

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Chem. Listy 91, 122 – 125 (1997)

IMPLEMENTACE ELIMINAČNÍ POLAROGRAFIE NA ECO-TRIBO POLAROGRAFU

LUDEK HAVRAN*

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kottlářská 2, 611 37 Brno

Došlo dne 19.IV.1996

1. Úvod

Eliminační polarografie je novější elektrochemická metoda, která umožňuje pomocí jistých matematických operací s $i-t$ křivkami naměřenými na rtuťové kapající elektrodě eliminovat vybraný typ polarografického proudu¹. Pro získání eliminačních polarogramů je třeba určit hodnoty celkového polarografického proudu, jeho integrálu a derivace nebo dvojnásobného integrálu a vypočítat jejich lineární kombinace s vhodnými koeficienty. Pro eliminaci vybraného typu nebo kombinace dvou typů polarografických proudů je dále třeba získat koeficienty této eliminace¹⁻³. Ty lze určit kalibrací, to znamená měřením $i-t$ křivek depolarizátoru se známým průběhem elektrodového děje (viz 2.2.2.).

Pro získávání eliminačních polarogramů byl na katedře teoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy university sestaven adaptér k polarografu OH-105 (Radekils Budapešť), který určuje hodnoty integrálů a derivací analogově pomocí obvodů s operačními zesilovači³. Protože toto zařízení bylo značně poruchové a nespolehlivé, bylo účelné vybrat jiný novější přístroj a upravit jej pro potřeby eliminační polarografie. Digitalizace měření $i-t$ křivek také umožňuje z jednoho experimentu získat všechny typy eliminací^{1,2} při použití předem získaných eliminačních koeficientů.

Vzhledem k poměrně dostupnosti byl vybrán ECO-TRIBO polarograf (Polaro Sensors Praha). Je to přístroj určený pro běžná analytická stanovení. Dodávaný software

umožňuje provoz různých elektrochemických metod: Cyklické voltametrie, voltametrie s lineárním scanem, diferenční pulsní voltametrie, kombinace voltametrie s lineárním scanem a diferenční pulsní voltametrie s anodickým nebo katodickým strippingem a také různé typy adsorptivního strippingu. Vybraná elektrochemická měření lze provádět jak na pevných elektrodách, tak na stacionární rtuťové kapkové elektrodě s obnovitelným povrchem (tak zvaná tužková elektroda).

2. Popis provedených úprav

2.1. Úpravy hardware

Celé zařízení se skládá ze dvou částí a to z karty pro PC, která obsahuje digitální část zařízení (14-ti bitový AD převodník, 16-ti bitový DA převodník), a stojánku, na němž je umístěn elektrodový systém a který ve svém podstavci skrývá analogový potenciostat. Hlavním problémem v oblasti hardware byla nutnost použití kapající rtuťové elektrody, protože pro získání eliminačních polarogramů je třeba naměřit $i-t$ křivky na kapající elektrodě. Proto byla výrobcem dodávaná tužková stacionární elektroda nahrazena běžnou polarografickou kapilárou s rezervoárem. Z praktických důvodů byla mezi hadičku od rezervoáru a kapiláru vložena skleněná trubička s teflonovým kohoutem. Pomocí kohoutu lze uzavřít přívod rtuti a není nutno po skončení měření snižovat rezervoár nebo obracet kapiláru a zvedat její ústí. V trubičce mezi kohoutem a polarografickou kapilárou je zataven platinový kontakt. Tato elektroda je umístěna spolu s rezervoárem na samostatném stojanu, k němuž je přichycena držák a je vsunuta do otvoru pro tužkovou elektrodu. Doba kapky je řízena magnetickým klepátkem běžně dodávaným s ECO-TRIBO polarografem.

