

XI 3

5.15.33 547

## **POLAROGRAFICKÉ STANOVENIE O,O-DIETYL-O,*p*-NITROFENYLTIOFOSFÁTU a O-ETYL-DI(O,*p*-NITROFENYL)-TIOFOSFÁTU V TECHNICKOM PRODUKTE PARATIÓNU**

JOZEF KOVÁČ

*Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave - Predmestí*

Polarografické stanovenie O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu (ďalej uvádzaný ako paratión) v acetónovom prostredí [1] je skreslené O-etyl-di (O,*p*-nitrofenyl)-tiofosfátom, ktorý býva prítomný v niektorých technických produktoch paratiónu. O-etyl-di(O,*p*-nitrofenyl)-tiofosfát (ďalej uvádzaný ako bisparatión) obsahuje dve polarograficky aktívne skupiny, a preto vzhľadom na svoju molárnu koncentráciu skresľuje výsledok takmer dvojnásobne. Polvlnové potenciály paratiónu a bisparatiónu sú také blízke, že ich nemožno ani derivačnou metódou oddeliť. Ostatné metódy, ako kolorimetrická a fotometrická v ultrafialovej oblasti, sú zatažené tou istou chybou.

Pôvodná metóda bola prepracovaná v tom zmysle, že sa namiesto acetónového prostredia nevhodného pre stanovenie paratiónu vedľa bisparatiónu použilo alkoholické prostredie, v ktorom je bisparatión nepatrne rozpustený. Koncentrácia etylalkoholu sa upravila tak, aby sa mohlo pracovať i pri vyšších koncentráciách paratiónu, pričom sa však bisparatión nesmie vylúčiť z roztoku. Vyššie koncentrácie paratiónu sú výhodné aj z toho dôvodu, že sa pomer výšky prúdu základného elektrolytu, obsahujúceho časti etylalkoholu nasýteného bisparatiómom, a limitného prúdu paratiónu podstatne zvýši.

### *Princíp metódy*

Pripraví sa nasýtený roztok bisparatiónu v 96% etylalkohole za izbovej teploty a použije sa pri rozpúšťaní vzorky technického produktu paratiónu na stanovený objem. Paratión, ktorý je v etylalkohole dobre rozpustný, prejde do roztoku, zatiaľ čo prítomný bisparatión ostane nerozpustený. Zvýšenie limitného prúdu spôsobené nasýteným roztokom bisparatiónu sa eliminuje registrovaním základného elektrolytu, obsahujúceho časť etylalkoholu nasýteného bisparatiómom, vo forme aditívnej konštanty.

### **Pokusná časť**

#### *Prístroje a zariadenie*

Pracovalo sa na Heyrovského polarografe čs. Zbrojovka V 301. Použila sa nádobka podľa Lingana s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou (ďalej skrátene NKE), opatrenou pórovitou vložkou G3 so zábrusom s možnosťou výmeny katódovej časti.

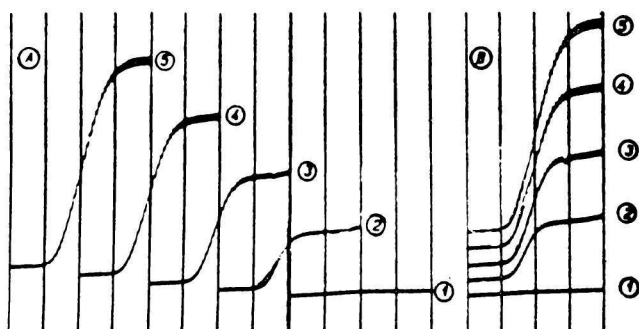
*Konštanty kapiláry:* Prietoková rýchlosť ortuti  $m = 2,42$  mg/sec a doba kvapky  $t = 2,25$  sec sa určila z priemernej hodnoty 60 kvapiek. Odpor nádobky bol zmeraný konduktometrickým mostíkom pri nulovom vkladanom napätí a mal hodnotu  $R_s = 2860 \Omega$ .

### Prehľad výsledkov

Základný elektrolyt obsahoval: 10 ml roztoku č. 1 + 2 ml 96% etylalkoholu.

Roztok 1 sa pripravil ako alkoholicko-vodný roztok (88% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 12 % H<sub>2</sub>O) 0,01 N HCl nasýtený za izbovej teploty KCl.

V uvedenom základnom elektrolyte sa registrovali krivky paratiónu, rozpusteného v čistom 96% etylalkohole (obr. 1), a krivky paratiónu, rozpusteného v etylalkohole nasýtenom bisparatiómom (obr. 2). Po odpočítaní aditívnej konštanty základného elektrolytu, obsahujúceho alikvotné množstvo etylalkoholu nasýteného bisparatiómom, sú kalibračné krivky paratiónu takmer rovnaké (obr. 3, krivky A, B).



Obr. 1 (časť A). Závislosť  $i_d$  paratiónu od koncentrácie za použitia 96% etylalkoholu ako rozpúšťadla.

