

## POLAROGRAFIE V PRŮMYSLU PAPIRNICKÉM A CELULOSOVÉM

Polarografie používá Kučerovy kapkové elektrody, sestávající ze skleněné kapiláry, naplněné rtuťí a ponořené do vodivého roztoku tak, že z ní rtuť pomalu odkapává do hladiny rtuťí na dně nádoby. Jednou elektrodou je tu povrch kapky visící z kapiláry, druhou hladina rtuťí na dně nádoby. Z fyzikálních důvodů plyne, že veškerá elektromotorická síla, které používáme k elektrolyse, soustřeďuje se na rtuťové kapkové elektrodě, kdežto druhá elektroda o velkém povrchu je na dně polarografické nádoby a zůstává pro svůj poměrně velký povrch prakticky nezměněna. Veškeré změny proudu připisujeme elektrolytickým pochodům na kapkové elektrodě. Sledujeme je měřením intenzity proudu zrcadlovým galvanometrem. Proto je zařazen mezi zdroj polarisující elektromotorické síly a kapkovou elektrodou citlivý galvanometr. Původně bylo třeba k získání jedné křivky, která charakterizuje závislost intenzity proudu na elektrickém napětí rtuťové elektrody, času několika hodin.

Teprve r. 1925 se podařilo zkonstruovat profesoru Heyrovskému a jeho žáku M. Shikatovi přístroj, který fotografickou cestou automaticky zaznamenává křivky závislosti intenzity proudu na elektrickém napětí při elektrolyse se rtuťovou kapkovou elektrodou. Přístroj byl nazván polarografem, jelikož grafy jím zaznamenané definují polarisaci rtuťové kapkové elektrody. Polarisaci je míněna protichůdná síla, která překáží většímu elektrickému proudu vcházení rtuťovými elektrodami do roztoku. Podle toho, jaký roztok se nachází mezi rtuťovými elektrodami, probíhá polarisace na novotvořené kapce různým způsobem, což mění procházející proud. Rychlost a způsob, jakým polarisace elektrod při průchodu proudu nastává, je charakteristická pro různé elektrolyty.

Polarograf, ačkoliv byl toliko technickou úpravou metody, znamenal podstatný pokrok ve studiu elektrodových dějů. Poskytuje totiž veškeré výhody automatické registrace, jako rychlost, dokonalou reprodukovatelnost a fotografickou dokumentaci. Není tedy divu, že čím dál tím více se používá v různých oborech průmyslu.

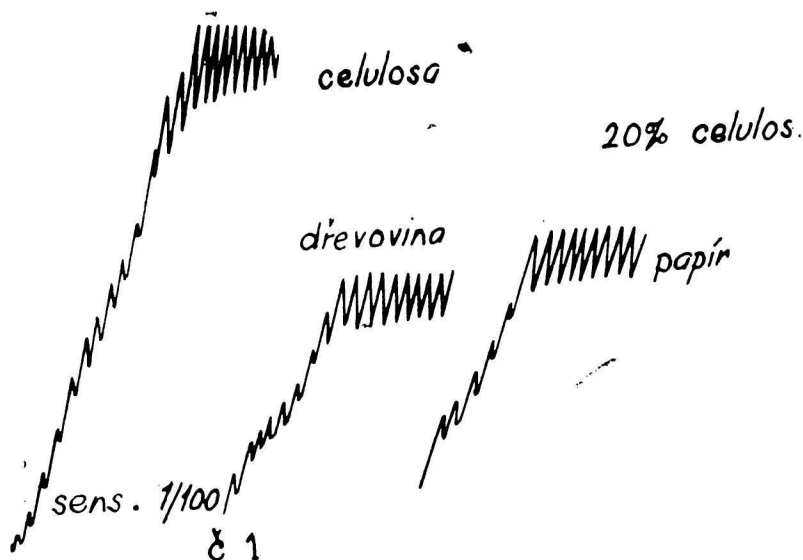
Použití polarografie v průmyslu papír a celuloza spadá teprve do r. 1946, kdy vyšly první polarografické práce tohoto oboru od B. Sandholce, který je uplatnil výhodně při provozních zkouškách.

