

A műszeres elemzés újabb eredményei*

Dr. PUNGOR ERNŐ

A műszeres elemzés az analitikai kémiának új, nagy ütemben fejlődő területe. A szinte napról napra újabb fizikai elveket szolgálatába állító módszerek sokrétűsége, s a világ analitikus kutatógárdájának lendületes munkája olyan mérvű fejlődést eredményezett ezen a területen, hogy ma már szinte lehetetlen minden ágának szemmel kísérése. A kémiai irodalom nagymértékű fejlődését talán leghívebben fejezik ki azok a számok, melyeket a Chemical Abstract szerkesztősége közöl, midőn az 1946—55 kémiai irodalmának generálregiszterében kb. félmillió kémiai közleményt referál. Habár a műszeres elemzéssel foglalkozó irodalom ennek a nagy számnak csak kis töredéke, mégis egyszerű számítással átlátható, hogy ma már lehetetlen intenzív kutató, vagy a napi minőségellenőrző analitikai munka mellett az egész terület fejlődésének egyidejű nyomonkövetése. Ez annál inkább is bonyolult, mert az újonnan kialakuló módszerek nem is mindig analitikusok kezében látnak napvilágot, hanem fizikusok és fizikai-kémikusok munkásságának gyümölcsei. Ez a körülmény maga után vonja, hogy a közlés olyan folyóiratokban történik, amelyek analitikusok kezében vagy egyáltalán nem, vagy csak ritkán fordulnak meg. Az elmondott szempontok mérlegelése után szükségesnek látszik, hogy analitikusainkat az újonnan kialakult, illetve továbbfejlesztett módszerekről bizonyos időközönként tájékoztassuk.

Előadásomra az előbbiekben elmondottak rányomják bélyegüket. Helytelennek vélném azt, hogy megkíséreljem itt Önök előtt részletekbe menően leírni a műszeres elemzés újabb eredményeit. Erre egyrészt nem állna elegendő idő rendelkezésemre, másrészt a felsorolandó anyag terjedelme folytán nem lehetne azt áttekinteni. Célomul azt tűztem ki, hogy a műszeres elemzés fejlődésének főbb irányvonalait mutassam be. Ezen a célkitűzésen belül is azonban bizonyos korlátozásokkal láttam csak lehetségesnek az előadás időbeli lehetőségeinek célszerű kihasználását. Eltekintettem itt a színképelemzés fejlődésének vázolásától, mivel a színképelemzés magyar művelői állandó és szoros kapcsolatot tartanak fenn egymással, ahol az irodalmat is nyomon követik. Ugyancsak kimaradtak előadásomból azok a területek, amelyek művelésére hazánkban ma még nincs lehetőség, illetve nagyon korlátozott terjedelemben és csak most indult meg művelésük.

Engedjék meg, hogy az előadandó területeket oly módon csoportosítsam, hogy elsősorban arról beszéljek, amelyik számomra a műszeres analitikai eljárások közül a legkedvesebb, az elektrokémiai analitikai mérőmódszerekről.

Polarográfia

Elektrodok

Az irodalomban számos új csepegő és áramló elektródot írtak le az utóbbi időben. Hazánkban Györfi és Poós (1) dolgozott ki új áramló elektródot.

A higanyelektrod mellett a polarográfiában más elektrodok is alkalmazásba kerültek. Elsősorban a platina elektrod használatának további bővítéséről tudósít az irodalom. Így Shain és Crittenden (2) forgó platina elektrodon oszcillográfósan vesz le áramfeszültség görbét 3—4 másodperc időtartam alatt. Lord és Rogers (3) arany, grafit és platina elektrodok használatát hasonlítja össze és megállapítja, hogy organikumok polarográfiás oxidálására a három vizsgált elektródtípus közül legcélszerűbb az empirikus tapasztalatok alapján grafitot használni. Kogan (4) ipari levegőben levő kadmium, cink, réz, mangán és kromát meghatározását oldja meg ezüstelektrod segítségével. Elméleti szempontból Kolthoff és Tanaka (5) tárgyalja

mélyrehatóan a forgó és álló platina elektródokon bekövetkező jelenségeket. Bardin és Lialikoff (6) a hidrogénkloroplatinát redukcióját vizsgálja platina mikroelektrodon. Megállapítja, hogy az első lépcső a fémes platináig menő redukcióhoz, a második pedig a hidrogénredukcióhoz tartozik. Szerintük (7) a palládium is meghatározható ugyanezen elektródfajtán. Streuli és Cooke (8) nyugvó higanyelektrodon méri számos organikum, így többek közt a γ -HCH lépéscsőt jó eredménnyel. A nyugvó higanyelektrod különösen kis koncentrációkban használható előnyösen, mert kondenzátorárama minimális, s a nagy elektrolizáló felület folytán a kis anyagkoncentrációkhoz is tekintélyes polarográfiás áram tartozik. Streuli és Cooke (9) adatai szerint a féllépcsőpotenciálok a nyugvó higanyelektrod használatára esetén jelentős szórás (10 mV) mutatnak. Hazánkban Dévay (10) foglalkozik a nyugvó higanyfelületen kialakuló jelenségekkel. Arthur, Komjáthy, Mannes és Vaughan (11) az álló higanyelektrod körül elhelyezkedő oldatot keveri. A maradékáram méréseiknél majdnem zérus, a diffúziós áramok ugyanakkor az előbb elmondottak értelmében magasak. Rosie és Cooke (12) ugyancsak álló higanyelektroddal dolgozik kis anyagmennyiségek mérésén. Az általuk követett metodika segítségével egyszerű számítás útján lehet az elektronszámot megkapni abból a tényből, hogy az áramerősség a kis anyagmennyiségek esetén az időben csökken.