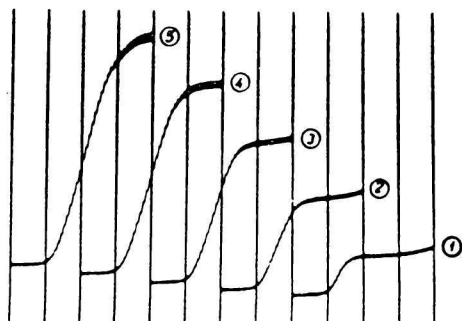
citlivosť: 1/150  
 abscisa: 200 mV  
 začiatok krivky: 0 V oproti NKE

č. krivky	zloženie polarografovaného roztoku	konc. paratiónu mg/l	konc. paratiónu milimól/l	$i_d$ $\mu$ A
1	10 ml roztoku č. 1 (udany v texte) + 2 ml etylalkoholu	0	0	0
3	10 ml roztoku č. 1 + 0,5 ml etylalkoholového roztoku paratiónu + 1,5 ml etylalkoholu	207	0,71	7,6
4	10 ml roztoku č. 1 + 1 ml etylalkoholového roztoku paratiónu + 1 ml etylalkoholu	415	1,42	14,8
5	10 ml roztoku č. 1 + 1,5 ml etylalkoholového roztoku paratiónu + 0,5 ml etylalkoholu	624	2,13	21,6
5	10 ml roztoku č. 1 + 2 ml etylalkoholového roztoku paratiónu	830	2,84	28,5

Obr. 1 (časť B). Je totožná s časťou A. Krivky sa líšia iba v usporiadaní pre pohodlnejšie vyhodnocovanie kalibračnej krivky vzhľadom na korekciu  $i_d$ . R<sub>s</sub>.

Pri vyhodnocovaní limitných prúdov paratiónu, ktoré dosahujú niekoľko desiatok mikroampérov, nemožno zanedbať činiteľ  $i_d \cdot R_s$ , pretože v udanom elektrolyte nadobúda také hodnoty, že treba korigovať potenciál limitného prúdu.

Odpor nádobky sa zmeral pri nulovom vkladanom potenciáli. V skutočnosti jeho hodnota pri potenciáli  $-0,7$  V oproti NKE je väčšia, lebo zmenšovaním doby kvapky vplyvom vkladaneho napätia sa súčasne zmenší aj povrch



Obr. 2. Závislosť  $i_d$  paratiónu od koncentrácie za použitia etylalkoholu nasýteného bisparatiómom ako rozpúšťadla.

citlivosť: 1/150

abscisa: 200 mV

začiatok krivky: 0 V oproti NKE

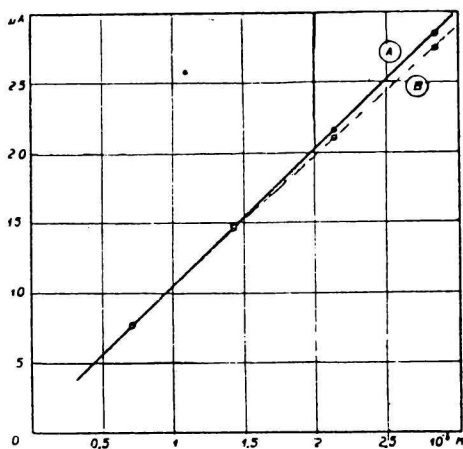
č. krivky	zloženie polarografovaného roztoku	konc. paratiónu mg/l	konc. paratiónu milimól/l	$i_d$ $\mu$ A po odpočítaní základného elektrolytu
1	10 ml roztoku č. 1 + 2 ml etylalkoholu nasýteného bisparatiómom	0	0	0
2	10 ml roztoku č. 1 + 0,5 ml etylalkoholického roztoku paratiónu nasýteného bisparatiómom + 1,5 ml etylalkoholu nasýteného bisparatiómom	207	0,71	7,6
3	10 ml roztoku č. 1 + 1,0 ml etylalkoholického roztoku paratiónu + 1 ml etylalkoholu nasýteného bisparatiómom	415	1,42	14,6
4	10 ml roztoku č. 1 + 1,5 ml etylalkoholického roztoku paratiónu nasýteného bisparatiómom + 0,5 ml etylalkoholu nasýteného bisparatiómom	624	2,13	21,0
5	10 ml roztoku č. 1 + 2 ml etylalkoholického roztoku paratiónu nasýteného bisparatiómom	830	2,84	27,4

kvapky. Vypočítaná hodnota  $R_s \text{ vyp.} = 4500 \Omega$  sa dosiahla postupnou aproximáciou pre správnu hodnotu  $i_d$  a z posunu polvlnových potenciálov pre rôzne  $i_d$  podľa vzťahu:

$$\Delta \frac{\pi}{2} = R_s \frac{id_1 - id_2}{2},$$

za predpokladu, že sa  $\frac{\pi}{2}$  vplyvom koncentrácie nemení.

