

SZOTE Orvosi Vegytani Intézet és Élettani Intézet

Számítógép on-line alkalmazásának egy módja foto- és potenciomet-
riás titrálásokra

Stur Judit, Szekeres László és Marek Nándor

A mennyiségi kémiai analízis csaknem egyidős a kémiai tudományokkal. A vizsgált kémiai rendszerek mennyiségi összetételének, megoszlásának - az adott technikai lehetőségekhez képest - pontos ismerete minden időben érdekelte a kémiai kutatásokkal foglalkozó szakembereket. Napjainkban ezek mellett a reakciók mechanizmusának, energia-viszonyainak vizsgálata is előtérbe került. E vizsgálatok már elméletileg fontos paraméterek felderítését, nagy mennyiségű, esetleg már automatikusan nyert mérési adat kiértékelését, analízisét teszik szükségessé. Az e területen szerzett tapasztalatok alapján és a műszaki tudományok kellő fejlődése után kerülhet sor arra, hogy a kémiai folyamatok optimális vezérlésére és kutatására számítógépet alkalmazzanak. E-lőadásunkban kísérleti eredményeinkre támaszkodva szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy egy on-line alkalmazott minicomputertől az említett tudományág mely vonatkozásaiban lehet a szokásosnál jobb, mi-több előremutató eredményeket várni.

Szeretnénk a kémiai titrálási módszerek felhasználási körét is-mét kiszélesíteni. Az idők folyamán ugyanis e módszer körülményes, hosszadalmas, nehezen egységesíthető volta miatt, de vitathatatlan pon-tossága ellenére, egyre inkább kiszorult a közhasználatu rutinfeladatok megoldásának területéről. Helyébe az automatizálásra jobban alkalmas, kevésbé pontos módszerek (például a fotometriás elven működő célberen-dezések) léptek. Meggyőződésünk, hogy ma már ismét időszerű, a fej-lettebb módszert biztosító számítástechnika felhasználásával gyorsabbá váló, lényegesen pontosabb titrálási módszerek alkalmazása.

A titrimetriás - mint az egyik legrégebbi - kémiai analitikai meg-határozásnak mint ismeretes az a lényege, hogy a kérdéses anyag ismer-retlen mennyiségét a vele kémiai reakcióba lépő, ellenőrzöttten adagolt, ismert mennyiségű anyaggal hozzuk össze. Eközben az illető meghatározá-

si módra jellemző fizikai vagy kémiai paraméter (pH, RP, fényabszorpció, vezetőképesség stb.) az éppen érvényes elméleti összefüggésnek megfelelően változik oly módon, hogy ekvivalens mennyiségek esetén e változás ugrásszerű. A jellemző fizikai vagy kémiai paramétert a hozzáadott anyagmennyiség függvényében ábrázolva az ún. titrálási görbét kapjuk, melynek az ekvivalencia pont környezetében a fotometriás titrálás esetén törése (3), potenciometriás titrálás esetén inflexiója van (1), (2), (4), (5), (7) (l. a 3. ábrát). A titrálás célja az ekvivalencia pont meghatározása, illetve a titrálási görbe felvétele.

Mi két területen, a foto- és potenciometriás titrálás területén próbáltuk ki a számítógép nyújtotta lehetőségek teljesítőképességét. A tárgyalásmód egyszerűsítése érdekében viszont csak a potenciometriás titrálások területén elért eredményeinkről és tapasztalatainkról számolunk be, azzal a megjegyzéssel, hogy ugyanezek a megfontolások és gyakorlati megoldások a fotometriás titrálásokra is vonatkoztathatók, sőt ezen túlmenően minden olyan mennyiségi meghatározási, titrálási módszerre is, melyek digitalizálható villamosjeleket szolgáltatnak.

