



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261774

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 10 86

(21) FV 7646-86.H

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 31/16//

G 01 N 33/50

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

DOUŠA SVATOPLUK, PRAHA

(54) Způsob nitritometrického stanovení azidových aniontů

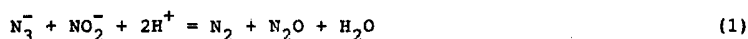
Titrační stanovení dusitanovým aniontem se provede za současného působení jodidových iontů a katalyzátoru na bázi sulfidicky vázané síry. Jako sloučenina s jodidovým iontem se výhodně použije jodid draselný v řádové koncentraci 10^{-1} mol/l, vztaženo na výchozí objem titrovaného roztoku. Katalyzátor je rozpuštěný v titračním činidle a výhodně se použije sůl s thiosíranovým aniontem, např. thiosíran sodný, v molární koncentraci o 2 řády nižší, než je molární koncentrace titračního činidla, nebo je to thiomocovina v molární koncentraci o 1 řád nižší, než je molární koncentrace titračního činidla.

Vynález se týká nitritometrického stanovení azidového aniontu jednoduchou titrací odměrným roztokem soli kyseliny dusité, s vizuální indikací bodu ekvivalence, zejména v bílkovinných roztocích.

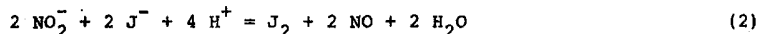
Ke konzervaci substancí, podléhajících snadno mikrobiální kontaminaci, jakými jsou např. bílkovinné diagnostické preparáty, se používá též azid sodný. Jeho obsah je limitován technickými normami a je třeba jej analyticky kontrolovat. Azidový iont lze v jednoduchých vodných roztocích stanovit odměrně s použitím argentometrie, cerimetrie, jodometrie i titrace dusitanem sodným. U bílkovinných roztoků obsahujících navíc často chlorid sodný, jako izotonační látku, je jednoduché titrační stanovení problematické a používají se proto instrumentální metody jako potenciometrie a polarografie. U imunoglobulinů pro diagnostiku se doporučuje a používá zejména polarografická metoda, ačkoliv je pracná, zdlouhavá a navíc zatížená poměrně značnou metodickou chybou stanovení.

Výše uvedené nedostatky řeší způsob nitritometrického stanovení azidového aniontu titrací odměrným roztokem soli kyseliny dusité podle tohoto vynálezu, jehož podstatou jest, že stanovení se provádí za současné přítomnosti soli kyseliny jodovodíkové a sloučeniny, obsahující sulfidicky vázanou síru. Sůl kyseliny jodovodíkové se použije nejlépe v koncentraci 10^{-1} mol/litr, vztaženo na výchozí objem titrovaného roztoku a sloučenina se sulfidicky vázanou sírou se rozpustí v odměrném činidle, tj. roztoku soli kyseliny dusité. Je to s výhodou sůl kyseliny thiosírové v molární koncentraci o dva řády nižší, než je molární koncentrace vlastního titrantu, nebo je to thiomochovina v molární koncentraci o jeden řád nižší, než je molární koncentrace titrantu, soli kyseliny dusité. To umožňuje využít ke spolehlivému určení bodu ekvivalence jednoduchou vizuální indikaci na principu jodometrie a využít ke stanovení azidového iontu rychlou a pohotovou titrační metodu bez složité instrumentace.

Při stanovení azidového aniontu iontem dusitanovým probíhá reakce podle následující rovnice



Bod ekvivalence se běžně určuje potenciometricky. Jednoduchá vizuální indikace, podle tohoto vynálezu, je jodometrická a používá škrobový maz, jako barevný indikátor. V první fázi stanovení převládá reakční mechanismus podle již uvedené rovnice 1, avšak v druhé polovině stanovení se ještě před ekvivalencí začíná uplatňovat reakce podle rovnice



Obě uvedené reakce tedy neprobíhají následně, jak by to bylo žádoucí. Reakce 1 má sice v první fázi titrace podstatně vyšší rychlost, než reakce 2, avšak v důsledku posunu termodynamických rovnováh předčasné vylučování jodu zkresluje správný výsledek stanovení. Z toho důvodu se do reakční směsi přidává sloučenina se sulfidicky vázanou sírou, která působí jako katalyzátor třetí reakce, probíhající podle rovnice



Tato reakce proběhne ještě před dosažením bodu ekvivalence, eliminuje tak předčasné působení reakce 2 a umožňuje získat správné titrační spotřeby. Teprve v této konečné fázi se správným způsobem uplatní reakce 2 a první přebytek titrantu indikuje přesný bod ekvivalence. Vzhledem k určované látce, azidovému iontu, jsou všechny tři uvedené rovnice stechiometricky ekvivalentní. Současným využitím těchto reakcí podle vynálezu se dosahuje jejich synergetického působení, ačkoliv jsou jednotlivě soutěživé. Výsledkem tohoto společného vyššího účinku je přesné a nerušené dosažení bodu ekvivalence a možnost použití jednoduché, rychlé a přesné titrační metody ke stanovení azidového iontu i ve vzorcích, obsahujících značné procento bílkovin, bez potřeby složité analytické instrumentace. Ke konzervaci se azid sodný používá v koncentraci kolem 0,1 % a diagnostika jsou poměrně drahá. K analýze se proto užívá

po 1 ml preparátu a za těchto podmínek je vhodná koncentrace titrantu 10^{-2} mol/litr. Při použití thiosíranu, jako látky se sulfidicky vázanou sírou, je potom jeho potřebná koncentrace 10^{-4} mol/litr.