Vizsgálatok nem vizes oldószerekben

A vizes oldatokban végzett polarográfiás vizsgálatok mellett számosan tudósítanak nem vizes oldatokban végzett polarográfiás mérésekről is. Harrison és Harvey (13) a szabadként határozta meg petróleumfrakciókban oly módon, hogy jégecetes oldatban ammóniumacetát vezetősó jelenlétében vette fel a polarogramokat. Robbanószerekben a trinitrotoluolt és a ciklotrimetiléntriámint határozta meg Lewis (14) alkálszulfid acetonos oldatában. Black és de Vries (15) 380—450° között platinamikrokatód és platina tekerésanód között végez polarográfiás felvételeket litiumklorid-káliumklorid eutektikus elegyében. Megállapításai szerint mérhető ily módon a kobalt, réz, nikkeltb. A tömény kalciumkloridot, mint oldószert Beveridge, Reynolds és Shalgosky (16) használta króm mérésére, nikkelt mellett vezetősóként hidroxilaminhidrokloridot használva. Colichman (17) olvasztott ammóniumformiátban határozott meg számos szerves iont. Findeis és de Vries (18) a káliumot méri oly módon, hogy tetrabutylammóniumjodid vezetősó jelenlétében dimetilformamidban polarografálja a tetrafenilborát káliumsóját. Skoog és Lauwzecha (19) alkohol-vizes fázisban kénsav vezetóelektrolit jelenlétében vizsgálja az alkilperoxidok polarográfiás sajátosságait.

Készülékek

A polarográfiás készülékek fejlődése területén első helyen a Heyrovsky (20) által kifejlesztett dV/dt — V görbét meghatározó oszcillográfiás polarográfiát említem meg. Ennek a módszernek kvalitatív és újabbban kvantitatív felhasználásával a cseh polarográfiás iskola számos kiváló tagja foglalkozik. Anélkül, hogy teljes képet nyújthatnánk az ezen a területen dolgozó kutatók munkájáról, megemlítem Kalvoda (21, 22) Molnár (23, 24) Molnárné (24) nevét, akik főképpen a módszer kvantitatív felhasználása terén érték el már ma is eredményeket. Ferrett, Milner és Smales (25) részletesen foglalkozik a négyzőghullámú polarográfiával. Ferrett és Milner (26) külön közleményben tárgyalja ennek a módszernek az előnyeit. Jackson és Elving (27) automatikus iR kompenzáló berendezést konstruált.

Hazánkban Paulik és Prosz (28) a deriválás kérdésével foglalkozott, s értékes eredmények születtek munkásságuk folytán a deriválás területén.

* Közlemény az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből, Budapest.

Előadva a Magyar Kémikusok Egyesülete Analitikai Szakosztálya által rendezett II. Analitikai Anketon 1957. december 6-án.

Szervetlen polarográfia

A szervetlen kémiai polarográfias vizsgálatok területén az utóbbi években a komplexometria hirtelen fejlődése következtében a komplexek sajátosságainak vizsgálata került előtérbe. A kutatásban ezen a területen cseh kollégáink vezetnek. Elsősorban emelem ki ehelyt Koryta (29, 30) munkásságát. A komplexek vizsgálata miatt került előtérbe több egyéb körülmények közrejátszása mellett az elektródreakciók intenzív vizsgálata. Mélyreható tanulmányokat folytattak ezen a téren Koutecky (31, 32, 33), Koryta (33, 34), valamint Delahay (35). Nem engedi meg az idő, hogy részletekbemenően felsorolhassam a szervetlen komponensek elemzése területén az utóbbi időben kifejlesztett polarográfias módszereket, azt szeretném csak regisztrálni, hogy mely elemek mérése volt előtérben az utóbbi időben. Legelső helyen az oxigén áll (36, 37). Ennek meghatározása, folyamatos regisztrálása számos kutatót foglalkoztatott. Másik nagy csoportja a kutatásoknak az átmeneti elemek meghatározására irányult (38—48). A radioaktív jelenségek és a magenergia kutatása az urán meghatározását (49) is az első problémák közé állította.

Hazánkban értékes eredményeket adott Györbíró és Major (50), valamint Györbíró, Poós és Prosz (51) munkája, akik a keményfémek nitrogéntartalmát, valamint a magnéziumot határozták meg polarográfiasan. Ugyancsak megemlítem a víz keménységének és alkálitartalmának mérésére kidolgozott polarográfias módszert, mely Prosz és Györbíró (52) munkája. Spanyol (53) és munkatársai a nitrát és nitrit meghatározásával foglalkoztak. Bodor (54) a kinalizarin fémkomplexeivel foglalkozott.

Szerves polarográfia

Ma ez a legrohamosabban fejlődő területe a polarográfiának. A polarográfias közlemények legtöbbször ezen a területen lát napvilágot. Felsorolni is túlzás volna az ebben a témakörben dolgozó kutatók nevét. A szerves polarográfia a nagyszámú polarográfiasan mérhető vegyület miatt szerteágazó. A korábbi években kidolgozott metodikákat ma már kézikönyvek ismertetik. Külön szerencsémnek tartom, hogy felhívhatom az Önök figyelmét e helyen Brezina és Zuman értékes művére: *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie* (55), amely az elmúlt évtizedben jelent meg német nyelven.

