

ARTEFAKTY V OSCILOGRAFICKÉ POLAROGRAFII

MICHAEL HEYROVSKÝ

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Je diskutována podstata a vznik tzv. artefaktů pozorovaných při polarisaci rtuťové kapkové elektrody střídavým proudem. Je upozorněno na různé typy artefaktů.

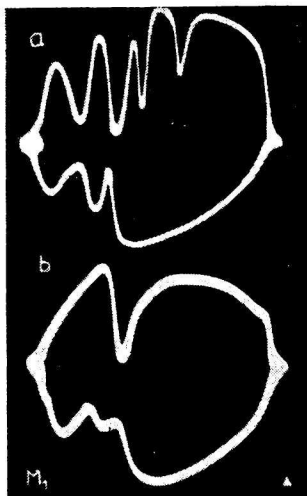
V oscilografické polarografii se setkáváme často s výsledky, které nelze vysvětlit prostým srovnáním s daty známými z klasické polarografie. Příčina tkví v rozdílném způsobu polarisace kapkové elektrody u obou metod.

Je tu jednak rozdíl v nabíjecích proudech. Střední nabíjecí proud v klasické polarografii, řádu 10^{-7} A, je obvykle zanedbatelný proti elektrolytickému. Naproti tomu v oscilografické polarografii vnuceným střídavým proudem je nabíjecí proud stejného řádu s elektrolytickým, a proto každá změna diferenciální kapacity, ať již způsobená přítomností povrchově aktivní látky nebo jen změnou základního elektrolytu v roztoku, se zřetelně projeví na křivkách. Tyto změny jsou souhrnně označovány jako kapacitní efekty. Kapacitní efekty způsobené adsorpcí jsou patrné v klasické polarografii jen při nejvyšších citlivostech nebo za použití tryskové elektrody.

Druhý bod, v němž se obě metody liší, je rozdílný rozsah potenciálové změny na jedné kapce. V polarografii roste každá rtuťová kapka při prakticky konstantním potenciálu (maximální změna asi 20 mV během růstu kapky); difusní vrstva kolem elektrody je tvořena pouze depolarisátorem a zplodinou jeho elektrodové reakce vznikající při daném potenciálu. S odkápnutím odnese kapka zplodiny reakce s sebou a na novém povrchu probíhá celý děj opět podle vloženého potenciálu, bez ohledu na děje, jež proběhly na předchozích kapkách. (Toto platí zcela přesně u vodorovné kapiláry, kde nenastává přenos koncentrační polarisace.) V oscilografické polarografii naproti tomu se během růstu jedné kapky změní potenciál ve velkém rozsahu — obyčejně kolem 2 V; při střídavé polarisaci s frekvencí 50 c/s se tato změna od 0 do 2 V a zpět opakuje asi 200 krát na jediném povrchu. Produkty reakce, která proběhla při určitém potenciálu, zůstávají v difusní vrstvě i při další polarisaci a mohou se buď samy účastnit jiné elektrodové reakce, nebo se chemicky přeměnit na novou látku elektrodově aktivní.

Takové látky, které nejsou obsaženy v původním systému roztok—elektroda, ale vznikají na elektrodě teprve během její polarisace, nazýváme obecně artefakty [1] (doslova: látky uměle vytvořené). V klasické polarografii na vznik a povahu těchto látek usuzujeme nepřímou z tvaru vln a ze závislosti půlvlnových potenciálů na různých faktorech. Přímou se projeví některé z nich při použití Kalouskova přepínače nebo stálé visící kapky; jejich působení je však zcela typické pro oscilopolarografické metody.

V některých případech, zejména u organických depolarisátorů, vzniká na elektrodě tak velký počet artefaktů, že se oscilopolarografické výsledky stávají nepřehlednými. Například alkalický roztok nitrobenzenu [2], dávající jednu polarografickou redukční vlnu, poskytuje při elektrolyse střídavým proudem na křivce $dE/dt = f_1(E)$ sedm zářezů (čtyři katodické a tři anodické), z nichž jeden přísluší redukci nitrobenzenu a ostatní různým artefaktům (oscilogram 1).



