

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Die Bestimmung Kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft

W. Pilz^a; I. Johann^a

^a Aus dem Institut für Klinische Chemie und Analytische Chemie der Ärztlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland

To cite this Article Pilz, W. and Johann, I.(1974) 'Die Bestimmung Kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 3: 4, 257 – 270

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067317408071087

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067317408071087>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Die Bestimmung Kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft

W. PILZ und I. JOHANN

Aus dem Institut für Klinische Chemie und Analytische Chemie der Ärztlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland

(Received July 26, 1972)

There is an urgent need for a more sensitive method to determine small amounts of hydrogen peroxide in air. All known methods were examined in this laboratory. The approach, using photometric determination of hydrogen peroxide with titanium tetrachloride, which has earlier been used by the authors in biological materials for the determination of katalase, seemed to be most promising.

In this paper a modification of this method is described. The detection limit, defined as threefold standard deviation of the blank, was found to be 0.034 mc mole H_2O_2 ; this corresponds to less than 0.01 ppm H_2O_2 . A detailed description and discussion of the method is given, including statistical data.

KEY WORDS: Hydrogen peroxide, air, photochemical method, titanium tetrachloride

Der Bedarf nach einer empfindlichen Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft wird immer dringlicher. Nach einer experimentellen Überprüfung aller bisher bekannten Methoden kamen wir wieder zu der von uns schon früher für biologisches Material (Bestimmung von Katalasen) empfohlenen Methode zur photometrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mit Titantetrachlorid zurück. Die analytische Reaktionskinetik dieser Reaktion wurde von uns schon früher publiziert.

In der vorliegenden Modifikation als Luftanalyse wurde die Nachweisgrenze als dreifache Standardabweichung der Leerwerte definiert und beträgt 0,034 $\mu\text{Mol } H_2O_2$; das entspricht etwas weniger als 0,01 ppm H_2O_2 . Eine ausführliche Begründung und Beschreibung der Methode wird gegeben, statistische Zahlen werden mitgeteilt.

1. ALLGEMEINES

Wegen des niedrigen MAK-Wertes von 1 ppm (BRD) gehört Wasserstoffperoxyd zu jenen Verbindungen, für die eine Messung der Konzentration

in der Arbeitsluft dringend gefordert werden muß. Eine ausreichend empfindliche Methode wurde bisher nicht angegeben. Das ursprünglich für die Analyse von biologischem Material (speziell bei der Stärkebreielektrophorese) entwickelte Prinzip der Bestimmung des Enzyms Katalase (das H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff spaltet und auf der Freisetzung von Jod aus Kaliumjodidlösung beruht, Throrup *et al.*¹ Blumberg und Marti²) ist wegen der zu geringen Empfindlichkeit und der großen Störanfälligkeit für die Luftanalyse nicht geeignet. Auch andere in jüngerer Zeit bekannt gewordene jodometrische Verfahren erwiesen sich aus denselben Gründen als unbrauchbar.³⁻⁶

Die Titration von H_2O_2 mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ist für die Luftanalyse ebenfalls nicht anwendbar, da eine ganze Reihe von Substanzen mit Kaliumpermanganat reagieren, und auf diese Weise zu hohe Peroxydwerte vortäuschen können. Das gilt besonders für die Methode von Feinstein,⁷ sowie die potentiometrische Methode von Smith *et al.*⁸

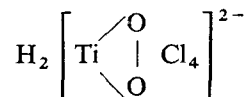
Die maßanalytische Bestimmung von H_2O_2 mit Vanadium-II-Sulfat nach Mittel *et al.*⁹ sowie die elektrochemischen Verfahren von Harrar¹⁰ und Lingane und Lingane¹¹ weisen eine hohe Querempfindlichkeit für andere Peroxyde auf. Auch der Umsatz von H_2O_2 mit NaOCl und Rücktitration des nicht verbrauchten Hypochlorids nach Britskei¹² ist nicht akzeptabel, weil insbesondere Epoxyde mit NaOCl reagieren können. Aus gleichen Gründen—zu geringe Empfindlichkeit oder hohe Störanfälligkeit durch Mitreaktion von anderen Substanzen—sind auch eine Reihe von photometrischen Methoden für die Luftanalyse nicht zu empfehlen; so z.B. die Verfahren von Balley und Boltz¹³ und von Celechovsky *et al.*,¹⁴ die auf einer Oxydation von Fe-II-Ionen zu Fe-III-Ionen und deren colorimetrischer Bestimmung basieren.

