

A vízben oldott oxigén meghatározásának kérdése már egy évszázada foglalkoztatja kutatóinkat. Az ipar fejlődése a kérdést egyre fontosabbá tette és egyre pontosabb meghatározást követelt. Ennek a fejlődésnek részletes és igen értékes irodalmi összefoglalása után a szerzők ismertetik saját eljárási módjukat, amelynek előnye, hogy a helyszínen gyorsan végezhető és nagy pontosság érhető el általa.

## Vízben oldott oxigén meghatározása aszkorbinsavval\*

ERDEY LÁSZLÓ és SZABADVÁRY FERENC

A vízben oldott oxigén meghatározásának kérdése a múlt század első felében már felkeltette a vegyészek érdeklődését. Elsősorban az ivóvíz vizsgálata tette indokolttá a probléma felvetését. Az oxigénemésztés, vagyis a víz oldott oxigéntartalmának csökkenése értékes adatokat szolgáltat a víz baktériumtartalmáról. Később az ipar fejlődése még fontosabbá tette a kérdés vizsgálatát. Az oxigén korrodeáló hatása a kazánokban egyre szükségesebbé tette kielégítő érzékenységgű és főleg gyors meghatározási módszerek kidolgozását. A nagy nyomású kazánok, elsősorban a villamos energia iparnál egyre érzékenyebb meghatározásokat követeltek, mivel ott literenként már egy-két tized mg oldott oxigén jelenléte is káros hatású.

A vízben oldott oxigént legelőször gázometriás módszerekkel vizsgálták. Kiforralták a gázokat, azokat eüdiómeterben fogták fel, a széndioxidot nátriumhidroxiddal elnyelték, hidrogént adtak a maradék gázelegyhez, így az oxigént elrobbantották és a térfogatesökkenésből számították az oxigéntartalmat. Ilyen módszerrel mérte és számolta ki már *B. Bunsen* [1] „Gasometrische Methoden“ című könyvében az oxigén gázabszorpciós koeficiensét. Ez azonban hosszadalmas és nagy körülményeket igénylő, sok hibalehetőséggel járó eljárás. Magának *Bunsen* desztillált vízre vonatkozó adatai is hibásak voltak, ahogy ezt *Winkler Lajos* [2] később világhírű módszerével, de emellett igen pontosan kivitelezett gázometriás meghatározással is, bebizonyította.

A kémiai meghatározásoknak is igen korán leljük nyomát. *F. Mohr* [3] 1854-ben megjelent „Titriermethoden“ című munkájában már lefektette a *Winkler*-féle és sok más, később kialakult módszer alapelveit. Ismert mennyiségű vas(II)-szulfátot nátriumhidroxiddal vas(II)-hidroxiddá alakított. Az oxigén ennek egyenértékű részét vas(III)-hidroxiddá oxidálja és oldás után a nem oxidálódott vas(II)-sót káliumpermanganáttal titrálta vissza. A módszer kivitele eléggé kezdetleges. A levegőt széndioxid védőpárnával tartotta távol. *F. Tiemann* és *C. Preusse* [4] 1879-ben már több módszert hasonlított össze pontosság szempontjából, köztük *Mohr*-ét is. Cikkekben jobbnak tartották *P. Schützenberger* és *M. Gerardin* [5] módszerét, akik indigófehérszulfonsavsnátriumot adtak a vízhez. Ez az oxigén hatására indigókékké oxidálódik. Ezt azután Názulfoxiláttal, melynek faktorát ammóniás rézol-

datra állítják be, újra indigófehérré titrálták vissza. Az egész műveletet hidrogénáramban végezték. Ezen kritikai tanulmány valamint több más hasonló tárgyú közlemény [6] valószínűleg épp azért minősítette *Mohr* meghatározásait rosszaknak, mert ezeket *Bunsen* értékeivel hasonlították össze. Azonban, mint már említettük, ez utóbbi értékek hibásak voltak.

1888-ban jelent meg *Winkler Lajos* disszertációs munkája [2] vízben oldott oxigén meghatározására, amely szellemes egyszerűségénél és könnyű kivitelezhetőségénél fogva napjainkig világszerte a legelterjedtebb, a legtöbbit használt módszer maradt, annak ellenére, hogy azóta százszámra jelentek meg újabb eljárások.

*Winkler Lajos Mohr* alapelvét követve vas(II)-só helyett mangán(II)-sót használt, amelynek semleges vagy savas oldata nem érzékeny levegőre. Lúgos közegben a keletkezett mangán(IV)-hidroxid által kiválasztott jódot n/100, ill. n/1000 tioszulfát oldattal titrálta. Olyan egyszerű fogásokkal, mint a hosszúszerű pipetta és a vízzár, a további oxidálás lehetőségét kiküszöbölte és ezzel igen kényelmes és emellett nagyon pontos módszert alkotott. Módszerének helyességében ő maga is annyira bízott, hogy amikor az így kapott eredmények nem egyeztek *Bunsen* abszorpciós adataival, egy nagyon szellemes kivitelű gázometriás módszerrel bebizonyította a *Bunsen*-féle adatok helytelenségét.

A további évtizedek folyamán megjelent munkái módszerének további módosításait, a zavaró ionok kiküszöbölését tárgyalták, továbbá megállapították a víz gázelnyelő képességét.

