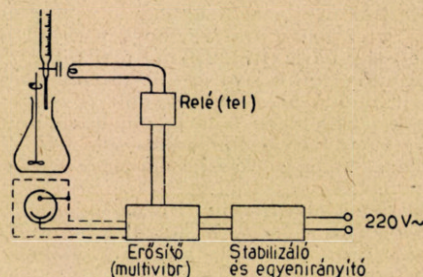
génperoxid *permanganometriás* meghatározásánál; hid-rochinon, jodid, hidrogénperoxid, arzén(III) és oxálsav *cerimetriás* titrálásánál, valamint hidrochinon *kromato-metriás* meghatározásánál. Ezek közül ki kell emelnünk a jodidok közvetlen permanganometriás és cerimetriás meghatározását, mert ez a titrálás eddig a kiváltott jód színének zavaró hatása miatt nem volt elvégezhető.

Eljárás. Az 50–500 mg jodid-iont tartalmazó oldatot 15 ml 2 n kénsavval megsavanyítjuk, kb. 100 ml-re hígítjuk, kb. 60 mg siloxént adunk hozzá és sötétben 0,1 n káliumpermanganát vagy cérium(IV)szulfát mérőoldattal az egész oldatra kiterjedő tartós vörös színű lumineszcencia fény megjelenéséig titráljuk. A mérőoldatfogyásból 0,07 ml indikátorkorrekciót levonunk.

A módszerrel a valódi értéket $\pm 0,06\%$ pontossággal meg lehet közelíteni. A meghatározás lehetővé teszi, hogy egy káliumjodidos jódoldat jodid-ion tartalmát közvetlenül megtitrálhassuk. Fém cinkkel való redukció után egy oldat jód vagy jodát tartalma is megtitrálható. A módszer ezüstionok közvetett meghatározására is alkalmas. Ha ugyanis egy ezüstionokat tartalmazó oldathoz ismert mennyiségű káliumjodidot adunk fölöslegben, a csapadékos folyadékban a jodidionok fölöslege megtitrálható. A módszer lehetővé teszi azt is, hogy a jodidionokat más, ezüstionokkal csapadékot nem adó redukálószer mellett szelektíven megtitrálhassuk. Ha ugyanis az oldat egyik aliquot részét ezüstnitrát nél-

kül, másik részét fölös ezüstnitrát jelenlétében káliumpermanganáttal megtitráljuk, a két fogyás közötti különbség a jodidionokat méri.

Automatikus kemilumineszcenciás titrálások. A kemilumineszcenciás indikátorok lehetővé teszik olyan automatikus titrálóberendezések elkészítését, melyeknél a titrálendő oldatba semmiféle vezető- vagy indi-



4. ábra

kátorelektrodot nem kell bemártani. A titrálás végpontjában keletkező lumineszcenciafényvel egy megfelelő érzékenyséű fotocellát megvilágítva és a kapott fotoáramot felerősítve, azzal egy relé működtethetünk, mely a buretta csappját elzárja. Egy ilyen készülék diagramja látható a 4. ábrán. A készüléket lucigenines titrálások végzésére szerkesztettük. Egy zöldeskék

1. táblázat

20,00 ml nátriumhidroxid titrálása sósavval

Koncentráció	Fenolftalein		Lucigenin		Eltérés %
	indikátor mellett				
	mérőoldat ml	középpérték ml	mérőoldat ml	középpérték ml	
1,0 n	20,35	20,38	20,36	20,35	0,15
	20,40		20,34		
	20,38		20,35		
0,1 n	20,38	20,40	20,38	20,39	0,05
	20,43		20,40		
	20,40		20,38		
0,01 n	20,32	20,35	20,40	20,35	0,00
	20,43		20,30		
	20,30		20,36		

50,00 ml telített kalciumhidroxidoldat titrálása 0,1 n sósavval

Koncentráció	Fenolftalein	Lucigenin	Eltérés %	
	mérőoldat ml	középpérték ml		
0,1 n	21,73	21,73	0,15	
	21,73			21,74
	21,72			21,75
			21,76	

2. táblázat

20,00 ml sósav titrálása nátriumhidroxiddal

Koncentráció	Fenolftalein		Lucigenin		Eltérés %
	indikátor jelenlétében				
	NaOH ml	középpérték ml	NaOH ml	középpérték ml	
1,0 n	19,32	19,34	19,31	19,32	0,10
	19,35		19,33		
	19,35		19,31		
0,1 n	19,38	19,37	19,32	19,31	0,30
	19,35		19,30		
	19,38		19,32		
0,01 n	18,95	19,00	19,10	19,05	0,25
	19,00		19,00		
	19,07		19,04		

