

# A pH definiálásának 100 éves jubileumán

Kutasi Csaba

A „*pondus Hydrogenii*”, azaz hidrogén exponenciálisan ismert, mértékegység nélküli pusztaszám egy évszázada meghatározó kémiai mennyiség. Szabatos jelölése: kis „p” és nagy „H”, azaz pH, bár a régebbi könyvekben  $p_H$ -ként szerepel. A pH értéknek és pontos betartásának rendkívül fontos szerepe van egyebek között a textilanyagok színezésénél és különböző nedves kikészítési eljárásainál is.



1. ábra

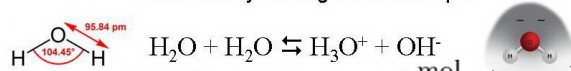
A közelmúltban volt 100 éve, hogy Søren Peter Lauritz Sørensen (1868–1939) dán biokémikus (1. ábra) „Enzimtanulmányok II. A hidrogénion-koncentráció mérése és jelentősége az enzimatis folyamatokban” című értekezésében definiálta a pH fogalmát. Sørensen e munkájában leírja, hogy a tömeghatás törvénye értelmében a víz esetében  $[CH \times COH]/CH_2O = \text{konstans}$ . Így már a kevésbé híg oldatoknál is a  $CH \times COH$  szorzat állandó, amely  $0,72 \times 10^{-14}$ , másként kifejezve  $10^{-14,14}$ . Eszerint a hidrogénion-koncentráció kifejezhető az oldat normalitási faktorának 10-es alapra vonatkoztatott negatív kitevőjével (a hidrogénion-kitevő, a 10 negatív kitevője jelenti a  $p_H$ -t).

## A pH jelentése

A „*pondus Hydrogenii*”, azaz hidrogén kitevőként (exponenciálisan) ismert, mértékegység nélküli pusztaszám (mint kémiai mennyiség) leegyszerűsítve az adott vizes oldatok kémhatásának és mértékének kifejezésére szolgál. Bevezetésként fontos felidézni, hogy a több tizedes jegyű számadatokkal (negatív kitevős kifejezéssel) szemben olyan dimenzió nélküli kémiai mennyiséget kerestek az akkori kutatók (élükön Sørensensennel), amely könnyebben kezelhető értéksort jelent. A híg vizes oldatokban a pH az oxónium koncentráció ( $H_3O^+$ ) negatív tízes alapú logaritmusával fejezhető ki (tömény oldatoknál a hidrogén-aktivitással jellemezhető; a híg oldatokban a hidrogén-aktivitás megegyezik a hidrogénion-koncentrációval). Az egyszerűbb lehetőségnek maradván a víz ionszorzatát kell alapul venni, ahol a  $H^+$  és  $OH^-$  ionkoncentráció egymással szigorú kölcsönhatásban van. Ennek alapján az oldat savasságának vagy lúgosságának „erősségét” a  $H^+$  vagy az  $OH^-$  ionkoncentrációval lehet jellemezni (konvencionális alapon került kiválasztásra a  $H^+$  ion koncentráció). Precízebben megfogalmazva: 1 dm<sup>3</sup> ún. vegytiszta 22 °C-os vízben  $10^{-7}$  molnyi oxóniumion ( $H_3O^+$ ) [ill. hidrogénion ( $H^+$ )] és  $10^{-7}$  mol hidroxilion ( $OH^-$ ) fordul elő (2. ábra). Eszerint pH=7 fejezi ki a semleges (neutrális) kémhatást, ha nő a hidrogénion-koncentráció egyre savasabb, amennyiben csökken, egyre lúgosabb kémhatású lesz az oldat. Az originális pH skála tehát 0-tól 14-ig terjed, ahol 7-től a 0 felé a savasság, 7-től a 14 felé a lúgosság erősödik (3.

$$pH = -\log_{10} \left( \frac{[H_3O^+]}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right).$$

a vizes oldatbeli oxóniumion ( $H_3O^+$ ) mol/dm<sup>3</sup>-ben megadott egyensúlyi koncentrációjából meghatározható a pH



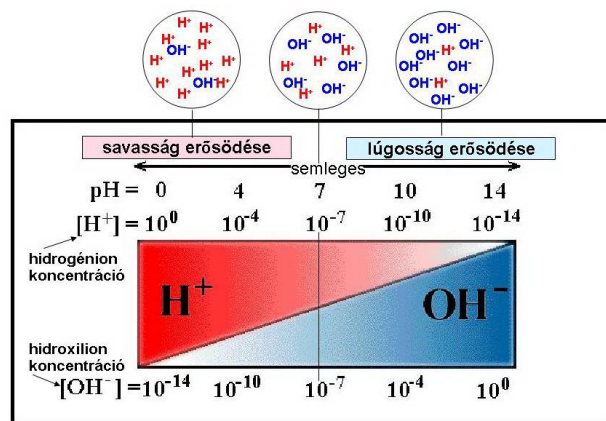
$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$pH = -\log_{10} \left( \frac{10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right) = 7$$

1 dm<sup>3</sup> vegytiszta víz dinamikus egyensúlyi állapotban  $10^{-7}$  oxóniumiont és  $10^{-7}$  hidroxiliont tartalmaz, ekkor pH=7

## A pH értelmezése vizes oldatban

2. ábra



## A pH-skála felépítése

3. ábra

ábra). Rögtön megjegyzendő, hogy a 10-es alapú logaritmus értelmében az egy nagyságrenddel eltérő pH tízszeres koncentráció-különbségre utal (pl. a pH=8-as oldat tízszer hígabb, mint a pH=9-cel jellemzett).

