

POPLATINOVANÁ ELEKTRÓDA NA STANOVENIE REDOXNÉHO POTENCIÁLU

J. MAYER, E. HLUCHÁŇ

Oblasťný ústav hygieny v Bratislave

V laboratóriu fyzikálnej chémie sa pri potenciometrických metódach často používa poplatinovaná elektróda ako indikačná elektróda, a to pri sledovaní oxydačno-redukčných dejov i pri realizácii chinhydrónovej elektródy. Použitie platinovej elektródy v jej bežnej úprave, t. j. vo forme tenkého plieška je pre niektoré účely nevhodné, ba aj nemožné. Pre meranie redoxného potenciálu napríklad v pôdach sa takáto elektróda nehodí, a to pre jej malú mechanickú pevnosť, ako aj preto, že pri tejto elektróde potrebná platinová čerň by sa pri zasunutí do pôdy trením odstránila, v dôsledku čoho by elektróda správne neindikovala.

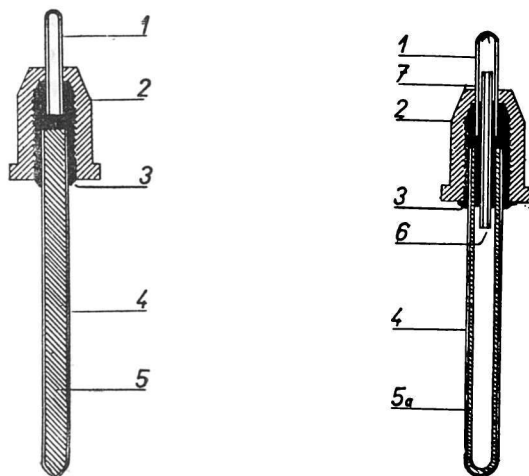
Pokusy nahradiť platinové elektródy mechanicky pevnými a cenovo prístupnými elektródami použitím poplatinovaných podkladových materiálov (sklo, porcelán) sú opísané aj v staršej literatúre [1, 2]. Avšak tieto metódy poplatinovania podkladového materiálu nezaručujú dostatočnú pevnosť nanášanvej vrstvy platiny, čo pri meraní spôsobovalo chybné výsledky. Nanášanie platiny spôsobom, ktorý opisuje V. A. Rabinovič [3], zaručuje mechanickú pevnosť platinovej vrstvy a súčasne jej vyredukovanie v jemnej forme.

Pri našich prácach sme spočiatku použili poplatinovanú elektródu podľa V. A. Rabinoviča [3], ktorá sa zhotovuje týmto spôsobom: Sklenú trubičku ponoríme do platinovacieho roztoku asi do 1–2 cm hĺbky a vyžihame nad plynovým kahanom. Po vychladnutí opakujeme poplatinovanie, kým sa nevytvorí súvislý povlak vyredukovanej platiny vo výške 1–2 cm, a to ako na vnútornej, tak aj na vonkajšej strane.

Poplatinovaný koniec trubičky zatavíme organickou živicom. Do takto uzavretej trubičky nalejeme ortuť ako vodič elektrického prúdu. Zapojenie elektródy na merací prístroj sa realizuje medeným drôtom, ktorého jeden koniec ponoríme do ortuti a druhý pripojíme na prístroj. Táto elektróda podľa Rabinoviča má v porovnaní s bežnými platinovými elektródami výhodu veľmi rýchleho ustálenia elektrochemickej rovnováhy. Jej nevýhodou je nevyhnutnosť používať ortuť, s ktorou sa v teréne nepohodlne pracuje a ktorá znemožňuje regeneráciu elektródy. Pri terénnych prácach je stále nebezpečenstvo vylievania ortuti, ak sa elektródy nedržia v kolmej polohe, čo sa ani pri doprave nedá zaručiť.

Uvedené nedostatky odstraňuje poplatinovaná elektróda, ktorá je znázornená na obr. 1, a to v zvislom priereze. Pri zhotovení elektródy platinovali sme postupne celú

sklenú tyčinku (5) alebo trubičku (5a) a jeden jej koniec sme roztaveným Woodovým kovom (3) zalievali do elektrickej prípojky (banánka) (2). Tým jednak odpadla nevyhnutnosť používania ortuti, jednak sa takáto elektróda po každej sérii meraní oplachuje destilovanou vodou, prípadne merná časť sa krátko žíha. Po dlhšom používaní elektródu znova platinujeme, čím ju úplne regenerujeme. Sklenú tyčinku alebo trubičku platinujeme asi 10 krát, v dôsledku čoho dosiahneme rovnomerný platinový povlak (4). O kvalite



Obr. 1.

povlaku sa presvedčíme meraním jeho vodivosti (konduktoskopom) počas nanášania jednotlivých vrstiev pri platinovaní, pričom pomocou ortuťových kontaktov dosiahneme prakticky bezstratový spoj.

