

**ANWENDUNG DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE  
IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE (XVI)  
BEITRAG ZUR OSZILLOPOLAROGRAPHISCHEN MIKROANALYSE**

R. KALVODA, I. M. PAVLOVA

Polarographisches Institut and der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Praha

Je navržen jednoduchý způsob vyhodnocování oscilopolarografických křivek při mikroanalytických stanoveních. Metoda je použita na stanovení Cu, Pb, Bi a Cd v solích Na, Mg, Be aj. v koncentracích od 0,01 do 1 p. p. m.

In den vorherigen Mitteilungen über mikroanalytische Bestimmungen einiger Metalle nach der elektrolytischen Anhäufung an der Quecksilberelektrode wurden verschiedene Auswertungsarten der oszillographischen Kurven beschrieben. So z. B. um den Einfluss der Änderungen des Gleich- und Wechselstromes, der Elektrolysedauer und der Elektrodenoberfläche zu eliminieren, wurde die Anwendung des sg. inneren Standardes vorgeschlagen [1]: Zu allen Standardlösungen sowie auch Probelösungen wird dieselbe Menge eines Depolarisators, der einen Einschnitt bei anderem Potential bietet, zugefügt (bei den Bleibestimmungen wurde als „innerer“ Standard  $Cd^{2+}$  angewendet); von den photographischen Aufnahmen werden dann beide Einschnitte abgemessen und das ausgerechnete Verhältnis ihrer Grösse in einen Graf gegen die Konzentration eingetragen. Dieses Verhältnis bleibt nun konstant, auch wenn sich die Bedingungen der Elektrolyse ändern. Eine Kontrolle der Verunreinigungen in verschiedenen Verbindungen kann auch derart durchgeführt werden [2], dass die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass bei der maximalen bewilligten Konzentration an der Kurve nur ganz kleine Einschnitte entstehen: ein unzulässiges Ansteigen der Konzentration äussert sich durch grösseren Einschnitt. Wird eine Reihe von Oszillogrammen von Standardlösungen geeigneter Konzentration hergestellt, ist es auch möglich die Konzentration der Probe durch Vergleich der Kurve der Probe mit den Kurven der Standardlösungen festzustellen.

In dieser Arbeit wird eine einfache Bestimmungsart beschrieben, bei der anstatt der bisher verwendeten Standardlösungen nur mit der Probelösung, die verschiedene Konzentration der „Standardzugabe“ des zu bestimmenden Stoffes enthält, gearbeitet wird. Ähnliches Verfahren beschreibt bei den oszillographischen Titrationen R. Jezdinský [3].

Die neu vorgeschlagene Methode wurde bei den Bestimmungen von Cu, Pb, Bi und Cd in  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  und  $Na^{+}$ -Salzen, sowie auch Salzsäure und Wasser ausprobt. Es wurden auch Bestimmungen von Pb und Bi in Überschuss von Cr und As durchgeführt.

## Experimenteller Teil

### Die Elektroden

Als polarisierbare Elektrode diente ein auf einem Silberdraht hängender Quecksilbertropfen. Diese von K. Micka [4] konstruierte Elektrode ist ausführlicher an anderer Stelle beschrieben. Als Bezugs elektrode diente eine Pt-Drahtelektrode von der Oberfläche rund  $2 \text{ cm}^2$ . Bei Versuchen in Lösungen, die eine grössere Konzentration der Chloridionen enthielten, wurde die Anode von der Lösung mit einem Diaphragma getrennt; als Anolyt diente dann  $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ .

### Apparatur

Die Kurven  $dE/dt = f_1(E)$  wurden am Polaroskop P 576 verfolgt, welches mit einer Einrichtung zur elektrolytischen Anhäufung der Metalle an der Elektrode, sowie auch Einrichtung zur Synchronisation des Auslösens des Verschlusses an der Kamera mit dem Umschalten von der Elektrolyse zur Polarisation mit Wechselstrom verbunden war. Die Synchronisationseinrichtung ermöglicht auch eine Verspätung des Auslösens des Verschlusses nach dem Umschalten der Elektrode um  $0,1$ — $1,5 \text{ s}$ . (Zur elektrolytischen Anhäufung kann selbstverständlich auch die im Polaroskop eingebaute Einrichtung verwendet werden, es ist dann aber notwendig Verbindungen aus dem Inneren des Gerätes zu dem Synchronisationskreis zu leiten.) Die Funktion der Einrichtung ist in der Abb. 1 dargestellt.

