

## KVANTITATÍVNA OSCILOGRAFICKÁ POLAROGRAFIA POMOCOU DVOJKANÁLOVÉHO OSCILOGRAFU

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ

Laboratórium fyzikálnej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

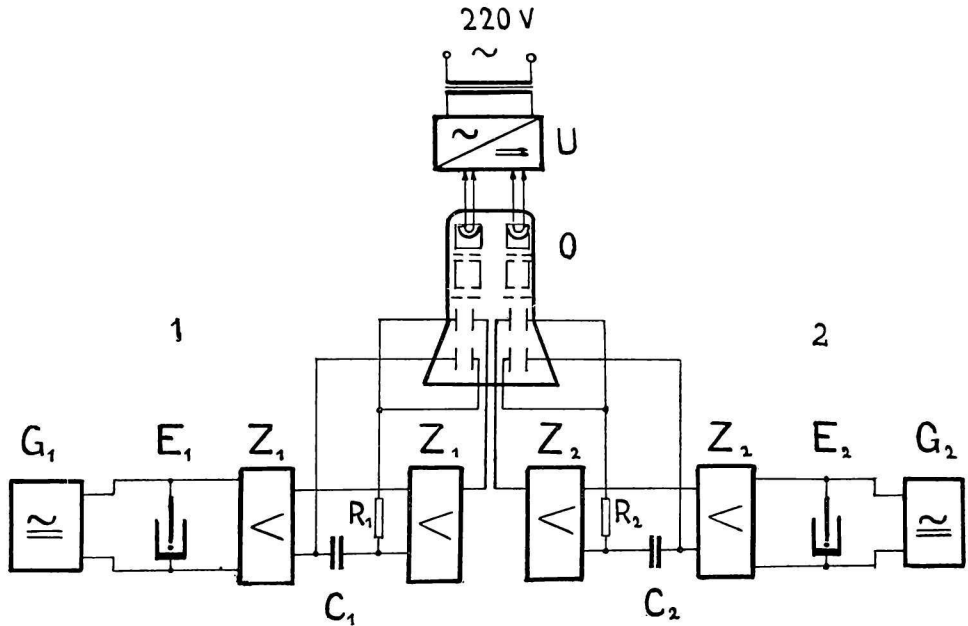
Oscilografická polarografia vypracovaná akademikom Heyrovským [1, 2] dáva medziiným možnosť aj rýchlej analýzy polarograficky aktívnych látok. Funkcia  $V = f(t)$  a tzv. oscilografické spektrum sú vhodné pre kvalitatívnu analýzu. Kvantitatívne vzťahy však nevyjadrujú. Derivácia potenciálu podľa času  $\frac{dV}{dt} = f'(t)$  plochou zárezu vyjadruje už koncentráciu depolarizátora ako integrál prúdu podľa času. Udáva totiž množstvo náboja potrebného na oxydáciu alebo redukciu depolarizátora. Integrácia plochy je dosť ťažká, lebo zárez zhruba sa podobajúci  $V$  je zhora otvorený, v dôsledku čoho nemožno jeho plochu s veľkou presnosťou definovať. Sám tvar oscilogramu nie je ideálny na sledovanie. Omnoho výhodnejšia je funkcia derivácie potenciálu podľa potenciálu  $\frac{dV}{dV} = f'(V)$ . Táto funkcia [3] slúži najmä na elektrochemický výskum, na sledovanie reverzibility a ireverzibility kinetických a difúzných dejov, ale aj v analytickej chémii je dosť rozšírená. Kvantitatívna stránka metodiky je ešte v štádiu vývoja, avšak už dnes vidíme jej výhody.

Dvojkanálový oscilograf nám priamo núka možnosti jednak na kvantitatívnu oscilografiu, jednak na jednoduché a presné meranie depolarizačného potenciálu a na rozlíšenie málo sa líšiacich oscilogramov. Možno ho len čiastočne nahradiť elektronickým alebo mechanickým prepínačom. Sledujúce možnosti využitia dvojkanálového oscilografu pre kvantitatívnu oscilografickú polarografiu, zaviedli sme:

1. meranie hĺbky zárezu pomocou vodorovnej osi, ktorá sa premieta cez „slniečka“ oscilogramu [4],
2. premietanie dvoch oscilogramov na tienidlo obrazovky pri titračnej metóde pomocou synchronizovaných kvapkových elektród [5],
3. nový spôsob merania depolarizačných potenciálov, ktoré akademik Heyrovský navrhuje merať pridaním katiónov o známom depolarizačnom potenciále do elektrolytu, napr.  $Tl^+$ ,
4. nový spôsob na bezpečné rozlíšenie takých oscilogramov, pri ktorých zárezy sa len málo líšia a ich súčasné pozorovanie na dvoch oscilografoch niekedy nedáva tie možnosti ako premietanie obidvoch záznamov na tienidlo jednej obrazovky.