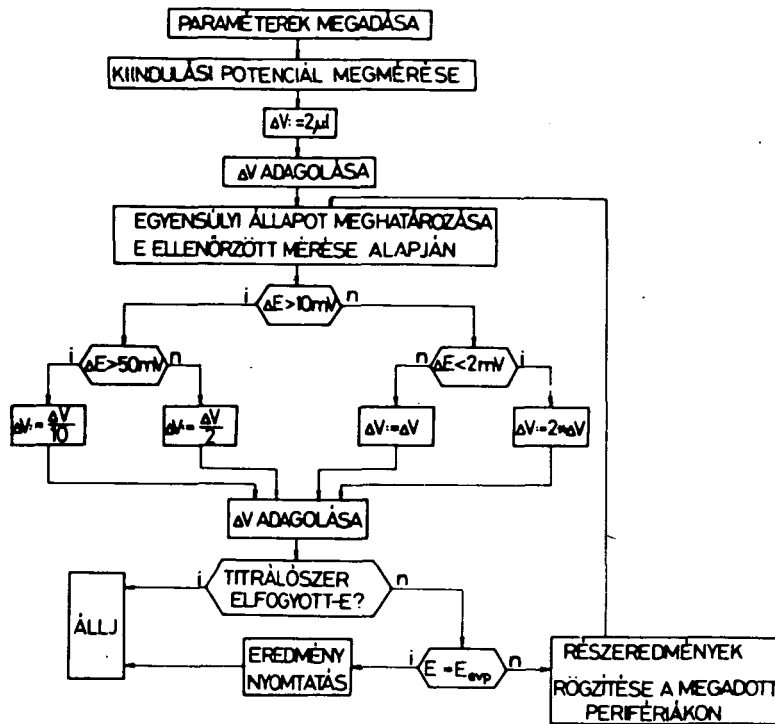
Vizsgáljuk meg, milyen logikai lépésekből áll egy titrálási művelet! Tájékozódó jellegű mérések után a titrálás történhet manuálisan (vizuális, vagy műszeres ellenőrzés mellett), vagy automatikusan (erre a célra létrehozott célberendezéssel). Az első esetben az ember szubjektíven, vagy műszer segítségével, objektíven érzékel, dönt, és a megfigyelt változás, valamint előzetes tapasztalatai alapján vezérel. Így az adott kémiai reakcióhoz igazodva közelíti meg az ekvivalencia pontot. Az automatikus titrálóberendezések a beépített műszerekkel objektíven mérnek. Egyes készülékeknél a titrálás folyamán beadott adagtérfogatok állandóak (6), és ezáltal a titrálás vagy rendkívül pontos, de irreálisan hosszú ideig tart, vagy elfogadható idő alatt végrehajtható, de az elkövetett hiba igen nagy lesz. Jobb a helyzet, ha az automata titrálóba olyan függvény generátort építenek be, amely lehetővé teszi az adagtérfogatok előre beállított módon történő változtatását (8). Ennek a megoldásnak az a hátránya, hogy csak igen nagy hibával lehet a várható titrálási görbét megadni, és a titrálás így megint csak pontatlan lesz. Más titriméterek esetében a titrálás folyamán a soronkövetkező adagtérfogat az előző adag titrálószer által létrehozott változással arányos. Ezek a berende-

zések az ekvivalencia pont finom megközelítésére képtelenek, rendszerint átugorják azt. Általában az automatikus titriméterek legfőbb hibája, hogy nem "követik" a titrálás folyamán lejátszódó kémiai folyamatot, hanem ettől többé-kevésbé függetlenül, előre beállított fix programok alapján, szinte vakon dolgoznak, ezért legfeljebb célfeladatok viszonylag pontatlan megoldására alkalmasak.

Az teljesen egyértelmű az elmondottakból is, hogy vezérlés-technikai szempontból és mindeddig pontosságát tekintve is az ember által közvetlenül végzett titrálás a legtökéletesebb. Olyan megoldást kerestünk tehát, mely egyesíti magában a manuális titrálás előnyének mondható titrálási görbéhez való alkalmazkodást, tehát a kémiai reakció követését, és az automatikus titrálóberendezések pontos mérési és adagolási megoldásait. Olyan minicomputert tartalmazó rendszert építettünk fel, mely módosítható programjával és az embert utánzó adaptációs képességével optimális titrálási sebesség mellett a legszigorubb pontossági követelményeknek is eleget tesz.

Az 1. ábrán az automatikus titrálást vezérlő, vagy a titrálási görbét automatikusan meghatározó számítógépes program blokkvázlata látható. Ez a program matematikai kibernetikai értelemben vett zárt-hurku adaptív vezérlést valósít meg. A titrálás folyamán a beadott anyagmennyiséget a kémiai rendszer pillanatnyi állapotától függően, a két utolsó mérési eredmény alapján változtatja. A rendszer állapotától függően tehát más-más lesz a vezérlés jellege, a program adaptív változása miatt.