Oscilogram 1. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E) \cdot 10^{-3}$ m nitrobenzenu v 1 m-KOH.
a) na kapkové, b) na tryskové elektrodě.

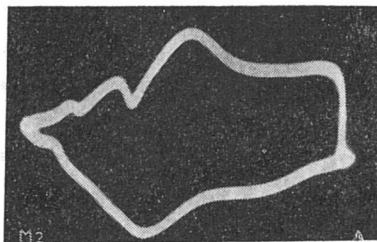
Podle způsobu, jakým artefakty na elektrodě vznikly, můžeme rozeznávat artefakty elektrochemické a chemické. Elektrochemické, kterých je většina, jsou přímé produkty elektrodové reakce; chemické vznikají z nich následnou reakcí. Tak například při zmíněné redukci nitrobenzenu v alkalickém prostředí vznikají na kapce nitrosobenzen a fenylhydroxylamin [3] jako elektrolytické artefakty reagující spolu za tvorby chemického artefaktu, azoxybenzenu, který se dále redukuje ireversibilně na azobenzen.

Jakýmsi přechodem mezi elektrochemickými a chemickými artefakty jsou sloučeniny se rtuť, které vznikají na elektrodě reakcí složek roztoku nebo artefaktů s ionty rtuť vysílanými z elektrody při pozitivních potenciálech. Z těchto sloučenin se při negativnějších potenciálech redukuje rtuť. Na polarografických křivkách je možno v takových případech pozorovat jen anodické vlny tvorby sloučenin se rtuť; při potenciálech, kde by došlo k jejich redukci, tyto sloučeniny na povrchu kapek již nejsou. Sem patří především účinky komplexotvorných látek, jako kyanidových iontů [4] (oscilogram 2), komplexonu aj., ale také acetylenu [5] a některých ketonů v alkalickém prostředí [6], kde dochází k tvorbě organortuťných sloučenin.

Artefakty se na elektrodě mohou projevovat různým způsobem: buď se oxydují, nebo redukují, nebo jen mění kapacitu elektrody bez přenosu elektrického náboje; u mnoha případů je elektrodová reakce artefaktů spojená s adsorpcí.

Výklad oscilopolarografických efektů je často obtížný; k jednoznačnému závěru je možno zpravidla dojít teprve na základě výsledků několika pokusných metod. Vychá-

zíme ze srovnání s klasickou polarografií: zářezy na oscilopolarografických derivačních křivkách, které není možno podle potenciálu přiřadit polarografickým vlnám, přísluší buď kapacitním efektům, nebo artefaktům. Kapacitní efekty způsobené povrchově aktivními látkami z roztoku lze snadno určit srovnáním s křivkami čistého základního elektrolytu, nejlépe pomocí metody srovnávacích titrací [7]; v oblasti adsorpce je derivační křivka vlivem snížené kapacity elektrody zvýšena.



Oscilogram 2. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ $5 \cdot 10^{-4}$ M-KCN v 1 M acetátovém pufru.

Při srovnávání oscilopolarografických a polarografických výsledků se setkáme také s případy, kdy polarografické vlně neodpovídá žádný zářez na oscilopolarografické křivce. Dochází k tomu tehdy, když produkt elektrodového děje zůstává u povrchu elektrody a brání vlastní reakci. Takový je případ iontů hliníku, kde hydroxyd hlinitý jako zplodina reakce zůstává adsorbován na kapce a brzdí další redukci [8]. Když zaznamenáváme jednotlivě za sebou první, druhý a další polarizační cykly, dostaneme na první křivce zářez, který je na druhé menší a na páté až šesté zmizí úplně.