*Winkler* eljárásával foglalkozó, érzékenyítő és módosító közlemények napjainkig jelennek meg az irodalomban.

A nitrit zavaró hatásának kiküszöbölését *Lehmann* és *Fitzau* [7] karbamid adagolásával, *E. W. Rideal* és *S. Stewart* [8] kénsav-permanganáttal, *T. Thresh* [9] nitrit + káliumjodiddal kísérte meg. Maga *Winkler* a klórmeszes oxidálást ajánlotta [10]. *Schulek Elemér* [11] a módszert gázok oxigéntartalmának kimutatására alkalmazta. *Szabó Zoltán* [12] jodid helyett oxálsavat adott az oldathoz, melyet azután káliumpermanganáttal titrált vissza.

A módszert megkísérelték érzékenyebbé tenni. Sokan kísérleteztek a kiváló jóddal vagy jódkeményítő kolorimetralásával [13]. A jódkeményítő kolorimetralás azonban nem pontos, mint azt a kísérleti körülmények részletes vizsgálatával legutóbb *H. A. J. Pieters* és *W. J. Hassen* és mások [14, 15] megállapították.

\* (Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszék, Budapest)



Az ipar igénye azonban mégis egyre érzékenyebb módszereket követelt, és ezt a kutatók első sorban kolorimetrállással igyekeztek elérni.

Üttörő szerepe itt is a magyar *Winkler Lajosnak* van, aki már 1911-ben [16] rámutatott arra, hogy a klórhidrochinon borax-szal alkalikusá téve, az oldott oxigén hatására barnássárga-vörösesbarna színeződést vesz fel. Közeli meghatározást fotométer nélkül is kidolgozott, amennyiben különböző koncentrációjú, levegővel telített nátriumkloridos oldattal összehasonlító próbákat készített. Az üvegek alakját és méretét megfelelően választva, azok keresztbehelyezésével elért színből következtetni tudott az oxigén telítettségre. Az irodalomban nagyon sok, főleg szerves anyagot lehetünk, melyek oxigén hatására színt változtatnak és amelyeket szerzőik oldott oxigén meghatározásra igyekeztek alkalmazni.

Legelterjedtebb az o-tolidines kolorimetriás meghatározás. Ezen módszer, melynek alapjait *F. R. Crumb* és *N. R. Kenny* [18], valamint *L. M. Kul'berg* és *R. J. Lirtzmann* [19] dolgozták ki, az ipar legkényesebb igényeit is kielégíti.

*A. M. Zanko*, *F. A. Manusova* és *A. D. Nikitin* [17] azt tapasztalták, hogy az oldott oxigén az ammóniás réz(I)-kloridot oxidálja. Az oldatot  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kiválásáig bepárolták, a maradékot 0,3%-os zselatin oldatában oldották, o-tolidint adtak hozzá és a kapott színes oxidációs terméket kolorimetrállták.

A tolidines módszert azóta többen módosították, s világszerte használják oly kevés oxigén meghatározására, ahol egyéb módszerek már nem eléggé érzékenyek. Itt meg kell jegyezni *K. Wickert* [20] észrevételét, mely szerint ha a víz vasas, akkor az oldott oxigén először a vas(II)-t oxidálja vas(III)-á és csak utána játszódik le a tolidines reakció. A vas(III) mennyiségét tehát a tolidines meghatározás eredményéhez hozzá kell számolni.

Meg kell még említeni *W. Leithe* [21] közleményeit, aki megint Mohr módszeréhez nyúlt vissza, és a vas(II)-felesleg meghatározásával számította az oxigént. Jelentősége inkább az, hogy gázelegyek oxigéntartalmát is így határozta meg.

A klasszikus kémiai módszereknek egy legújabb iránya a kromometriás oxigén meghatározás [22]. A módszer nagyon érzékeny és pontos.

A műszeres analitika fejlődésével az oxigén meghatározásnak is újabb újai fejlődtek ki. Polarográfiásan nagyon egyszerűen meg lehet határozni a vízben oldott oxigén mennyiségét. Elektrokémiai folytonos üzemű oxigénmeghatározásokat is kidolgoztak. Mult évben a frankfurti kongresszuson ismertetett *Tödt* egy olyan galvánelemet, amelynek egyik elektródja a vizsgálandó vízbe merül, és a fellépő elektromotoros erő méri az oldott oxigén mennyiségét [23].

Az ilyen automatizálás azonban elég ritkán ültethető át teljes sikerrel a mindennapi kémiai analitika területére. Az oxigénmeghatározás területén legalábbis egyelőre, a klasszikus módszerek kétségtelenül a legáltalánosabban használatosak.

## A vízben oldott oxigén meghatározása vas(III)-hidroxidon keresztül aszkorbinsavval

Mohr módszerének legnagyobb hibája, hogy a meghatározásnál ismerni kell a vas(II)-só oldat titerét, mert ennek visszatitrálásával határozták meg az oxigén hatására közvetve keletkező vas(III)-ion mennyiségét.