Néhány jellegzetes pH érték (tartomány) az emberi szervezetből, környezetünkéből:

A savas tartományt tekintve, pH=0 a megfelelő töménységű (egy mólos) sósav; pH=2–3 a gyomorsav; pH=3 savasságú a bor, a sör, a kóla; pH=4 a paradicsom; pH=5 a feketekávé. Semleges, azaz pontosan pH=7 a desztillált víz (amennyiben a levegő széndioxidjával nem telítődik). A lúgos tartományban megemlítenéd pl. hogy pH=8 a tengervíz; pH=9 a szódabikarbóna (nátrium-hidrogén-karbonát), pH=10 a Nagy-sóstó vize, pH=12 a háztartási fehérítőkészítmények jelentős része; pH=13 általában a tűzhelytisztító permetek nagy része, pH=14 a megfelelő töménységű (egy mólos) nátronlúg (nátrium-hidroxid). Az emberi szervezet sejtjeinek folyadéka pH=7,0–8,5 között optimális, azonban a pH=6,0–9,0 közötti tartomány még megtűrt. A vér pH-ja normálisan 7,30–7,45, a vizeleté pedig: 5,80–6,80 között mozog.

## A titrálás és a pH

A titrimetria (titrálás) közismerten egy *térfogatoss* elemzési módszer, ennek során a pontosan kimért mennyiségű vizsgálandó oldathoz ismert koncentrációjú, olyan oldott vegyületet – ún. mérőoldatot – adagolnak, amely a meghatározandó anyaggal gyorsan és teljesen lejátszódó reakcióba lép. A mennyiségi elemzés pontossága akkor megfelelő, ha a kémiai folyamat befejezéséhez éppen szükséges mennyiségű mérőoldatot került alkalmazásra (a reakció végpontjának észlelésére indikátorokat használnak). Az éppen szóban forgó kémiai egyenlet szerint a fogyott mérőoldatot térfogatból a keresett koncentráció egyszerűen kiszámítható (4. ábra). Ez az analitikai módszer már a 18. században ismert volt, *Friedrich Mohr* német gyógyszervegyész 1855-ben kiadott könyvében többek között már számos, ma is használatos titrálási módszert leírt, így pl. a sav-bázis titrálásokat is (a végpont észlelésre színüket változtató indikátorokkal). A potenciometrikus titrálás elvét a 20. század elején már ismerték, az üvegelektrodot 1909-ben szabadalmaztatták. A ma is használatos pH-mérők ősenek a Beckman cég által 1934-től forgalmazott műszer tekinthető. Igaz, ekkor jelentős technikai nehézséget okozott az első generációs elektrodokhoz használt üveg nagy elektromos ellenállása, ill. a vékony falú elektrodák törékenysége. Az elmúlt század közepére viszont – az üvegekémia fejlődésének eredményeként – sikerült jól használható, aránylag tartós üvegelektrodákat kifejleszteni.

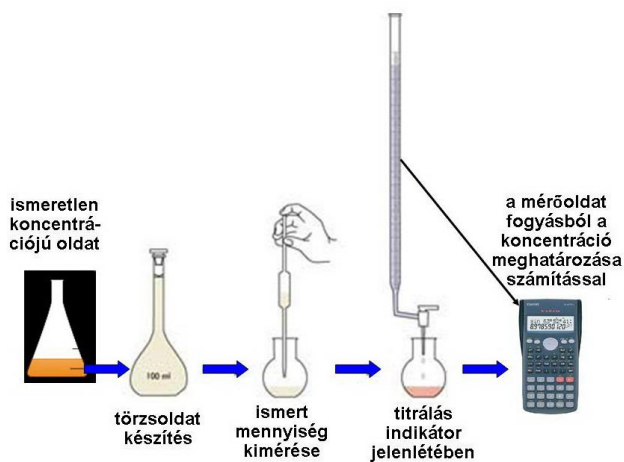
A már említett *potenciometrikus titrálás* olyan elektroanalitikai eljárás, amelynél a szóban forgó elektrolit-oldatot ionkoncentrációját a behelyezett elektrodok árammentes állapotú feszültségjelével (elektromotoros erejével) indirekt módon határozzák meg. Ennél a főleg korábban széleskörűen alkalmazott módszernél – amikor a hagyományos indikátoros átcsapás észlelésére nem volt mód – a titrálandó oldathoz manuálisan adagolt részletekben folytatták a bűrettárból a titráló-folyadékot és pH-mérést végeztek. A feljegyzett adatokból szerkesztették meg a titrálási görbét. Ez a titrálás során bekövetkezett pH-változás grafikus ábrázolása, egy pH-mérőoldat-térfogat függvény. A függőleges tengelyen a pH tényértékeket, a vízszintes a titráló folyadék fogyasztási adatait tüntetik fel, majd kellő számú pont segítségével milliméterpapíron megszerkesztik

a segédletet képező görbét. Tehát ennél a megoldásnál a pH-mérés a titrálást segítette.