Při zkoušení papíru je mnohdy nutné a to hlavně u tiskových dřevitých papírů stanovit procentuální složení celulozy a dřevoviny. Obvykle se toto stanovení provádí mikroskopicky za používání anilinových barviv, která rozličně vybarvují dřevovinu i celulosu. Touto metodou

---

\* Přednesené na pracovní konferenci chemických výzkumníků, techniků, zlepšovatelů a novátorů v Banské Štiavnici v červenci 1951.

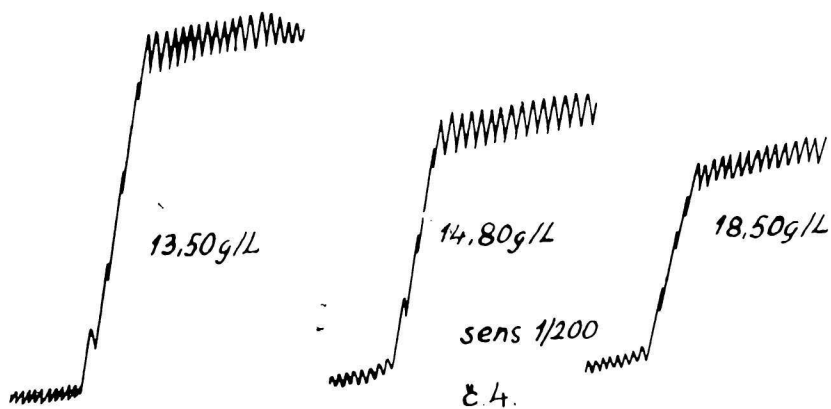
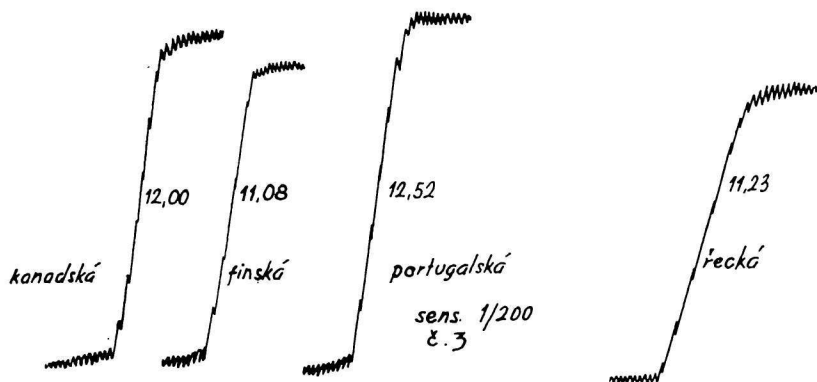
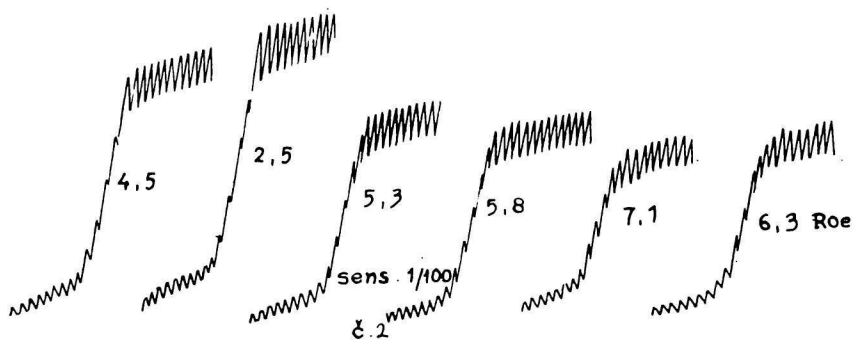
vznikají chyby až 10%, což je provozně již nevyhovující. Polarografická metoda je založena na různé hydrolysační schopnosti papíru, dřevoviny a celulosy v 1% kyselině chlorovodíkové po dobu 1 hodiny. Hydrolysáty se potom povaří s Fehlingovým roztokem a polarograficky zjišťujeme množství nevyredukované mědi v roztoku. Touto metodou se dosahuje maximálně chyby 5%. Na polarogramu č. 1 jest ukázka takovéto analýsy.