2.2. Softwarové vybavení

2.2.1. Program pro měření $i-t$ křivek

Dalším problémem bylo softwarové vybavení nutné

* současná adresa: Biofyzikální ústav AV ČR, Královopolská 135, 612 65 Brno

k řízení takto upraveného přístroje. Jelikož software dodávaný k ECO-TRIBO polarografu neumožňuje měření $i-t$ křivek a DC polarogramů, byl na základě dodané dokumentace⁴ a zdrojového textu původního software napsán v jazyku C program, který provede měření $i-t$ křivek. Po jeho spuštění se nejprve zadávají data pro měření: počáteční potenciál, koncový potenciál, velikost potenciálového kroku, doba kapky a název souboru pro uložení změřených a vypočtených dat. Pak se provede inicializace stojánku (je detegována verze potenciostatu, nastaveny převodníky, citlivost měření, elektrodový systém je připojen k potenciostatu). Dále dojde k odklepnutí kapky klepátkem (klepátko je řízeno digitálním výstupem převodnickové karty) a ustavení potenciálu. Posléze se naměří $i-t$ křivka. Program pak vypočte numerickými metodami integrály, derivace a dvojnásobné integrály naměřených $i-t$ křivek. Integrál a dvojnásobný integrál je vypočten lichoběžníkovou metodou a derivace je zjištěna podle vztahů z literatury⁵. Vzhledem k tomu, že získání $i-t$ křivek není bezchybné, obsahuje daný program vícenásobné změření $i-t$ křivky při jednom potenciálu a následné vypočítání průměru. Experimentálně bylo zjištěno, že pro běžná měření postačuje dvojnásobná kumulace $i-t$ křivek. Poté je opět odklepnuta kapka a ustaven nový potenciál atd. Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou uloženy do souboru pro další zpracování. Příklad získaných $i-t$ křivek je ukázán na obr. 1. Na rozdíl od křivek na neklepané kapce, popsanych v literatuře⁶, se na počátku naměřených křivek objevují píky, které jsou způsobeny prudkým pohybem elektrody bezprostředně po odklepnutí kapky. Uvedené píky však v eliminační polarografii nevaří, neboť jsou zahrnuty do experimentálně určených eliminačních koeficientů.

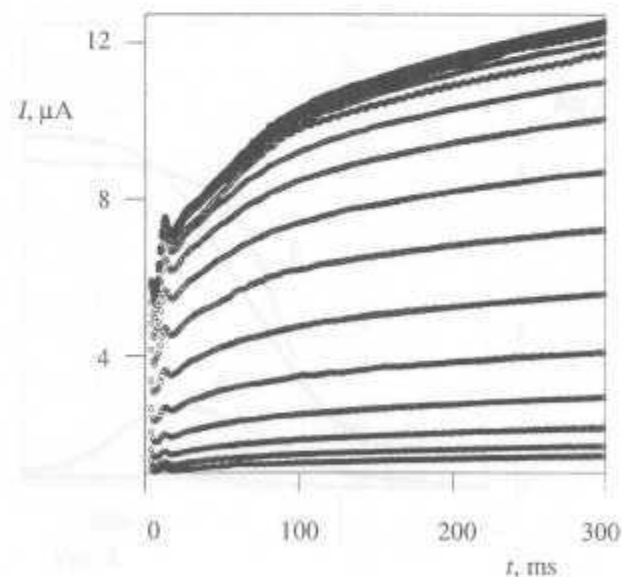
2.2.2. Program pro výpočet eliminačních koeficientů

Eliminační koeficienty lze získat kalibrací pomocí depolarizátoru se známým průběhem elektrodového děje. Pro eliminaci difuzního proudu je obvykle použit elektrochemicky reverzibilní depolarizátor, pro eliminaci kapacitního proudu lze použít základního elektrolytu v potenciálové oblasti, kde nedochází k jeho vylučování. K eliminaci kinetického proudu může získat koeficienty z měření základního elektrolytu a to v počátku jeho vylučování, kdy má polarografický proud kinetický charakter. Získaná data jsou zpracována programem, který pomocí upravené metody nejmenších čtverců z naměřených proudů, jejich integrálů a derivací nebo dvojnásobných integrálů koeficienty vypočte (koeficient pro hodnotu proudu je volen a zpravidla

je roven jedné). Takto získané eliminační koeficienty můžeme nazvat relativními. Vybraný typ (případně typy) polarografického proudu je eliminován, ale není známo měřítko, ve kterém jsou zobrazeny jiné proudy. Proto pro absolutní eliminaci je nutné získat ještě koeficient, který popisuje měřítko proudu, který má být zachován. Tento koeficient lze určit použitím relativních koeficientů na eliminaci signálu u depolarizátoru se známým průběhem elektrodového děje. Například použijeme koeficientů pro eliminaci kinetického a kapacitního proudu (viz 3.3.) na reverzibilní polarografickou vlnu kadmenných iontů a z rozdílu velikostí vln před a po eliminaci určíme tento koeficient. Pak vynásobením eliminačního polarogramu získaného relativní eliminací dostáváme absolutní eliminační polarogram.

2.2.3. Program pro výpočet lineární kombinace

Data určená k samotné eliminaci, jsou zpracována jiným programem, který vypočte sumu proudů, jejich integrálů a derivací nebo dvojnásobných integrálů, vynásobených příslušnými eliminačními koeficienty. Tento program také provede vyhlazení získaného eliminačního polarogramu a to Clarkovou metodou⁷. Hodnota sumy po vyhlazení a příslušný potenciál, tedy vlastní eliminační polarogram, jsou pak uloženy do souboru a mohou být zo-



Obr. 1.: $i-t$ křivky Cd^{2+} ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) v oblasti potenciál -400 mV až -720 mV (vs. sat. KCl/AgCl/Ag). Nejspodnější křivka odpovídá počátečnímu potenciálu -400 mV , pro každou vyšší křivku se potenciál mění po kroku -20 mV . Základní elektrolyt KCl ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), doba kapky 1 s

brazeny pomocí vhodného grafického programu (např. GRAPHER nebo MS EXCEL).