Das Umschalten der Elektrode von der Elektrolyse zur Wechselstrompolarisation geschieht mit Hilfe des Schalters  $V_1$ . Befindet sich der Umschaltkontakt in der Stellung 1, verläuft die elektrolytische Anhäufung. Beim Umschalten in Stellung 2 wird die Quecksilberelektrode  $E$  mit dem Polaroskop verbunden; durch das gleichzeitige Verbinden des zweiten Umschaltkontaktes mit dem Kontakt 2' zieht das Relais  $Re$  an. Dieses schaltet in dem Stromkreis den elektromagnetischen Auslöser ein, der aus einem Solenoid mit Eisenkern besteht und der den Verschluss an der Kamera betätigt (eingestellte Belichtungszeit  $1/50 \text{ s}$ ). Die Verspätung des Anziehens des Relais  $Re$  wird durch die Kapazität des Kondensators  $C$ , beziehungsweise durch die Spannung der Stromquelle  $B$  gegeben. In den meisten Fällen betrug die Verspätung  $0,30 \text{ s}$ . Der Schalter  $V_2$  dient zum Ausschalten des Synchronisationskreises beim bloßen Beobachten der Kurve am Bildschirm.

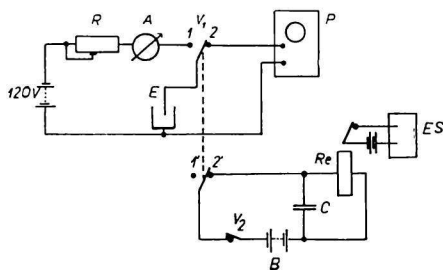


Abb. 1. Schema der Einrichtung zur elektrolytischen Anhäufung,  $R$ — $10 \text{ K}\Omega$ .

$A$  — Amperemeter,  $V_1$  — Kippumschalter,  $E$  — Elektroden,  $P$  — Polaroskop,  $V_2$  — Schalter,  $C$  —  $250 \mu\text{F}$ ,  $B$  —  $20$ — $60 \text{ V}$ ,  $R$  — Relais,  $ES$  — elektromagnetischer Auslöser.

### Die Lösungen

Obwohl immer mit reinsten Chemikalien gearbeitet wurde, war es notwendig aus allen Lösungen zuerst elektrolytisch die Beimischung von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  und manchmal auch  $\text{Cd}$  zu beseitigen. Diese Elektrolyse wurde auf einer  $\text{Hg}$ -Elektrode von Durchmesser  $5 \text{ cm}$

und bei einem Strom von 1—2 A durchgeführt. Es wurde immer mit saueren Lösungen gearbeitet. Als Bezugselektrode diente ein Pt-Blech von einer Oberfläche von 25 cm<sup>2</sup>. Beim elektrolytischen Reinigen der HCl-Lösungen wurde die Anode von der Lösung durch ein poröses keramisches Gefäß, welches mit 1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllt wurde, abgetrennt. Auf diese Weise wurden Lösungen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HCl, MgSO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Be und NaCl gereinigt. Bei der Reinigung der Salze wurde stets ihre 0,1—0,5 M Lösung, die gleichzeitig 0,1—0,5 M der Säure vom gleichen Anion enthielt, der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolysedauer betrug 5—24 Stunden und ihr Verlauf wurde oszillopolarographisch kontrolliert.

#### Auswertung der oszillopolarographischen Kurven

Als vorteilhaftester Vorgang erwies sich die Methode, die an der Abb. 2 veranschaulicht ist.

Die untersuchte Lösung, im gegebenen Falle 0,1 M-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Be und 0,1 M-CH<sub>3</sub>COOH, in der Kadmium bestimmt werden soll, bietet nach der Elektrolyse die Kurve A. Nachher



Abb. 2. Anodischer Teil der  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve bei der mikroanalytischen Bestimmung von Cd<sup>2+</sup> in 0,1 M-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Be und 0,1 M-CH<sub>3</sub>COOH.

Elektrolysedauer 5 Min., Gleichstrom 6 mA. Konzentration des Cd<sup>2+</sup> bei Kurve A  $4 \cdot 10^{-7}$  M, weitere Zugaben laut Text.