Lze předpokládat, že vedle reakce 3 by mohl jod, uvolněný reakcí 2, působit na thiosulfát za vzniku tetrathionanu. Je to obecná jodometrická reakce. Teoreticky by se tak zvyšovaly výsledky o 1 % rel. Na modelu s řádově vyšším obsahem thiosulfátu bylo však prokázáno, že se tak děje pouze částečně. Z daných podmínek se rušivý vliv této reakce prakticky neprojevuje. Při použití thiomochoviny pak k podobnému jevu vůbec nedocházelo. Vyšší chybu může přinášet vlastní pracovní technika.

P ř í k l a d 1

Potřebná analytická činidla

1. Alkalizovaný titrační roztok 10^{-2} mol/l NaNO_2 a 10^{-4} mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obsahuje v 1 000 ml 5,0 g bezvodého uhličitanu sodného, 0,025 g pentahydrátu thiosíranu sodného a 0,690 g dusitanu sodného, předem vysušeného do konstantní hmotnosti při 105°C .

2. Alkalizovaný roztok KJ obsahuje v 1 000 ml 5,0 g bezvodého uhličitanu sodného a 50,0 g jodiidu draselného.

3. Ledová kyselina octová.

4. Škrobový maz, přibližně 4%.

Jako zkušební roztoky byly z lidského normálního imunoglobulinu, obsahujícího 14,8 % bílkoviny připraveny ředěním fyziologickým roztokem imunoglobulinu, obsahující 2 % a 5 % bílkovin. Azid sodný byl přidán v odstupňovaných množstvích.

Analytický postup stanovení

K 1,00 ml vzorku bylo postupně přidáno 5,0 ml roztoku KJ, 10,0 ml destilované vody, 4 kapky škrobového mazu a po promíchání 2,0 ml ledové kyseliny octové. Za intenzivního míchání byl přidáván po kapkách titrační roztok do prvního modrého zbarvení.

Výsledky stanovení

(Současně jsou pro srovnání uvedeny 3 výsledky polarografického stanovení).

Vzorek č.	1	2	3	4	5	6
Obsah bílkovin	2	2	2	2	2	5
Skutečný obsah NaN_3 -g/l	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	2,00
Stanoveno titračně -g/l	0,52	1,03	1,52	1,97	3,01	2,00
Stanoveno polarogr. -g/l	0,86	-	-	2,80	-	1,54

P ř í k l a d 2

Potřebná analytická činidla

1. Alkalizovaný titrační roztok 10^{-2} mol/l NaNO_2 a 10^{-3} mol/l $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ obsahuje v 1 000 ml 5,0 g bezvodého uhličitanu sodného, 0,076 g thiomochoviny a 0,690 g dusitanu sodného, předem vysušeného do konstantní hmotnosti při 105°C .

Další činidla jsou shodná s činidly 2-4 v příkladu 1.

Jako zkušební roztok byl připraven 10^{-2} mol/l azid sodný. 1,0 g bezvodého uhličitanu

sodného a 0,650 g azidu sodného, předem vysušeného do konstantní hmotnosti při 100 °C, byly rozpuštěny a doplněny vodou do objemu 1 000 ml.

Postup stanovení

K 6,00 ml zkušebního roztoku azidu sodného bylo postupně přidáno 5,0 ml roztoku KJ, 1,0 ml vody, 4 kapky škrobového mazu a po promíchání 2,0 ml ledové kyseliny octové. Za intenzivního míchání byl přidáván po kapkách titrační roztok do prvního modrého zbarvení. Stanovení bylo provedeno čtvermo.

Výsledky stanovení

Byly získány následující spotřeby titračního roztoku:

6,02 - 6,00 - 6,00 - 6,02 ml.

Uvedenými příklady není využití vynálezu nijak vyčerpáváno, nebo omezováno.

Analytického postupu podle tohoto vynálezu lze použít k rychlému a přesnému stanovení azidového aniontu na každé běžné analytické laboratoři bez potřeby potenciometrického nebo polarografického zařízení. Doporučená metoda polarografická pracuje se rtuťovou kapkovou elektrodou a koncentrovanou kyselinou sírovou za chlazení ledem a jednak analýza trvá přibližně hodinu. Přitom je chyba stanovení značná, jak vyplývá z příkladu 1. Metoda podle vynálezu nevyžaduje pracovat ani s jedovatou rtuťí, ani s žíravou kyselinou, jedno stanovení trvá pouze několik minut a výsledky jsou velmi přesné. Je tedy výhodná z hlediska pracovní produktivity, analytické přesnosti i bezpečnosti práce.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob nitritometrického stanovení azidových aniontů, vyznačený tím, že stanovení se provede za současné přítomnosti jodidových iontů, s výhodou jodidu draselného v řádové koncentraci 10^{-1} mol/l, vztaženo na výchozí objem titrovaného roztoku a katalyzátoru na bázi sulfidicky vázané síry.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalyzátorem je thiosíranový aniont, s výhodou thiosíran sodný, rozpuštěný v roztoku titračního činidla v molární koncentraci o 2 řády nižší, než je molární koncentrace tohoto titračního činidla.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalyzátorem je thiomochovina, rozpuštěná v roztoku titračního činidla v molární koncentraci o 1 řád nižší, než je molární koncentrace tohoto titračního činidla.