3. táblázat

Különböző savak titrálása

Sav	Fenolftalein		Lucigenin		Eltérés %
	jelenlétében				
	NaOH ml	középpérték ml	NaOH ml	középpérték ml	
20 ml kb. 0,1 n sav					
Kénsav	21,86	21,88	21,80	21,83	0,25
	21,90		21,85		
	21,90		21,85		
Salétromsav	23,30	23,31	23,30	23,29	0,09
	23,30		23,30		
	23,34		23,28		
Foszforsav mint kétbázisú sav	19,00	19,03	19,26	19,26	1,1
	19,07		19,26		
	19,03		19,25		
Citromsav	20,70	20,73	20,65	20,69	0,2
	20,73		20,70		
	20,75		20,73		
Borkósav	20,20	20,23	20,28	20,25	0,1
	20,22		20,25		
	20,26		20,23		
Bórsav invert cukorral komplexszé alakítva	20,12	20,10	20,08	20,06	0,2
	20,10		20,06		
	20,10		20,05		
Ecetsav	20,84	20,82	20,80	20,80	0,1
	20,80		20,78		
	20,82		20,80		
Oxálsav	19,40	19,39	19,45	19,45	0,3
	19,36		19,46		
	19,42		19,43		
Aszkorbinsav (hidrogénperoxid hozzáadása nélkül)	20,18	20,18	20,30	20,32	0,7
	20,20		20,35		
	20,16		20,30		

fényre érzékeny antimonréteges fotocellát alkalmaztunk, melynek fotoáramát multivibrációs (billenőkörös) kapcsolással váltóárammá alakítottuk és egy három-fokozatú erősítő segítségével telefonrelére vittük. Ez utóbbi működteti a bűretta zárását és nyitását végző erősáramú relét. A készülék érzékenysége potencióméterrel szabályozható, amelynek segítségével a készülék beállítható arra a legkisebb fényintenzitásra, amely az alapzörejttől még megbízhatóan elválasztható jelet ad. A kísérletek azt mutatták, hogy n és $0,1 n$ méretben végzett sav-bázis titrálásoknál a titrálás végpontja $+0,09$ ml indikátorhibával megbízhatóan meghatározható. A titrálendő oldathoz alkoholt is célszerű adni, mert ennek jelenlétében a lucigenin kemilumineszcenciás fénye a rövidebb hullámhosszak felé eltolódik. A fotocella az ilyen spektrális eloszlású fényre sokkal érzékenyebb.

A kísérletek elvégzésénél Buzás Lajosné, dr. Vigh Katalin és Pólos László, a készülék szerkesztésében pedig Gegus Ernő voltak segítségemre, akiknek ezúton is köszönetemet fejezem ki.

IRODALOM

- (1) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1950. 22, 693.
- (2) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1951. 23, 382.
- (3) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 77.
- (4) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1952. 24, 1218.
- (5) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 95.
- (6) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 105.
- (7) Kautsky H. és Kaiser K. H.: Naturwiss. 1953. 31, 506.
- (8) Van der Burg A.: Recueil. 1950. 69, 1525.
- (9) Kroh I.: Roczniki Chemii. 28 (1954) 70.
- (10) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 81.
- (11) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 77.
- (12) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1951. 23, 339.
- (13) Ponomarenko A. A., Markarjan N. A. és Korulew A. J.: Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R. (N. S.) 1952. 86, 115.
- (14) Kurtz R. B.: Trans. N. J. Acad. Sci. 1954. 16, 339.
- (15) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 93.
- (16) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 115.
- (17) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 123.
- (18) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 127.
- (19) Erdey L. és Buzás I.: Anal. Chim. Acta. 1956. 15, 322.
- (20) Gleu K. és Pfannsteil K.: J. prakt. Chem. (N. F.) 1936. 146, 149.
- (21) Cottman E. W.: J. Chem. Ed. 1937. 14, 236.
- (22) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1953. 25, 1550.

Műszaki lapszemle

A gyapjú savfelvétele. — Péter Ferenc, Mihalik Béla. — Magyar Textiltechnika. 3. sz. 1957. aug. 128—132. old. 2. áb. 4 gr. 11 tábl. 9 bibl.

A gyapjú kénsavfelvételét vizsgálták $n/10$ és $n/100$ kénsavoldatokban a léarány és hőmérséklet függvényében. A felvett sav mennyiségét elsősorban nem az oldat töménysége, hanem a sav abszolút mennyisége szabja meg. A hőmérséklet növelésével a gyapjú hidrolízist szenved és károsodik. A gyapjún megkötött sav egy része a hidrolízattal ismét oldatba megy, és ezért a sav koncentrációja idővel megnő. Célszerű a kötött sav mennyiségét a mért gyapjú súlyára számítani. A savmentesítés elektrodialízissel végezhető.