Hazánkban is többen foglalkoznak a polarográfiának ezzel az ágával. Cielezky, Dénes és Sándi (56) a hidroxámsav fémkomplexeivel és ezek biológiai jelentőségével foglalkozik. Baumann, Jámor és Baán (57) az izomproteinekkal, Jámor és munkatársai (58—61) a glükózazonnal és a tetrazóliumszármazékokkal, Josepovits (62) a maximumcsökkentők jelenlétében kialakuló polarográfias lépcsőkkel, Lamm (63) fehérjevizsgálatokkal, Rusznák, Fúcker és Králik (64) a nagy-molekulás anyagok maximumcsökkentő hatásával, Spanyol, Kizsel és Kévei (65) élelmiszerek vizsgálatára hasznosítja a polarográfiát, Lindner (66) a fehérjék biológiai értékének megállapítására javasol polarográfias eljárást, Cságyoly (67) a vérszérum polarográfias vizsgálatával foglalkozik.

Kromato-polarográfia

A módszer Kemulának és munkatársainak (68, 69) nevéhez fűződik. Eljárása abban áll, hogy összekapcsolja a kromatográfiát folyamatos polarográfias észleléssel.

Kronopotenciometria

A módszer kidolgozó Gierst és Juliard (70) volt. A mérési elv szerint konstans áramerősség esetén mérjük a feszültség-idő görbéket. Az eljárás 4—60 másodperc alatt elvégezhető. A vizsgálati módszer elméletét részletesen tárgyalja Delahay Mamantov (71) írt közös munkájában. Gyakorlati szempontból kimerítő ismertetést ad Reilley, Everett és Johns (72).

Potenciometrikus polarográfia

A közösleges polarográfiával szemben ennél a módszerrel a független változó az áramerősség, s ennek függvényében ábrázoljuk a potenciálváltozást. A módszert Adams, Reilley és Furman (73) javasolta, Parker és Adams (74) forgó platinaelektrodra is alkalmazta.

Amperometria

Az elmúlt évek során ezen a területen alapvetően új nem alakult ki. Gyakorlati hasznosítása azonban ugyanakkor számos közleményben fejlődött tovább. Többen tevékenykedtek hazánkban is ezen a téren. Így Erdey és Karsay (75), akik az aszkorbinometriában hasznosították, Bozsai (76, 77), aki a fémelemzésben, Bozsainé (78, 79), aki a gyógyszerelemzésben, Spanyol, Kévei és Kizsel (80), akik a kapszaicin meghatározása során vették igénybe az amperometriát.

Potenciometria

A potenciometria az újabb irodalom tanúsága szerint új fejlődésnek indult az elmúlt években. Ennek az új fejlődésnek elsődleges oka a nem vizes oldatokban történő titrálás mind szélesebb körben történő alkalmazása. Számos analitikai probléma nyer ezen az úton megoldást. Így Pifer, Wollish és Schmall (81) úgy mér ammóniumiont, káliumot, nátriumot és litiumot egymás mellett, hogy ezek acetátjait ecetsavkloroform keverékben oldja, s dioxánban oldott perklorosavval titrálja meg. A méréshez üvegelektrodát és viszonyító elektródnak kalomelektrodát használnak. A felsorolt ionok acetátjainak báziserőssége ecetsavkloroformban különböző lévén, a potenciometrikus titrálás görbéjén külön jelentkeznek az egyes bázisok. Hasonló módon lehet a titrálási görbe alapján egymás mellett mérni a káliumacetát, *n*-butilamin és piridin keverékét az előbb jelzett oldószerben. Radell és Donahue (82) benzol-metanol keverékben antimon-kalomel elektródpar segítségével zsírsavakat titrál nátriummetiláttal.

Fritz (83) külön tanulmányt szentel annak a kérdésnek, hogy jó végpont elérése érdekében adott vizsgálandó anyaghoz milyen oldószer választandó. Különösen mélyrehatóan tárgyalja a kérdést Deal és Wyld (84). Ez utóbbiak gyenge savak mérése esetén a víz, dimetilformamid és jégecet oldószerhatásával foglalkoznak. A titrálásokat üvegelektrodával követik.

Az indikátorelektrodok kérdése a nem vizes oldásokban történő titrálások során sokszor nehéz kérdésként jelentkezik. Az irodalomban több munka található, amelyik ezzel a kérdéssel foglalkozik. Zeidler (85) jégecetes mérésekhez rézacetát (jégecet) szénrúd elektródpart ajánl. Malmstadt és Fett (86) a nem vizes oldószerben platinaródiüm-grafit elektródpárral dolgozik. Van Lamoen és Borsten (87) a Karl Fischer titrálás dead-stop indikációja helyett azt ajánlja, hogy sima és platinázott platina elektróddal potenciometrikus végpontszelést végezzünk.