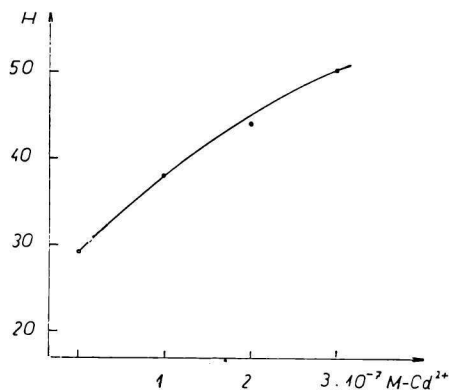


Abb. 3. Kalibrationskurve zur mikroanalytischen Bestimmung von Cd<sup>2+</sup>.

wird diese Lösung mit dem gleichen Volumen der „reinen“ Grundlösung verdünnt (hier mit elektrolytisch gereinigter Lösung von 0,1 M-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Be und 0,1 M-CH<sub>3</sub>COOH) und wiederum nach der Elektrolyse eine Kurve (1) aufgenommen. Zu der im Verhältniss 1 : 1 verdünnten Lösung wird nun eine Cd<sup>2+</sup>-Masslösung derart zugegeben, dass die Konzentration der Zugabe in der elektrolysierten Lösung  $1 \cdot 10^{-7}$  M,  $2 \cdot 10^{-7}$  M und  $3 \cdot 10^{-7}$  M (Kurven 2, 3 und 4) beträgt. Von den photographischen Aufnahmen wird dann die Grösse des Cd-Einschnittes gemessen und eine Kalibrationskurve (Abb. 3)

konstruiert. Durch Vergleich der Einschnittstiefe am Oszillogramm *A* mit der Kalibrationskurve wird dann jene Menge von  $\text{Cd}^{2+}$  festgestellt, die zur verdünnten Lösung zugegeben werden muss um dieselbe Einschnittstiefe zu erhalten wie bei der Probe. Im Falle der Verdünnung der Probe im Verhältnis 1 : 1 bedeutet dies, dass der festgestellte Wert mit 2 multipliziert werden muss, um den wahren Cd-Gehalt in der ursprünglichen Probe zu bekommen.

Bei dieser Bestimmungsart ist es notwendig die Standardzugaben so zu wählen, dass die erreichten Einschnittstiefen mit der Einschnittstiefe der Probe vergleichbar sind. Das Volumen der Zugabe der Standardlösung soll womöglich so klein gehalten werden, dass die Volumenänderung der Lösung vernachlässigbar klein bleibt; es sollen deswegen konzentrierte Masslösungen mit einer Mikropipette zugegeben werden. Jede Elektrolyse ist zu wiederholen und in den Kalibrationsgraf Durchschnittswerte einzutragen.

Auf die beschriebene Weise ist es möglich auch mehrere Depolarisatoren in einer Lösung zu bestimmen. In diesem Falle werden nach der Verdünnung der Probe im Verhältnis 1 : 1 gleichzeitig die Masslösungen aller betreffenden Depolarisatoren zugegeben.

### Übersicht der Resultate

Die neu vorgeschlagene Auswertungsart der Kurven wurde bei der Spurenanalyse von Cu, Pb und Cd in verschiedenen Chemikalien ausprobt. Zuerst wurden Experimente ausgeführt, bei denen zuerst die anwesenden Spuren von Cu und Pb elektrolytisch beseitigt wurden. Aus diesen gereinigten Chemikalien wurden durch Zugabe von bekannter Menge Cu, Pb oder Cd „synthetische“ Proben vorbereitet, an denen die Methodik geprüft wurde. Einige Verbindungen wie z. B.  $\text{MgCO}_3$  oder  $\text{BeCO}_3$  wurden zuerst in gereinigter Schwefelsäure oder Essigsäure derart aufgelöst, dass eine Lösung von gleicher molaren Konzentration des betreffenden Salzes sowie auch der Säure entstand (0,1—0,5 M).

Es wurden auch Versuche durchgeführt Pb in Überschuss von Chrom zu bestimmen. Durch Kochen der Lösung des Chromsalzes (in unserem Falle  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ) mit Oxalsäure entstand eine nicht reduzierbare Komplexverbindung —  $\text{Me}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  —, deren Lösung vor der elektrolytischen Anhäufung mit 0,25 M Azetatpufferlösung vermischt und durch Zugabe von Essigsäure auf pH 4,6 gebracht wurde.