A *bűretták* is folyamatosan fejlődtek, ma már léteznek digitális változatok is (5. ábra), amelyek használata rendkívül rugalmas és gyors (a felhasználó saját maga állíthatja be a megfelelő adagolási sebességet). A mérőoldat adagolása a készülék oldalán lévő forgatógomb segítségével végezhető. Az adagolható folyadék leolvashatósága 0,01 ml, pontossága 0,2 %-nál kedvezőbb. Sorozatméréseknél a belső memóriában max. 500 mérési adat tárolható. Előnyös az is, hogy az újratöltés oldatvesztés nélkül valósítható meg. A még korszerűbb automatatitrálásnál potenciometrikus a végpontjelzés, a titráló oldat adagolást számítógép vezérli (beállítástól függően, az inflexiós pont közelében lelassul a titráló-szer adagolás).

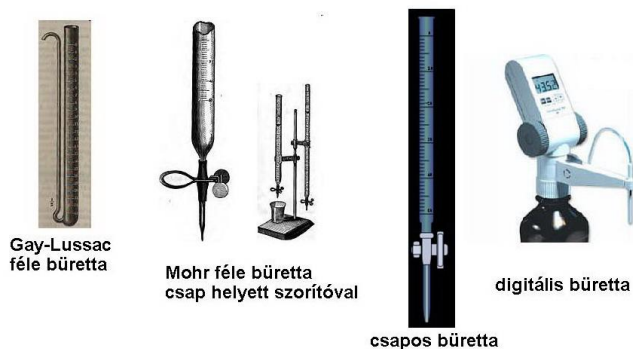
## Az indikátorok és jelentőségük

A titrálásra visszatérve, fontos, hogy a lejátszódó kémiai reakció teljes legyen. Ez az állapot akkor következik be, ha az ismeretlen oldat hatóanyagtartalma és a mérőoldat vegyület kémiai egyenértékű mennyiségben van jelen. Ezért nevezik a titrálás végpontját (pl. a semlegesítés bekövetkeztét) egyenérték (ekivalencia) pontnak. Leggyakrabban *indikátorok* alkalmazásával lehet észlelni a végpontot, amennyiben a vizsgálandó oldat szintelen. Az indikátorok olyan vegyületek, amelyek meghatározott pH tartományban színüket megváltoztatják, azaz átcsapnak. Az indikátorok (jelképesen jelölve: HB) maguk is hidrogén kationra (jelen esetben  $H^+$  jelöléssel) és valamely anionra ( $B^-$ ) disszociálnak, azonban kis koncentrációban a mérendő oldat kémhatásától függ ez a bomlás. Az indikátor disszociálatlan és disszociált módosulata eltérő színű, így használható fel kolorimetriás meghatározásra. Ez a kb. pH=2 szélességű átcsapási terjedelem úgy értendő, hogy adott indikátor esetében a határok mindig ugyanazok. Az *átcsapási tartomány* azzal függ össze, hogy szemünk csak akkor érzékeli a színváltozást, ha az indikátor valamelyik változata legalább tízszeres feleslegben fordul elő a másikhoz képest. Az egyszerű kémhatás meghatározáshoz oldat, ill. papírfarmájú indikátorokat használnak (az utóbbiak jó szívóképeségű szűrőpapírból készülnek, amelyet az indikátorvegyülettel impregnáltak). Az egyik legrégebbi a lakmuszpapír, amely növényi extraktumokkal készül, de csak tájékoztatólag alkalmas a kémhatás megismerésére. (Emlékeztetőül: a vegyészek lakmuszra vonatkozó „ábécéje” a „B-K-S-V”



A titrálás menete

4. ábra



Régebbi és ma használatos bűretták

5. ábra





Példák a papírintikátorokra

6. ábra

betűkombináció, azaz: **bázis** **kékít**, **sav** **vörösít** – egyébként nehéz megjegyezni és könnyen összekeverhető a színváltozás jelentése.) Jelenleg a szintetikus indikátorkeverékek használata jellemző, amelyek az univerzális alkalmazhatóság és a megnövelt mértékű színváltozási effektus miatt előnyösek. Vannak ún. színskála nélküli indikátorpapírok is, amelyeket meghatározott pH beállításokhoz használnak (pl. a fenolftalein-papír a szintelenről vörösre vált pH=8,3–10,0 között; a brillant-sárga papír sárgáról pirosra pH=6,7–7,9 tartományban, kongóvörös-papír pirosról kékre vált pH=5,0–3,0 sávban stb.). A jól ismert *univerzál indikátorpapírok* általában pH=1–14 között jól használhatók (minden egység más színhatással azonosítható). A pH=0–14 között használható duo- ill. triteszt papírokon két ill. három önálló párhuzamos indikátorcsík van, a köztük levő hidrofób sáv meggátolja a két indikátormező egymásba futását. A mérési pontosságot növeli a többféle színeffektussal történő azonosítás, eszerinti skálával való összehasonlítás (6. ábra). Léteznek érzékenyebb indikátor-papírok is, ezek általában egy-két egységnyi pH-t fednek le, ugyanakkor tizedes tört pontosságú meghatározást is lehetővé tesznek. Vannak továbbá olyan indikátorpapírok, amelyeken az összehasonlító színskála a csíkok egymásután rányomtatva megtalálható (nem kell külön skálával egyeztetni). Előfordul szilikon alapú bevonat is a papírcsíkon, amely a folyadék felfutását gátolja (főleg agresszív oldatok esetén előnyös). Léteznek még ún. pH-fix indikátorcsíkok, ezeknél kizárt a színváltozást produkáló anyagok leoldódása a tesztzónából (a papír cellulózrostjai és a színezőanyag közötti erős kémiai kapcsolat biztosítja a „nem vérző” képességet).