Az elektródok kérdése természetesen a vizes közegben végzett titrálásoknál is vet fel megoldandó problémákat. Coursier (88) elvi szempontból vizsgálja felül a bimetallos módszer használatát. Allen és Hickling (89) az ezüstionnal végzett titrálások indikálását platina elektróddal végzi. Megállapította, hogy amennyiben a platina elektródot a titrálás előtt katódosan polarizálja, az elektród úgy működik, mintha ezüst elektród volna. Amennyiben a polarizálás a titrálás előtt anódosan történt, az elektród Ag^+/Ag potenciálra úgy működik, mint oxidelektrod. Tourky, Issa és Khalifa (90) savbázis és redox titrálások indikálására króm elektródot használ. Ross és Shain (91) felhívja a figyelmet arra, hogy a platina elektród az oxidálószer feleslegében azért nem jelez mindig helyesen, mert felületén oxid képződik.

Nagy fejlődés tapasztalható a potenciometria automatizálása terén is. Több közlemény foglalkozik automatikus potenciometrikus titriméterek leírásával.

Hazánkban Nadas konstruált ilyen jellegű berendezést. Malmstadt és Fett (92) automatikus differenciál potenciometert ír le. A vezérlésre a két szerző a titrálási görbe második differenciálhányadosát használja. Röpke és Neudert (93) kifejezetten abban látja a potenciometria jövőjét, hogy az automatikus potenciometria mind szélesebb mederben fejlődik ki.

A potenciometrikus titrálási görbe végpontkiértékelésével az ötvenes évek elején többen foglalkoztak. Az újabb irodalomban ezirányban nincs számottevő fejlődés. Legfeljebb Tubbs (94) munkáját említhetem meg, aki a titrálási görbe inflexiós pontja előtti és utáni szakaszához két érintő kört rendel, s a két kör középpontját összekötő egyenes és a titrálási görbe metszéspontját jelöli meg a titrálási végpontjának. Vizsgálatai szerint az így kijelölt titrálási végpont helyes értéket ad. Hahn (95) a numerikus eredményszámítással foglalkozik.

Az irreverzibilis redoxrendszerekkel végzett titrálások során fontos kérdés a potenciál beállításának kérdése. Ennek sebességét fokozzuk mediátorokkal. A mediátorok használatát részletesen tárgyalja Courcier (96). Issa és Issa (97) a formiátnak káliumpermanganáttal történő mérésénél használ mediátorokat.

Az utolsó néhány évben többen írtak le eljárásokat potenciometrikus végpontszeléléssel. Brummet és Hollweg (98) metanol oldószerben mér számos fémet komplexképző reagensekkel. Harlow, Noble és Wyld (99) etiléndiaminban mér igen gyenge savakat. Diehl és Butler (100) kobaltolt mér komplexon III jelenlétében ferricianiddal platinaelektrod indikációja mellett. Siggia, Eicklin és Rheinart (101) a komplexometriában használja a potenciometrikus végpontszelélést. Perelman (102) az ezüst és a veronal között lezajló reakciót vizsgálta potenciometrikus úton. Dole és Thorn (103) a vérplazmában levő kloridot méri differenciálpotenciometria segítségével.

Nagy jelentőségénél fogva külön foglalkozom Parke és Davis (104) közleményével. A szerzők a minőségi organikus elemzés számára adnak potenciometrikus módszert, mikor az egyes vizsgálandó organikumok látszólagos disszociációs állandóit megméri. A titrálás útján kapott látszólagos disszociációs konstans ismerete mellett természetesen szükséges annak eldöntése is, hogy vajon savas, vagy bázikus csoportokhoz tartozik-e a kapott konstans. Ennek eldöntésére azt a körülményt használhatjuk fel, hogy a savas és bázikus csoportokhoz tartozó látszólagos disszociációs állandók alkoholos-vizes oldatokban az alkohol koncentráció változásával különbözőképpen viselkednek. Ha a potenciometrikus titrálási görbéket különböző alkoholkoncentrációknál vesszük fel, savaknál a pK az alkoholkoncentráció növekedésével nő, bázisoknál csökken. Felhasználható a savas, vagy bázikus karakter eldöntésére az a tény is, hogy a mérhető disszociációs hő savak esetén mólónként kisebb mint 5 kcal, bázisoknál pedig nagyobb. Vandenbelt, Heinrich és van den Berg (105) a savas csoportok vizsgálata során összehasonlítja a potenciometrikus és a fotometrikus úton nyert látszólagos disszociációs konstansokat és jó egyezést talál köztük.

Hazánkban szintén foglalkoznak potenciometriával. Szabó, Csányi és Kávai (106) ilyen úton vizsgálta a fémhidroxidok oldékonysági szorzatát. Erdy és munkatársa titrimetriás tanulmányaik során sok esetben követték a titrálásokat potenciometrikusán is. Intézetünkben is sok esetben hasznosítottuk a potenciometriát analitikai problémák megoldásában.

Dead-stop módszer

Elméleti szempontból tárgyalta a dead-stop módszert Kies (107), s összefüggést vezet le reverzibilis redox rendszerek mérése esetére. Lou Masten és Stone (108) haloidokat mér ezüstionnal salétromsav és jégecet jelenlétében. Az AgX -et dextrinnel tartja kolloid oldatban, s ily módon az AgX tud résztvenni az elektrodreakciókban. A végpontot áramminimum jelzi.

Hazánkban az elmúlt évek során Csányi és Dévay foglalkozott ezzel a módszerrel.

Coulometria

Ennek a magyar eredetű módszernek nagy fejlődését tapasztalhattuk az utóbbi években. A fejlődés új irányát áramstabilizálók kiépítése jelezte, s ezzel a szekunder coulometria indult nagyarányú fejlődésnek. Lingane (109), továbbá Bett, Noch és Morris (110) írnak le áramstabilizálókat. Gerhardt, Lawrence és Parsons (111) 450 mA-ig működő precíziós áramstabilizátort ismertet.

