

## ZLEPŠENÉ USPOŘÁDÁNÍ ELEKTROD PŘI OSCILOPOLAROGRAFICKÉ DETEKCI NA FILTRAČNÍM PAPIŘE

ZDENĚK PECHAN

Onkologický ústav v Brně

V práci je diskutován pokus indikace některých sloučenin po nanesení na filtrační papír metodou oscilografické polarografie.

Oscilopolarografickou metodou lze sledovat reaktivitu látek nejen v roztoku, v polarografické nádobce, ale také na filtračním papíře, navlhčeném základním elektrolytem [1].

V tomto případě nelze dost dobře použít žádné z klasických rtuťových elektrod: kapkové, tryskové nebo stacionární kapkové podle R. Kalvody [2]\*. Případá tedy v úvahu buďto stacionární rtuťová kapková elektroda podle E. Palečka [4], použitá pro analýsu v koloidních gelech, nebo pevné elektrody: platinová elektroda pokrytá rtutí [5—8] nebo amalgamované elektrody, zlatá [10], stříbrná [11] nebo měděná [4, 6, 8, 12]. Právě měděné amalgamované elektrody jsme použili pro detekci na filtračním papíře [1]. Chování většího počtu organických neredukovatelných látek na platinové elektrodě pokryté rtutí studoval D. Kaláb [6—8]. Veškeré údaje shrnujeme v tab. 1. Do tabulky nebyly pojaty práce diplomantů, vykonané pod vedením prof. Morávka na Přírodovědecké fakultě university v Brně, v nichž byly hledány možnosti použití různých elektrod v základních elektrolytech 1 M-HCl a 1 M-KOH ve směsi s ethanolem a *isopropanolem*. Ve vlastní práci jsme se opět přidrželi měděné amalgamované elektrody, protože ji lze nejnázne připravit.

Pro detekci na papíře byla zatím popsána dvě uspořádání. Podle našeho předběžného sdělení [1] byl malý papírový proužek ponořen oběma konci do nádobky se základním elektrolytem, v níž byla umístěna anoda (rtuť na dně). V uspořádání A. Langer [10], vyzkoušeném pro klasickou polarografii, probíhal papírový proužek mezi otáčivou katodou a porézním keramickým válečkem, který zprostředkoval spojení s nasycenou kalomelovou elektrodou. Práce s nádobkou prvního typu není příliš pohodlná, zhotovení druhého přístroje je zase značně náročné. Pokusili jsme se tedy o zlepšení technické úpravy, které je předmětem tohoto sdělení.

### Experimentální část

Navržené uspořádání elektrod je patrné z obr. 1. Filtrační papír (*P*), navlhčený základním elektrolytem, je položen na pevné podložce (skleněné desce apod.). Na papír se přikládají polarisovatelná elektroda (*K*) a skleněná nebo polyethylenová trubička,

\* Detekce se Smoleřovou kapkovou elektrodou je sice možná [3], nemá však patrně praktický význam.