Die auf der Oxydation von organischen Verbindungen durch Wasserstoffperoxyd und photometrische Auswertung der Reaktionsprodukte beruhenden Methoden ließen sich für die Luftanalyse ebenfalls nicht übernehmen, da die Störanfälligkeit durch andere oxydierende Substanzen zu groß war (z.B. Rosenthaler,¹⁵ Feigl¹⁶). Sie schlossen sich um so eher aus, als in neuester Zeit wieder betont wurde, daß Epoxyde, Hydroperoxyde und Peroxyde mancher organischer Substanzen carcinogen sind.¹⁷ Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen (sämtliche Methoden wurden von uns erneut unter dem Gesichtspunkt der Luftanalyse experimentell nachgeprüft) blieb nur die photometrische Bestimmung von Peroxyden mit Titanetetrachlorid nach Wolfe¹⁸ sowie nach Janicek und Pokorny.¹⁹ Die auf demselben Prinzip aufgebauten Methoden boten am ehesten Gewähr für eine sichere und empfindliche Bestimmung von H_2O_2 in Luft.

Die zum Teil recht komplizierte Reaktionskinetik wurde bereits früher von uns untersucht.²⁰

2. PRINZIP DER METHODE

H_2O_2 liefert in salzsaurer Lösung unter definierten Bedingungen²⁰ mit Titantrichlorid einen stark gefärbten Komplex folgender Formel.²¹



Die entstandene Gelbfärbung kann zur empfindlichen und spezifischen photometrischen Bestimmung von H_2O_2 herangezogen werden.²⁰

3. ALLGEMEINE REAKTIONSBEDINGUNGEN, SPEKTRUM

Umfangreiche Untersuchungen zeigten, daß Wasserstoffperoxyd zu jenen Substanzen zählt, die schwer aus Luft auszuwaschen sind. Versuche, Wasserstoffperoxyd in mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen abzuschneiden, zeigten, daß nur ein verhältnismäßig geringer Abscheidegrad erreichbar ist. Wir verlegten deshalb Probenahme und Reaktion von Wasserstoffperoxyd in ein und denselben Arbeitsgang; das heißt, in der Luft vorhandenes H_2O_2 reagiert sofort im Impingerröhrchen mit dem Reagenz; man erreicht so eine quantitative Abscheiderate.

Wegen den bei derartigen Verfahren stets auftretenden Flüssigkeitsverlusten und Veränderungen der Menge an Reagenzlösung war es notwendig, den Inhalt der Impingerröhrchen nach der Probenahme mit Reagenz in einen Meßkolben zu spülen und mit Reagenz zur Marke aufzufüllen. Dazu eignete sich das von uns früher angegebene Reagenz²⁰ nicht, da es insbesondere bei Langzeitprobenahmen (langes Durchsaugen von Luft) zur Abscheidung von TiO_2 kam, und damit zu optischen Fehlern in der Absorptionslösung. Außerdem war die Menge Titantrichlorid für Messungen bei sehr hohen Konzentrationen zu gering.

Wir hatten zwischen einer Reaktionlösung mit möglichst hoher TiCl_4 -Konzentration und einem gerade noch stabilen Reagenz (möglichst niedrige HCl -Konzentration) zu wählen. Wie umfangreiche Versuche ergaben, erwies sich das näher beschriebene Reagenz für den vorliegenden Zweck als optimal: es ist einerseits mehrere Tage bei Zimmertemperatur haltbar und erlaubt andererseits, auch extrem hohe Wasserstoffperoxydkonzentrationen in der Luft quantitativ zu absorbieren und zu bestimmen. Die Konzentration an Titanchlorid ist doppelt so hoch wie in dem von uns früher angegebenen Verfahren (vgl. Abb. 2 in 1c²⁰).

Das Spektrum, gemessen gegen den Reagenzienleerwert, ist identisch mit

dem von uns früher gefundenen Spektrum²⁰ und hat ein Absorptionsmaximum bei 415 nm (Abb. 1).

Es war noch von Interesse, die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung zu verfolgen. Es zeigte sich, daß bereits 2 bis 3 Minuten nach dem Zusammenfügen der Lösungen die maximale Farbdichte erreicht ist, die dann länger als 24 Stunden unverändert bleibt.

4. ANWENDBARKEIT DES LAMBERT'SCHEN UND DES LAMBERT-BEER'SCHEN GESETZES

Die Prüfung der Anwendbarkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes führten wir unter den in der Arbeitsvorschrift wiedergegebenen Arbeitsbedingungen (Reagenz, Endvolumen 25 ml, Messung gegen Leerweert, Leerwert = Reagenz) (Einzelheiten vgl. Kap. 8) durch. Alle Messungen erfolgten bei 415 nm (Absorptionsmaximum). Dabei stellte sich heraus, daß über den gesamten meßbaren Bereich Linearität zwischen Extinktion und Konzentration bestand: Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist anwendbar bis zu 50 $\mu\text{Mol H}_2\text{O}_2$ (Abb. 2).