A meghatározást illetően szintén állandóan nő a coulometriásan mérhető anyagok száma. Meites és Meites (112) kontrollált potenciálon pikrinsavat határoz meg ily módon. Reilley és Porterfield (113) kalciumot, rezet, cinket és ólmot határoz meg coulometriás komplexonos titrálással. A komplexont higanykomplexonából termeli konstans áramerősséggel végzett elektrolízissel, s az átfolyt árammennyiséget a potenciometrikus végpont jelentkezőség eltelt idő és az állandó áramerősség ismerete segítségével kapja meg.

Mac Nevin és Mc Iver (114) kadmiumot és cinket határozott meg egymás mellett coulogravimetrián. Természetesen itt primer coulometriával dolgoztak.

Schreiber és Cooke (115) munkája a mikrométerben történő coulometriára hívja fel a figyelmet. A két szerző 10 mikroliterben titrál nagy pontossággal coulometrián.

A coulometriás titrálás végpontjának potenciometrikus jelzése mellett a dead-stop indikáció is eléggé elterjedt. Ezek mellett azonban egyéb indikációs módok is alkalmazásba kerülnek. Már Szebellédy és Somogyi munkája foglalkozik olyan végpontindikációval, ahol a festékek színváltozását figyeljük meg szemmel. Az újabb irodalomban néhány fotometriás végpontindikáció található. Everett és Reilley (116) arzén titrál coulometrián termelt jóddal fotometriás végpontjelzés mellett. Malmstadt és Roberts (117) a fotometriás végpontjelzést coulometriásan termelt titán(III)-mal végzett titrálásoknál hasznosítja.

Hazánkban Proszts és munkatársai foglalkoznak coulometriával.

Egyéb eljárások

Reilley és Scribner (118) ismerteti a kronopotenciometriás titrálást. A titrálásnál hasznosítja a Sand egyenletnek azt az összefüggését, ami fennáll az oldat koncentrációja és a potenciálemelkedési idő négyzetgyöke között.

Baker és Morrison (119) ipari mérgezések megelőzésére dolgoz ki módszert cianid és fluorid észlelésére. A módszer azon alapszik, hogy cianidnál $Ag/NaOH/Pt$, fluoridnál $Al/ecetsav/Pt$ elektródpart rövidrezár és adott időben méri az áramerősséget, mely igen kis koncentrációk esetén arányosan változik a fent jelzett komponensekkel.

Konduktometria

Popov és Wendlandt (120) kupferonnal és neokupferonnal határozza meg a ritkaföldfémeket $pH = 3,5$ -nél. Hall, Gibson, Wilkinson és Phillips (121) komplexon III-mal számos nehéz fém és alkáliföldfém meghatározását végezte el. Still, Dauncey és Chirnside (122) az acélban határozza meg a szén azon az elven, hogy a kiegészítés után kapott széndioxidot nátronlúgban vagy báriumhidroxidban elnyeleti, s a titrálást konduktometrián indikálja.

A nem vizes oldatokban végzett titrálásoknál is alkalmazást nyert a konduktometria. Higuchi és Rehm (123) egymás mellett határoz meg jégecetben kénsavat és sósavat.

Nagyfrekvenciás titrálás

A titrimetriának ez az ága nevezhető legfiatalabbnak. Fejlődése a második világháború utánra esik. A vizsgálandó anyag és az elektrodok között a galvanikus kapcsolat hiánya miatt sokkal kellemesebb vele a titrálás, különösen nem vizes oldószerek esetében, mint a

műszeres analitika egyéb módszereivel. A területet a legmodernebb szempontok szerint fogja össze az ez évben megjelent igen szerencsés kézzel megírt könyv, Cruse és Huber munkája. Címe: Hochfrequenztitration (124).

A módszer újabb irodalmában főleg két irányzat található meg. Egyik szerint a titrálás során jelentkező frekvenciaeltolódást mérjük, a másik szerint a frekvenciakeltésre felhasznált elektroncső adatait, annak rácsáramát, vagy anódáramát mérhetjük. Mindkét típusnál az alkalmazott frekvencia elég széles sávban változhat. A leghasználatosabb megoldásoknál általában 1—30 Mc/s határok között mozog a frekvencia. Fujiwara és Hayashi (125) 10 Mc/s; Nakano, Hara és Yashiro (126) 5 Mc/s frekvenciát használ. Karman és Johansson (127) metanolos benzol oldatban titrál káliummetiláttal fenolt és fenolok keverékét. Az általában használt berendezés 5 Mc/s frekvencián dolgozott. Baumann és Blaedel (128) 4 Mc/s-en dolgozó készülékét használja fel papírkromatográfiás indikálásra. Dowdall, Sinkinson és Stretch (129) 15—20 Mc/s körül dolgozó berendezését használja fel Lane (130) nem vizes oldatokban organikus savak meghatározására. Dean és Cain (131) dimetilformamidban határoz meg savakat. Jersov, Pokrovszkaja, Zarinszki és Koskin (132) 36 Mc/s frekvencia mellett fenolt és krezol mér lúggal. Samitov (133) induktív kicsatolással működő készüléket ismertet, mely 35 Mc/s-en működik.