Programunk a paraméterek megadásával kezdődik. Ekkor kell megadni azokat a konstansokat, amelyek segítségével az adaptáció a legkedvezőbb lesz. Megadható ezen kívül, hogy a részeredményeket (a titrálási görbe egyes pontjait) is, vagy csak a végeredményt (az ekvivalencia pont értékét), és mely periférián vagy perifériákon rögzítse a program. Az ekvivalenciapont értékének rekeszébe beírt számérték célszerű megválasztásával fog a program vagy automatikus titrálást végezni, vagy titrálási görbét felvenni. A titrálószer beadása után jelentkező tranziens jelenséget a mérési adatok értékelésekor ki kell hagyni, a stacioner állapot kialakulását minden esetben ki kell várni. Ez nem egyszerű idő-kivárást, hanem állandó ellenőrzést jelent. Akkor tartjuk befejezettnek a tranziens jelenséget, ha a szabályos időközökben vett minták csak kis hibával térnek el egymástól. (Mintavétel kb. 1 s, elté-



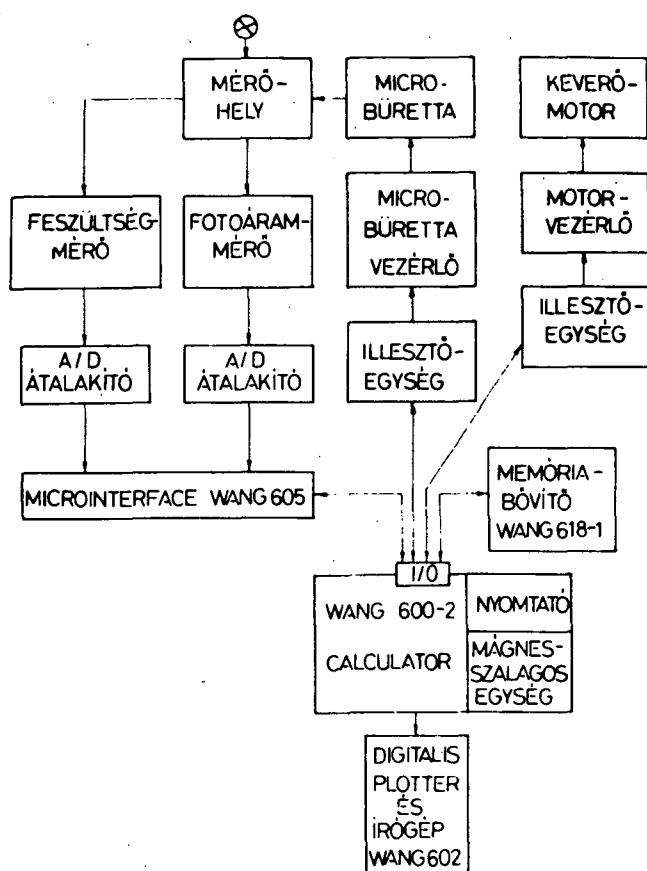
1. ábra

Az automatikus titrálást vezérlő számológépes program blokkvázlata

rés kb. 0,5 %, paramétertől függően). A mérési pontosságot megnöveltük azzal, hogy 5-10 gyors egymás után (20 ms) mért érték átlagát hasonlítottuk össze az előző, hasonlóan kapott átlaggal. Az adaptációt úgy valósítja meg a program, hogy a kezdeti 2 μ l adagtérfogatot a mérés eredményétől függően kétszeresére növeli, változatlanul hagyja, felére csökkenti, vagy nagyon nagy változások esetén tizedére csökkenti. Így az adagtérfogatok a titrálási görbe kis meredekségű szakaszán nagyok, az ekvivalencia pont közelében akár 0,05 μ l-re is lecsökkenhet.

A 2. ábrán az automatikus titrálást végző rendszer blokkvázlata látható. Az mérőérzékelő egyaránt lehet az elektrokémiai méréseket lehetővé tevő valamilyen fajta mérőelektród vagy a fotometriás méréseknél alkalmazott fotomultiplier. Az ezekből származó elektromos

jelet az analóg mérőműszer juttatja az analóg-digitál átalakítóba. A számítógép egy interface segítségével nyeri az információkat a folyamat értékeléséhez és a titráló oldat adagolását végző mikrobüretta vezérléséhez.



2. ábra

Az automatikus titráló rendszer blokkvázlata

A mikrobüretta működtetését léptetőmotor végzi, melyet egy integrált áramkörös vezérlőelektronika és csatolóegység kapcsol a számítógépre. A léptető motort kiszolgáló két egység saját tervezésű és kivitelezésű, működtetése a WANG perifériákhoz hasonlóan kétlépéses utasítással történik. Egy utasítás hatására, csak egyetlen lépést tesz a motor a címmel megadott irányba. Ez 0,05 μ l anyag-

nak felel meg. Ezzel a megoldással lehet biztosítani a csatoló egység egyszerűségét (8 db IC), viszont a motor folyamatos forgatásához program ciklust kellett szervezni.