Az indikátoroknál több *hibalehetőség* is fennállhat, amelyek torzíthatják az eredményt. Így az alkalmazási hőmérsékletre is tekintettel kell lenni (a 20 °C-ra kalibrált papírok ettől eltérő hőmérsékleten a valóstól különböző mértékben eltérő pH-t mutatnak). A vizsgálandó oldat esetleges színhatása szintén eredménytorzító. A sav-bázis indikátorok maguk is ilyen vegyületeket tartalmazó anyagok, így kismértékben megváltoztatják a mérendő közeg kémhatását (ez a híg, nem pufferolt oldatoknál akár egy egységnyi pH eltérést okozhat).

Az *indikátor oldatok* általában pontosabb adatokat szolgáltatnak. Példaként említhető a metilnarancs (metiloranazs), amely pH=3,1–4,4 tartományban jelez, vörösből narancssárgára vált. A szintelen fenolftalein pH=8,0–9,8 (8,3–10,0) között csap át, miközben lilás-vörössé változik (a timolftalein szintelenből kékké ala-

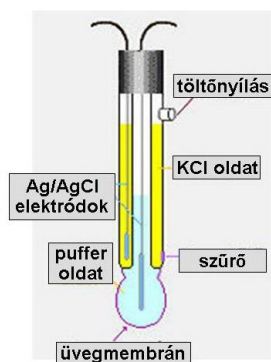
kul pH=9,3–10,6 átcsapási zónában; a bróm-timolkék sárgáról kékre vált a pH=6,0–7,6 terjedelemben; a metilvörös sárgába csap át pH=4,2–6,3 között; a benzilnarancs a pH=1,9–3,3 tartományban vörösre változva jelez stb.).

Az indikátoroldatoknál is előfordulhatnak hibát okozó zavaró tényezők. Az indikátorokra – a hidrogénionokon kívül – a különböző kationok is hatással vannak (sóhibának is nevezik, mert főleg töményebb sóoldatokban tapasztalható ilyen színeltolódás). Az alkohol-ill. egyes alkaloidok jelenléte – az indikátorral való kölcsönhatás következtében – szintén értékelési hibát okozhat.

## A pH mérés elve

A direkt potenciometriás módszernél egy indikátor(mérő) elektródra és egy ismert állandó potenciállal rendelkező összehasonlító(referencia) elektródra van szükség. A két elektród közvetlenül (esetleg összehasonlító sóhid közvetítésével) merül a vizsgálandó oldatba, a potenciálkülönbség mérhető (az ionok koncentrációja közvetlen meghatározható). Az *indikátorelektrod* potenciálja a hidrogénion koncentrációtól függ, az *összehasonlító elektród* potenciálja állandó és ismert mértékű. A korábban használt hidrogénelektrod platinázott érzékelőből áll, amit hidrogéngázzal telített vizsgálandó oldatba merítettek. A platinarészen oldott hidrogénatomok a hidrogén fémes módosulataként viselkednek (a platina katalizáló hatására az inonizáció és az ionok semlegesítése folytán egyensúly lesz az oldott hidrogénatomok és ionok között). A hidrogénelektrod potenciálja ad információt a pH alakulásról (hátránya, hogy egyes reakciótípusoknál nem alkalmazható). A legelterjedtebb *üvegelektrodok* ún. ionszelektív membránelektrodok, amelyeknél az aránylag vastag falú üvegcső végére vékony (0,001–0,1 mm) gömb alakú membránt forrasztanak. Együttal az elektród belsejében adott pH értékű pufferoldat található, amelybe belső összehasonlító elektródot (pl. ezüst-klorid) helyeztek. Ismert olyan megoldás is, hogy a belső elvezetést az üvegfalra porlasztott fémmel oldják meg. A pH-mérés során az üvegelektrodot ill. kombinált formáját az oldatba helyezve, az elektromotoros erőből kialakított skálán közvetlen meghatározható a pH érték. Általában pH egységenként 59 mV-tal változik az üvegelektrodok potenciálja. Abban az esetben, ha az üvegelektrod nem foglalja magában az összehasonlító elektródot, akkor egy külső elektróddal (pl. ezüst/ezüst-klorid, higany/higany-II.-klorid – utóbbi az ún. kalomel) kell kialakítani a mérőrendszert.