### Experimentálna časť

Pracovalo sa na dvojkanálovom oscilografu Siemens-Halske Zwönitz, 2 KO 721, ktorý však nemá jednosmerné zosilnenie. Preto sme použili zvláštny jednosmerný zosilňovač a derivačný člen, ktorého výstup bol zapojený priamo na horizontálne a vertikálne doštičky oscilografu 2 KO 721 (obr. 1). Pri premietaní dvoch oscilogramov na tienidlo obrazovky



Obr. 1. Bloková schéma zapojenia dvojkanálového oscilografu pre kvantitatívnu oscilografu.

1 = adaptér (jednosmerný zosilňovač a derivačný člen) pre I. kanál,

2 = adaptér (jednosmerný zosilňovač a derivačný člen) pre II. kanál,

U = prúdový zdroj pre dvojkanálovú obrazovku,

$G_1-G_2$  = generátor striedavého prúdu so superponovanou jednosmernou zložkou pre obidva adaptéry,

O = dvojkanálová obrazovka RFT OR 2/160,

$E_1-E_2$  = synchronizované kvapkové elektródy,

$Z_1-Z_1, Z_2-Z_2$  = jednosmerné zosilňovače,

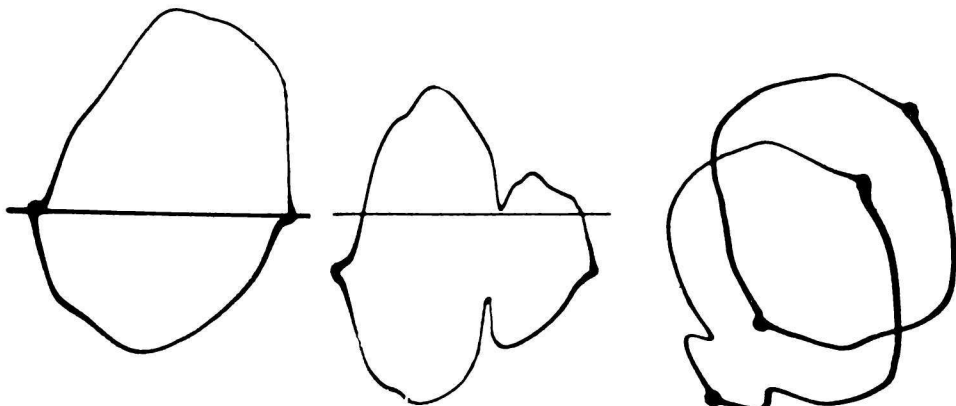
$C_1R_1, C_2R_2$  = derivačné členy.

sme použili tzv. „kapilárové dvojčľa“, t. j. dve pevne spojené kapiláry. Ich synchronizáciu sme dosiahli mechanickým odtrhávaním kvapky pomocou elektrického spínacieho relé cez časový spínač. Doba odkvapkovania  $t$  bola 1,5 sek. Kapiláry mali dĺžku 25 cm o priemere otvoru 0,09 mm.

Oscilogramy sa fotografovali na filme Agfa Fluorapid s Exakta Varex, Tessar 2,8. Expozičná doba bola 1/25 sek. Použila sa polarografická nádobka, navrhovaná J. Heyrovským [6] na analýzu plynov. Táto má výhody, že roztok sa môže vymieňať otvorením kohútika bez toho, že by sa muselo pohnúť s kapilárou alebo s nádobkou, čo je dôležité z hľadiska synchronizácie. Ďalšou jej výhodou je malá spotreba anodickej ortuti,

základného elektrolytu a analyzovanej látky. Pracovalo sa s kvapkovými elektródami, ale tam, kde to metodika vyžaduje, môže sa pracovať aj s prúdovou elektródou, ktorej synchronizácia je síce zdĺhavá, ale po získaní zručnosti sa tak isto dá realizovať.