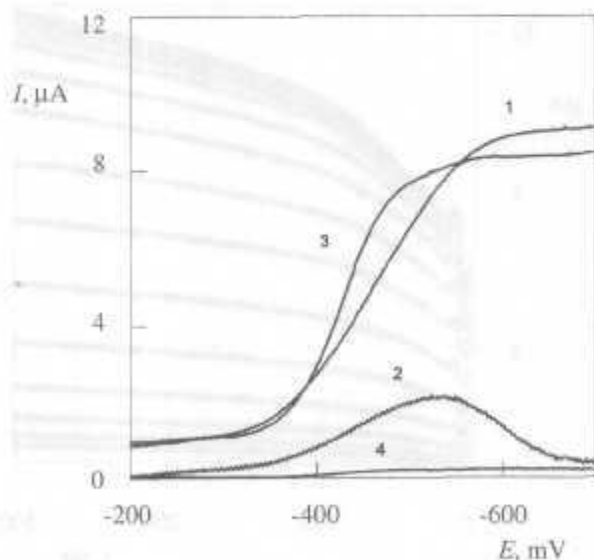
3. Ověření funkce zařízení

3.1. Experimentální podmínky

Všechny použité chemikálie (Lachema) byly p.a. čistoty. Pro přípravu roztoků bylo použito deionizované vody. Všechny roztoky byly před měřením vybublány proudem argonu. Bylo pracováno v tříelektrodovém zapojení: pracovní elektroda – rtuťová kapková, referentní elektroda – nasycená argenchloridová, pomocná elektroda – platinová.

3.2. Eliminace difuzního proudu

Jedním ze zkušebních experimentů byla eliminace difuzního proudu u reverzibilního a ireverzibilního depolarizátoru (bylo použito dvojnásobné eliminace difuzního a kapacitního proudu, eliminace byla pouze relativní). Jako příklad ireverzibilního depolarizátoru byly vybrány olovnaté ionty v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ dusičnanu draselného jako základním elektrolytu. Příkladem reverzibilního elektrodového procesu byl roztok téhož depolarizátoru v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ chlo-

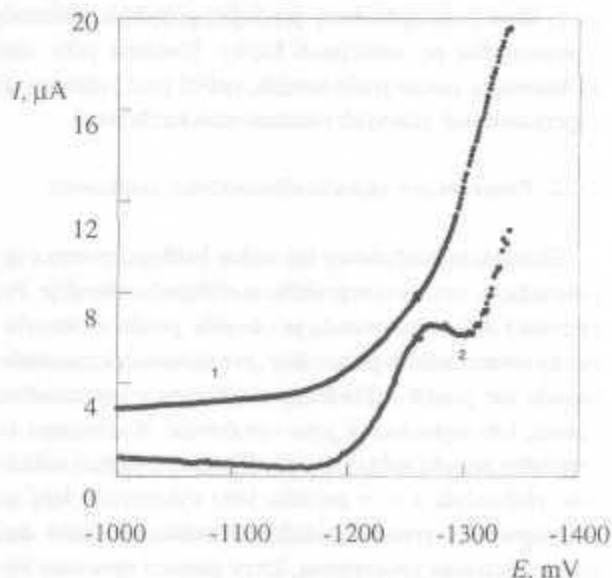


Obr. 2. DC (tast) a eliminační polarogramy Pb^{2+} ($c = 1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$). 1 - DC (tast) polarogram, základní elektrolyt KNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), 2 - eliminační polarogram, základní elektrolyt KNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), 3 - DC (tast) polarogram, základní elektrolyt KCl ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), 4 - eliminační polarogram, základní elektrolyt KCl ($c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). Doba kapky 1 s

ridu draselném jako základním elektrolytu. Koeficienty pro eliminaci byly získány z měření kadmnatých iontů. Jak je vidět na obr. 2 odpovídají výsledky měření průběhu předpokládanému teorií eliminační polarografie^{1,2}. To znamená, že dochází k úplné eliminaci reverzibilní polarografické vlny a v případě ireverzibilního depolarizátoru vzniká pík. Ireverzibilní polarografická vlna má zpočátku kinetický charakter (tento typ proudu není eliminován vybranou eliminační relací, je pouze deformován), poté má difuzní charakter a proud je zcela eliminován. Tak dojde ke vzniku píku.