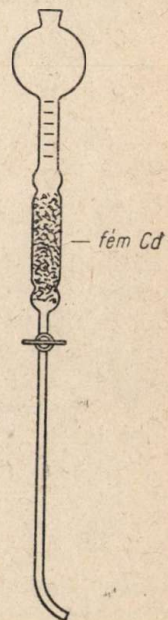
Az aszkorbinsavnak, mint redukometriás mérőoldatnak alkalmazásával [25] a háromértékű vas gyorsan és könnyen, közvetlenül megtitrálhatóvá vált. Aszkorbinsavval tehát mód nyílik arra, hogy közvetlenül meghatározzuk az oldott oxigén által oxidált vas(III)-ionok mennyiségét anélkül, hogy szükséges lenne ismernünk a vízhez adott vas(II)-só oldat hatóértékét. Csak arról kell gondoskodnunk, hogy a felhasznált vas(II)-só oldat vas(III)-ion mentes legyen.

Az aszkorbinsavat már szintén alkalmazták vízben oldott oxigén meghatározására, de egész más módon. *E. S. Guthrie*, *D. B. Hand* és *P. F. Sharp* [24] az oldathoz ismert mennyiségű aszkorbinsavat adtak és az aszkorbinsav visszamérése után, az elbomlott aszkorbinsav mennyiségéből számolták az oxigént. Az aszkorbinsav mennyiségét dichlorfenolindofenollal határozták meg. Az aszkorbinsav-oxigén reakció azonban csak katalizátor hatására megy végbe. Több, be nem vált katalizátor után az uborkaléből előállított aszkorbin-oxidáz enzimet találták megfelelőnek; jelenlétében az aszkorbinsav oxidációja gyors és sztöchiometrikus. Az eljárással első sorban tej oxigéntartalmát határozták meg, ahol Winkler módszer nem alkalmazható. A módszer speciális edényzetet igényel.

### A vas oldat redukálása

A vas(III)-hidroxidon keresztül történő aszkorbinometriás oxigénmeghatározáshoz szükséges az, hogy a vizsgálandó vízhez juttatott vas(II)-szulfát oldat vas(III)-iont ne tartalmazzon.

Bár a meghatározáshoz elég tömény vas(II) szulfát oldatot használunk, az oldat vas(III) tartalma állandóan és nem elhanyagolhatóan növekszik. Szükséges tehát az oxidálódott vas(III) redukálása. Erre a célra kezdetben kadmium-reduktor bürettát használtunk. Közönséges bürettát alsó részét kb. 100 mm magasságig olyan kristályos fémkadmiummal töltöttük, amelyet platina katódra választottunk le kadmium-szulfát oldatból fémkadmiumanód alkalmazásával. A büretta kifolyó csővét gumicsatlakozáson keresztül egy keskeny kihúzott csővel meghosszabbítottuk úgy, hogy a bürettából 1—2 ml reagens oldatot közvetlenül a vizsgálandó vizet tartalmazó palack



1. ábra



fenekére bocsáthattuk. Az egyszerűbb kezelhetőség céljából később az 1. ábra szerinti reduktor-pipettát alkalmaztuk. Ezzel is közvetlen a palackaljára juttatható a reduktorrétegből kiesurgó vas(II)-oldat. Ajánlatos azonban a palackba juttatás előtt meggyőződni arról, hogy a vas(III) teljesen redukálódott-e a reduktor rétegen és csak ezután újra átsorgatva a reduktoron, a palackba engedni az oldatot.

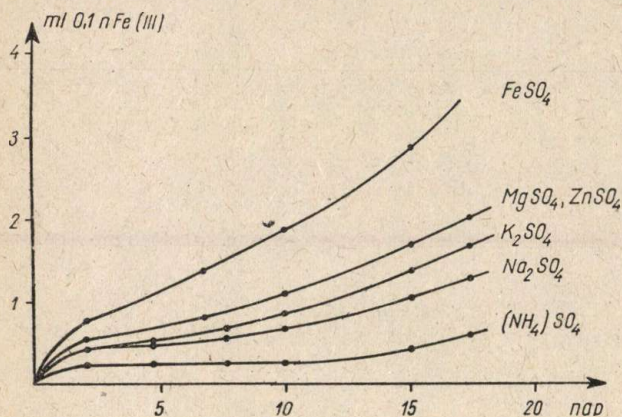
Olyan módszert is igyekeztünk azonban keresni, melynél a reduktor teljesen mellőzhető. Így pl. a vas(II)-szulfát oldatot tartalmazó palackaljára megolvasztott Cd-amalgámot helyeztünk és ennek megmerevedése után e fölé tartottuk az oldatot. Az oxidáció mértéke csökkent ugyan, de nem szűnt meg. Ezen az úton tehát nem jutottunk a remélt eredményhez.

Ezután vas(II)-ammóniumsulfát oldat alkalmazására térünk át, amelyről tudvalevő, hogy lényegesen állandóbb, mint a tiszta vas(II)-szulfát oldat. Az oxidáció késleltetése céljából vas(II)-szulfát, ill. vas(II)-ammóniumsulfát oldatunkat ammóniumsulfáttal, nátriumsulfáttal, cinkszulfáttal, illetve magnéziumsulfáttal telítettük.