A nemrozsdásodó saválló acélok gyártása. — Weigl Ernő. — Kohászati Lapok. 12. évf. 7. sz. 1957. júl. 275—286. old. 2. áb. 14. gr.

A króm-alapú, króm-mangán-alapú, a nitrogénnel is ötvözött nemrozsdásodó saválló acélok általános ismertetése után magáról az acélgártásról, melegalakításról, lágyításról, pácolásról, mélyhúzásról és hideghengerlésről ad áttekintést, majd a hazai gyártás jelenlegi állását mutatja be.

Salakbázicitás gyors meghatározása közömbösítési hő mérése alapján. — Sajó István. — Kohászati Lapok. 12. évf. 7. sz. 1957. júl. 287—289. old. 2 gr. 1 tábl. 8 bibl.

Szerzők módszerével a salak bázicitása és FeO tartalma egy bemérésből egymás után 5—6 perc alatt meghatározható. A salakminta sósavban való oldásakor megméri a hőmérséklet emelkedést és ezt összehasonlítva görbe segítségével értékeli ki. A bázicitás pontossága 0,2-en belül megegyezik a vegyi elemzésből számított értékekkel, a FeO-tartalom $\pm 1\%$ abszolút hibahatáron belül van, az SiO_2 meghatározás hibája 2,5 abszolút hibaszázalék.

Műanyagok alkalmazásának lehetőségei a magyar hajóiparban. — Schmelcz Mihály. — Járművek Mezőgazdasági Gépek. 4. évf. 4. sz. 1957. szept. 169—180. old. 24. áb. 1 gr. 7 tábl. 25 bibl.

Sorra veszi a hőkeményedő és hőlágyuló műanyagokat és ezek egyes fajtáival kapcsolatban felsorolja az alkalmazási lehetőségeket, amelyeket a megfelelő

műszaki jellemzők táblázatos közlésével támogat. Az alkalmazásokkal kapcsolatban a feldolgozás módjait is ismerteti.

Műanyagfelhasználás a varrógépiparban. — Keresztes Ervin. — Ruhaipar. 3. évf. 3. sz. 4—9. old. 15. áb.

A vulkánfibre, gumi, aminoplasztok, poliamidok poliuretán, polietilén, PVC, plexiglas és polisztirol tulajdonságainak és jellemzőinek ismertetése után a megfelelő ruhaipari alkalmazást taglalja a műszaki előnyök megemlékezésével.

Műanyagok alkalmazása az építőiparban és a hazai kutatás ezzel kapcsolatos feladatai. — Thurzó György. — Magyar Építőipar. 6. évf. 5—6. sz. 1957. szept. 189—193. old. 10. áb. 7. bibl.

Az építőipari segédanyagok, a belső építéssel és a műanyagból készített házak gyakorlati kérdéseivel kapcsolatban ismerteti a műanyagok szerepét a hazai nyersanyag források tekintetbevételével.

Gamma abszorpciós mérések különféle építési anyagokon és talajfajtákon. — Véssey Ede. — Magyar Építőipar. 6. évf. 5—6. sz. 218—228. old. 4. áb. 10 gr. 2 tábl. 14 bibl.

A különféle építési anyagokon és talajokon Co^{60} izotóppal végzett abszorpciós mérései tájékoztatást nyújtanak ezeknek az anyagoknak gammaugár elnyeléséről. Mérései kiterjedtek néhány olyan nehézbetonra is, melyeket hazai származású különleges adalékokkal készítettek. Kiderült, hogy a szarvaskői wehrli közel egyenrangúan használható baritadagolással. Ismerteti a telítési felület kiértékelésével kapcsolatos méréseit is.

Kollagénrostok mikrostrukturájának vizsgálata elektronmikroszkóppal. — Guba Ferenc, Vachter János. — Bőr- és Cipőtechnika. 7. évf. 4. sz. 1957. aug. 80—82. old. 6. áb. 10 bibl.

Vizsgálataik alapján megállapítják, hogy a cserzőanyagoktól és a cserzési technológiától függően a fibrillák elektronmikroszkópos képe változik. A rostok szerkezetében a legkevesebb változást a tiszta króm-cserzés okozza. Ez azt jelenti, hogy morfológiailag a króm-cserzésű rostok közel állanak a natív kollagénrostok szerkezetéhez.