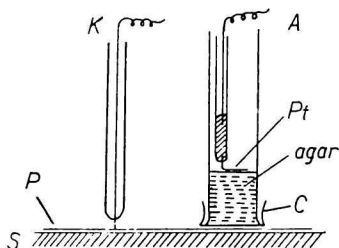
Tabulka 1

Přehled použití stacionárních elektrod v oscilografické polarografii

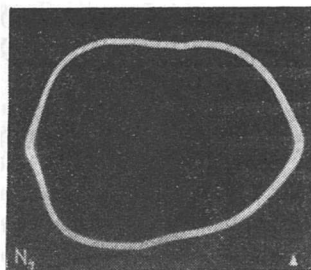
Typ elektrody	Zkoušené látky	Základní elektrolyty	Literatura	Poznámka
portutěná platinová	Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ; nitrobenzeny	0,1 M-KCl; fosfát pH 8,95	[5]	klasická polarografie
	aminokyseliny (celkem 9)	1 M-KOH	[6, 8]	[8] kvantitativně
	komplexy aminokyselin s Cu <sup>2+</sup> , organické kyseliny, indolové deriváty a jiné organické látky	1 M-KOH 1 M-NH <sub>4</sub> Cl—1 M-NH <sub>4</sub> OH (také 1 M-HCl, 1 M-KCl)	[7]	
	guanin, adenin, kyselina guanylová, Zn <sup>2+</sup> , cystin	1 M-NH <sub>4</sub> Cl—1 M-NH <sub>4</sub> OH, 2 M-KCl	[4]	v gelu
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		[2]	podle [2], str. 82
rtuťová stacionární kapka	Zn <sup>2+</sup> *, cystin, glutathion, Tl <sup>+</sup>	1 M-NH <sub>4</sub> Cl—1 M-NH <sub>4</sub> OH, 0,1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 M-KCl)	[4]	v gelu * kvantitativně
rtuťová „visící kapka“	mastné kyseliny (C <sub>14</sub> — C <sub>18</sub> )	1 M-KOH s 0,01 M komplexonem III	[2]	podle [2], str. 119
	Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Li <sup>+</sup>	1 M-KCl, 1 M-CaCl <sub>2</sub> , 1 N-LiCl a 4 N-LiCl	[13]	
	chinin	2 N-NaOH	[14]	frekvenční analýza
rtuťová „kalichová“ elektroda	ionty tvořící amalgamy	0,01 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[2]	„mikroanalýza“ [2], str. 162
zlatá amalgamovaná	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup>	0,1 M-KNO <sub>3</sub> (také NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , KCl)	[10]	klasická polarografie, na filtračním papíře
stříbrná amalgamovaná	Zn <sup>2+</sup> , sirouhlík	1 M-NH <sub>4</sub> Cl—1 M-NH <sub>4</sub> OH	[11]	
měděná amalgamovaná	aminokyseliny (celkem 5)	1 M-KOH	[8]	kvantitativně
	aminokyseliny (celkem 5), Zn <sup>2+</sup>	1 M-KOH	[1]	na papíře
	cystin, Zn <sup>2+</sup> *	1 M-NH <sub>4</sub> Cl—1 M-NH <sub>4</sub> OH	[4]	v gelu, * kvantitativně
	aminokyseliny (celkem 5)	1 N-NaOH	[12]	
	mezkalin	1 M-KOH	[9]	

naplněná agarovým gelem se základním elektrolytem, obalená celofánem (*C*). Na agar se vkládá vlastní nepolarisovatelná elektroda (*A*), ať už z platinového plechu (*Pt*) nebo argentschloridová. Kapka zkoumaného roztoku byla na papír nanášena předem a vysušena. Oscilogramy je zpravidla nutno korigovat kompenzací  $iR$  [2] i při práci v 1 M základních elektrolytech.

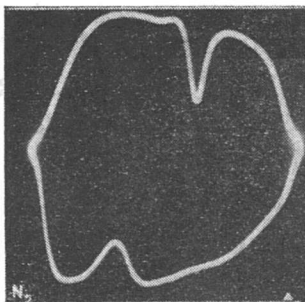
V tomto uspořádání jsme ověřili, že v pufru 1 M-NH<sub>4</sub>OH—1 M-NH<sub>4</sub>Cl (oscilogram 1) reaguje na papíře Zn<sup>2+</sup> stejně jako v roztoku; katodický zářez má  $Q = 0,62$ , anodický



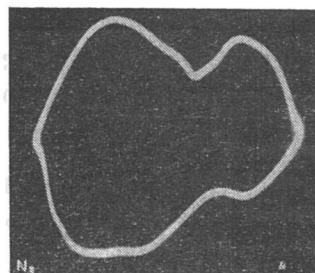
Obr. 1. Schéma uspořádání elektrod. *P* — filtrační papír, *S* — skleněná deska (Petriho miska), *K* — polarisovatelná elektroda (měděná amalgamovaná), *C* — celofán, *A* — nepolarisovatelná elektroda, *Pt* — platinový plíšek.



Oscilogram 1. Oscilopolarografická křivka  $dE/dt = f_1(E)$  základního elektrolytu na papíře. 1 N-NH<sub>4</sub>OH — 1 N-NH<sub>4</sub>Cl, měděná amalgamovaná elektroda,  $i = 0,2$  mA, kompenzace  $iR$ .