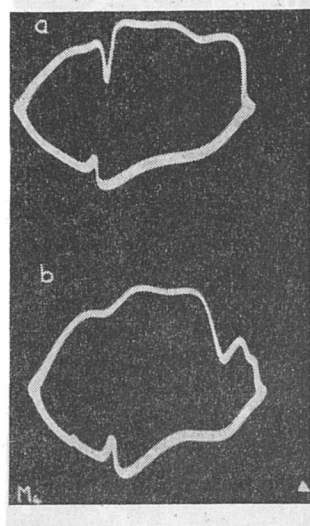
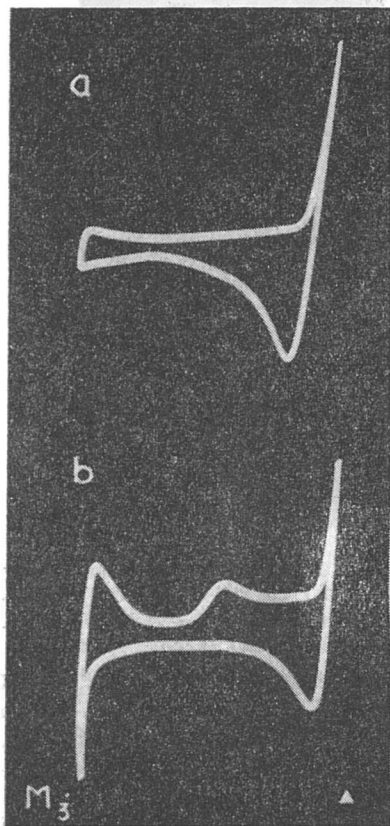
Při reversibilní elektrodové reakci leží zářez artefaktu na opačné větvi křivky při témže potenciálu jako zářez původního depolarisátoru. Z pouhé oscilopolarografické křivky však nemůžeme říci, je-li depolarisátor v roztoku v oxydované formě a artefakt na elektrodě v redukované anebo obráceně, nebo kolik procent depolarisátoru je v roztoku v oxydované a kolik v redukované formě. V tomto směru jsme odkázáni na klasickou polarografii.

Leží-li dva zářezy na křivce $dE/dt = f_1(E)$ proti sobě při témže potenciálu, může též jít o dva různé, nezávislé procesy, zvláště jsou-li zářezy rozdílné svým vzhledem.

Artefakty vznikající ireversibilní reakcí je snáze identifikovat. Jako vodítko tu může sloužit reakce křivky na změnu stejnosměrné složky proudu: zpolarisujeme-li elektrodu tak, že potenciál nedosáhne hodnoty, při níž dochází k primární elektrodové reakci, netvoří se dále artefakt a zářez příslušející artefaktu zmizí. Nedosáhne-li elektroda potenciálu redukce zinku, zmizí zářez oxydace zinkové amalgámy. Z toho vyplývá, že hloubka zářezu artefaktu je citlivá na nastavení stejnosměrné složky. To je zejména patrné, nastává-li primární děj při jednom z krajních potenciálů. Trojmocný chrom, například [9], tvoří v louhu chromitan, jenž se ireversibilně oxyduje na chroman při potenciálech o málo negativnějších než potenciál rozpouštění rtuti — na křivce $dE/dt = f_1(E)$ se tato reakce ani neprojeví. (Na oscilogramu 3 je uvedena křivka $i = f_2(E)$ pořízená s trojúhelníkovým střídavým napětím frekvence 50 c/s.) Chroman se pak v katodické fázi následujícího cyklu redukuje zpět na chromitan. Není-li elektroda polarisována k dostatečně pozitivním potenciálům (tj. nesvítlí-li jasně levý okrajový bod křivky $dE/dt = f_1(E)$ na obrazovce), katodický zářez chromanu se neobjeví. Je tedy zřejmé, že pro získání reprodukovatelných výsledků při analytickém využití oscilopolarografických křivek je třeba

vhodnou volbou střídavé a stejnosměrné složky proudu polarisovat elektrodu v maximálním rozsahu potenciálů – tj. tak, aby okrajové body křivky zůstaly po celou dobu kapky na mezních potenciálech rozpouštění rtuti a vylučování kationtu základního elektrolytu.