1. Pre kvantitatívne účely môžeme využiť hĺbku zárezu, ktorú dáva depolarizátor na oscilogram základného elektrolytu. Kvapkovú elektródu zapojíme cez derivačný adaptér a jednosmerný zosilňovač na I. kanál oscilografu. II. kanálom premietneme na obrazovku vodorovnú os po vypnutí časovej základne a vertikálneho zosilňovača samého oscilografu. Potenciometer na vertikálne vychýľovanie II. kanála nahradíme lineárnym merným potenciometrom. Nulovú polohu potenciometra volíme tak, aby vodorovná os v tejto polohe prechádzala stredom obrazovky. Pomocou vertikálneho vychýľovača I. kanála oscilogram elektrolytu umiestime tak, aby vodorovná os v strede pretínala obidve „slnička“. Vidieť to na oscilogram 1, ktorý znázorňuje oscilogram základného elektrolytu



Oscilogram 1. 1 N-NaOH ako základný elektrolyt na kvapkovej elektróde.

Oscilogram 2.  $1,45 \cdot 10^{-5}$  M cinchonidín v 1 N-LiOH elektrolyte.

Oscilogram 3. Vpravo: 1 N-LiOH ako základný elektrolyt, vľavo:  $5 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte.

1 N-NaOH na kvapkovej elektróde. Potom do základného elektrolytu začneme pridávať pomerne koncentrovanej roztok rádu  $10^{-3}$  M hľadaného depolarizátora, pomiešame a vodorovnú os pomocou kalibrovaného potenciometra posunieme do takej polohy, aby sa práve dotýkala hrotu zárezu pri najnižšej polohe kmitania. Vidieť to na oscilogram 2, ktorý znázorňuje oscilogram  $1,45 \cdot 10^{-5}$  M cinchonidínu v 1 N-LiOH. Hodnoty odčítané na potenciometri odpovedajú posunu osi a súčasne aj hĺbke zárezu. Hodnoty odpovedajúce jednotlivým koncentráciám nanesieme na graf ako funkciu koncentrácie (pozri graf 1).

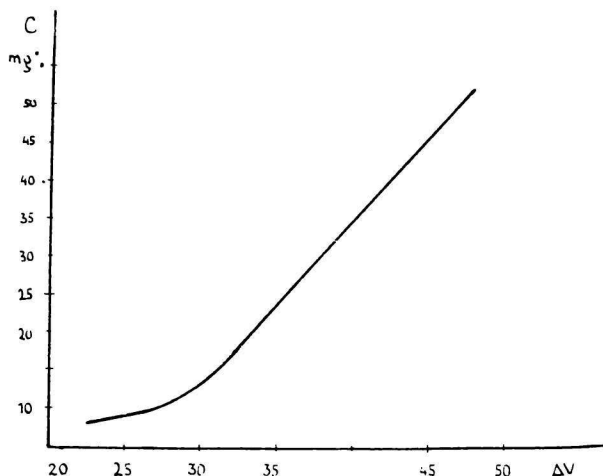
Po získaní zručnosti sa nám podarilo dosiahnuť presnosť 4–5 % aj pri stanovení organických látok. Metódu ťažko možno použiť tam, kde je viac zárezov a ani jeden nie je tak dobre definovaný, že by sa mohla merať jeho hĺbka.

2. Zložitejšia je tzv. metóda „dotitračná“. Je založená na princípe premietania dvoch oscilogramov na obrazovku. Jeden z nich odpovedá depolarizátoru o známej koncentrácii v danom elektrolyte, druhý depolarizátoru o hľadanej koncentrácii v tom istom elektrolyte. Pri uskutočňovaní tejto metódy zapojíme cez derivačný adaptér a jednosmerný zosilňovač synchronizované elektródové dvojča. Elektródy sa ponoria do roztokov:

A. čistého základného elektrolytu (oscilogram 3 vpravo),

B. základného elektrolytu, do ktorého vopred pridáme známe množstvo depolarizátora (oscilogram 3 vľavo).

Pri rovnakých podmienkach (zosilnenie, jednosmerná zložka, citlivosť atď.) premietnuté oscilogramy synchronizujeme pomocou reléového kladivka, ktoré ovládame elektronic-

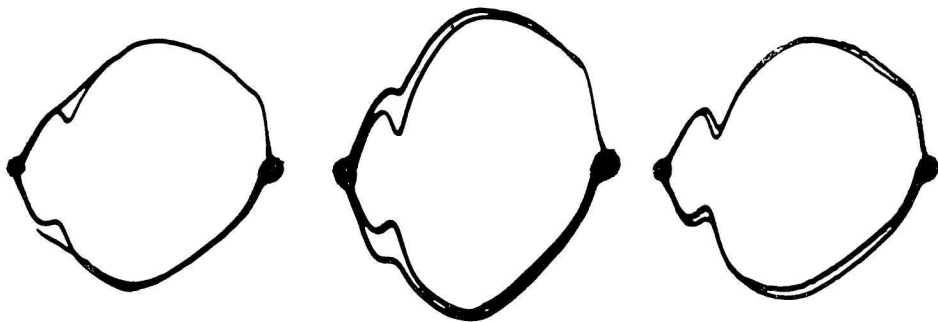


Graf 1. Kalibračný graf koncentrácie chinotoxínu v 1 N-LiOH elektrolyte.