Az oldatokat úgy készítettük, hogy 25%-os 2 n kénsavas vas(II)-szulfát oldatot az illető sóval szobahőfokon telítettünk. Amikor már oldatlan só maradt az edény alján, leöntöttük az oldatot és félig felt üvegdugós üvegben világosságot tároltuk.

Az oxidáció előrehaladását, vagyis a vas(II)-tartalom csökkenését titrálással igyekeztünk követni. A különböző időkben eltett minták vizsgálata nem adott számszerűleg azonos értékeket, de a különböző összetételű oldatok autoxidációja egymáshoz viszonyítva arányosságot mutatott.

A vas(II)-szulfáthoz adott idegen sók általában csökkentik az autoxidációt. A Mg és Zn sók hatása aránylag a legkisebb, ezután következik az alkálifémeké, legjobban az ammóniumsulfát stabilizál (2. ábra).



2. ábra

Bár az igen tömény ammóniumsulfátos vas(II)-oldat vas(III)-tartalma a készítés után néhány napon át állandó, az ilyen oldatnak az a hátránya, hogy kristályosodás miatt vas(II)-tartalma állandóan csökken. Ugyancsak kristály-

kiválás teszi kényelmetlenné az ilyen oldat pipettázását is.

Kísérleteztünk azzal is, hogy oldatunkhoz vasport adtunk. Az oldatot időnként összeráztuk. A vaspor igen jó redukción biztosított. Vaspor jelenlétében az oldáskor keletkezett vas(III)-ion redukálódott másnapra. Idővel azonban az oldat savtartalma elfogyott és az oldat rohamosan oxidálódott. Ez a megfigyelés vezetett arra, hogy a vas(II)-ammóniumsulfát oldatot vasporral össze-rázzuk, szűrjük úgy, hogy az oldatot vasporral összeráztva öntjük a szűrőpapírra, amikor a szűrőpapírra kerülő vaspor szűrés közben újabb redukáló réteget biztosít. A szűrletből azután kipipettázzuk a meghatározáshoz szükséges oldatmennyiséget.

A módszer gyors és különösebb fáradságot nem igényel.

A meghatározáshoz tehát a vas(III)-mentes vas(II)-oldatot az alábbi két módszer valamelyikével állíthatjuk elő.

1. 20%-os vas(II)-szulfát vagy vas(II)-ammóniumsulfát oldatot finom eloszlású kadmiummal töltött bürettán, vagy 1. ábra szerinti pipettán átsorgatunk és azt közvetlenül a meghatározandó vizet tartalmazó palack aljára rétegezzük. Eljárhatunk úgy is, hogy az oldatot pohárban fogjuk fel és hosszúszerű pipettával gyorsan kipipettázzuk. Elég gyorsan eljárva, nem állapítható meg mérhető oxidáció.

2. Kémcsőben 1—2 g krist. FeSO<sub>4</sub> és 1—2 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keveréket 10—20 ml vízzel és kb. 1 g vasporral összeráztunk. Pár csepp kénsavval meg-savanyítjuk. Az összeráztott oldatot kis redőszűrőpapíron keresztül szűrjük, a szűrletből azonnal kipipettázzunk 2 ml-t és a vizsgálandó víz alá rétegezzük.

Megemlítjük még, hogy meghatározásainkat redukálatlan oldatokkal is elvégeztük. Ez esetben a 2 ml vas(II)-oldat vas(III)-tartalmát aszkorbinsavval meghatároztuk. A meghatározást ugyanolyan ténnyel ugyanúgy végezzük, mint oxigén meghatározás esetén. Az így nyert vakértéket a fogyott aszkorbinsav mennyiségéből levonva jó és pontos eredményeket nyertünk. Ilyen meghatározások eredményeit az I. sz. táblázat utolsó rovataiban tüntettük fel. A vakérték megállapítás laboratóriumban nem jelent nagyobb munkát a redukálásnál.

### Az indikátor megválasztása

Az aszkorbimometriás vasmeghatározásnál indikátorként káliumrodanidot használtak [25]. Vízben oldott oxigénmeghatározásnál a titrálendő oldat térfogata 250—300 ml. A meghatározás ebben a nagy térfogatban száznormál méretnek felel meg. Tapasztalataink mutatták, hogy ilyen körülmények mellett az ajánlott 1 ml 0,5 n káliumrodanid színeltűnése igen bizonytalanul észlelhető. Több indikátor (15 ml) esetén a színeltűnés jól észlelhető, de rendszeres túlfogyás mutatkozott.



Ezért egyéb indikátort kerestünk. Szulfoszalicilsavval és szalicilsavval végeztünk kísérleteket. 0,1 n méretben történő aszkorbinometriás meghatározás acetátos közegben mindkét indikátorral a rodanidos meghatározással jól egyező eredményt adott. 0,01 n méretben azonban, különösen nagy térfogatban ezek az indikátorok is igen nagy szórásokat, bizonytalan végpontot adtak.

Erdey L. és Bodor E. [26] közben egy új redox-indikátort, a 4'-amino-4-metoxidifenilamint alkalmazták egyes oxidációs-redukciós térfogat meghatározásoknál, köztük az aszkorbinometriás vas(III) meghatározásnál is. Ismert vas(III)-tartalmú oldatot nagy hígításban megtitrálva kielégítő eredményeket nyertek. Az indikátor erős savas közegben könnyen elroncsolódik.