K objasnění povahy artefaktu přispívá sledování změn křivky při změně koncentrace nebo složení základního elektrolytu. Změnou základního elektrolytu měníme jednak

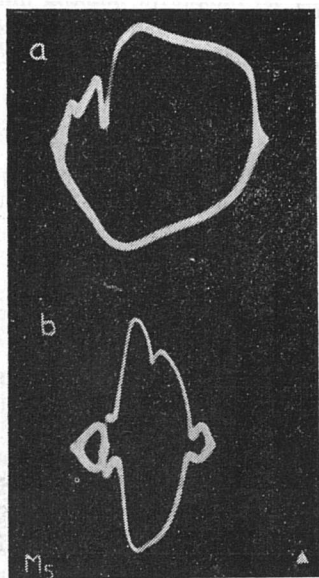


Oscilogram 3. Oscilopolarografické křivky $i = f_2(E)$ 10^{-3} M-CrCl₃ v 1 M-KOH. Elektroda polarisována střídavým trojúhelníkovým napětím frekvence 50 c/s; potenciál (a) nedosahuje, (b) dosahuje anodické oxidace.

Oscilogram 4. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ $5 \cdot 10^{-4}$ M-CS₂ v 1 M acetátovém pufru. (a) na kapkové, (b) na tryskové elektrodě.

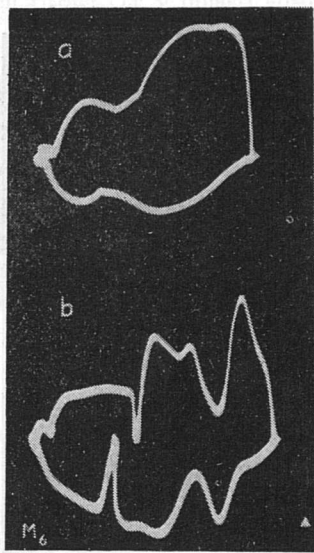
látku, která se může s depolarisátorem podílet na tvorbě artefaktu, jednak měníme potenciálové meze, jichž může elektroda při polarisaci dosáhnout; omezování potenciálů přidavkem různých elektrolytů v nadbytku můžeme určit potenciál, při kterém ke vzniku artefaktu dochází. Sirouhlík, jehož oscilopolarografické zářezy jsou způsobeny sírníkovými ionty [10], produkty primární redukce sirouhlíku, dává v různých roztocích přibližně stejný efekt, pokud potenciál elektrody dosahuje dostatečně negativních hodnot. Při nadbytku zinečnatých iontů v roztoku zmizí zářezy sirouhlíku, protože nemůže dojít k primární redukci sirouhlíku na sírník, která nastává při $-1,25$ V, když zinečnaté ionty se redukují při $-1,05$ V (v octanovém pufru, SKE) (oscilogram 4). S acetylenem naproti tomu dostaneme zářez redukce sloučeniny se rtutí jen v koncentrovaných loužích [5] a ionty hlinité se projevují složitým artefaktem výhradně za přítomnosti lithia v roztoku [11]. Změna základního elektrolytu může tedy způsobit zásadní změnu

v chování látky na elektrodě. Aceton dává v alkalickém roztoku artefakt — sloučeninu se rtuť tvořící se při pozitivních potenciálech; v kyselině vzniká z acetonu artefakt naopak při negativních potenciálech, spojený se značným kapacitním efektem [12] (oscilogram 5).



Oscilogram 5. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E) 10^{-3} \text{ M}$ acetonu.

(a) v 1 M-KOH, (b) v 1 M-HCl.