C = koncentrácia v mg %,

V = odčítaná hodnota kalibračného potenciometra.

kým alebo mechanickým spínačom. Dokonalá synchronizácia obrazov sa na prvý pokus nepodarí. Napriek tomu, že obrazy kmitajú spolu, jeden je vyšší alebo jeden sa „ponáhla“ (oscilogram 6). Znížením alebo zvýšením rezervoárov môžeme trpezlivou prácou dosiahnuť dokonalú synchronizáciu aj pri tých oscilogramoch, ktoré dávajú viac a zložitejších zárezov (pozri oscilogram 7). Postupne začneme do čistého základného elektrolytu pridávať známe množstvo roztoku depolarizátora o koncentrácii asi  $10^{-3}$  M, ktorého koncentráciu

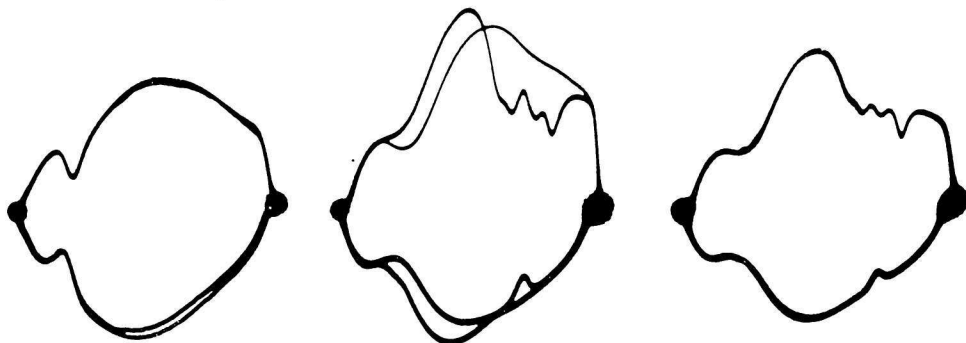


Oscilogram 4a. Pozri oscilogram 3. Obrazy premietnuté na seba.

Oscilogram 4b.  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte.

Oscilogram 4c.  $4,0 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte.

chceme stanoviť (pozri oscilogram 4 a, b, c). Pridávame až dovtedy, kým získame rovnako hlboký zárez na oboch oscilogramoch, ktoré sú premietnuté na seba tak, aby sa úplne kryli ako na oscilograme 5. Z pridaného množstva a zo základného objemu vypočítame hľadanú koncentráciu. (Ak zriedenie je značné, treba ho brať do úvahy.) Táto technika sa môže použiť aj pri stanovení takých organických depolarizátorov, ktoré dávajú viac a zložitejšie zárezy. Presnosť metódy určuje zvládnutie pokusných podmienok. Podarilo sa nám získať až 3 % presnosť.

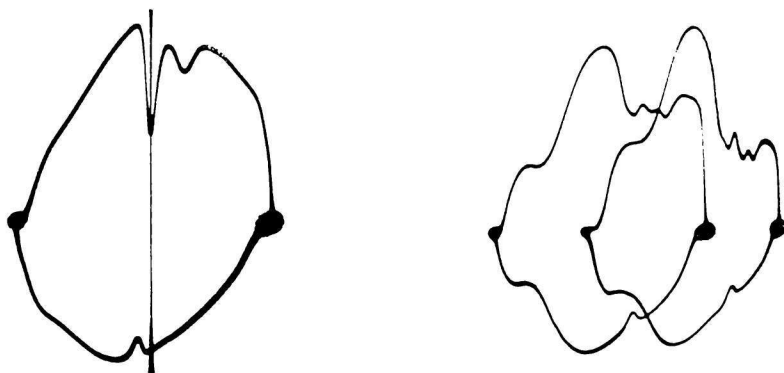


Oscilogram 5.  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M  $Tl_2SO_4$  v 1 N-LiOH elektrolyte. Základný elektrolyt je do-titrovaný, obrazy sa do-konale kryjú.