Da die Extinktion ein physikalisch eindeutig definierter Begriff ist, können Resultate, die auf Extinktionsmessungen beruhen, sofern Wellenlänge und Schichtdicke definiert sind, durch direkte Multiplikation der gemessenen Extinktion mit einem Berechnungsfaktor ermittelt werden, vorausgesetzt, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist. Aus einer größeren Anzahl von Eichkurven, die unter verschiedenen Bedingungen, jedoch stets unter Beachtung der Arbeitsvorschrift (Kap. 8) aufgestellt wurden, ergab sich in allen Fällen ein durch den Berechnungsfaktor ausdrückbares konstantes Verhältnis zwischen Extinktion und Konzentration. Die Zusammensetzung des Reagenzes wurde so gewählt, daß auch unter extremen Bedingungen die oben erwähnte Aussage Gültigkeit behält.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, können noch H_2O_2 -Mengen bestimmt werden, deren Farbkomplex sich wegen extrem hoher optischer Dichte einer normalen photometrischen Messung entzieht (elektronische Messung). Zur Absicherung dieses Befundes haben wir eine Meßlösung hoher optischer Dichte (Ext. 415 nm, 20 mm = 2,940 = 50 $\mu\text{Mol H}_2\text{O}_2$) mit Reagenz in definierter Weise verschieden verdünnt und gemessen. Dazu wurde wie folgt vorgegangen: Man pipettiert je 1,2,3,4,5 und 7 ml der konzentrierten Lösung in 10 ml Meßkolben und füllt zur Marke auf. Das Resultat ist in Tab. I wiedergegeben. Wie ersichtlich, können für die photometrische Messung optisch zu dichte Farbstofflösungen mit Reagenz in definierter Weise verdünnt werden, ohne daß das Meßresultat verändert wird.

Es war noch zu prüfen, ob die Wahl der Schichtdicke einen Einfluss auf

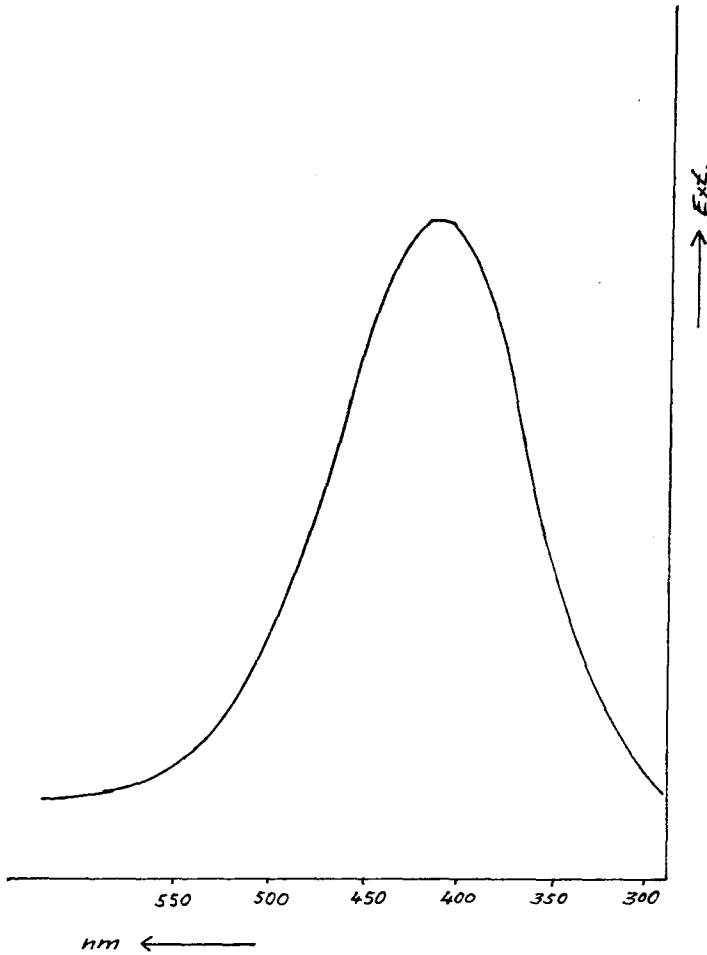


ABBILDUNG 1 Spektrum des Farbstoffes aus Wasserstoffperoxyd und Titan-tetrachlorid unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift. Abszisse: Wellenlänge in nm. Ordinate: Extinktion.