Ha 250—300 ml átlagos levegőtartalmú vízhez 2 ml vas(II)-oldatot és 2 ml 30%-os NaOH-ot adunk, a hidroxid csapadékot 5 ml 2 : 1 sósavban oldjuk, az oldat savassága századnormál nagyságrendű. Ilyen közegben a titrálás jól kivehető, különösen ha az indikátort a későbbiekben tárgyalandó szilárd formában adjuk a vízhez.

Ha valamilyen oknál fogva savasabb lenne az oldat és az indikátor színe eltűnne, akkor 10%-os nártiumformiátot adunk az oldathoz. Ezt semmiképp se adjuk szilárd formában, mert túladagolás esetén a vas(III) és vas(II)-hidroxid újra leválik, ennek másodszeri feloldása pedig pozitív hibát okoz, mivel további vas(II)-hidroxid oxidálódott. Lassan adagolva öntsük a Na-formiát oldatot, míg az indikátor színe előtűnik. Feloldhatjuk a hidroxid csapadékot nátriumhidrogénszulfát oldattal is, mikor nem fenyeget a túlsavanyítás

veszélye. Az oldáshoz 20 ml 25%-os nátriumhidrogénszulfát oldatot használunk.

A 4-amino-4-metoxidifenilamin indikátor általában használt 1%-os vizes oldata a nem teljesen tiszta kereskedésbeli áruknál tárolás közben romlik, megkékül. Oxidációs közegből titrálva, az indikátor ibolyából kéken keresztül szintelenbe megy át. A tárolt indikátor kék színe azonban a redukciós közegben is megmarad, ami az észlelést bizonyos körülmények között megnehezíti. Ezért az indikátort szilárd alakban adjuk az oldathoz: 1 rész 4-amino-4-metoxidifenilamint 9 rész nátriumkloriddal egyenletesen összedörzsölünk és ebből a keverékből szórunk kb. 2—3 mg-ot a meghatározandó oldatba. Az átesapás az indikátor jelenlétében az ekvivalenciapontnál ibolyából szintelenbe megy; további néhány csepp aszkorbin-savat adva a megtitrált oldathoz, az sárgászöld színű lesz.

### A meghatározás leírása

Vízben oldott oxigént módszerünk szerint a következőképpen határozzuk meg:

A kalibrált, pontosan ismert 250—300 ml térfogatú üveg dugós reagensüveget megtöltjük a vizsgálandó vízzel úgy, hogy benne a víz többször kicserélődjék. Hosszúszárú pipettával a palack aljára 2 ml 30%-os nátriumhidroxid oldatot rétegezzük. Ugyancsak a palack aljára 2 ml redukált 20%-os vas(II)-, illetve vas(II)-ammóniumsulfát oldatot adunk. (A redukció a már tárgyalt módon kadmium reduktoron való átsorgatással, vagy vasparral való összerázással történhet. Adhatunk azonban redukálatlan vas(II)-oldatot is a vízhez.

1. táblázat

| Winkler L. szerint |   |                        | Aszkorbinometriásan |                                |          |               |                        |
|--------------------|---|------------------------|---------------------|--------------------------------|----------|---------------|------------------------|
| Palack térfogat    | Fogyott 0,01 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml | O <sub>2</sub> /lit mg | Palack térfogat     | Fogyott 0,01 n aszkorbinsav ml | Vakérték | Tiszta fogyás | O <sub>2</sub> /lit mg |
| 282,5              | 34,36   | 9,73                   | 238,13              | 28,33                          | —        | 28,33         | 9,52                   |
|                    |   |                        | 291,14              | 35,37                          | —        | 35,37         | 9,72                   |
|                    |   |                        | 279,90              | 34,22                          | —        | 34,22         | 9,78                   |
| 289,14             | 30,8  | 8,50                   | 238,13              | 25,30                          | —        | 25,30         | 8,50                   |
|                    |   |                        | 278,16              | 29,20                          | —        | 29,20         | 8,40                   |
|                    |   |                        | 271,70              | 29,27                          | —        | 29,27         | 8,52                   |
| 274,31             | 14,06   | 4,10                   | 238,13              | 12,50                          | —        | 12,50         | 4,20                   |
|                    |   |                        | 278,16              | 14,32                          | —        | 14,32         | 4,12                   |
| 299,69             | 7,11  | 1,90                   | 238,13              | 6,25                           | —        | 6,25          | 2,10                   |
|                    |   |                        | 314,94              | 7,91                           | —        | 7,91          | 2,01                   |
|                    |   |                        | 280,56              | 7,12                           | —        | 7,12          | 2,03                   |
| 278,16             | 148,80  | 42,80                  | 238,13              | 127,1                          | —        | 127,10        | 42,70                  |
|                    |   |                        | 274,3               | 148,4                          | —        | 148,40        | 42,70                  |
|                    |   |                        | 289,14              | 154,5                          | —        | 154,50        | 42,75                  |
| 227,6              | 14,9  | 5,25                   | 231,7               | 17,42                          | 2,42     | 15,00         | 5,20                   |
|                    |   |                        | 244,1               | 18,22                          | 2,42     | 15,80         | 5,17                   |
|                    |   |                        | 235,2               | 17,82                          | 2,42     | 15,40         | 5,24                   |
| 227,6              | 27,80   | 9,79                   | 229,7               | 31,92                          | 4,12     | 27,8          | 9,73                   |
|                    |   |                        | 233,2               | 32,72                          | 4,12     | 28,6          | 9,81                   |
|                    |   |                        | 224,6               | 31,72                          | 4,12     | 27,6          | 9,85                   |



Ez esetben annak vas(III)-tartalmát előbbihez hasonló térfogatban 0,01 n aszkorbinsavval alábbiak szerint megtitráljuk. Az így kapott fogyást a meghatározandó vízre fogyott aszkorbinsav-mennyiségből levonjuk.)