Oscilogram 6.  $1,6 \cdot 10^{-5}$  M chinínu v 1 N-LiCl elektrolyte.

Oscilogram 7.  $1,6 \cdot 10^{-5}$  M chinínu a  $1,6 \cdot 10^{-5}$  M chinidínu v 1 N-LiCl. Oscilogramy sú dokonale synchronizované, preto sa kryjú úplne.

3. Pri meraní depolarizačných potenciálov sa oscilogram získaný na derivačnom adaptéri a na jednosmernom zosilňovači premietne I. kanálom oscilografu. II. kanál sa po vypnutí časovej základne a po zapnutí vertikálneho zosilňovača samého oscilografu



Oscilogram 8.  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M chinotoxínu v 1 N-LiOH elektrolyte.

Oscilogram 9. Vľavo:  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M chinínu v 1 N-LiCl elektrolyte, vpravo:  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M cinchonínu v 1 N-LiCl elektrolyte.

využije na získanie vertikálnej čiary. Oscilogram 8 znázorňuje meranie depolarizačného potenciálu pomocou vertikálnej čiary.

a) Jednoduchšie postupujeme tak, že cez hrot zárezu depolarizátora premietneme vertikálnu čiaru pomocou vertikálneho vychyľovacieho potenciometra a odmeriame jeho vzdialenosť od ľavého slniečka oscilogramu. Ak vzdialenosť oboch slniečok odpovedá  $-1,8$  V, z nameranej vzdialenosti jednoducho vypočítame depolarizačný potenciál.

b) Ak vertikálny vychyľovací potenciometer nahradíme lineárnym merným potenciometrom, môžeme dosiahnuť presnejšie výsledky. Jazdec lineárneho potenciometra nastavíme na 0. Pomocným potenciometrom kalibrujeme merný drôt tak, aby posun od ľavého slniečka k pravému odpovedal  $-1,8$  V. Pri meraní premietneme vertikálnu čiaru tak, aby pretínala hrot zárezu depolarizátora, a na potenciometri odčítame hodnotu odpovedajúcu depolarizačnému potenciálu.

c) Pomocný potenciometer môžeme nahradiť zapojením merného potenciometra cez kalomelovú elektródu a kalibrovať tak, aby namerané hodnoty sa vzťahovali na kalomelovú elektródu. Spôsoby merania depolarizačného potenciálu, ktoré sme navrhli, kontrolovali sa po pridaní  $Tl^+$  meraním vzdialenosti zárezov. Hodnoty namerané pre zárezy cinchonínu v 1 N-LiCl elektrolyte sú tieto:

| použitá metóda    | katodický zárez | anodický zárez |
|-------------------|-----------------|----------------|
| a                 | 1,23 V          | 1,13 V         |
| b                 | 1,28 V          | 1,15 V         |
| c                 | 1,26 V          | 1,15 V         |
| po pridaní $Tl^+$ | 1,25 V          | 1,14 V         |

4. V mnohých prípadoch sa stáva, že oscilogramy rozličných štruktúrne blízkych látok sú veľmi podobné a ich rozlíšenie je možné len po prirovnaní fotografických záznamov oscilogramov alebo súčasným sledovaním na dvoch oscilografoch. Výhodnejšie je premietnuť oscilogramy oboch látok na tienidlo dvojkanálovej obrazovky pomocou synchronizovanej elektródovej dvojice. Tak máme možnosť veľmi pekne sledovať jemnú štruktúru zárezov oboch depolarizátorov a rozlíšiť malé rozdiely. Postupujeme takto: Priamo na doštičky dvojkanáloveho oscilografu zapojíme cez derivačný adaptér a jednosmerný zosilňovač elektródové dvojča. Elektródy ponoríme do elektrolytov so skúmanými depolarizátormi. Oscilogramy premietneme vedľa seba na tienidlo obrazovky tak, aby slniečka boli v jednej rovine, aby navzájom nerušili a spolu kmitali. Ak máme i najmenšie pochybnosti o jemnej štruktúre zárezu, obrazy môžeme premietnuť na seba tak, aby sa slniečka kryli. Oscilogram 9 znázorňuje  $5 \cdot 10^{-5}$  M chinínu (vľavo) a  $5 \cdot 10^{-5}$  M cinchonínu (vpravo) v 1 N-LiCl elektrolyte. Z oscilogramov môžeme bezpečne zistiť, že látky dávajú odlišné oscilogramy. Na druhej strane z oscilogramu 7 vidíme, že dve látky, v danom prípade chinín a chinidín, dávajú dokonale rovnaké oscilogramy.