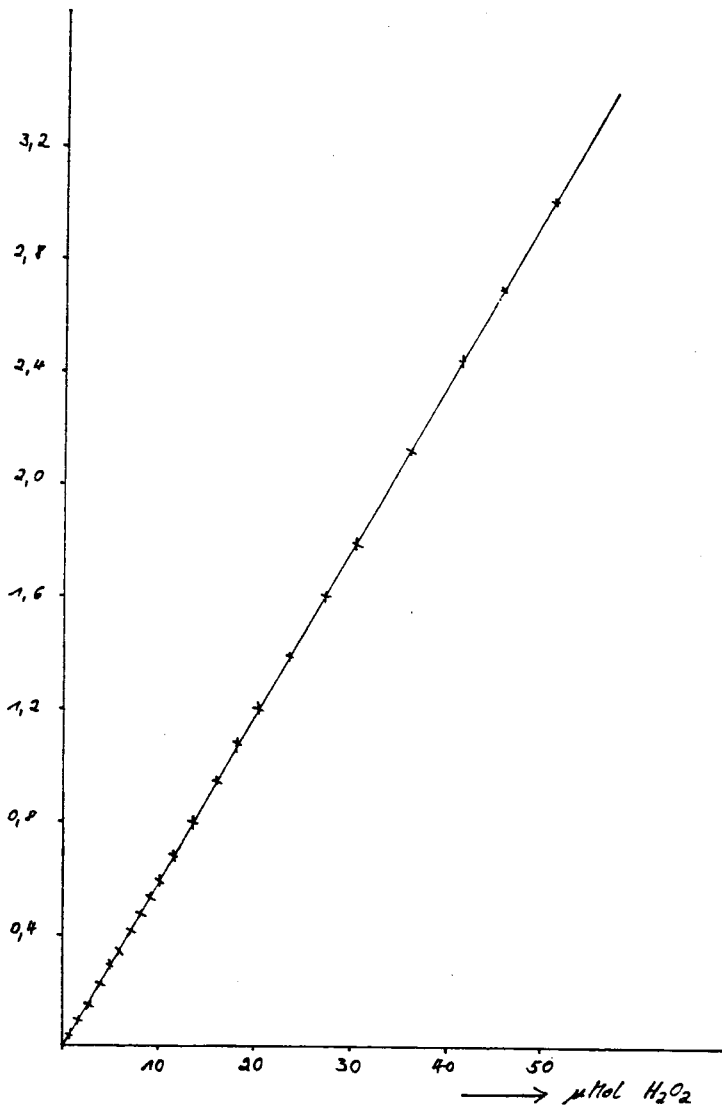


ABBILDUNG 2 Eichkurve von H₂O₂ über einen großen Konzentrationsbereich (bis zu 50 μMol). Abszisse: H₂O₂ in μMol. Ordinate: Extinktion, 415 nm (20 mm).

TABELLE I

Vergleich der durch Verdünnung einer optisch schwer meßbaren Meßlösung erhaltenen Extinktionswerte mit den entsprechenden Extinktionswerten aus der Eichkurve (Abb. 2)

ml konz Lsg. auf 10 ml aufgef.	$\mu\text{Mol H}_2\text{O}_2$	Ext. 415 nm (20 mm) (gemessen)	Ext. 415 nm (20 mm) aus Eichkurve (Abb. 2)
0,5	2,5	0,147	0,146
1	5	0,294	0,292
2	10	0,588	0,587
3	15	0,882	0,881
4	20	1,176	1,177
5	25	1,470	1,472
7	35	2,058	2,056
10	50	2,940	2,939

die Extinktion hat. Dazu wurde ein und dieselbe Meßlösung gegen den Leerwert bei Schichtdicken von 20 mm, 15 mm, 10 mm und 5 mm gemessen und die Beurteilung graphisch dargestellt. Als Beispiel siehe Abb. 3. Dabei muß erwähnt werden, daß die Schichtdicke von 15 mm durch sogenannte "gleitende Schichtdicken"²² hergestellt wurde: Es wurden Küvetten von 10 mm und 5 mm hintereinander gestellt. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, besteht Linearität zwischen Extinktion und Schichtdicke. Durch Abb. 2 und Abb. 3 ist bewiesen, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz voll anwendbar ist, Meßlösungen für die Messung verdünnt, oder andere Schichtdicken verwendet werden können.

5. BESONDERHEITEN FÜR DIE VERWENDUNG IN DER LUFTANALYSE

Die wesentlichsten Bedingungen für die Anwendbarkeit der Methode in der Luftanalyse wurden bereits in Kap. 3 angedeutet:

- 1.) Das Reagenz darf sich auch beim Durchleiten großer Luftmengen nicht verändern.
- 2.) Die Reaktion muß so empfindlich sein, daß auch sehr kleine Mengen von H_2O_2 quantitativ absorbiert und quantitativ meßbar sind.
- 3.) Das Reagenz soll die Eigenschaft haben, auch über seine eigene Kapazität zur Farbstoffbildung hinaus, überschüssiges H_2O_2 quantitativ zu absorbieren.