3.3. Eliminace kinetického proudu

Jako ukázka možnosti eliminace kinetického proudu bylo vybráno odkrytí vlny redukce inosinu. Inosin je purinový nukleosid skládající se z hypoxanthinu a ribosy. Tato látka se redukuje v kyselém prostředí v blízkosti vybíjení vodíkových iontů. Její redukční signál je v DC polarografii, normální pulsní polarografii a cyklické voltametii překryt signálem redukce vodíkových iontů základního elektrolytu. Pouze v diferenční pulsní polarografii lze získat signál odpovídající redukci inosinu⁸. Eliminací vybíjení vodíkových iontů, které má charakter kinetického proudu, byla odkryta redukční vlna inosinu viz obr. 3 (bylo použito absolutní dvojnásobné eliminace kapacitního a kinetického proudu se zachováním difuzního proudu; pro eliminaci sloužily hodnoty proudu, integrálu a dvojnásobného integ-



Obr. 3. DC (tast) a eliminační polarogram inosinu ($c = 5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). 1 - DC (tast) polarogram. 2 - eliminační polarogram. Základní elektrolyt fosfátový pufr $\text{pH} = 2,2$, doba kapky 1 s

rálu). Relativní eliminační koeficienty byly získány měřením počátku redukce kationtů základního elektrolytu (fosfátový pufr), měřítko pro absolutní eliminaci bylo získáno měřením kademnatých iontů.

4. Závěr

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že po popsání úpravách lze ECO-TRIBO polarograf použít pro měření *i-t* křivek na rtuťové kapkové elektrodě a tedy také pro získání eliminačních polarogramů. Experimentální příklady prakticky ukazují rozlišení reverzibilního a ireverzibilního elektrodového děje a rozšíření rozsahu pracovního potenciálu do negativní oblasti.

Tato práce byla vykonána v rámci postgraduálního pobytu pod vedením Doc. RNDr. O. Dračky, DrSc. a s podporou grantu č. 203/94/0520 Grantové Agentury ČR.

LITERATURA

1. Dračka O.: Collect. Czech. Commun. 51, 288 (1986).
2. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 296, 405 (1990).
3. Kořenek K., Trnková L., Dračka O.: Chem. Papers 44, 527 (1990).
4. Polaro 4 (firemní dokumentace) verze č. 14, W & H v.o.s., Praha 1994
5. Savitsky A., Golay M.: Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
6. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962
7. Clark R. M.: J. R. Stat. Soc. B 39, 107 (1977).
8. Havran L.: *Diplomová práce*. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno 1992

L. Havran (Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno):
Implementation of Elimination Polarography on ECO-TRIBO Polarograph

ECO-TRIBO polarograph, the polarographic system for common analytical use, was adapted for recording the so-called elimination polarograms with mercury drop electrodes. The described adaptations and programs were tested on various examples.

DETEKCE 2-CHLORBENZYLIDENMALONONITRILU V OVZDUŠÍ

VLADIMÍR PITSCHMANN

Oritest s.r.o., Na Bělidle 21, 150 00 Praha 5

Došlo dne 26.VIII.1996

2-Chlorbenzylidenmalononitril poprvé syntetizovali v roce 1928 Corson a Stoughton¹, podle kterých dostal v USA a Velké Británii kódové označení CS (ve Francii OCBM nebo CB, ve Švédsku K-62). Látka CS je považována za vysoce účinný slzotvorný iritant a respirační algogen (tj. způsobuje nesnesitelné bolesti), proto se používá v řadě zemí jako standardní policejní látka. Masově byla nasazena Spojenými státy ve válce v Indočíně. V některých armádách se dosud používá ke kontrole těsnosti ochranných masek.

Základní kolorimetrické a spektrofotometrické metody analýzy látky CS jsou založeny na stanovení malononitrilu nebo *o*-chlorbenzaldehydu jako produktů alkalické hydrolyzy této látky. Mezi nejznámější patří reakce s chloranilem² a dalšími chinony³ za vzniku modrých, zelených nebo červených adičních produktů. Citlivé stanovení je založeno na reakci malononitrilu se stabilizovanými diazoniovými solemi za vzniku azobarviv⁴. Oxidací manganistanem draselným vznikají kyanidy, které se stanovují s využitím metody vedoucí ke vzniku polymethinových barviv⁵. S ninhydrinem se tvoří žlutý reakční produkt jako výsledek složitějšího oxidačně-eliminačního procesu⁶. Další metody jsou založeny na reakci s *m*-dinitrobenzenem za vzniku oranžového zbarvení⁷ a s benzofuroxanem za vzniku zbarvení fialového⁸. S formaldehydem v prostředí koncentrované kyseliny sírové poskytuje látka CS žluté zbarvení⁹. Reakce s chinony¹⁰, s ninhydrinem¹¹ a další reakce s nitroprusidem sodným¹² byly využity i pro detekční trubičky.

V tomto článku je popsán nový způsob detekce látky CS v ovzduší detekční trubičkou založenou na reakci s chromogenním činidlem 2,2'-dithiobis(5-nitropyridinem) (I).