Z výsledkov vidieť, že asi po desiatom nanesení vrstvy platiny a jej žihania sa vodivosť len málo mení. Pred vsadením elektródy do elektrickej prípojky (2) premeriame vodivosť po celej dĺžke, pričom jej odpor na 10 cm² povrchu nemá prekročiť 10 Ω. Vodivosť preskúmame aj po zaliatí do prípojky Woodovým kovom. Ak sa odpor nezvýšil, je elektróda pripravená na meranie.

Pri použití sklenej trubičky (5a) treba do dutej kovovej časti (1) elektrickej prípojky vsadiť sklenú kapiláru na vyrovnanie zvýšeného tlaku vzniknutého v trubičkovej elektróde pri žihaní, pretože Woodov kov by bez použitia kapiláry trubičku vzduchotesne uzavrel, čím by vplyvom zvýšeného tlaku pri žihaní nastala deformácia zmäknutých častí sklenej trubičky.

Použitie Woodovho kovu má výhodu v tom, že pri vychladnutí kryštalizáciou zvyšuje objem, čo zaručuje pevné vsadenie elektródy. Takýto spoj sa dá bez poškodenia prípojky rozrušiť už pôsobením vriacej vody.

Použitý platinovací roztok sme pripravili takto: 20 ml platinovacieho roztoku podľa Lummer—Karlbauma (prípravok n. p. Laboratorní přístroje, Praha II, Štěpánská 7) sme odparili do sucha, odparok sme rozpustili v 4 ml metanolu, pridali 4 ml nasýteného roztoku kyseliny boritej v metanole a 8 ml roztoku A.

Zloženie roztoku A

V 10 g terpentínu rozpustíme 10 g kolofónie a zriedime 20 ml metanolu.

Uvedeným spôsobom pripravený platinovací roztok obsahuje asi 1 % octanu olovna-

tého, ktorý pri vypaľovaní by mohol vylúčenú platínu znečistiť, čo však podľa našich meraní neovplyvňuje použiteľnosť elektródy. Tým istým roztokom (Lummer—Karlbaum) možno platinovú čerň nanášať na platinové elektródy elektrolytickým spôsobom. Môžeme však poplatinovať aj elektródu čistým chloridom platičitým.

Postup prípravy

Kolofóniu rozpustíme v terpentíne (1 : 1) a zmiešame ho s metanolom v pomere 1 : 1. Získame roztok *A*. Oddelene rozpustíme 1 g PtCl_4 v 12 ml CH_3OH , pridáme 12 ml metanolu nasýteného kyselinou boritou a dostaneme roztok *B*. K jednému dielu roztoku *B* pridáme 2 diely roztoku *A*, čím vznikne platinovací roztok.

Pri našich prácach sme použili elektrónkový pH meter typu „Acidimeter EK“ a sústavu: platinovaná a kalomelová elektróda. Kalibrovali sme pomocou nasýteného roztoku chinhydrónu v acetátovom tlmivom roztoku o pH 4,6. Nastavuje sa na 188 mV [4—6]. Aby sme sa pri ďalších meraniach presvedčili o nezmenených vlastnostiach platinového povlaku, odporúčame občasnú kontrolu chinhydrónovým tlmivým roztokom. Po ukončení merania elektródu očistíme, osušime filtračným papierom a občas platinujeme.

Poplatinovaná elektróda je vhodná na stanovenie redoxného potenciálu rozličných prostredí, napríklad aj pôdy. Ako porovnávacía elektróda slúžila nasýtená kalomelová elektróda s dolným grafitovým vývodom za použitia vysokoohmového pH metra typu „Acidimeter AK“. Upotrebili sa tienené káble pre platinovú a kalomelovú elektródu.

Postup

Do odobraných vzoriek pôd sme zasunuli elektródy, pritlačili k nim pôdu a zistili výchylku na stupnici v mV. Výhodnejšie je meranie s prenosným milivoltmetrom priamo v teréne, kde nedochádza ku skresleniu výsledkov vplyvom zmenených pomerov zapríčinených prevzdušnením pôdy pri odbere.

Hodnota redoxného potenciálu závisí od pH. Ak nemáme rovnaké pH, prepočítame určený redoxný potenciál obvykle na pH 7. Pri prepočte na vyššiu hodnotu odpočítame od nameraných mV redoxného potenciálu hodnotu 60 mV na každú jednotku pH (na 1/10 pH 6 mV). Pri prepočte na nižšiu hodnotu pH pripočítame na 1 jednotku pH 60 mV k stanoveným mV redoxného potenciálu. Napríklad pri pH 6,5 sme určili hodnotu redoxného potenciálu 250 mV. Prepočet na pH 7,0 urobíme tak, že od nameranej hodnoty 250 mV odpočítame 30 mV. Chyba pri prepočte je tým menšia, čím menej sa nameraná hodnota pH prostredia líši od hodnoty na určený prepočet.