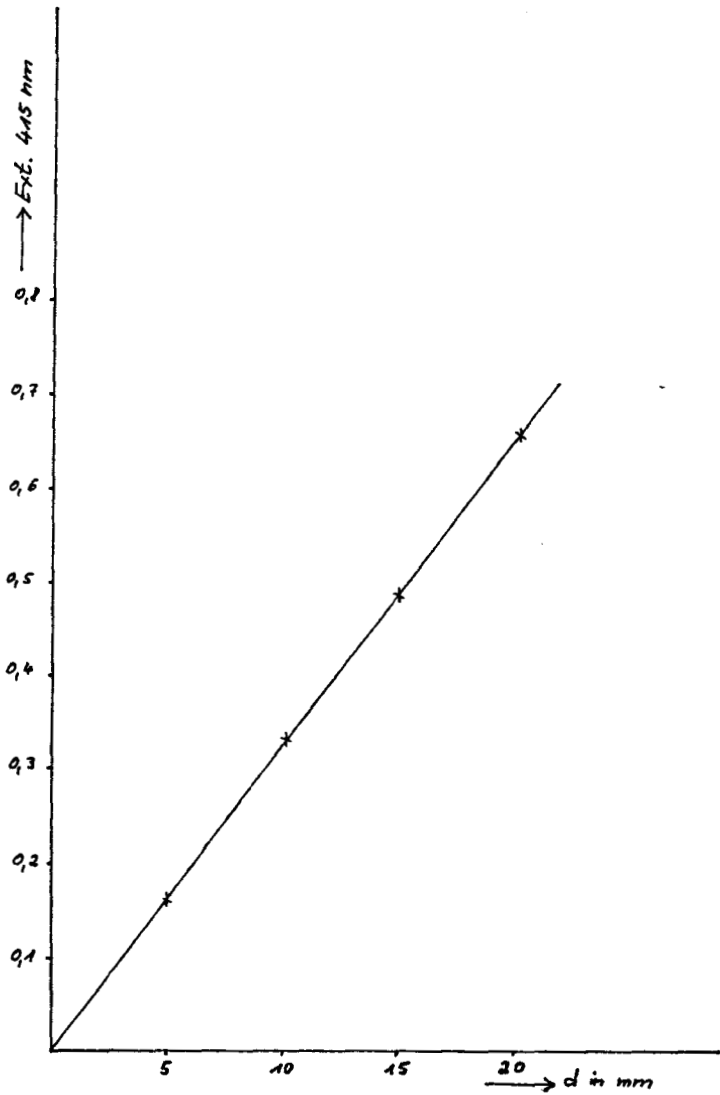


ABBILDUNG 3 Prüfung der Lambert-Beer'schen Gesetzes: Abhängigkeit Extinction—Schichtdicke. Abszisse: Schichtdicke in mm. Ordinate: Ext. 415 nm.

4.) Im Reagenz absorbiertes H_2O_2 , das bereits zu dem in Kap. 3 beschriebenen Farbstoff umgesetzt ist, darf durch weiteres Durchleiten von Probenluft nicht mehr aus dem Komplex verdrängt werden; der Farbstoff muß trotz Durchleitens großer Luftvolumina stabil bleiben.

Alle geforderten Bedingungen werden von dem in Kap. 8 beschriebenen Reagenz erfüllt. Bei allen in der Folge beschriebenen Versuchen wurde nach Arbeitsvorschrift (Kap. 8) verfahren. Zur Nachprüfung der einzelnen Schritte haben wir 5 Impingerröhrchen (Mine Safety Appliance Co., Pittsburg, USA) hintereinandergeschaltet. Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in Abb. 4 wiedergegeben. Zur Prüfung der Absorptionsfähigkeit wurde das Röhrchen 1 mit einer ca. 10% igen wässrigen H_2O_2 -Lösung