Oscilogram 6. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E) 10^{-2} \text{ N-FeSO}_4$ v 1 M-KCl.

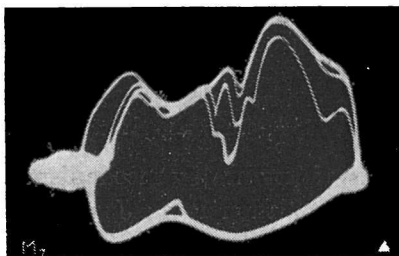
(a) za nepřístupu vzduchu, (b) na vzduchu.

Je-li v roztoku přítomen kyslík, dochází na elektrodě k jeho redukcí, i když to není z křivek patrné, a zplodiny této redukce — peroxid vodíku a hydroxylové ionty — mohou s depolarisátorem tvořit různé artefakty. To pozorujeme například s ionty železnatými, manganatými [4], kobaltnatými a s kadmíem a olovem v neutrálních základních elektrolytech; po odstranění kyslíku se křivka zjednoduší (oscilogram 6).

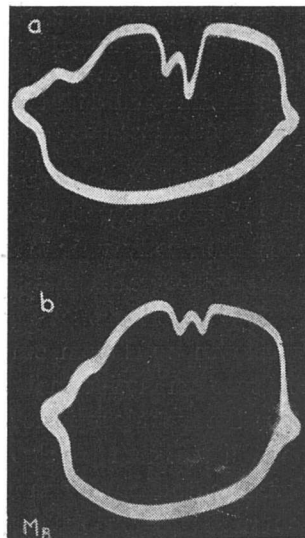
S pomocí Kalouskova přepínače si můžeme ověřit vznik jednoduchých artefaktů při určitém konstantním potenciálu. Cenné informace o mechanismu oscilopolarografických efektů podávají již zmíněné křivky, zaznamenané při jednotlivých polarizačních cyklech metodou podle R. Kalvody a J. Macků [13]. Tyto křivky nám ukazují, že některé artefakty se objevují teprve po prvním cyklu a s opakováním polarisace se hromadí na elektrodě, jak je tomu například u hliníku za přítomnosti lithia [14]. Jiné artefakty vzniknou v prvním cyklu a opakovanou polarisací jejich efekt mizí — tento případ pozorujeme například u thiosíranu [13], kde se na první křivce objeví šest zářezů, z nichž po několika cyklech zbude jeden (oscilogram 7).

Cennou pomocí při studiu elektrodových procesů je trysková elektroda. Rychlá obnova povrchu elektrody tu dovoluje proběhnout jen nejjednodušším reakcím, odpadá hromadění reakčních zplodin a reakce mezi nimi. Křivky s tryskovou elektrodou jsou proto zpravidla jednodušší než křivky téhož roztoku zaznamenané s kapkovou elektrodou (srov. oscilogram 1). Z artefaktů se na tryskové elektrodě mohou uplatnit jen jednoduché

artefakty elektrochemické a sloučeniny se rtutí. Zdviháním rezervoáru rtuti zvyšujeme průtokovou rychlost a zkracujeme dobu, po kterou se artefakty mohou udržet na elektrodě; jejich zářezy se následkem toho zmenšují a případně úplně vymizí (oscilogram 8; srovnej též pozitivní katodický zářez na oscilogramu 4a—b). Některé děje jsou naopak lépe patrný s tryskavou elektrodou, kde se nemohou dostatečně uplatnit brzdivé účinky



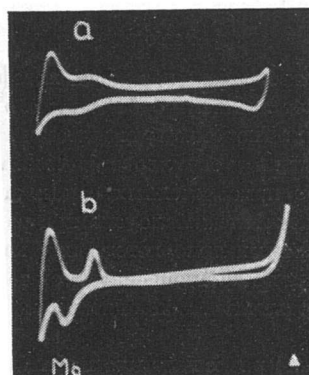
Oscilogram 7. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ 10^{-3} M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve 2 M-KCl. Zaznamenáno prvních 5 křivek.