Benedvesített üveg dugóval a palackot buborékmentesen lezárjuk és néhányszor összerázzuk. Majd a levegőhozzájutástól védve (víz alatt tartva vagy vízzel töltött pohárkát a palack nyakára borítva) félretesszük. Ülepedés után hosszúszerű pipettával 5 ml 2 : 1 hígítású sósavat vagy 20 ml 25%-os nátriumhidrogénsulfát oldatot rétegezzük a csapadék alá. Lóbálással siettetjük a csapadék oldódását. Teljes feloldódás után a sárgaszínű oldatot 750 ml-es Erlenmeyer lombikba töltjük át, 2—3 mg indikátorkeveréket adunk hozzá (1 rész indikátor + 9 rész nátriumklorid), 40—50 °C-ra melegítjük és az ibolyás színű oldatot 0,01 n aszkorbinsavval szüntelenre titráljuk. A mérőoldatot frissen készítjük, 0,1 n oldatból való hígítással. 1 ml 0,01 n aszkorbinsav 0,08 mg, illetve 0,056 ml normál állapotú oxigént mér.

Ha nem levegővel, hanem oxigénnel telített vízről van szó, akkor 2 ml helyett 5, esetleg 10 ml vas(II)-oldatot adunk a palackhoz.

Az 1. sz. táblázat aszkorbinometriás oxigén-meghatározásaink eredményét mutatja összehasonlítva az azonos vízmintából egyidejűleg végzett Winkler szerinti meghatározások eredményével. Az eredmények kitűnő egyezést mutatnak.

A meghatározást módszerünkkel helyszínen is könnyen elvégezhetjük, mert nem kell a vizsgálathoz oldatokat magunkkal vinni. Megállapítottuk, hogy a Dunából szennyvízbefolyó csatorna alatt vett vízben oldott aszkorbinsavval még 30°-en belül kielégítő eredménnyel lehet titrálni. Tapasztaltuk azt is, hogy beméréssel ugyanilyen időn belül pontosan 1-es faktorú mérőoldat készíthető. Bemért mennyiségű aszkorbinsavat tehát a helyszínen oldunk fel a vizsgálandó vízben, ugyancsak abban oldjuk fel a vas(II)-szulfátot és ammóniumsulfátot, vaspórral összerázzuk és szűrjük. Hasonló módon oldjuk fel a nátriumhidroxidot és nátriumhidrogénsulfátot. Az így készített reagensekkel kielégítő pontosságú eredmények érhetők el.

### A nitrit ion befolyása

A nitrit ion zavaró hatásának vizsgálatára meghatároztuk nitrit tartalmú desztillált víz oxigéntartalmát. A vízen megellőzőleg levegőt szivattunk át. A párhuzamos Winkler szerinti meghatározások előírását csak annyiban változtattuk meg, hogy a KJ-ot nem a lúggal, hanem utólag adtuk az oldathoz.

A 2. sz. táblázat adataiból látható, hogy a nitrit ion az aszkorbinometriás meghatározást már igen kis mennyiségben is zavarja.

Az eltérés tehát aránylag nagyobb és ellenétes irányú, mint a jodometriás meghatározásnál. Több nitrit esetén a 4-amino-4-metoxidifenilamin indikátor az irreverzibilis, valószínűleg magasabb oxidációs fokot képviselő vörös színt vesz fel.

2. táblázat

| Desztillált víz oxigéntartalma                                   |  |                 |                     |        |                 |
|--|--|-----------------|---------------------|--------|-----------------|
| Winkler szerint  |  |                 | Aszkorbinometriásan |        |                 |
| Térfogat   | Fogyás Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mg oxigén /lit. | Térfogat            | Fogyás | Mg oxigén /lit. |
| 278,56   | 33,19  | 9,51            | 287,14              | 34,28  | 9,54            |
| ugyanehhez a vízhez literenként 0,1 mg NaNO <sub>2</sub> -t adva |  |                 |                     |        |                 |
| 272,56   | 31,70  | 9,30            | 269,70              | 32,99  | 9,78            |
| 276,16   | 32,38  | 9,37            | 275,90              | 35,41  | 10,10           |

A nitrit tartalmú vizek nitrittartalmát tehát el kell távolítani. Erre kipróbáltuk a klórmeszes eljárást. A módszer alkalmazhatónak bizonyult. A klórfelesleg redukálására adott rodanidfelesleg természetesen a vas(III)-ionnal vörös színeződést ad. Ez azonban a 4-amino-4'-metoxidifenilaminos indikációt nem zavarja. Kezdetben a vörös vas(III)-rodanid szín dominál, a végpont felé közeledve azonban gyorsabban halványodik és az indikátor ibolya színe jut előtérbe.