Aby sme mohli odhadnúť veľkosť náhodného kolísania nameraných hodnôt, pri každej vzorke sme vykonali 10 paralelných meraní. Ukázalo sa, že rozptyl okolo priemernej hodnoty nebol pozoruhodnejší. V stredne znečistených pôdach bol asi 20—30 mV, čo zodpovedá ca 13 % chybe. Zaujímavé je však porovnanie výsledkov stanovenia redoxného potenciálu v jednom areáli v rôznych vzdialenostiach od zdroja znečistenia. Ide o hnojisko v nebetónovanej žumpe, kde presakované nečistoty kontaminujú okolie. Napríklad meranie redoxného potenciálu pôdy na JRD v Rači dalo tieto výsledky (priemerné hodnoty z 10 meraní):

10 m od hnojiska 250 mV
 5 m od hnojiska 220 mV
 3 m od hnojiska 197 mV
 1 m od hnojiska 58 mV

zatiaľ čo výsledky merania na nehnorej lúke vzdalenej asi 100 m boli 253 mV. Podobné výsledky sme dostali aj na iných miestach. Pri prepočte na rH sú rozdiely menšie, pretože

1100 mV zodpovedá 40 rH. Napríklad pri 10 m vzdialenosti od hnojiska sme dostali 30,0 rH, pri 5 m 26,7 a pri 1 m 20,9.

Príklad prepočtu mV na hodnotu rH:

$$A \pm E_{\text{kal}} = \frac{B}{2} \cdot \text{rH} - B \text{ pH}$$

Voľba znamienka \pm závisí od zapojenia elektród: pri zapojení poplatinovaná elektróda plus (+) a kalomelová mínus (—) platí znamienko +.

$A = 249$ mV (potenciál kalomelovej elektródy voči vodíkovej elektróde);

E = nameraná hodnota EMS v danom prípade; napríklad pri 10 m vzdialenosti od hnojiska $E = 250$ mV;

$B = 58$ mV (konštanta pre hodnoty blízke pH 7);

pH pôdy je v danom prípade 6,4;

$249 + 250 = 29 \cdot \text{rH} - 58 \cdot 6,4$;

rH = 30,0.

Touto metódou sme stanovili aj staré zloženie znečistenia, napríklad na gazdovskom dvore, kde asi pred 5 rokmi bolo odstránené hnojisko a neboli už nijaké vonkajšie znaky po ňom. Meraním v uhlopriečkach sme našli miesto tohto bývalého hnojiska. Pritom sme namerali tieto hodnoty:

1 m od starého hnojiska 165 mV

3 m od starého hnojiska 166 mV

5 m od starého hnojiska 208 mV

Z výsledkov vidieť postupné odbúranie znečistenia pôdy po zasypaní hnojiska, čo sa prezrádza zvýšením hodnoty mV. Obdobné výsledky sme získali pri niekoľko 100 mera-niach v blízkosti znečisťujúcich miest.

Metodikou stanovenia redoxného potenciálu pôdy možno použiť ako indikátor pri hygienickej analýze pôdy i pre samostatnú orientačnú charakteristiku stanovišťa.

Súhrn

Opisuje sa zhotovenie jednoduchej platinovej elektródy na sklenom podkladovom materiáli. Elektróda má vysokú mechanickú pevnosť a je použiteľná aj pri terénnych prácach. Uvádza sa aplikácia elektródy pri určovaní redoxného potenciálu pôdy.

ПЛАТИНИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Я. МАЙЕР, Е. ГЛУХАНЬ

Областной институт гигиены в Братиславе

Описано изготовление простого платинированного электрода, полученного платинированием стеклянного материала. Электрод высокой механической прочности применим даже при измерении окислительно-восстановительного потенциала почв.

Поступило в редакцию 20. 9. 1961 г.

PLATINIERTE ELEKTRODE FÜR DIE BESTIMMUNG
DES REDOXPOTENTIALS

J. MAYER, E. HLUCHÁŇ

Gebiets-Hygiene-Institut in Bratislava

Es wird die Anfertigung einer einfachen Platinelektrode auf Glas-Unterlagsmaterial beschrieben. Diese Elektrode besitzt eine hohe mechanische Festigkeit und kann auch bei Geländearbeiten eingesetzt werden. Die Applikation dieser Elektrode erfolgt bei der Ermittlung des Redoxpotentials des Bodens.

In die Redaktion eingelangt den 20. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Ostwald—Luther, *Physiko-chemische Messungen*, Leipzig 1925, 158—159. — 2. Classen A., *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, Berlin 1927, 68—69. — 3. Rabinovič V. A., *Počvovedenije* 4, 78 (1953). — 4. Falig W., *Z. Pflanzenernährung* 3, 299 (1955). — 5. Matkovics B., *Schweiz. Z. Pathol.* 3, 665 (1958). — 6. Merck E., *Die Bestimmung des Redoxpotentials mit Indikatoren*, Darmstadt 1959.

Do redakcie došlo 20. 9. 1961

Adresa autorov:

Inž. Ján Mayer, inž. Eugen Hlucháň, Bratislava, ulica Československej armády 40, Oblastný ústav hygieny.