Blei und Wismut kann in Überschuss von Arsen bestimmt werden (Abb. 4). Diese

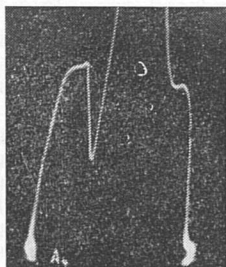


Abb. 4.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Pb bei der Bestimmung im Überschuss von As. Konzentration des  $\text{Pb}^{2+}$   $4,0 \cdot 10^{-8}$  M, des  $\text{K}_3\text{AsO}_4$   $1 \cdot 10^{-2}$  M; Elektrolysedauer 10 Minuten.

Versuche wurden mit  $\text{As}(\text{V})$ -Lösungen in 0,25 M Azetatpufferlösungen durchgeführt. Soll die Bestimmung in Salzen von dreiwertigen Arsen durchgeführt werden, muss man zuerst  $\text{As}^{\text{III}}$  zu  $\text{As}^{\text{V}}$  durch Brom oxydieren. Das überflüssige Brom wird durch Erhitzen

Tabelle 1

Mikroanalytische Bestimmungen von Cu, Pb, Bi und Cd in „synthetisch“ hergestellten Lösungen

Lösung	Zugegebenes Ion	Konzentration der Zugabe in M	Gefunden	Fehler %	Elektrolyse-dauer in Min.	Gleichstrom in mA
0,1 M-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0,3 M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,6 · 10 <sup>-7</sup>	10,0	5	6,6
	Pb	1,0 · 10 <sup>-7</sup>	8,75 · 10 <sup>-8</sup>	12,5	12	6,6
	Cd	2,0 · 10 <sup>-7</sup>	2,15 · 10 <sup>-7</sup>	7,5	5	6,6
	Cu	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,5 · 10 <sup>-7</sup>	12,5	5	6,6
	Cu	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,3 · 10 <sup>-7</sup>	17,0	5	6,6
1 M-MgSO <sub>4</sub> + + 0,2 M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,9 · 10 <sup>-7</sup>	2,5	5	6,6
	Pb	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	3,1 · 10 <sup>-8</sup>	22,0	20	6,6
	Cu	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,6 · 10 <sup>-7</sup>	10,0	5	6,6
	Cu	8,0 · 10 <sup>-7</sup>	8,4 · 10 <sup>-7</sup>	5,0	5	6,6
	Cd	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,8 · 10 <sup>-7</sup>	5,0	5	6,6
1 M-(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg** + 2 M-CH <sub>3</sub> COOH*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	4,1 · 10 <sup>-7</sup>	2,5	5	6,2
	Cu	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	4,05 · 10 <sup>-7</sup>	1,1	5	6,0
0,1 M-(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Be** + 0,2 M-CH <sub>3</sub> COOH*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,5 · 10 <sup>-7</sup>	12,5	5	5,8
	Cd	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,9 · 10 <sup>-7</sup>	2,5	5	6,0
	Cu + + Pb	Cu 4,0 · 10 <sup>-7</sup> Pb 4,0 · 10 <sup>-7</sup>	Cu 4,6 · 10 <sup>-7</sup> Pb 3,9 · 10 <sup>-7</sup>	Cu 15,0 Pb 2,5	3	6,0
0,2 M-HCl* 0,1 M-HCl*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	4,4 · 10 <sup>-7</sup>	10,0	3	6,6
	Pb	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	3,7 · 10 <sup>-8</sup>	7,5	15	6,6
5 · 10 <sup>-3</sup> M K <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> in Azetatpuffer*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	4,1 · 10 <sup>-7</sup>	2,5	5	3,0
1 · 10 <sup>-2</sup> M K <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> in Azetatpuffer*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	0	3	3,0
	Pb	5,0 · 10 <sup>-8</sup>	5,2 · 10 <sup>-8</sup>	4,0	5	3,0
	Pb	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	3,7 · 10 <sup>-8</sup>	7,5	6	3,0
1 · 10 <sup>-2</sup> M K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> in Azetatpuffer*	Pb	4,4 · 10 <sup>-7</sup>	4,2 · 10 <sup>-7</sup>	4,5	5	3,0
	Pb	4,4 · 10 <sup>-7</sup>	4,3 · 10 <sup>-7</sup>	2,3	5	3,0
	Pb	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	0	10	3,0
	Pb	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	3,9 · 10 <sup>-8</sup>	2,5	10	3,0
	Bi	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	4,3 · 10 <sup>-8</sup>	7,5	10	3,0
	Bi	4,0 · 10 <sup>-8</sup>	4,6 · 10 <sup>-8</sup>	15,0	10	3,0
1 · 10 <sup>-2</sup> M-AsV nach Oxydation durch Brom (Azetatpuffer)*	Pb	4,0 · 10 <sup>-7</sup>	3,7 · 10 <sup>-7</sup>	7,5	6	3,0