Blaedel és Knight (134) differenciál nagyfrekvenciás titrálással határoz meg komplexon III-mal rezet, kalciumot és magnéziumot. Hara és West (135) tóriumot mér komplexon III-mal. Grant és Haendler (136) 5 Mc/s frekvencián dolgozó készülékével fluoridot határoz meg tóriumnitráttal történő titrálás útján.

Az előbb jelzett frekvenciahatárok felett eddig három készülék ismeretes. Blaedel és Malmstadt (137) ír le egy készüléket, mely 300 Mc/s-nél, Johnson és Timnick (138) 120 Mc/s-nél, s az én készülékem (139) 100—150 Mc/s között dolgozik.

Igen kis számban, de előfordul az irodalomban az abszorpciós módszer használata. Blake (140) pl. a papírkromatográfiás lokációt végzi abszorpciós módszerrel nagyfrekvenciás úton. Az elektródpáron áthaladó áramot tranzisztorttal egyenirányítja.

Fotometria

Az összes műszeres elemzési ágak közül jelenleg ennek a területnek van a legnagyobb irodalma. Összefügg ez a tény azzal a körülménnyel, hogy a spektrofotometria vegyületek szerkezetkutatására és komponensek kvalitatív és különösen kvantitatív elemzésére egyaránt alkalmas. Szerepe van továbbá a nagyszámú spektrofotometriás publikációban annak, hogy az objektív mérésekre felhasználható készülékek ma már általában könnyen beszerezhető árúak, s velük a mérések kényelmesebbek és pontosak. A kvantitatív analitikai felhasználások során az esetek többségében érvényes a Lambert—Beer törvény s így komplikáltabb számítási eljárások nélkül kapjuk az eredményt.

Az egyes anyagok mérésével foglalkozó közlemények száma igen nagy lévén, az utolsó három esztendő ezirányú termésének felsorolása is hosszú időt venne igénybe. Engedtessék meg, hogy e helyen csak azokkal a közleményekkel foglalkozzam, amelyek jelentősebb fejlődést jelentettek a műszeres elemzésnek ezen a területen.

A műszerek fejlesztésével több közlemény foglalkozik. Többen írnak le a multiplier kapcsolásokat, a Beckman fotométerhez automatikus felvételt biztosító adaptort (141, 142), új küvetákat stb.

Nagyon fontos kérdése a fotometriás elemzésnek több komponens egymás mellett történő meghatározása. Ezirányban számos közlemény segítségével találunk útmutatást. Hirt, King és Schmitt (143) két és három komponensű rendszerekre dolgozott ki elemzési eljárást. A módszer az izoabszorpciós pontokat (az izobesztikus pontok fogalmának kiterjesztése) használja. Alderton, Bailey, Lewis és Stitt (144) a kómló petroléteres kivonatából határozza meg a lupulont és a humulonkomplexeket. Három hullámhosszon történő mérés

segítségével dolgoznak, mivel három ismeretlen van ezek a humulonkomplexek, a lupulon és az alapelnyelés. Hires és Balog (145) a baseline módszert használja egy, két és három komponens meghatározásánál.

Előadódhat olyan feladat, melynél az optikai rendszer részét ki kell szélesre nyitni. Ez esetben a Lambert—Beer törvény látszólag elveszítheti érvényességét. Ilyen eseteket tárgyal Goldenberg (146), s matematikailag egyszerű formulát vezet le, melynek segítségével az egyébként görbült összefüggés kiegyenesíthető.

Goddu és Hume (147) igen gyenge savak fotometriás titrálását írja le. Természetesen a Roller szabály érvényessége miatt a titráló komponens koncentrációja és disszociáció konstansa között megvan az összefüggés.

Hazánkban sokan dolgoztak az elmúlt években a fotometria területén. Erdey (148—156) és munkatársai, Szabó és munkatársai (157—160), Almássy (161—163), Straub, Szarvas (164), Láng, Trummer (165), Varsányi (166) stb., valamint intézetünkben (167—169) használták fel a módszert konkrét feladatok megoldására.

Lángfotometria

A lángfotometria a prizmás és rácscs monokromátorok árának lecsökkenése, valamint a fotocellás és elektronsokszorozós objektív észlelés bevezetése és a vizsgálandó folyadékknak közvetlenül a lángba történő porlasztása következtében jelentős fejlődésen ment át.

Az elmúlt esztendőknél a legfontosabb probléma a lángfotometriás meghatározásoknál jelentkező zavaró tényezők felkutatása és a zavarások megszüntetése volt. Baker és Johnson (170) a különböző anionoknak a kalciumra gyakorolt hatását vizsgálta. Megállapította, hogy az emissiót a pirofoszfát és a szulfát csökkenti, a perklorát növeli. Érdekes volt a fenti két szerzőnek az a megállapítása, hogy a perklorát a szulfát és a foszfát jelenlétében ezek csökkentő hatását növeli. Leyton (171) a foszfátionnak a kalciumra gyakorolt hatását vizsgálja, s a zavaró hatást oly módon küszöböli ki, hogy a kalciumot ioncserélő oszlopon elválasztja a foszfát mellől. Schuhknecht és Schinkel (172) sok alkáliföldfém mellett határoz meg oly módon alkálifémeket, hogy az alkáliföldfémek zavaró hatását alumínium hozzáadásával eliminálja. Az alumínium ugyanis lecsökkenti az utóbbiak emisszióját, s ezáltal molekulasugárzásuk nem zavar.