Az előbb említett mérőműszerek kimenetén kapott analóg villamos jelet digitális feszültségmérőkkel (panelmeter) digitalizáljuk. Ezeket úgy állítottuk be, hogy az analóg műszerek teljes mérési tartománya leírható legyen három számjegy pontossággal, emiatt a WANG cég által gyártott MICROINTERFACE csatlóegységgel egyszerre, egy utasítással lehet esetleg két fizikai vagy kémiai paramétert is beolvasni. A három-három számjegyből álló mérési adatokat külön rutin hitelesíti. Ezzel a fogással gyors mérés végezhető (20 ms/mérés), és az átlagok meghatározása is könnyebbé válik.

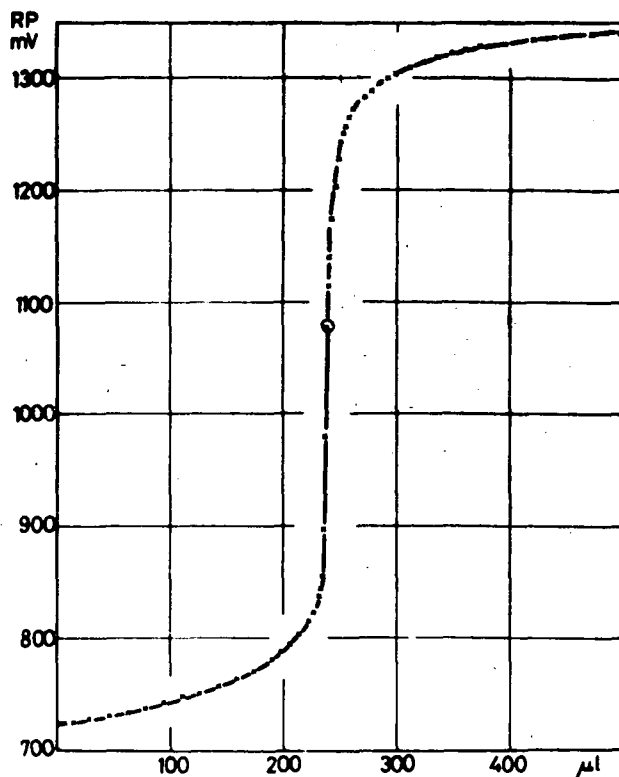
Titrlás közben - a beadott titrlószer minél gyorsabb és tökéletesebb elkeveredése céljából - az oldatot keverni kell. Erre a célra a vibrációs keverő a legalkalmasabb. A potenciál még inkább a transzmissziós mérését az oldat mozgása zavarja, ezért a mérések idejére szüneteltetni kell a keverést. Ez programozható kapcsoló segítségével lehetséges, mely a számítógépből kapott utasítás hatására vezérli a keverőkészüléket.

A kalkulátor I/O sínére csatlakozik egy memória bővítő (1K), mellyel bonyolultabb programok szegmenseinek tárolását és gyors cseréjét lehet megoldani. A kalkulátorhoz egy rajzoló írógép is csatlakozik, amellyel a kalkulátorba beépített nyomtatóval párhuzamosan vagy önállóan lista készíthető a mérésről, ill. a titrlási görbéket a titrlás folyamán vagy később ki lehet rajzolni.

A 3. ábra 10 ml $2 \cdot 10^{-3}$ Mol koncentrációju ferroszulfát potenciometrikus titrlási görbéjét mutatja, 10^{-2} Molos cériszulfáttal titrlva, míg a 4. ábrán az ekvivalencia pontban leállított titrlás görbéje látható, ugyanebben az esetben.

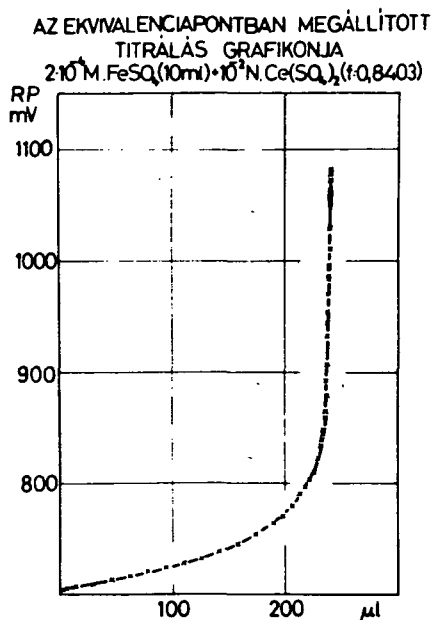
Ennek a titrlásnak az esetében a kiindulási adagtérfogat $2 \mu\text{l}$ volt, mely - mint az ábrákon jól látható - a felrajzolt mérési értékek alapján a követelményeknek megfelelően előbb nőtt, majd az ekvivalencia pont környezetében jóval ezen érték alá ($0,05 \mu\text{l}$ -re) csökkent.