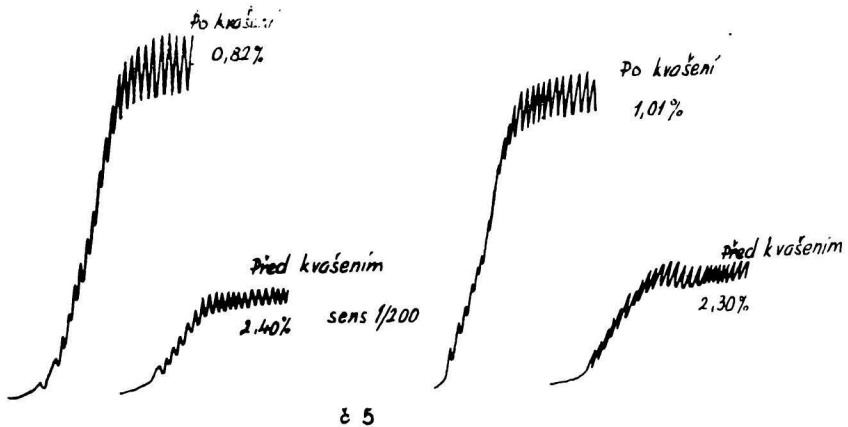


Polarografie se dá výhodně použít při určování stupně provaření sulfitové i sulfátové celulosy. Běžné metody používané v praxi, jako Küng, Roe, Sieber, Roschier, Johnsen-Noll aneb Björkman, jsou buď zdlouhavé a vyžadují přesné nastavení a kontrolování roztoků a zároveň přesné dodržování pracovních podmínek. Některé z nich jsou poměrně rychlé, ale na úkor přesnosti. Polarografická metoda odstraňuje všechny tyto potíže, neboť pracuje s 0,4% roztokem jodičnanu draselného, který je poměrně stálý a zároveň je dobrým oxidačním prostředkem a poskytuje po stránce polarografické dobře měřitelné vlny. Z výšek polarografických vln je možno propočísti množství ligninu v celulose a tím vlastně stanovit provaření neb tvrdost celulosy. Na polarogramu č. 2. je viděti celá serie celulos o různých stupních provaření.

Důležitá věc při výrobě papíru jest klížení. To se provádí t. zv. pryskyřičným mlékem, to je pryskyřici do určité míry zmýdelněnou. Proto je důležité znáti číslo zmýdelnění pryskyřice, které nám říká, kolik g louhu sodného je třeba na zmýdelnění 100 g pryskyřice. Obvykle provádíme zmýdelnění sodou a proto zavedl Schwalbe t. zv. sodové číslo, které znamená množství sody v gramech potřebné na zmýdelnění 100 g pryskyřice. Metodou polarografickou můžeme velmi rychle zjistiti z do-

statečnou přesností číslo zmýdelnění a uspoříme tím čas i reagentie. Tato metoda je založena na poznatku, že lihový roztok pryskyřice přidán k roztoku obsahujícímu kadmnaté ionty se sráží a tím vzniká úbytek kadmnatých iontů, což se projeví snížením výšky vlny kadmia. Na

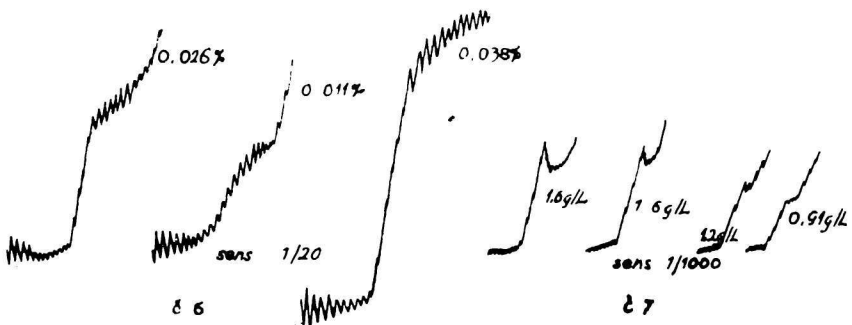




polarogramu č. 3 vidíme různé druhy pryskyřic o různých číslech zmýdelnění.