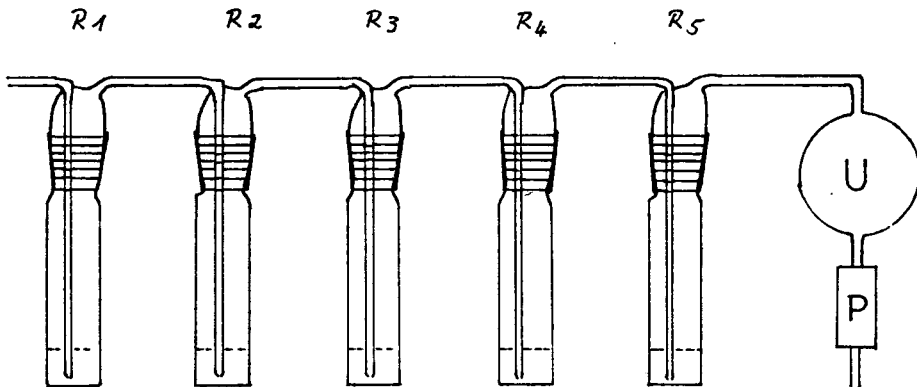


ABBILDUNG 4 Skizze zur Prüfung der Absorption von H_2O_2 aus Luft. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 Impingerröhrchen Mine Safety Appliance Co., Pittsburg, U.S.A., Inhalt 50 ml, lichte Weite der Düse 1 mm; U = Gasuhr, P = Pumpe.

und die Röhrchen R_2 – R_5 mit jeweils 10 ml Reagenzlösung beschickt. Es wurde Luft mit einer Geschwindigkeit von 100–125 Liter pro Stunde durchgesaugt. Die durchschnittliche Dauer der einzelnen Experimente betrug 3 Stunden. In allen Fällen war das Röhrchen R_2 (unmittelbar hinter dem mit H_2O_2 -Lösung gefüllten Röhrchen) stark gefärbt, während die Röhrchen R_3 – R_5 nicht meßbar gefärbt waren (Messung gegen Leerwert, Extinktion gleich oder kleiner als die Standardabweichung, vgl. Kap. 7). In einigen Fällen wurde die H_2O_2 -Konzentration im Röhrchen R_1 stark erhöht. Dadurch gelangten wesentlich größere Mengen H_2O_2 in das Röhrchen R_2 . Es wurde jedoch stets alles H_2O_2 im Röhrchen 2 absorbiert und der Reaktion zugeführt. Wir konnten in mehreren derartigen Versuchen feststellen, daß sich die Farbdichte der Lösung aus Röhrchen 2 beim weiteren Verdünnen mit Reagenz (Beim Auffüllen auf 25 ml Endvolumen) (vgl. Arbeitsvorschrift Kap. 8) erheblich steigerte, womit bewiesen wurde, daß über den Sättigungs-

grad der Farbstoffbildung hinaus noch H_2O_2 festgehalten werden kann, zumal auch in diesen Versuchen die Röhrrchen R_3 – R_5 , gemessen gegen den Leerwert, Meßwerte ergaben, die innerhalb der Standardabweichung der Leerwerte lagen.

Zur Prüfung, ob auch unter extremen Bedingungen die Absorption im ersten Röhrrchen (R_2) quantitativ und das Reagenz ausreichend stabil ist, wurde in R_1 eine 5% ige H_2O_2 -Lösung gefüllt, die übrigen Röhrrchen (R_2 – R_5) mit je 10 ml Reagenz beschickt und über eine Zeitdauer von 78 Stunden Luft mit einer Geschwindigkeit von 100–150 Liter pro Stunde (Schwankungen im Druck der Wasserleitung, an der die bei diesen Experimenten als Saugpumpe dienende Wasserstrahlpumpe angeschlossen war)

TABELLE II

Stabilität des Farbstoffes

Ext. 415 nm (20 mm)	Durch R_1 (Titerlösung) und Durchleiten von Luft über einen Zeitraum von 78 Std., Aufarbeitung nach Kap. 8, 110–150 l/h. Die Lösung in R_1 war nach Abschluß frei von H_2O_2	Ext. 415 nm (20 mm) (aus gleicher Titerlö- sung frisch angesetzt) (Aufarbeitung nach Kap. 8)
	0,615	0,618
	0,623	0,620
	0,618	0,615
	0,620	0,618
	0,618	0,620
	0,620	0,619

durchgesaugt. Die Messung der Lösungen aus R_3 – R_4 ergaben Extinktionen innerhalb der Standardabweichung der Leerwerte. Damit war der endgültige Beweis erbracht, daß die Absorption quantitativ im ersten Röhrrchen (R_2) erfolgt. Für die praktische Analyse war daher nur *ein* Röhrrchen zur Absorption vorzuschreiben. Folgendes Resultat wird als Beispiel wiedergegeben (Tab. II).

Damit ist bewiesen, daß der einmal gebildete Farbkomplex in seinen optischen Eigenschaften auch durch große Mengen Wasserstoffperoxyd-freier Luft nicht mehr verändert wird; er wird auch nicht in die dahinter geschalteten Röhrrchen R_2 – R_5 verschleppt, deren Extinktion innerhalb der Standardabweichung der Leerwerte lag. Dieses Resultat beweist ebenfalls,

daß für die praktische Analyse nur *ein* Absorptionsröhrchen vorzuschreiben war. Der Inhalt der Röhrchen R₂-R₅ war nach Abschluß der Versuche ungetrübt und voll reaktionsfähig.