Oscilogram 8. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ acetyleny v 5 M-NaOH. (a) na kapkové, (b) na tryskavé elektrodě.

reakčních produktů. Například zářez redukce sirouhlíku, vedle nápadného zářezu artefaktu — siřníkových iontů — sotva patrný na kapkové elektrodě, na tryskavé elektrodě se projeví velmi výrazně (oscilogram 4).

Jsou-li artefakty dostatečně stálé, je možno k jejich sledování použít stálou rtuťovou elektrodu o malém povrchu, jakou je visící kapka (nejlépe v úpravě podle J. Vogela [15]), a registrovat křivky v klasickém polarografickém zapojení. Touto cestou lze



Oscilogram 9. Oscilopolarografické křivky $i = f_2(E)$ 1 M- MgCl_2 . Elektroda polarisována střídavým trojúhelníkovým napětím frekvence 50 c/s; potenciál (a) nedosahuje, (b) dosahuje vylučování vodíku.

například zachytit též artefakty vznikající v hořečnatých solích jako základních elektrolytech, zpolarisujeme-li elektrodu k dostatečně negativním potenciálům, kde při redukci hořečnatých iontů dochází k vývoji vodíku. Hydroxylové ionty vzniklé při tom na povrchu elektrody vytvoří chemický artefakt — sraženinu hydroxydu hořečnatého, která zůstává dále naadsorbovaná na elektrodě a dává adsorpční a desorpční zářezy na pozitivní straně od elektrokapilárního maxima. Zvláště silný je tento efekt v roztocích nitrátů, kde redukcí nitrátových iontů vzniká velké množství iontů OH^- . Za přítomnosti iontů amonných, kdy se hydroxyd hořečnatý nesráží, nedochází k tvorbě artefaktu a zářezy se neobjeví. Jde zde o častý případ elektrodové reakce kombinované s chemickou reakcí a s adsorpcí, odlišný od dějů čistě elektrolytických nebo adsorpčních. (Na oscilogramu 9 je popsán efekt ukázaný na $i-E$ křivce, kde je lépe patrný než na křivce $dE/dt = f_1(E)$.)

Jak vyplývá z uvedených příkladů, artefakty hrají v mechanismech elektrodových dějů v oscilografické polarografii prvořadou úlohu. Jsou to látky měnící vlastnosti elektrody v průběhu elektrolysy; jejich působení nespádá v úvahu v klasické polarografii, jejíž jednou z předností je, že povrch elektrody zůstává stále čerstvý. Oscilografická polarografie však přinesla možnost sledovat reprodukovatelným způsobem změny nastávající na elektrodě během elektrolysy a využít tyto změny i k analytickým účelům. V tomto směru na oscilografickou polarografii navazuje v poslední době použití stálé rtuťové kapky v polarografii. Podrobnější výzkum elektrodových reakcí, k nimž dochází v oscilopolarografických metodách, by mohl pomoci i při studiu procesů na pevných elektrodách, jichž je rtuťová kapková elektroda ideálním modelem.

АРТЕФАКТЫ В ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

МІХАЕЛ ГЕЙРОВСКІЙ

Полярографический институт Чехословацкой академии наук
в Праге

Выводы

В осциллографической полярографии называем артефактом вещество, которое не содержит раствор, но возникает на электроде в ходе его поляризации и проявляется на осциллографических кривых. Творение артефактов часто является одной из причин разности результатов приобретенных осциллографическим и полярографическим методами. Сравнением результатов приобретенных осциллографическим и полярографическим методами или с переключателем Калоуска при различных частотах, изучением первых кривых, сравнением кривых приобретенных с капельным и струйчатым электродами и наблюдением влияния постоянной слагаемой тока и состава фона на осциллографическую кривую, можно отличить, принадлежит ли эффект веществу присутному в растворе или артефакту.