Visszatérve a pH-érzékeny üvegelektrodra, egyik legfontosabb része a nagy elektromos vezetőképességű és alacsony olvadáspontú üvegből előállított – vastagabb falú üvegcsőre forrasztott – membrán. Az elektród belső terében nagy kapacitású (pH=6–7) puffer(kiegyenlítő)oldatot helyeznek el, ebbe ezüst/ezüst-klorid elektród merül. A vékonyfalú üveggömbként megjelenő membrán a mérendő oldattal kapcsolatba kerülve vizet képes felvenni, mintegy megduzzad és a vizsgálandó folyadék hidrogénionjaival ioncsere-egyensúlyt hoz létre. Így a membránon kialakuló potenciált a két oldalon elhelyezkedő hidrogénion-koncentrációk aránya határozza meg. Az üveg(membrán)gömb belsejében levő pufferoldat következtében állandó a hidrogénion-koncentráció, ezért az



A kombinált elektród felépítése

7. ábra

ban (7. ábra) az üvegelektóddal össze van építve a referenciaelektrod. Az elektród szárát duplafalú üvegcső képezi, ezen belül a külső részben van az összehasonlító elektród. Az így kialakított oldatteret kálium-klorid oldattal rendszeresen fel kell tölteni, mert a mérőoldattal ez rendszeresen – egy kerámiaszűrőn keresztül – érintkezve fog. A membránelektrod szerepe azzal jellemezhető, hogy csak adott ionokat enged át, a zavarókat méretük ill. töltésük alapján mintegy kizárja. A membránrész duzzadt állapota méréstechnikailag rendkívül fontos, ezért lényeges a folyamatos használat, továbbá a mechanikai sérülésektől való védelem. A lantan-fluorid ( $\text{LaF}_3$ ) egykristály mellett halogenid-szelektív membrán készíthető, pl. ha szilikon-gumi mátrixba ezüst-halogenid csapadékot juttatnak (a vezetést az egymással érintkező részecskék biztosítják). Külön megemlítendő, hogy a membrán megfelelő enzimmel történő bevonása nemcsak ionok, hanem adott molekulák koncentrációmérését is lehetővé teszi. A jól megválasztott enzim a vizsgálandó vegyülettel reakcióba lép, a keletkező termék szolgáltatja a mérhetőség alapját (pl. karbamid esetén a szükséges elektródra felvitt ureáz enzim réteg biztosítja a koncentrációmérés feltételét).

A pH mérőműszerek alkalmazása előtt általában mindig el kell végezni a kalibrálást a szükséges összetételű és nagy pontosságú beállító oldatokkal (ezek beszerezhetők az erre szakosodott forgalmazóktól). A nemzetközi pH standardskála pontosan tartalmazza az egyes vegyületek megnevezését és koncentrációját, a konkrét pH értéket, a puffer-kapacitást, a „ $\text{dpH}/\text{dT}$ ” értékeket ill. a  $\Delta\text{pH}/1/2$  +- terjedelmeket.

A pH skála értelemszerűen 0–14-ig értelmezhető, ennek ellenére -2–16 méréstartomány is előfordul a műszerismertetőkből. Ez nem más, mint az erősen savas ill. lúgos oldatoknál a bizonytalan méréstartomány-végi helyzet elkerülése. A pH-mérőkör megnövelt tartománya folytán a pH=0–1 ill. pH=13–14 körüli értékek is megbízható pontossággal meghatározhatók (8. ábra). Egyébként a kb. pH=1-nél savasabb vagy kb. 12-nél lúgosabb oldatok a pH mérése gyakran gyakorlati nehézségekkel jár, emiatt spektrofotometriás vagy egyéb módszerű mérés válhat szükségessé.

## A pH néhány textilipari vonatkozása

Főként a kikészítés során van meghatározó jelentősége az optimális pH biztosításának (emellett általában fontos állapotjelző a hőmérséklet, a kezelési idő, a

elektródpotenciál a külső hidrogén-ion koncentrációtól függ. Megjegyzendő, hogy főként pH=0–13-ig terjedő tartományban javasolt a használatuk, miután az erősebben lúgos közegben az ún. „alkálihiba” beza-var.

A jelenleg használatos kombinált elektródok-

vegyianyag-koncentráció is). Csak néhány példát kiemelve:

- A pamutipari fehérítési műveletsor számos eljárásánál fontos az optimális pH betartása. Az enzimes irtelenítésnél pl. a pankréász-amiláz pH=6,8–7,2 tartományban, a maláta-amiláz pH=4,6–5,2 között bontja megfelelően a keményítőt. A nátrium-hipokloritos fehérítésnél pH=9–11 esetén érhető el kedvező fehérítési hatásfok és így legkisebb a szálkárosodás veszélye. A hidrogén-peroxidos eljárásnál szintén ilyen pH tartományt kell betartani.

- A gyapjúmosás pH=9–11 tartományban végezhető károsodás nélkül. A gyapjuszövetek ványolását az elérendő hatástól függően savas (pH=3–5), vagy lúgos (pH=10 maximummal), esetenként éppen semleges közegben kell végezni.

- A szintetikus szálból készült termékek (pl. poli-amid, poliészter) előkészítő-mosását pH=10,5–11,5 határok között végzik, az elterjedt – anionos módosítású – poliakrilnitril esetén viszont a pH=3,5–4,0 tartandó.

- A színezés és nyomás területén a színezékcsoporttól, ezen belül a színezék-besorolástól függően rendkívüli szerepe van a pH-nak. Például a cellulóz alapú szálak színezésére alkalmas reaktív színezékek reakcióképességétől függően változik a színezési pH beállítása (a nagy reakcióképességűeknél nátrium-karbonáttal, nátrium-foszfáttal, nátrium-hidrogén-karbonáttal elérve a gyengébben lúgos körülmények megfelelőek; a kisebb aktivitásúaknál nátrium-hidroxiddal erősebben alkálisközeg kell biztosítani). A fehérje alapú szálanyagok savas színezésénél a színezék hovatartozása szerint változik a pH (az erősen savas közegben alkalmazandóknál pH=1–3, a közepes kategóriánál pH=3–5, a gyengén savas közegben színezőknél pH=5–7). A szintetikus szálak diszperziós színezése során a savas közeg jellemző (pl. HT színezésnél pH=4,5–5,0, stb.). Az anionos módosítású poliakrilnitril szálak bázikus színezékekkel történő színezésekor az egyenletesség elérés egyik lényeges módszere a savadagolás (pH=3,0–3,5).