Podobně můžeme polarograficky zjišťovati množství celkové pryskyřice v pryskyřičném mléce. Používáme k tomu rovněž roztoku kademnaté sole v nadbytku chloridu draselného jako v předcházejícím případě. Na polarogramu č. 4. vidíme několik analys pryskyřičného mléka. Tato metoda je výhodná proto, že je velmi rychlá a orientuje nás okamžitě v provozu o množství celkové pryskyřice v pryskyřičném mléce. Normální běžná metoda vyžaduje k tomu několika hodin.

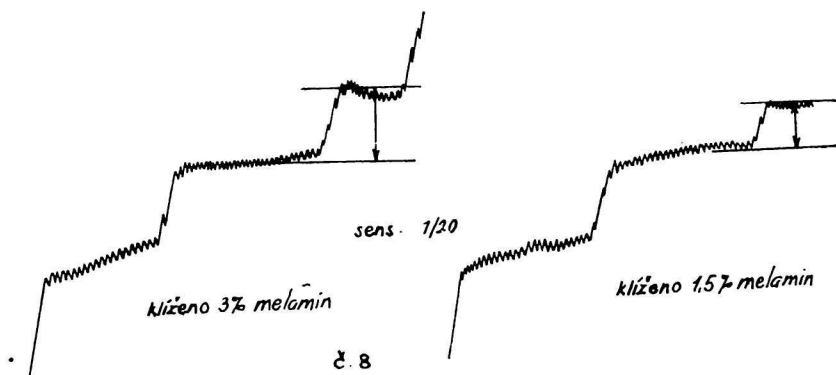
Při výrobě sulfitového lihu je důležité zjišťovati celkové množství cukru v sulfitovém výluhu jakož i množství cukru nezkvašeného. Kromě toho je důležité zjišťovati množství acetaldehydu ve vyrobeném lihu. Tato zjišťování můžeme výhodně prováděti polarograficky a to velmi rychle za poměrně velkých úspor na chemikáliích. Normálně se stanovuje cukr v sulfitových výluzích metodou Bertrandovou. Metoda polarografická používá Fehlingova roztoku a zjišťuje zbývající dvojmocnou měď v roztoku. Na polarogramu č. 5. je několik zkoušek provedených touto metodou.



Na polarogramu č. 6. jsou vlny acetaldehydu provedené v 1 n LiOH přímo ze sulfitového lihu. Toto stanovení se dá provést během pěti minut, zatím co stanovení dle metody Brochetovi trvá minimálně 1 hodinu.

Abychom vysráželi pryskyřici na celulosu po případě na dřevovinu, čili bychom správně papír zaklízili v holendru, je třeba kromě pryskyřičného mléka ještě síranu hlinitého, jinak nazývaného v papírnictví kamencem. Nejúčinnější složkou v této látce je hliník. Proto je důležité stanovení hliníku v tak zv. kamencovém mléce. Používá se obvykle metody vázkové, která je ovšem zdlouhavá. Proto byla vypracovaná metoda polarografická, která nám umožňuje stanovení hliníku během několika minut. Hliník se dá poměrně těžko polarografovat, proto bylo použito za elektrolyt  $n\text{-LaCl}_3$  a  $n\text{-CaCl}_2$ , v kterémžto prostředí se získají dobře měřitelné vlny, jak je patrné z polarogramu č. 7.

Velmi dobré služby prokazuje polarografie při stanovení jak kvantitativním tak kvalitativním melaminových pryskyřic v papíru. Všechny metody dosud obvyklé, jako určení dusíka neb metoda sublimační jsou velice zdlouhavé a nehodí se v papírenské praxi. Polarografická metoda určí rovněž, o jaký druh melaminové pryskyřice běží, neboť tyto druhy se liší různým stupněm kondensačním — melamin-formaldehyd. Působíme-li na melamin neb papír zředěnou kyselinou sírovou, avolňuje se vždy formaldehyd, který se dá velmi dobře polarografovat. Proto můžeme velice snadno určovat množství melaminu v papíru. Na polarogramu č. 8.