### Winkler módszerének aszkorbinometriás módosítása

Aszkorbinometriás titrálással lehet befejezni a Winkler szerinti megkezdett oxigénmeghatározást is, mely esetben káliumjodid nem szükséges a vizsgálathoz.

Erre a következő módszert találtuk alkalmazásnak: a Winkler-féle meghatározás során leválasztott mangánhidroxidos csapadékot sósavban feloldottuk és vas(II)-szulfátot adtunk hozzá főlegben. A keletkezett vas(III)-ionokat 0,01 n aszkorbinsavval titráljuk. Így kapott eredményeinket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények kielégítően egyeznek a jodometriás meghatározásokkal. Az a körülmény, hogy a

3. táblázat

| Térfogat   | Fogyás ml | Mg oxigén/liter |
|--|-----------|-----------------|
| Winkler szerinti eljárva 0,01 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -al titrálva |           |                 |
| 314,94   | 26,86     | 6,82            |
| 272,31   | 23,70     | 6,94            |

A mangánhidroxid 5 ml cc. HCl-ban való oldása után 2 ml FeSO<sub>4</sub>-oldatot adva és 0,01 n aszkorbinsavval titrálva

|        |       |      |
|--------|-------|------|
| 314,92 | 27,35 | 6,95 |
| 272,31 | 23,14 | 6,80 |
| 277,82 | 24,30 | 7,00 |
| 277,82 | 23,82 | 6,86 |

A mangánhidroxidos oldathoz 2 ml FeSO<sub>4</sub> oldatot adva, 5 ml sósavval feloldva és 0,01 n aszkorbinsavval titrálva

|        |       |      |
|--------|-------|------|
| 314,94 | 27,16 | 6,90 |
| 296,90 | 25,42 | 6,85 |
| 238,13 | 20,57 | 6,91 |
| 278,16 | 23,85 | 6,86 |



vas(II)-oldatot még a lúgos oldathoz, vagy már savanyítás után adjuk hozzá, nem befolyásolta az eredményeket.

Másik elgondolásunknál a mangános oldathoz ismert mennyiségű aszkorbinsavat adtunk és ennek feleslegét titráltuk vissza vas(III)-klorid mérőoldattal. Ez a módszer nem járt sikerrel. A helyesnél 5%-kal kisebb értéket kaptunk. Ezen sem melegítés, sem hosszú, többórás várakozás nem segített. Valószínű, hogy a reakció nem egyértelmű.

### Összefoglalás

Vízben oldott oxigént úgy határoztuk meg, hogy a meghatározandó ismert térfogatú palack aljára nátriumhidroxid és vas(III)-mentes vas(II)-ammóniumszulfát oldatot rétegeztünk. A vas(II)-oldat redukálása kadmiumreduktorral, vagy vasporral történt. Összerázás és oldás után az oxigénnel egyenértékű vas(III)-ion aszkorbinsavval 4-amino-4'-metoxidifenilamin indikátor jelenlétében megtitrálható. A meghatározás helyszínen is elvégezhető, a szilárd formában szállított vegyszereket a vizsgálandó vízben oldjuk. Winkler szerinti oxigénmeghatározás úgy is befejezhető, hogy az oxidált mangános oldathoz vas(II)-szulfát oldatot adunk káliumjodid helyett és az egyenértékű vas(III)-at aszkorbinsavval titráljuk.

### IRODALOM

- [1.] R. Bunsen : Gasometrische Methoden II. Aufl. S. 18.
- [2.] L. W. Winkler : Berichte 21, 2843 (1888).
- [3.] F. Mohr : Titriermethode V. Aufl. (1854.) S. 220.

- [4.] F. Tiemann és C. Preusse : Berichte 12, 1768 (1879).
- [5.] P. Schützenberger és M. Gerardin : Bul. 19, 152 (1873.); 20, 145 (1874).
- [6.] J. König és L. Mutschler : Berichte 10, 2017 (1877). J. König és Kranich : Z. f. anal. Chem. 20, 259.
- [7.] Lehmann és Fitzau : Methoden der praktischen Hygiene. S. 228.
- [8.] E. W. Rideal és S. Stewart : Analyst 26, 144.
- [9.] T. Tresh : Chem. News. 61, 57 (1890).
- [10.] L. W. Winkler : Z. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel 29, 121 (1915).
- [11.] Schulek E. : Z. f. anal. Chem. 68, 22 (1926).
- [12.] Szabó Z. : Magyar Kémiai Folyóirat 57, 140 (1951).
- [13.] E. W. Rideal és G. Burgers : Analyst 34, 193 (1909).
- [14.] H. A. J. Pieters és W. J. Hansen : Anal. Chim. Acta 2, 712 (1948).
- [15.] S. Bairstow, J. Francis és G. H. Wyatt : Analyst 72, 340 (1947).
- [16.] L. W. Winkler : Z. f. angew. Chem. 24, 341 (1911). 24, 831 (1911). 26, 134 (1911).
- [17.] A. M. Zanko, F. A. Manusova és A. D. Nikitin : Zav. Lab. 8, 937 (1940).
- [18.] F. R. Crumb és W. R. Kenny : J. Am. Water Works Assoc. 21, 400 (1929).
- [19.] L. M. Kulberg és R. J. Lirtzmann : J. Gen. U. S. S. R. 6, 1251 (1936).
- [20.] K. Wickert : Werkst. und Korrosion 2, 209 (1951).
- [21.] W. Leithe : Chemie 56, 235 (1943), 56, 1118 (1943).
- [22.] H. W. Stone és R. L. Eichelberger : Anal. Chemistry 23, 868 (1951).
- [23.] Chimie analytique 34, 148 (1952).
- [24.] E. S. Guthrie, D. B. Hand és P. F. Sharp : Div. of Biological Chem. Meeting Cincinnati. D. B. Hand, E. S. Guthrie, P. F. Sharp : Science 87, 439 (1938). P. F. Sharp, D. B. Hand, E. S. Guthrie : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 593 (1941).
- [25.] Erdey L. és Bodor E. : Magy. Kém. Folyóirat 56, 277 (1950).
- [26.] Erdey L. és Bodor E. : M. Tud. Akad. Kém. Tud. Osztályközl. 3, 15 (1953).