Túto metódu môžeme použiť aj pri kvalitatívnom zisťovaní malých množstiev znečistenín. Postupujeme takto: Kanálom I premietneme na obrazovku oscilogram elektrolytu s čistou látkou (štandardom) a kanálom II so skúmanou látkou. Po porovnaní oboch obrazov sa bezpečne môžeme rozhodnúť, či ide o látku čistú alebo znečistenú.

Z uvedených príkladov vidieť, že pomocou dvojkanáloveho oscilografu môžeme zvládnuť aj také úlohy, ktoré nemožno vykonať elektronickým alebo mechanickým prepínaním, ktorých hlavným nedostatkom je, že horizontálne vychyľovanie nemožno urobiť pre každý oscilogram osobitne. Preto napr. pokus 4 nemôžeme týmto spôsobom realizovať. Aparatúra uvedeného zariadenia nie je taká náročná a zostavenie takého usporiadania síce vyžaduje určité skúsenosti, ale na jeho realizáciu okrem dvojkanálovej obrazovky

napr. RFT OR 2/160 nepotrebujeme nijaké zvláštne súčiastky. O konštrukcii takéhoto prístroja sa zmieňujeme na inom mieste.

*Autori ďakujú inž. K. Dillnbergerovi a St. Samuhellovi za ochotnú pomoc a dr. R. Kalvodovi za cenné pripomienky a rady.*

### Súhrn

Pomocou dvojkanaľového oscilografu sme zaviedli metódu oscilografickej polarografie na:

1. kvantitatívne stanovenie látok pomocou vodorovnej osi,
2. kvantitatívne stanovenie látok metódou dotitračnou, pomocou elektródovej dvojice,
3. presné a rýchle meranie depolarizačných potenciálov,
4. rozlíšenie veľmi podobných oscilogramov a bezpečné zistenie malých stôp znečistenín.

Presnosť dosiahnutá pri kvantitatívnych prácach bola 3—5 %. Opísané metódy sú rýchlo uskutočniteľné a dobre reprodukovateľné.

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОСЦИЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПОМОЩИ ДВУКАНАЛОВОГО ОСЦИЛЛОГРАФА

Л. МОЛНАР, К. МОЛНАРОВА

лаборатория физической химии Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Выводы

При помощи двуканалового осциллографа мы завели методику осциллографической полярографии для:

1. количественного определения веществ при помощи горизонтальной оси, количественного определения веществ методом дотитрования при помощи электродной двойки,
3. точного и быстрого измерения деполяризационных потенциалов,
4. для определения разницы подобных осциллограмм и для достоверного определения малых количеств нечистот.

Полученная точность при количественных работах была 3—5 %. Описанная методика является быстро исполняемой и дает репродуковательные результаты.

Поступило в редакцию 5. XI. 1955 г.

# QUANTITATIVE OSZILLOGRAPHISCHE POLAROGRAPHIE MITTELS DES ZWEISTRAHLEN-OSZILLOGRAPHES

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ

Laboratorium für physikalische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Mit Hilfe des Zweistrahlens-Oszillographes haben die Autoren eine Methodik der oszillographischen Polarographie eingeführt, uzw. für:

1. die quantitative Bestimmung von Stoffen mittels der waagerechten Achse,
2. die quantitative Bestimmung von Stoffen durch die Endtitrationsmethode, mittels eines Elektrodenpaars,
3. die genaue und rasche Messung der Depolarisationspotentiale,
4. die Unterscheidung sehr zweifelhafter Oszillogramme und die sichere Feststellung geringer Spuren von Verunreinigungen.

Die bisher erzielte Genauigkeit bei quantitativen Arbeiten war 3—5 %. Die beschriebenen Methodiken sind rasch durchführbar und dabei gut reproduzierbar.

In die Redaktion eingelangt den 5. XI. 1955

## LITERATÚRA

1. Heyrovský J., Forejt J., Z. phys. Chem. 193, 77 (1943).
2. Heyrovský J., Proc. int. Congress pure a. appl. Chem. London 11, 481 (1947).
3. Ševčík A., Collection 13, 349 (1947).
4. Kalvoda R., Chem. Listy 49, 759 (1955).
5. Kalvoda R., Macku J., Chem. Listy 48, 378 (1954).
6. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953, 117.

Došlo do redakcie 5. XI. 1955