\*es wurde der kathodische Einschnitt gemessen

\*\* aus Karbonat vorbereitet

entfernt. Bei allen elektrolytischen Vorgängen muss mit getrennter Anode (Diafragma) gearbeitet werden.

Bei der Wasseranalyse wurde derart vorgegangen, dass zu 10 ml des geprüften Wassers 0,5 ml 1 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und diese Lösung der Elektrolyse unterworfen wurde. Im Wasser ist es so möglich Cu und Pb Bestimmungen nach 5 Minuten langer Elektrolyse bei Konzentrationen von 0,01—0,05 mg/l durchzuführen.

Einige Resultate sind in der Tabelle 1 dargestellt. Falls nicht anders angegeben wird, wurde immer der anodische Einschnitt gemessen. Alle Bestimmungen wurden in einem Volumen von 10 ml durchgeführt.

Bei diesen Versuchen ist der elektrolytische Strom derart einzustellen, dass es nicht zum Erschöpfen der Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche kommt, was die Bildung der Amalgame der Alkalimetalle zur Folge hätte. Am Bildschirm möchte dann nicht eine oszillographische Kurve erscheinen, sondern nur ein leuchtender Punkt bei negativen Potentialen (an der rechten Seite des Bildschirms). Diese Erscheinung kann z. B. bei Versuchen beobachtet werden, bei denen als Grundlösung ein saurer Puffer von geringer Pufferkapazität dient.

### Diskussion

Der Vorteil der neu vorgeschlagenen Methode beruht einerseits in der Geschwindigkeit der Bestimmung, da es nicht notwendig ist eine Kalibrationskurve für einen breiteren Konzentrationsbereich zu konstruieren, andererseits in der Elimination der ungünstigen Wirkung der begleitenden Elemente auf die Bestimmung.

Laut Tabelle 1 können Spuren von Cu, Pb und Cd als Verunreinigungen in verschiedenen Präparaten in Konzentrationen rund 0,1—1 p. p. m., in manchen Fällen sogar bei Konzentrationen 0,01 p. p. m. bestimmt werden.

Nach den in dieser Arbeit erwähnten Beispielen können selbstverständlich auch andere Proben analysiert werden.

### Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode zur Auswertung der Kurven  $dE/dt = f_1(E)$  bei den mikroanalytischen Bestimmungen beschrieben. Diese Methode wurde zur Bestimmung von Cu, Pb, Bi und Cd als Verunreinigungen in verschiedenen Präparaten in Konzentrationen von 0,01—1 p. p. m. angewendet.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ (XVI) МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА В ОСЦИЛЛОПЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ МИКРОАНАЛИЗЕ

Р. КАЛВОДА, И. М. ПАВЛОВА

Полярнографический институт Чехословацкой академии наук в Праге

Предлагается простой способ вычисления осциллополярнографических кривых при микроаналитических определениях. Метод использован для определения Cu, Pb, Bi и Cd в солях Na, Mg, Be и др. в концентрациях от 0,01 до 1 п. п. м.

## LITERATUR

1. Rottová-Kloubková O., Kalvoda R., *Prac. lék.* 12, 20 (1960). — 2. Kalvoda R., Stockmannová Ch., *Chem. listy* 55, 477 (1961). — 3. Jezdinský R., *Chem. zvesti* 16, 295 (1962). — 4. Míčka K., *Chem. zvesti* 16, 242 (1962).

*Dr. Robert Kalvoda, Inna M. Pavlova, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.*