vidíme analýsu papíru s různou koncentrací melaminu. Polarograf nám rovněž vnesl jasno do otázky kyslíkové ve vodách znečištěných odpadními sulfitovými výluhy. Stará metoda Winklerova na stanovení kyslíku v tomto případě podává skreslený obraz kyslíkový, neboť jak bylo výzkumně prokázáno, jsou to právě sulfonové sloučeniny, které stanovení touto metodou činí nepřesné a někdy i úplně falešné, což je odvislé od množství sulfitových výluhů v odpadní vodě. Nyní si můžeme lehce vysvětlit, proč žijí ryby ve vodách znečištěných zneutralizovanými sulfitovými výluhy, ačkoliv Winklerova metoda v některých takovýchto

případech nám nezaznamená žádný kyslík. Metoda polarografická však kyslík zaznamená, neboť je velice selektivní a redukce rozpuštěného kyslíku není rušena sulfonany. Doměňka, že ryby uhynuly nedostatkem kyslíku ve vodě, byla nesprávná. Smrtící prostředí pro ryby má svůj základ v kyselosti vody, která nesprávnou manipulací v sulfitkách dosahuje mnohdy značného stupně, zvláště za malého vodního stavu.

#### LITERATURA

1. Heyrovský, *Použití polarografické metody v praktické chemii*, Praha 1933.
2. Heyrovský, *Polarografie*. Vídeň 1941.
3. Ilkovič D., *Polarografie*. Praha 1940.
4. Vavruch, *Polarografická maxima v teorii a praxi*, Praha 1949.
5. Majer, *Polarografické rozborů*, Praha 1949.
6. Sandholec B., *Papír a celuloza*: č. 3, str. 1, r. 1946; č. 5-6, str. 11, r. 1947. č. 7-8, str. 5, r. 1947; č. 1, str. 4, r. 1948; č. 3-4, str. 10, r. 1948; č. 3-4, str. 12, r. 1949; č. 5, str. 4, r. 1949; č. 9, str. 6, r. 1949; č. 10, str. 7, r. 1949; č. 3-4, str. 34, r. 1950; č. 7, str. 103, r. 1950; č. 12, str. 173, r. 1950.
7. Domanský R., *Papír a celuloza*, č. 10, str. 139, r. 1950.
8. Procházková R., *Papír a celuloza*, č. 1, str. 5, r. 1948.

#### SOVETSKAJA KNIGA V BRATISLAVE OZNAMUJE TIETO NOVINKY

- A. M. Vasiljev, *Sbornik zadač po analitičeskoj chimii*. Goschimizdat 1951, strán 304, Kčs 25.—
- N. L. Glinka, *Zadači i upražnenija po obščej chimii*. Goschimizdat 1951, strán 224, Kčs 37.50.
- Sbornik posvjaščennuju semidesatiletju akademika A. F. Joffe*. Izdat Akad. Nauk SSSR 1950, strán 570, Kčs 200.—
- A. I. Ponomarev, *Metody chimičeskogo analiza mineralov i gornych porod*. Izdat. Akad. Nauk SSSR. strán 334, Kčs 50.—
- E. K. Gjubbenet, *Rastenie i chlorofil*. Izdat. Akad. Nauk SSSR 1951, strán 248, Kčs 55.—
- S. E. Friš, A. V. Timoreva, *Kurs obščej fiziki II*. Gostechizdat 1951. strán 612, Kčs 62.50.
- E. B. Špolskij, *Atomnaja fizika I*. Gostechizdat 1951, strán 536, Kčs 87.50.
- B. I. Smirnov, *Podščet zapasov mineralnogo syrja*. Gosgeologizdat 1950, strán 342, Kčs 138.—
- Sel'skochozjajstvennaja enciklopedija I. II. (A—Ž, Ž—K)*. Sel'chozgis 1949, 1951, I. sv. strán 619, II. sv. 623, á Kčs 175.—
- S. A. Vorobej, V. E. Jegorov, A. N. Kiselev, *Rukovodstvo k laboratorno-praktičeskim zanjatjam po zemledeniju*. Sel'chozgis 1951, strán 304, Kčs 40.—
- A. L. Jefimov, *Spravočnik po primeneniju jadov dl'ja zaščiti rastenej*. Sel'chozgis 1951, strán 302, Kčs 20.—
- V. a R. Viljams, *Toplivo, smazočnye materialy i voda*. Sel'chozgis 1951, strán 496, Kčs 60.—