V prípade, že chceme stanoviť obsah prítomného bisparatiónu, postupujeme takto: registruje sa krivka štandardu paratiónu, krivka vzorky obsahujúcej bisparatión a krivka základného elektrolytu bez bisparatiónu. Koncentráciu vzorky treba voliť tak, aby sa po pridaní základného elektrolytu nevytlúčil



Obr. 3. Diagram závislosti  $i_d$  paratiónu od koncentrácie. A-závislosť  $i_d$  paratiónu od koncentrácie. B-závislosť  $i_d$  paratiónu nasýteného bisparatiónom od koncentrácie po odpočítaní aditívnej konštanty základného elektrolytu, obsahujúceho bisparatión.

bisparatión. Z predchádzajúcej analýzy zistený percentuálny obsah paratiónu sa prepočíta na základe známej výšky limitného prúdu štandardu paratiónu na výšku limitného prúdu v mm pripadajúcu tejto koncentrácii.

Rozdiel medzi výškou vypočítanej vlny a nameranej vlny pripadá na prítomný bisparatión, ktorý vyhodnotíme pomocou štandardu bisparatiónu.

Uvedená metóda bola vyskúšaná i na metylanalógu paratiónu a bisparatiónu. Pri vyhodnocovaní bisparatiónu sa dopúšťame väčšej chyby spôsobenej odčítaním vlny paratiónu, ktorej výška je zaťažená normálnou relatívnou chybou polarografickej metódy, a odčítaním vlny vzorky, čo sa prejaví niekoľkonásobnou relatívnou chybou vzhľadom na malý obsah bisparatiónu.

## Súhrn

Bola vypracovaná metóda polarografického stanovenia O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu (ďalej skrátene paratión) za prítomnosti O-etyl-di(O,*p*-nitrofenyl)-tiofosfátu (ďalej skrátene bisparatión) s možnosťou nepriameho stanovenia bisparatiónu, ktorý v bežných stanoveniach skresľuje výsledky vplyvom koincidovania oboch vln.

Rušivý vplyv bisparatiónu bol eliminovaný rozpúšťaním vzorky v etylalkohole nasýtenom bisparatiónom, ktorý je v etylalkohole nepatrne rozpustný. Zvýšenie vlny, spôsobené bisparatiónom, eliminuje sa odpočítaním výšky základného elektrolytu, obsahujúceho alikvotný podiel etylalkoholu nasýteného bisparatiónom, vo forme aditívnej konštanty.

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ О,О-ДИЭТИЛ-О,П-НИТРОФЕНИЛ ТИОФОСФАТА И О-ЭТИЛ-ДИ(О,П-НИТРОФЕНИЛ)-ТИОФОСФАТА В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРОДУКТЕ ПАРАТИОНА

ИОСИФ КОВАЧ

*Исследовательский институт агрохимической технологии, Братислава*

#### Выводы

Был разработан метод полярографического определения О,О-диэтил-О,*p*-нитрофенил тиофосфата (в дальнейшем сокращено паратион) в присутствии О-этил-ди-(О,*p*-нитрофенил)-тиофосфата (в дальнейшем сокращено биспаратион) с возможностью косвенного определения биспаратиона, который при обычных определениях искажает результаты из-за совпадения обеих волн.

Нежелательное влияние биспаратиона было устранено растворением образца в этиловом алкоголе, насыщенном биспаратионом; биспаратион в этиловом алкоголе растворяется в незначительной степени. Повышение волны, вызванное биспаратионом устраняется вычетанием высоты основного электролита, содержащего соответствующую часть этилового алкоголя, насыщенного биспаратионом, в форме аддитивной постоянной.

Получено в редакции 21-го июня 1954 г.

### POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON O,O-DIETHYL-O,P-NITROPHENYLTHIOPHOSPHAT UND O-ETHYL-DI(O,P-NITROPHENYL)-THIOPHOSPHAT IN TECHNISCHEM PARATHIONPRODUKT

JOZEF KOVÁČ

*Institut für agrochemische Technologie, Bratislava—Predmestie*

#### Zusammenfassung

Eine Methode der polarografischen Bestimmung von O,O-diethyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphat (weiter abgekürzt als „Parathion“) bei Gegenwart von O-ethyl-di(O,*p*-nitrophenyl-)

nyl) thiophosphat (weiter abgekürzt als „Bisparathion“) ist beschrieben worden. Die Methode ermöglicht eine indirekte Bestimmung von Bisparathion, welches sonst die Ergebnisse durch Koinzidenz von beiden Stufen beeinflusst.

Der störende Einfluss von Bisparathion ist durch die Anwendung von an Bisparathion gesättigtem Äthylalkohol als Lösungsmittel für die Probe beseitigt worden. Die Löslichkeit von Bisparathion in Äthylalkohol ist gering. Die durch die Gegenwart von Bisparathion gegebene Stufenerhöhung wird durch Subtraktion von einer Konstante (gleich der Stufenhöhe des eine aliquote Menge der gesättigten alkoholischen Lösung von Bisparathion enthaltenden Grundelektrolyten) eliminiert.

In die Redaktion eingegangen am 21. VI. 1954

#### LITERATÚRA

1. Bowen C. V., Edwards, F. I., Anal. Chem. 22, 706 (1950).

Došlo do redakcie 21. VI. 1954