### Szennyvíztisztító kisberendezések. Oldómedencék.

Szerkesztette: Jakab Árpád, Haib József és Rózsa Mihály. Építésügyi Kiadó, 1953. 218 oldal és 61 darab tervmelléklet.

Az új magyar műszaki irodalomban — amely oly sok jó hézagpótló művet adott a műszaki társadalomnak — különleges helyet foglal el a „Szennyvíztisztító kisberendezések. Oldómedencék” c. tervgyűjtemény. A kiadvány tulajdonképpen egy szövegekönyvből és egy tervgyűjteményből áll, mely közös mappába van foglalva.

A mű a szennyvíztisztítók legegyszerűbb, de éppen ezért legtöbb helyütt alkalmazható fajtájának, az oldómedencéknek három válfaját ismerteti és közli az építési és vasbeton terveit. Az egyszerű (két kamrás) és bővített (három kamrás) oldómedencén kívül egy javított, bővített oldómedence típust is kialakít, amely a nagy felületűre kiképzett harmadik kamrán kívül egy kavicsszűrőt is tartalmaz, a még lebegő kolloid szennyeződések visszatartására. Mindegyik medence típus az ülepítés hidraulikai szempontjainak szemelőttartásával a leggazdaságosabb kivitelnek megfelelően van kialakítva. A sík felületekből kialakított négyyszög alaprajzú medence a helyszíni előállítást kevéssé képzett szakmunkásokkal is lehetővé teszi, minthogy az ehhez szükséges fontosabb utasításokat a rajzok tartalmazzák.

A tervek tiszták, jól olvashatók és műszaki szempontból szabatosak!

A terveket csak szaktervező alkalmazhatja, mert csak szakértő tervezheti meg elhelyezését és a szennyvízvezetékbe való beillesztését. A tervek talajvíz mentes talaj feltételezésével készültek, ami a kidolgozás egyedüli hiányossága, mert a feltételezett mélységű

talajvíz előfordulás elég ritka. A szaktervező bevonása azonban amúgy sem volna elkerülhető.

A műszaki leírás ismerteti a berendezések működési elvét és méretezésének módját úgy, hogy szükség esetén a tervező a közölt leírás alapján a típusnagyságtól vagy alaktól eltérő medencéket is tervezhet.

A hatóság engedély-kérésére tartalmaz a könyv beadványi mintaszöveget és építési vázlatrajzot, a nagyság választása megkönnyítésére pedig a főméretek táblázatos összefoglalását.

A kivitel megkönnyítését célozza, hogy a könyv minden típus és minden nagyság költségvetési kiírási szövegét tartalmazza, amelyben az összes előre kivethető mennyiségek is megvannak.

Igen fontos része a szennyvíztisztítási feladat megoldásának a berendezés gondozásának kérdése, ezért üzemeltetési és karbantartási utasítás egészíti ki a tervgyűjteményt. Az utasítások részletesek és határozottan irányítják a figyelmet azokra a körülményekre, amelyek betartása biztosíthatja a kielégítő működést.

Az oldómedencék mindenütt alkalmazhatók, ahol a szennyvíztisztítás főképpen ülepítésből áll. Jó eredménnyel lehet alkalmazni, amidőn lökésszerű a terhelés, sok az ülepíthető szennyeződés, vagy időszakos az igénybevétel és az egyszerű kezelés előnyös. Így főként kistelepek, lakóházak, táborok, termelő szövetkezetek, felvonulási épületek, állategészségügyi telepek, sertéshizlaldák, valamint kisebb ipartelepek céljára jöhet számításba.

Ez a mű egy lépés a szennyvíztisztítás nyomasztó kérdésének megoldása útján és az Építéstudományi Intézet jó szolgálatot tett a kérdés részletes kidolgoztatásával. Elismerés illeti még a szerzőket a gondos kidolgozásért, amellyel a tervezőket és kivitelezőket sok munkától mentesítik.