Porter és Wyld (173) véleményem szerint helyesen adja meg a zavaró tényezők csoportosítását.

Caton és Bremner (174) a zavaró tényezők közül a viszkozitásnak és a ködcsseppek méretének befolyását tárgyalja. Fischer és Doiwa (175) a láng részletfolyamatait vizsgálja. Margoshes és Vallee (176) a kation és anion zavarást tanulmányozza.

A készüléktechnika is tovább fejlődött az elmúlt években. Vallee és Margoshes (177) több csatornás (öt elem egyidejű mérésére alkalmas) lángfotométert ír le. Whisman és Eccleston (178) regisztráló lángfotométerről tudósít.

Több munka foglalkozik az átmeneti elemek lángfotometriájával. Így Burriel—Marti, Ramirez—Munoz és Asuncion (179) a kobalt, nikkelt, króm és mangán meghatározását tárgyalja vas mellett.

Néhány anion meghatározását is megkísérelték lángfotométerrel. Honma és Smith (180) az organikusan kötött nitrogén meghatározását oldja meg oly módon, hogy a 3883 Å-nál fekvő ciánsávot hasznosítja, belső standardnak pedig a 3890 Å-nál lévő CH sávot használja. Dippel, Bricker és Furman (181) a foszfátion határozása meg indirekt módon a kalcium, illetve a magnézium emissziócsökkenésén keresztül. Dean és Thompson (182) a bórt, Brite (183) pedig a foszfát méri molekulaemissziójuk alapján. Honma (184) a klorid meghatározására dolgoz ki módszert a CuCl sáv segítségével.

Hazánkban néhány egyetemi intézetünkben (185—190) a híradástechnikai ipar kutatóintézeteiben (191, 192), valamint a talajkémiai kutatás területén került sor a lángfotometria fejlesztésére.

Az eddig elmondottak eléggé szemléletesen tárják eléink azt a nagymérvű fejlődést, ami az elmúlt néhány

éven a műszeres elemzés területét jellemezte. Nem foglalkoztam itt a spektrográfiaán kívül a tömegspektroszkópiával, az X-sugár spektroszkópiával, az infravörös spektrum analitikai felhasználásával, a rádiófrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópiával stb. Sorolhatnám még fel a módszereket, melyek átkerültek ma már a tisztán fizikai kutatás területéről az analitikai felhasználás sorába. Beszélhetnék a termometriás titrálásról, a gáz-folyadék megoszlási kromatográfiáról, mely készülékek szempontjából is jelentős fejlődésen ment át.

Úgy vélem azonban, hogy elég a felsorolásból. Az eddig elmondottak is eléggé demonstrálják, hogy milyen nagy lépésekkel halad előre a természettudományoknak az a része, amit analitikának nevezünk.