- A pigment-nyomásnál a kötőanyag térhálósodásához szükséges, optimálisan savas pH-tartományt a textiliát nem károsító szerves savakkal (pl. borkősav), vagy hő hatására bomló savleadó-vegyületekkel (pl. ammónium-szulfát, ammónium-hidrogén-szulfát, di-ammónium-foszfát stb.) érik el. A savleadók alkalmazása főként a nehezebb rögzítési körülményű szálanyagok (pl. poliészter/modál keverékek) esetében használandók, továbbá így elkerülhető az idő előtti térhálósodás (a szabadsav tartalmú nyomópépek eltarthatósága korlátozott).

- A végkikészítések során főleg a nemesítő kikészítések műgyantavegyületeinek kifejlesztésére használt, a hő hatására savasan hasadó katalizátorok fontos hozzátételek (mint optimális pH-t garantáló anyagok).



Kombinált-elektrodos pH mérő

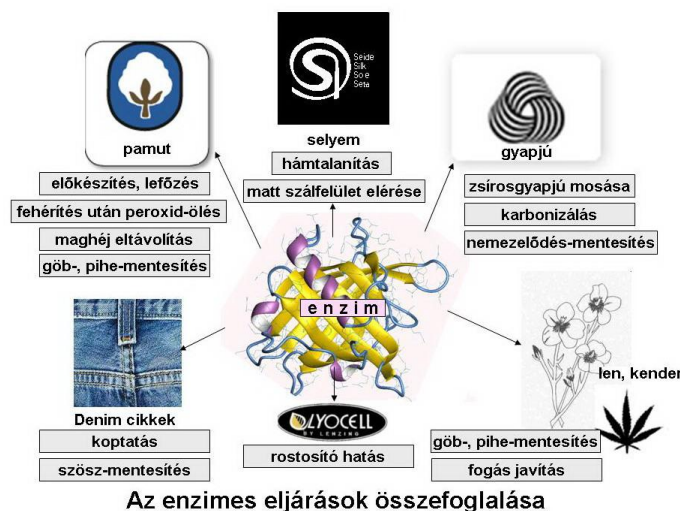
8. ábra

• A különböző *enzimes kezelések* során a hatóanyag aktivitásának szabályozását – többek között – az optimális pH-n tartás biztosítja. Az enzimek, más szóval biokatalizátorok (fermentumok), olyan specifikus anyagok, amelyek pl. az előszervezetek anyagcsere folyamatait irányító, gyorsító katalitikus aktivitású fehérjék (a sejtekben folyó kémiai folyamatokhoz szükséges ún. aktiválási energiát csökkentve, az anyagok átalakulási

sebessége számottevően megnő). Szerkezetükre egy nagyobb méretű, aminosavakból felépülő (fehérje alapú) egység, ill. egy kisebb molekula-tömegű, ún. prosztetikus rész jellemző (utóbbit koenzimként is emlegetik, ez a nem fehérje alapú aktív vegyületrész a különböző enzimhatások hordozója). Az életfontosságú biokémiai folyamatok irányításán felül számos egyéb, pl. ipari területű alkalmazás is jellemző, miután az élősejteken kívül is igen hatékonyak. Néhány példa az enzimes textilipari felhasználására (9. ábra):

- A *háncsrostokból* (főként len) előállított kelmék ún. bio-kikészítésénél az enzimes eljárásokkal lágy fogású, kedvező esésű, különleges felületi hatásokkal rendelkező, kiváló minőségű termékek állíthatók elő. Az enzimes hidrolízis során a nagy molekulaméretű enzimek nem tudnak a szálanyag mikrofibrillái közé bejutni, így a felületen kifejtett hatásuk hasznosul (pl. a zavaró szálvégek leválasztásában működnek közre, a különböző mechanikai megmunkálások hatékonyságát segítik elő). Ennek eredménye az állandóan csökkenő pillíngesedési hajlam (nem alakulnak ki a szálvégződésekből összeálló, a felülethez erősen kötődő, a külsőképet rendkívül rontó göbszerű halmazok). Hasonlóan pozitívum a felületi pihék minimális előfordulása, a használat során garantáltan megmaradó sima kelmefelület. A körültekintően végrehajtott enzimes hidrolízissel olyan előnyös tulajdonságokat lehet elérni, amellyel a len és a kender ruházati felhasználása tovább bővíthet.