Oscilogram 2. Oscilopolarografická křivka  $dE/dt = f_1(E)$  Zn<sup>2+</sup> na papíře. 32 μg ZnSO<sub>4</sub>, tj. 0,2 mikromolu; pufr NH<sub>4</sub>OH — NH<sub>4</sub>Cl, měděná amalgamovaná elektroda,  $i = 0,3$  mA, kompenzace  $iR$ .



Oscilogram 3. Oscilopolarografická křivka  $dE/dt = f_1(E)$  kyseliny indolyloctové na papíře. 50 μg, tj. 0,3 mikromolu látky; pufr NH<sub>4</sub>OH—NH<sub>4</sub>Cl, měděná amalgamovaná elektroda,  $i = 0,3$  mA, kompenzace  $iR$ .

$Q = 0,31$  (oscilogram 2). Zřetelný zářez poskytuje  $32 \mu\text{g ZnSO}_4$ , tj. 0,2 mikromolu. Z látek projevujících se kapacitními efekty jsme analysovali na papíře indol, tryptofan a kyselinu indolyloctovou (oscilogram 3) za stejných podmínek, v množství 40—100  $\mu\text{g}$ . I u těchto látek se oscilogram ustaví okamžitě po dotyku papíru elektrodou. Správnou funkci polarisovatelné elektrody jsme si vždy kontrolovali zabodnutím elektrody do agarového gelu se základním elektrolytem [4]. Na stínítku se musí objevit oscilogram základního elektrolytu bez zářezů během několika minut. Připravené elektrody byly rovněž uschovávány ponořené v pevném agarovém gelu.\*

Zářezy v základním elektrolytu, které popisoval K. Ramshorn [15], mohly být způsobeny nečistotami v papíře zn. Schleicher & Schüll (my jsme použili papíru Whatman 1). Kapacitní povahu zářezů indolových derivátů prokázal R. Kalvoda [16].

Hlavním, dosud nedořešeným problémem zůstává reprodukovatelná příprava stacionárních elektrod. Přestože několik autorů považovalo reprodukovatelnost za postačující [4, 7, 9, 12], jsou námitky jiných [2, 15] jistě do značné míry oprávněné. Proto považujeme i toto sdělení jen za předběžné; jeho cílem nebylo podat řešení dějů probíhajících na stálých elektrodách, ale upozornit, že i v této ještě nedokonalé formě může navržena technika posloužit ve speciálních případech, totiž při detekci takových látek na chromatogramech, kdy detekce jiným způsobem je velmi těžko proveditelná.

## УЛУЧШЕННОЕ УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ НА ФИЛЬТРОВАЛЬНОЙ БУМАГЕ

ЗДЕНЕК ПЕХАН

Онкологический институт в Брно

### Выводы

Для осциллополярграфического проявления на бумаге предложено присоединение неполяризуемого платинового электрода агаровым мостиком, прикладываемым на бумагу (рис. 1). С этой установкой снова подтверждена реакциспособность  $\text{Zn}^{2+}$  и некоторых производных индола на медном амальгамированном электроде в буферном растворе аммиака. Приведен обзор применения стационарных поляризуемых электродов и подчеркнута необходимость создания теории процессов на этих электродах протекающих, как основы для общей применительности метода.

## VERBESSERTE ANORDNUNG DER ELEKTRODEN ZUR OSZILLOPOLAROGRAPHISCHEN DETEKTION AM FILTRIERPAPIER

ZDENĚK PECHAN

Onkologisches Institut in Brno

### Zusammenfassung

Bei der oszillopolarographischen Detektion am Filtrierpapier wird es vorgeschlagen, die nichtpolarisierbare Pt-Elektrode durch einen Agarheber mit dem Papier zu verbinden

\* Uspořádání elektrod a reaktivita  $\text{Zn}^{2+}$  byly demonstrovány na sympoziu.