Die Nachweisgrenze der Methode liegt nach theoretischer Berechnung (vgl. Kap. 7) und praktischer Erprobung (mit stark verdünnten wässrigen H₂O₂-Lösungen bekannten Gehaltes) bei 0.04 μ Mol H₂O₂ (entsprechend ca. 0,01 ppm).

6. FEHLERQUELLEN, QUEREMPFINDLICHKEIT

Zunächst wurden die von uns früher untersuchten Substanzen auf etwaige Verursachung einer Querempfindlichkeit untersucht.²⁰ Keine der angeführten Verbindungen verursacht eine meßbare Änderung der Extinktion.

Das Verhalten gegenüber einigen organischen Peroxyden, das von Wolfe¹⁸ für die Reaktion mit Titan-tetrachlorid beschrieben wurde, können wir nur teilweise bestätigen. Organische Peroxyde liefern nur dann eine Färbung, wenn vorher eine Hydrolyse stattgefunden hat. Eine Hydrolyse ist von der HCl-Konzentration des Reagenzes abhängig. Um Fehlerquellen möglichst auszuschneiden, haben wir die HCl-Konzentration des Reagenzes möglichst gering gewählt. Der Gehalt an freier Salzsäure entspricht etwa 1,2 N.

Da das Verhalten von organischen Peroxyden und deren Bestimmung in letzter Zeit an Bedeutung zunimmt (vgl.¹⁷), haben wir uns dazu entschlossen, eine weit angelegte Untersuchung über die Möglichkeiten der Bestimmung solcher Peroxyde mit Hilfe der hier vorgelegten Reaktion durchzuführen. Wir werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

7. STANDARDABWEICHUNGEN, NACHWEISGRENZE

Auf einstimmigen Beschluß der Arbeitsgruppe "Analytische Chemie" der Kommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft sollte in Zukunft die Qualität einer analytischen Methode durch folgende fünf Größen beschrieben werden.²³

a) Standardabweichung der fertigen Reagenzlösung ("Leerwert") gegen Wasser (P = 99,7)(So).

b) Relative Standardabweichung einer gleichbleibend hohen, im mittleren Meßbereich liegenden Meßlösung gegen den Leerwert (P = 99,7) (Sr).

c) Angabe der Nachweisgrenze der Methode (N)

d) Angabe aller bekannten Querempfindlichkeiten (Art, Konzentration) der Lösungen möglichst vieler Substanzen und deren Einfluß auf das Analysenergebnis, *Idealforderung*.

e) Analysenfunktion: $C \pm V$ ($V =$ Streubereich)

$$V = \frac{tp}{\bar{E} \cdot F} \cdot Sr \quad (tp = \text{Stüdefaktor} = 2 \text{ für } P = 95\%;$$

$$F = \text{Berechnungsfaktor, vgl. Kaps}).$$

Die Nachweisgrenz wurde als die dreifache Standardabweichung der Leerwerte definiert:

$$N = 3S_o$$

Die bisher geübte Praxis von $2s$ wurde für entscheidende Analysen als nicht ausreichend empfunden.

Im vorliegenden Falle wurden gefunden:

a) *Standardabweichung der Leerwerte gegen Wasser (S_o)*

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-6}}{104}} = \pm 0,0007 \text{ (Ext.-Einheiten)}$$

(bei Messung nach Kap. 8).

b) *Standardabweichung der Meßwerte (mittlerer Meßbereich) (S_a)*

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{420 \cdot 10^{-6}}{104}} = \pm 0,002 \text{ (Ext.-Einheiten) (absolut)}$$

$$Sr = \frac{S_a}{\bar{E}} \cdot 100 = \frac{0,002}{0,263} \cdot 100 = \pm 0,76\% \text{ (relativ)}$$

c) *Nachweisgrenze (N)*

$$N = 3S_o = 0,002 \text{ (Ext.-Einheiten bei 20 mm Schichtdicke)}$$

$0,002 \cdot 17 \dagger = 0,034 \mu\text{Mol H}_2\text{O}_2$; das entspricht etwas weniger als $0,01 \text{ ppm H}_2\text{O}_2$.

d) *Querempfindlichkeit*: wurde im Text ausführlich dargelegt.

e) *Streubereich (V)*

$$V = \frac{tp}{\bar{E} \cdot F} \cdot Sr = \frac{2,0,76}{0,263 \cdot 17} = \pm 0,34$$

†Berechnungsfaktor vgl. Kap. 8.