- A *pamutcikkek kikészítésénél* is jelentős szerepet töltenek be az enzimes kezelési eljárások, főleg a nyers pamutszövetek előkészítése terén (a már említett, pl. amilázos irtelenítésen kívül). Így került a figyelem fókuszába, a természetes- és a feldolgozás során szerzett szennyeződések ill. károsanyagok enzimatisztító úton történő kinyerése. Külön kiemelendő a nyersszövetekben előforduló, az elemi szálakkal és a szövetszerkezettel tartósan kötött *maghéjak* eltávolítási problémájának megoldása, különös tekintettel az egyébként elterjedt telítésses-pihentetési eljárások kevésbé intenzív megmunkálási körülményeire. A maghéj anyagát képező lignin-holocellulóz megbontása összetett folyamat, az optimálisan alkalmazott celluláz-enzimes kezeléssel (lúgos főzéssel kombináltan) kimagaszlóan kedvező maghéj-degradáció érhető el. Ezen felül a maghéjat kötő elemi-szálak hidrolizálása is segíti a zavaró anyag



Az enzimes eljárások összefoglalása

9. ábra

igény csökken, hanem a fajlagos energia-felhasználás is nagyságrenddel kisebb). A fehérítés kapcsán megemlítendő, hogy pl. a hidrogén-peroxid aktív maradványainak eltávolítására alkalmas a kataláz enzim, amely mint *peroxidölő* vízre és oxigénre bontja a fehérítőszert. Külön előnyként jelentkezik, hogy a kataláz pl. sem a szálanyagot felépítő cellulózra, ill. sem a reaktív színezékre nem gyakorol hatást, így akár közbeni öblítések nélkül megkezdhető a színezési folyamat. A pamutszövetek fogásának javítására, a különleges külsőkép elérésére, sőt a *göbösödésmentes* tulajdonság biztosítására egyértelműen az enzimes technológiák bizonyultak optimálisnak. Így nemcsak méterárú-formában, hanem akár konfekcionált termékek esetében is végrehajthatók a kedvező irányú módosítások. A hagyományos viszkóz, ill. az újszerű eljárással előállított lyocell regenerált-cellulóz termékeknél is előnyös hatások érhetők el enzimes eljárásokkal (pl. a lyocellnél fibrillációs – rostosító – hatás lép el, amely a felhasználási területeket tovább szélesíti).

Példaként említendő továbbá az elterjedőben levő enzimes eljárások a fehérje-alapú szálanyagoknál:

- A hernyóselyem hámtalanítása (a kettős fibroin-szálat körülvevő ragasztóanyag, a szericin szelektív eltávolítását megvalósító enzimatisztító-hatás), a valódi selyem szöveteknél az igény szerinti matt szálfelület kialakítása.

- A gyapjú esetében a proteáz-enzimes kezelések kerültek az előtérbe, az optimális hőmérsékleti- és pH-tartományok alkalmazásával. Továbbá többek között:

a zsíros-gyapjú mosásánál a lipáz-enzimes alkalmazással a tisztító művelet rendkívül hatékonyabbá tehető,

a gyapjú növényi eredetű szennyeződéseinek eltávolítására a hagyományos *karbonizálás* (a cellulóz savas hidrolízises elroncsolása) helyett az ún. celluláz-enzimes kezelés hatékonyan és környezet-kímélően alkalmazható,

a gyapjú *nemezelődés-mentesítése* (a szálak nemkívánt összekapcsolódásának elkerülésére a külső pikkelyréteg módosítása) a pikkelyrészek éleinek enzimes degradációjával (a filcesedés- és a használat-közbéli méretcsökkenés radikális mérséklésére),

a gyapjútermékek fogása jelentősen javítható enzimes kezelésekkal.

leválását. A mégis – kis mértékben – visszamaradó maghéj-részek kedvező világosodása szintén elérhető a komplexképzővel kombinált enzimes (a celluláz mellett pektináz ill. xilanáz alkalmazásával) pamut előkészítő-művelettel. Az enzimes előkészítéssel további előnyként jelentkezik – az egyébként fokozottan környezet-ellenző hagyományos lúgos főzéssel ill. az ezt követő mosó-öblítő műveletekkel szemben alkalmazható – kedvezőbb technológia (nemcsak a vegyszer-



Az enzimek külön felhasználási területeként említendő a *farmerszövetekkel* és a belőlük konfekcionált késztermékekkel („denim-cikkkel”) kapcsolatos kop-tatási technológiák. A használt jellegű hatást reprodukáló felületkezelések egyik jellegzetes megtestesítője a részben vagy teljesen celluláz-enzimmel végrehajtott, szabályozott hidrolízis. Az igényelt hatástól függően – a cellulózt felépítő láncmolekulák irányított felaprózásával – főként a szövetfelületen ágaskodó szálvégzódések eltávolítása oldható meg, ezt a kapcsolt mechanikai hatás (pl. habkőves megmunkálás) fokozhatja. Szintén jelentősebb mértékű, a teljes szövetszerkezetre kiterjedő koptatás érhető el a fontosabb állapotjelzők célirányos változtatásával (esetenként a rojtosodásig, folytonossági hiányok megjelenéséig fokozható a hatás, a tervezett termékminőség elérésére). Az *enzimes koptatás* járulékos hozadéka a kedvező külsőkép létrehozása mellett a permanensen megvalósuló göbösödés-mentesség (az említett göbökön kívül a piheképződés megakadályozása, a szősz-mentesség garantálása), a lágy fogás ill. a jobb esés elérése. A farmercikk kiki-sztésénél az egyik elterjedt módszer a savas enzim-es kezelés, amikor pH=4,5–4,8 körüli kémhatás biztosítá-sával (a szükséges pufferolással), 55 °C-os hőmérsékle-tet betartva, mintegy 0,5–1 % (a textiltermék száraz tömegére vonatkoztatva) körüli enzimkoncentrációval, 20–30 perces megmunkálási idővel hajtható végre az ún. biopolishing eljárás. Semleges közegben alkalmaz-zák a celluláz-enzimet az indigó-színezésű farmer-cikkkekhez a habkőves hozzáállással végzett, ún. szuper-kómosásához. A kezelőfürdőbe adagolt diszpergálósz-er is hozzájárul ahhoz, hogy a lemosott indigószínezék ne vándoroljon vissza a textilanyagra (javítva a használati szintartósságot). Az említett habkő kapcsán mindenkép-pen megemlítendő, hogy a használatra alkalmatlanná vált koptatóhozottát kezelendő veszélyes hulladékot jelent (ezért törekszenek a tömegáruk gyártására sza-kosodott kisebb cégek a habkőnélküli, kizárólag enzi-mes koptatásra).