POTENCIOMETRIKUS TITRÁLÁSI GÖRBE
 $2 \cdot 10^{-4} \text{ M. Fe SO}_4 (10 \text{ ml}) \cdot 10^{-4} \text{ N. Ce(SO}_4)_2 (f=0,8403)$

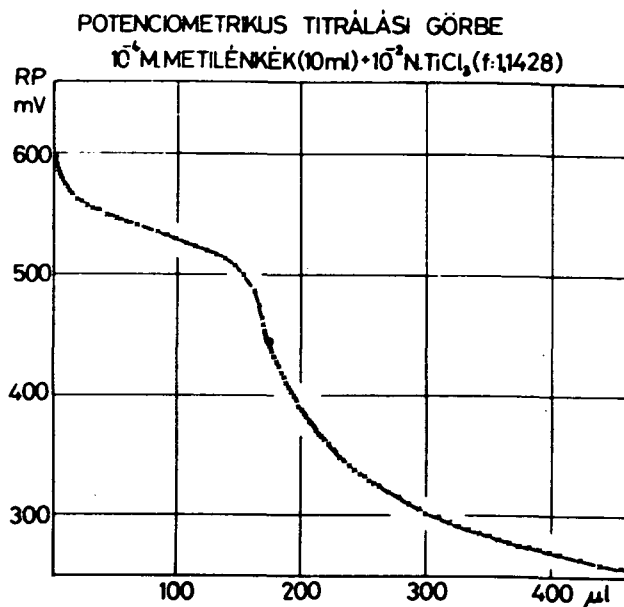


3. ábra

Az 5. ábra $5 \cdot 10^{-4}$ Mol metilénkék titránszulfáttal való titrálási görbét mutatja. Meg kell jegyeznünk, hogy ebben a koncentráció tartományban vizuális módszerrel, csak korlátozott pontossággal titrálhatunk, az átcsapási pont elmosódott volt miatt. Mint az előző két ábrán, itt is látható, hogy az ekvivalencia pont közelében az adagtérfogat olyan kicsivé válik, hogy a titrálás hibája még ebben a tartományban is kisebb, mint 0,1%. A titrálást egyébként az előzőhöz hasonló módon, de 60°C -on és N_2 atmoszférában végeztük.



4. ábra



5. ábra

Eredményeinket összefoglalva : a bemutatott hardware és software megoldások alkalmazása lehetővé teszi, hogy adaptív vezérlés segítségével elkerüljük mindazokat a hibákat, melyek az automatikus, de nem számítógéppel, nem adaptív programmal vezérelt titrálóberendezések működésénél felmerülnek. A bemutatott berendezés nem túlságosan drága, nem költségesebb, mint a klinikai rutinlaboratóriumokban jelenleg használatos automatikus célberendezések, pontossága viszont legalább egy nagyságrenddel nagyobb. Reméljük, sikerült meggyőző érveket felsorakoztatnunk azon elképzelésünk és meggyőződésünk mellett, hogy ismét időszzerű a titrálási módok rutinszerű alkalmazása.

Irodalom

1. Bishop, E.: The Precise Calculation of Data for Redox Titration Curves. *Anal. Chim. Acta.* 26: 397-405, (1962)
2. Gran, G.: Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titration. *Acta Chem, Scand.* 4: 559-77 (1950)
3. Marek, N., Stur, J.: Evaluation Methods of Photometric Titration Curves. *Hung. Sci. Instr.* 1973: 1-8.
4. Marek N., Stur J., Szarvas J., Sipos M.: Theoretische und experimentelle Untersuchung photosensibilisierter Reaktionen der Photosynthese. Proceedings of the Fifth Technological and Scientific Symposium of Subject No. VI.5.5. of the CMEA, Bucharest (1967) 223-230.
5. Marek, N., Stur J., Szarvas J., Sipos M.: Kritische Betrachtungen zum Mechanismus der sensibilisierten biologischen Photoreaktionen, mit besonderer Rücksicht auf die Photosynthese. *Stud. Biophys.* 3: 255-262, (1967)
6. Pehrsson, L., Johansson A.: Automated System for Photometric Titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. *Anal. Chim. Acta* 66: 67-74, (1973)
7. Stur J., Marek N.: Több komponensű anorganikus reverzibilis rendszerek redoxpotenciáljának tanulmányozása. Az Algaltenyésztés néhány elvi kérdéséről. Szeged, (1965) 114-137.
8. Walton, A.: Simple recording titrator. *J. Chem. Educ.* 50: 795-96, (1973).