8. ARBEITSVORSCHRIFT

(a) Reagentien und Losungen

1) *Stammlösung*: 200 g (= 116 ml) Titan-tetrachlorid 99,5% (Schuchardt) werden unter leichter Kühlung in 500 ml 37% Salzsäure p.A. (Merck) (ca. 12,2*n*) eingetropt und bis zur völligen Lösung geschüttelt. Die Stammlösung ist, sofern sie in dunklen Glasgefäßen aufbewahrt wird, unbegrenzt haltbar.

2) *Gebrauchslösung (Reagenzlösung)*: 1 Vol—Teil der Stammlösung (1) wird mit 9 Vol—Teilen peroxydfreien Wassers verdünnt. Die Konz. an HCl beträgt ca. 1,2 N. Die Gebrauchslösung ist im Dunkeln nur wenige Tage haltbar (Ausfallen von TiO₂; sobald die Lösung eine Trübung aufweist, ist sie zu verwerfen).

(b) Arbeitsvorschrift

10 ml Gebrauchslösung (siehe oben) werden in ein 50 ml fassendes Impingerröhrchen (Mine Safety Appliance Co., Pittsburg, U.S.A.; lichte Weite der Düse 1 mm Ø, Volumen 50 ml.) gefügt und eine gemessene Menge Luft mit einer maximalen Geschwindigkeit von 100 Liter/Stunde durchgesaugt. Für besonders genaue Messungen müssen die Außentemperatur, die Temperatur in der Gasuhr und der Luftdruck berücksichtigt werden (vgl. 1c^{2,3}).

Nach der Probenahme wird der Inhalt des Impingerröhrchens quantitativ in einen 25 ml fassenden Meßkolben mit Gebrauchslösung überspült und mit Gebrauchslösung zur Marke aufgefüllt. Es kann sofort bei 415 nm und 20 mm Schichtdicke gegen die Gebrauchslösung als Leerwert gemessen werden. Wir verwendeten Spektralphotometer folgender Typen: Zeiss PM₄, Zeiss PMQ II, Unicam SP 1800 und Unicam 600, und erhielten mit allen Geräten die gleichen Extinktionen.

(c) Berechnung

In unserem Institut werden die Resultate aus den gemessenen Extinktionen wie folgt berechnet:

$$\text{Ext. 415 nm (20 mm)} \cdot 17 = \mu\text{Mol H}_2\text{O}_2$$

Literatur

1. O. A. Throrup, W. B. Strohle, und B. S. Leavell, *J. Lab. Clin. Med.* **58**, 122 (1961).
2. A. Blumberg und H. R. Marti, *Klin Wochenschr.* **40**, 942 (1962).
3. B. D. Sully und P. L. Williams, *Analyst (London)* **87**, 653 (1962).
4. G. Svehla, L. Koltai, und L. Erdey, *Anal. Chim. Acta* **29**, 442 (1963).
5. L. Erdey, G. Svehla, und L. Koltai, *Anal. Chim. Acta* **27**, 164 (1962).
6. T. Ledaal und E. Bernatek, *Anal. Chim. Acta* **28**, 322 (1963).

7. R. N. Feinstein, *J. Biol. Chem.* **180**, 1197 (1949).
8. P. Smith, M. Biswas, und W. C. Vosburgh, *Anal. Chim. Acta* **28**, 316 (1963).
9. R. K. Mittal, J. P. Tandon, und R. C. Mehrota, *Z. Anal. Chem.* **189**, 406 (1962).
10. J. E. Harrar, *Anal. Chem.* **35**, 893 (1963).
11. J. J. Lingane und P. J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.* **5**, 411 (1963).
12. J. Britskei, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **8**, 203 (1955).
13. R. Balley und D. F. Boltz, *Anal. Chem.* **31**, 117 (1959).
14. J. Celechovsky, E. Krejci, und V. Krejci, *Cesk. Farm.* **6**, 103 (1957).
15. L. Rosenthaler, *Z. Anal. Chem.* **183**, 193 (1961).
16. F. Feigl, *Spot Tests in Organic Analysis* **5**, Aufl. Academic Press, N.Y. (1956), S.214.
17. B. L. Van Duuren, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1**, 169 (1972).
18. W. C. Wolfe, *Anal. Chem.* **34**, 1328 (1962).
19. G. Janicek und J. Pokorny, *Chem. Listy* **49**, 1315 (1955).
20. W. Pilz und I. Johann, *Z. Anal. Chem.* **210**, 358 (1965).
21. Gmelin, *Handbuch der anorg. Chemie*, 8. Ausgabe, System No. 41 (1951).
22. W. Pilz, I. Johann, und A. T. Boo, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, im Druck.
23. Analytische Methoden der Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft; Arbeitsgruppe "Analytische Chemie" von D. Henschler (Herausgeber) (Verlag Chemie, Weinheim), im Druck.