- Nemcsak az egyes kezelőfürdők pH beállítása fontos, hanem gyakran a textilanyag savas- vagy lúgos vegyszertartalmának, vagy éppen vegyszermentességé-nek kontrollálása. Ilyen vizsgálatoknál a minta közve-tett pH mérése is előtérbe kerül (persze egyszerű indi-kátoros ellenőrzés is szóba jöhet, amennyiben ilyen közelítő érték is elegendő).

- A különböző textil-anyagvizsgálatok (szálas-anyag meghatározások, szintartóssági tulajdonságok megállapítása stb.) során is számos esetben lényeges a pontos kémhatás beállítása.

- Tekintettel arra, hogy a textiltermékek gyártása (különösen kikészítése) során számos kémiai segéd-anyagot, vegyszert használnak fel, lényeges a textília vizes közegben jellemző kémhatásának ismerete. Nem-kíváncsi maradványaik (esetleges bomlástermékeik)

az emberi testtel ill. a környezettel érintkezve kedvezőt-len lúgos vagy savas kémhatást okozhatnak. Az önkén-tes tanúsításon alapuló *Öko-Tex* rendszerben a bőrrel érintkező textiltermékek-nél (csecsemőruházat, felnőtt alsóruházatok) általában pH=4,0–7,5, egyéb textiláruk-nál pH=4,0–9,0 terjedelemben megengedett. Az *Öko-Tex* standard mellett ISO szabvány is foglalkozik a textiliák pH mérésével. A vizsgálathoz felhasználható desztillált víz kémhatását a levegő széndioxid-tartalma a savas tartományba viheti, ezért pl. 0,1 molos kálium-klorid oldatot tartalmazó desztillált vízben áztatják 2 órán keresztül az előírás szerint 1x1 cm-re vágott textildarabkákat (ezután kerül sor a pH mérésre). Megjegyzen-dő előfordulhat, hogy a textiltermék gyártója a szőveges használati kezelési útmutatóban külön felhívja a fi-gyelmet: „Az első használat előtt feltétlenül ki kell mosni a terméket”, azonban ez nem egyértelműen és kizárólag a kedvezőtlen kémhatás megszüntetésére utal.

- A kikészítési műveletek során keletkező *szennyvíz* pH ellenőrzése és a közcsatornába bocsáthatósági kö-vetelmények betartása szintén fontos (a közcsatornába továbbítható szennyvíz pH határértéke 6,5–10,0, az élővizek esetén a területi besorolástól függően pH=6,5–9,0 vagy 6,5–9,5).

\* \* \*

A pH fogalmának centenáriumán emlékezzünk Søren Peter Lauritz *Sørensen* dán biokémikusra, aki tanulmányait a Koppenhágai Egyetem orvosi karán kezdte, de hamarosan átiratkozott a kémia szakra, ahol PhD fokozatot ért el 1899-ben, a nem-organikus anya-gok szintézisével foglalkozva. 1901-ben kinevezték a koppenhágai Carlsberg Laboratórium kémiai részlegé-nek vezetőjévé, amit 1938-ig töltött be. Az ő nevéhez fűződik az aminosavakkal, proteinekkel és enzimekkel kapcsolatos helyi kutatások elindítása. Tekintettel arra, hogy a *hidrogénion koncentráció* kulcsszerepet játszott az enzimek reakcióiban, egy egyszerű megoldást kere-sett annak jelölésére. Elmélete igen időtállóan bizo-nyult, hiszen az elmúlt száz esztendő alatt a pH defi-niálása és használata töretlenül megmaradt. Napjaink – nemcsak a textiles vonatkozásokra asszociálva – el-képzelhetetlenek a pH nélkül, ezért célszerű lenne az átlagos emberek fejében is helyére tenni e fogalom lé-nyegét és gyakorlati alkalmazásának minimális szaba-tosságát.

### Felhasznált irodalom

- [1] ifj. Szántay Csaba: 100 éves a pH fogalma; Magyar Kémikusok Lapja, LXV.évf. 6.szám
- [2] Biochemische Zeitschrift (1909/21) – Gács János fordítása
- [3] Dr. Rusznák István és szerzőtársai: Textilkémia I.-II.; Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
- [4] Szerzői munkaközösség: A textilkémia alapjai és új eljárások a textilkikészítésben; TMTE jegyzet, 2002.