Более подробное исследование разрешает классифицировать артефакты до нескольких групп. По возникновению можно отличить артефакты электрохимические и химические, или первичные и вторичные; по поведению восстанавливающиеся или окисляющиеся и артефакты адсорбционные.

ARTEFAKTE IN DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE

MICHAEL HEYROVSKÝ

Polarographisches Institut

an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Praha

Zusammenfassung

Als Artefakte bezeichnen wir in der oszillographischen Polarographie jene Verbindungen, die in der untersuchten Lösung nicht anwesend sind, sondern die erst im Verlaufe der Polarisation der Elektrode an deren Oberfläche entstehen und Einschnitte an den oszillopolarographischen Kurven bieten. Die Bildung der Artefakte ist einer der Gründe der oft unterschiedlichen Resultate der oszillographischen Methode von der klassischen Polarographie. Durch den Vergleich der oszillographischen Resultate mit der klassischen Polarographie und dem Umschalter nach Kalousek bei verschiedenen Frequenzen, durch Vergleich der Kurven, die mit der tropfenden und strömenden Elektrode aufgenommen wurden, durch das Studium der „ersten“ Kurven und Verfolgen des Einflusses der Gleichstromkomponente und der Zusammensetzung der Grundlösung auf die oszillographische Kurve können wir unterscheiden, ob der Einschnitt der Verbindung die in der Lösung anwesend ist oder einem Artefakt gehört.

Ein ausführliches Studium ermöglicht es, die Artefakte in mehrere Gruppen einzuteilen. Dem Ursprung nach können wir elektrochemische und chemische, event. primäre und sekundäre Artefakte unterscheiden; nach dem Verhalten können wir die Artefakte auf reduzierbare oder oxydierbare und adsorptive teilen.

ARTEFACTS IN OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY

MICHAEL HEYROVSKÝ

Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Praha

Summary

Substances which are not present in the solution, but which are formed at the electrode in the course of its polarization and cause changes of the oscillographic curves are called in oscillographic polarography artefacts. The formation of artefacts is one of the reasons of the frequent difference between the results of the oscillographic methods and those of the classical polarography. By comparing the oscillographic results with the classical polarography and with the commutator according to Kalousek using various frequencies, by studying the first curves, by comparing the curves obtained with the dropping and the streaming electrode and by following the influence of the d. c. component and of the composition of the supporting electrolyte on the oscillographic curve it can be distinguished, whether the effect is caused by a substance present in the solution or by an artefact.

A more detailed study enables us to classify the artefacts into several groups. According to their origin electrochemical and chemical, event. primary and secondary artefacts can be distinguished; according to the behaviour we know reducible, oxidizable and adsorptive artefacts.

LITERATURA

1. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953, 97. — 2. Ibid. 105. — 3. Volke J., Chem. zvesti 14, 807 (1960). — 4. Heyrovský J., Techn. práce 5, 475 (1953). — 5. Heyrovský J., Techn. práce 6, 603 (1954). — 6. Heyrovský M., Nepublikováno. — 7. Kalvoda R., Macků J., Chem. listy 48, 254 (1954); Collection 20, 257 (1955). — 8. Heyrovský M., Z. physik. Chem. (Sonderheft) 1958, 97. — 9. Heyrovský M., Nepublikováno. — 10. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953, 96.
11. Heyrovský J., Chem. listy 47, 1762 (1953); Collection 18, 749 (1953). — 12. Heyrovský J., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1959, 10. — 13. Kalvoda R., Macků J., Chem. listy 49, 1565 (1955); Collection 21, 493 (1956). — 14. Heyrovský M., Proc. 2. Internat. polarograph. Congress, Cambridge (v tisku). — 15. Vogel J., *Kandidátská disertace*, Polarografický ústav ČSAV, Praha 1960.

Adresa autora:

Prom. chemik Michael Heyrovský, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.