(Abb. 1). Mit dieser Einrichtung wurde das Verhalten der  $Zn^{2+}$  Ionen und einiger Indol-derivate unter Anwendung einer Cu-Amalgamelektrode in ammoniakaler Pufferlösung untersucht. Es wird eine Übersicht der stationären polarisierbaren Elektroden gegeben und die Notwendigkeit der Forschung an ihnen durchlaufenden Elektrodenprozesse betont.

## IMPROVED ARRANGEMENT OF ELECTRODES IN OSCILLOGRAPHIC DETECTION ON FILTER PAPER

ZDENĚK PECHAN

Cancer Research Institute, Brno

### Summary

For the oscillographic detection on paper it is proposed to connect the unpolarizable platinum electrode by means of an agar bridge attached to the paper (Fig. 1). With the use of this arrangement the reactivity of  $Zn^{2+}$  and of some indole derivatives at the copper amalgam electrode in ammonia buffer as supporting electrolyte was re-examined. A survey of application of stationary polarizable electrodes is given and the necessity is emphasized to work out a theory of processes occurring at these electrodes as a background for a current application of this method.

### LITERATURA

1. Pechan Z., Kaláb D., Paleček E., *Pharmazie* 10, 526 (1955). — 2. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960; Green J. H., *Australian J. Chem.* 7, 197 (1954); Dousek F. P., Smetana R., II. československo-maňarská polarografická konference, Praha 1958. — 3. Pechan Z., Kaláb D., Paleček E., III. vědecká konference University v Brně, duben 1956. — 4. Paleček E., *Z. anal. Chem.* 162, 1 (1958). — 5. Marple T. L., Rogers L. B., *Anal. Chem.* 25, 1351 (1953). — 6. Kaláb D., Franěk F., *Pharmazie* 10, 31 (1955). — 7. Kaláb D., *Pharmazie* 10, 528 (1955). — 8. Kaláb D., *Pharmazie* 11, 265 (1956). — 9. Kaláb D., *Pharmazie* 11, 268 (1956). — 10. Langer A., *Anal. Chem.* 28, 426 (1956).

11. Papoušek D., *Chem. listy* 48, 1251 (1954); *Collection* 20, 251 (1955). — 12. Rýznar J., *Diplomová práce*, Universita v Brně, 1958. — 13. Kemula W., Kublik Z., *Roczniki Chem.* 30, 1005 (1956); *ibid.* 31, 1085 (1957) a další práce. — 14. Molnár L., Molnárová K., *Chem. zvesti* 14, 21 (1960). — 15. Ramshorn K., *Biol. Zentr.* 77, 730 (1958). — 16. Kalvoda R., III. konference analytické chemie, Praha 1959 (these, 28); *Collection* (v tisku).

*Adresa autora:*

*Próm. chemík Zdeněk Pechan, Brno, Žlutý kopec 7, Onkologický ústav.*

### Diskusní příspěvky

P. Zuman doporučuje vedle Pt-referentní elektrody vyzkoušet též elektrodu  $Ag/AgCl$ .

K. Mícka se domnívá, že na kvalitě referentní elektrody veelku nezáleží, neboť její nepolarisovatelnost je dána její polarisační kapacitou, jejíž důležitou složkou je kapacita Helmholtzovy dvojvrstvy. Proto se za materiál referentní elektrody v oscilografické polarografii hodí každý kovový vodič o dostatečně velkém povrchu.

R. Kalvoda dodává, že otázka referentní elektrody je podružná, že prvořadou otázkou je elektroda indikační, jejíž úpravě bude nutno věnovat ještě mnoho práce. Z praxe je známo, že použití různých stacionárních elektrod i v jednoduchých základních elektrolytech přináší četné svízele, hlavně při kvantitativních měřeních, natož zde v předkládané práci, kde elektroda musí být ve styku s filtračním papírem. Diskutující se domnívá, že tato práce, zabývající se detekcí látek na chromatogramu, je v samém počátku a že získané výsledky jsou prozatím obtížně reprodukovatelné. Úspěšné vyřešení tohoto nadmíru obtížného problému by uvítal jistě široký okruh biologů a biochemiků.