IRODALOM

- (1) Györbíró K.—Poós L.: Acta Chim. Hung. 9 (1956.) 185.
- (2) Shain I.—Crittenden A. L.: Anal. Chem. 26 (1954.) 281.
- (3) Lord S. S.—Rogers L. B.: Anal. Chem. 26 (1954.) 284.
- (4) Kogan I. B.: Zsurn. anal. Himii 11 (1956.) 313
- (5) Kolthoff I. M.—Tanaka N.: Anal. Chem. 26 (1954.) 632
- (6) Bardín M. B.—Lialikoff Ju. Sz.: Zsurn. anal. Himii 11 (1956.) 67.
- (7) Bardín M. B.—Lialikoff Ju. Sz.: Zsurn. anal. Himii 11 (1956.) 704.
- (8) Streuli C. A.—Cooke W. D.: Anal. Chem. 26 (1954.) 970.
- (9) Streuli C. A.—Cooke W. D.: Anal. Chem. 26 (1954.) 963.
- (10) Dévay J.: Acta Chim. Hung. 9 (1956.) 135.
- (11) Arthur P.—Komjáthy J. C.—Mannes R. F.—Vaughan H. W.: Anal. Chem. 27 (1955) 895.
- (12) Rosie D. J.—Cooke W. D.: Anal. Chem. 27 (1955) 1360.
- (13) Harrison S.—Harvey D.: Analyst 79 (1954) 640.
- (14) Lewis D. T.: Analyst 79 (1954) 644.
- (15) Black E. D.—de Vries T.: Anal. Chem. 27 (1955) 906.
- (16) Beveridge J. S.—Reynolds G. F.—Shalgosky H. I.: Anal. Chim. Acta 13 (1955) 494.
- (17) Colichman E. L.: Anal. Chem. 27 (1955) 1559.
- (18) Findeis A. F.—de Vries T.: Anal. Chem. 28 (1956) 209.
- (19) Skoog D. A.—Lauwzecha A. B. H.: Anal. Chem. 28 (1956) 825.
- (20) Heyrovsky J.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 73.
- (21) Kalvoda R.: Collection 21 (1956) 825.
- (22) Kalvoda R.: Pharmazie 11 (1956) 101.
- (23) Molnár L.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 273.
- (24) Molnár L.—Molnárova K.: Chem. Zvesti 10 (1956) 227.
- (25) Ferrett D. J.—Milner G. W. C.—Smales A. A.: Analyst 79 (1954) 731.
- (26) Ferrett D. J.—Milner G. W. C.: Analyst 80 (1955) 132.
- (27) Jackson W. Jr.—Elving Ph. J.: Anal. Chem. 28 (1956) 378.
- (28) Paulík J.—Proszt J.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 161.
- (29) Koryta J.: Chem. Technik 7 (1955) 464.
- (30) Koryta J.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 363.
- (31) Koutecky J.: Collection 21 (1956) 1056.
- (32) Koutecky J.: Chem. Listy 50 (1956) 1410.
- (33) Koryta J.—Koutecky J.: Collection 20 (1955) 423.
- (34) Koryta J.: Collection 20 (1955) 1125.
- (35) Delahay P.: New instrumental methods of electrochemistry. Interscience Publ. Co. New York London 1954.
- (36) Brezina M.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 407.
- (37) Larchar T. B.—Chuha M.: Anal. Chem. 26 (1954) 1351.
- (38) Hinsvark O. N.—Houff W. H.—Wittwer S. H.—Sell H. M.: Anal. Chem. 26 (1954) 1202.
- (39) Parry E. P.—Yakubik M. G.: Anal. Chem. 26 (1954) 1294.
- (40) Kolthoff I. M.—Toren P. T.: Anal. Chem. 26 (1954) 1361.
- (41) Dhar S. K.: Anal. Chim. Acta 11 (1954) 289.
- (42) Deal S. B.: Anal. Chem. 27 (1955) 118.
- (43) Smythe L. E.—Gatehouse B. M.: Anal. Chem. 27 (1955) 901.
- (44) Meites L.: Anal. Chem. 27 (1955) 977.
- (45) Meites L.: Anal. Chem. 28 (1956) 404.
- (46) Mikula J. J.—Codell M.: Anal. Chem. 27 (1955) 729.
- (47) Siniakova S. I.—Glinkina M. I.: Zsurn. anal. Himii. 11 (1956) 544.
- (48) Turján Ja. J.: Zsurn. anal. Himii. 11 (1956) 71.
- (49) Legge D. I.: Anal. Chem. 26 (1954) 1617.
- (50) Györbíró K.—Major E.: Kohászati Lapok 11 (1956) 112.
- (51) Györbíró K.—Poós L.—Proszt J.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 27.
- (52) Proszt J.—Györbíró K.: Anal. Chim. Acta 15 (1956) 585.
- (53) Spanyol P.—Kevei E.—Kiszel M.: Élelmezési ipar 10 (1956) 68.
- (54) Bodor E.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 375.
- (55) Brezina M.—Zuman P.: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Akad. Verlagsges. Leipzig 1956.
- (56) Cielezky V.—Dénes A.—Sándi E.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 381.
- (57) Baumann M.—Jámbor B.—Baán E.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 319.
- (58) Jámbor B.—Mester L.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 485.
- (59) Jámbor B.: Agrokémia, talajtan 5 (1956) 89.
- (60) Jámbor B.—Bajusz E.: Acta Chim. Hung. 10 (1956) 27.
- (61) Jámbor B.—Mester L.: Acta Chim. Hung. 6 (1955) (263).
- (62) Josepovits Gy.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 397.
- (63) Lamm Gy.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 311.
- (64) Ruzsnák I.—Fukker K.—Králik I.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 49.
- (65) Spanyol P.—Kiszel M.—Kevei E.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 295.
- (66) Lindner K.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 353.
- (67) Cságoly E.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 335.
- (68) Kemula W.: Przemysl chem. 10 (1954) 453.
- (69) Kemula W.—Butkiewicz K.: Chemia analit. i (1956) 56.
- (70) Gierst L.—Juliard A. F.: J. Phys. Chem. 57 (1953) 701.
- (71) Delahay P.—Mamantov G.: Anal. Chem. 27 (1955) 478.
- (72) Reilley C. N.—Everett G. W.—Johns R. H.: Anal. Chem. 27 (1955) 483.
- (73) Adams R. N.—Reilley C. N.—Furman N. H.: Anal. Chem. 25 (1953) 1160.
- (74) Parker R. E.—Adams R. N.: Anal. Chem. 28 (1956) 828.
- (75) Erdey L.—Karsay A.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 43.
- (76) Bozsai I.: Magy. Kém. Folyóirat 62 (1956) 139.
- (77) Bozsai I.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 195.
- (78) Bozsainé G.: Acta Chim. Hung. 9 (1956) 265.
- (79) Bozsainé G.: Acta Pharm. Hung. 26 (1956) 138.
- (80) Spanyol P.—Kevei E.—Kiszel M.: Élelmezés-vizsg. Közl. 2 (1956) 257.
- (81) Pifer C. W.—Wollish E. G.—Schmall M.: Anal. Chem. 26 (1954) 215.
- (82) Radell J.—Donahue E. T.: Anal. Chem. 26 (1954) 590.
- (83) Fritz J. S.: Anal. Chem. 26 (1954) 1701.
- (84) Deal V. Z.—Wyld G. E. A.: Anal. Chem. 27 (1955) 47.
- (85) Zeidler H.: Z. anal. Ch. 146 (1955) 250.
- (86) Malmstadt H. V.—Fett E. R.: Anal. Chem. 27 (1955) 1757.
- (87) van Lamoen F. L. J.—Borstein H.: Anal. Chem. 27 (1955) 1638.
- (88) Coursier J.: Anal. Chim. Acta 10 (1954) 265.

■ A teljes hivatkozási lista megtalálható az MKL 1958. évi évfolyamában (MTA Könyvtár, Repozitórium) ■