

VYUŽITÍ DIFERENČNÍCH MĚŘENÍ POVRCHOVÝCH TLAKŮ PRO POROVNÁNÍ ADSORPTIVNÍHO CHOVÁNÍ HYDROCHINONU A *p*-BENZOCINONU

EVA JÍROVCOVÁ^a a TOMÁŠ SÁKRA^b

^aKatedra chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, e-mail: skritek@zf.jcu.cz, ^bÚstav ochrany životního prostředí, Doubravice 41, 533 53 Pardubice 19

Došlo dne 18.X.1999

Klíčová slova: hydrochinon, *p*-benzochinon, povrchové tlaky, adsorptivita, diferenční měření

Úvod

Hydrochinon (HCH) a *p*-benzochinon (CH) patří spolu s dalšími deriváty chinonů do skupiny škodlivých látek nacházejících se v průmyslových odpadních vodách. Jejich odstranění je proto předmětem vývoje příslušných separačních metod¹⁻⁴. Mezi úspěšně se rozvíjející techniky patří v tomto směru využívání adsorpčních vlastností uvedených látek. Jedná se přitom o využití adsorpce HCH, CH a příp. dalších chinonů na chemicky inertních maticích, např. na aktivním uhlí⁵⁻⁷. O účinnosti separace chinonu z vodných roztoků rozhoduje především jejich adsorptivita. Lze ji zjišťovat např. z měření úbytku sledovaných látek při adsorpci na přidávaném aktivním uhlí, popř. z časových změn koncentrací těchto látek^{3,4}. Tyto metody jsou však poměrně zdlouhavé, a proto jsou hledány postupy poskytující výsledky rychleji a efektivněji. Ukázalo se^{4,9}, že sledování adsorptivity uvedených látek na uhlíkových materiálech koreluje s jejich adsorptivitou na rtuťové elektrodě. V principu bylo možno tyto závěry potvrdit pomocí tenzametrických měření s využitím střídavého proudu nebo impedančních měření vedoucích k určování diferenciálních kapacit elektrody⁹. Uvedené techniky jsou však pro praxi rovněž příliš speciální, náročné a obtížně využitelné. Nedávno byla popsána mezifázová elektrokapilární měření, jejichž citlivost je o 2 až 3 řády vyšší než tomu bylo u klasických metod obdobného typu¹⁰⁻²¹. Popsány byly rovněž příslušné nové typy elektrodových systémů^{10,22-30}, postupy a způsoby vyhodnocování^{10,31,32}, které by se mohly pro daný účel jevit jako nadějně. Cílem tohoto sdělení bylo vyzkoušet uvedené metody pro rozlišení adsorptivity hydrochinonu a chinonu ve vodných roztocích a popsat praktický postup jejich aplikace pro daný účel.

Experimentální část

Pro elektrokapilární mezifázová měření sloužila aparatura popsaná v cit.^{10,13}; pracovní elektrodou byla rtuťová kapková elektroda v podobě skleněné vřetenovité kapiláry (o průměrech 45/135), referentní elektrodou byla velkoplošná nasycená kalomelová elektroda (průměr 12 mm) a pomocnou platínová elektroda. K tomu byl použit solný můstek obsahující 0,5 mol.l⁻¹ Na₂SO₄. Při měření byla kombinována aparatura sestávající z počítačového Eko-Tribo Polarografu PC-ETP firmy Polaro-Sensors, Praha a z polarografického analyzátoru

PA-3 firmy Laboratorní přístroje, Praha. Vodné roztoky byly připravovány z redestilované vody a obsahovaly 0,5 mol.l⁻¹ KNO₃ čistoty p.a. Rovněž hydrochinon a *p*-benzochinon byly čistoty p.a. od firmy Fluka Chemie AG. Měření probíhala při laboratorní teplotě 298,15±0,5 K. pH roztoku bylo kontrolováno pomocí pH-metru A1 firmy Altec. Před měřením byl sledovaný roztok vybublán argonem.

Výsledky a diskuse

Pracovní postup

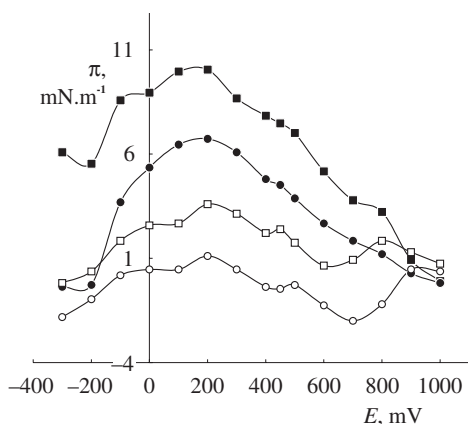
Do měrné nádoby bylo přidáno 10 ml vodného roztoku 0,5 mol.l⁻¹ KNO₃, do kterého byly zasunuty pracovní rtuťová kapková elektroda RKE, referentní kalomelová elektroda SKE a pomocná platínová elektroda. Po vybublání roztoku argonem po dobu 7 minut byla RKE postupně polarizována v potenciálovém rozsahu +300 až -800 mV vs. SKE, přičemž byly zaznamenávány doby kapky *t* (pomocí digitálních stopek firmy CASIO s přesností ±0,03 s) v závislosti na polarizačním potenciálu *E*. Poté byl do roztoku postupně přidáván hydrochinon v rozsahu koncentrací 0,002 až 0,02 mol.l⁻¹ a při každé koncentraci byla měření *t*-*E* křivky třikrát opakována. Do grafu byly pak vyneseny rozdílové křivky pro jednotlivé koncentrace HCH vůči křivce základního elektrolytu. Tyto změny dob kapky Δt byly pak přepočteny podle vztahu^{10,11,13,15} $\pi = (425,6/40,5) \cdot \Delta t$, kde *t* = 40,5 při *E* = -450 mV vs. SKE, na hodnoty povrchových tlaků π a vyneseny do grafů π vs. *E*. Poté byl roztok HCH zaměněn za roztok čistého základního elektrolytu a měření byla opakována za přidavku CH, rovněž v koncentračním rozmezí 0,002 až 0,02 mol.l⁻¹. Adsorptivita obou látek byla poté porovnána na základě získaných sérií π -*E* křivek.

Změřené výsledky

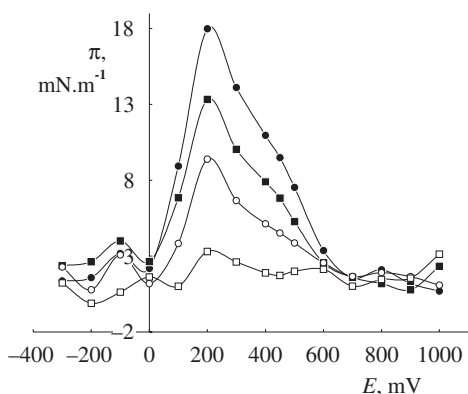
Změřené π -*E* křivky jsou znázorněny na obr. 1. Ukázalo se, že HCH vykazoval výraznou mezifázovou aktivitu v poměrně široké potenciálové oblasti +200 mV až -800 mV vs. SKE, s maximem v oblasti okolo -200 mV. Při pozitivnějších potenciálech než +300 mV se začínalo při citlivých měřeních projevovat anodické rozpouštění rtuťové elektrody. Při negativnějších hodnotách potenciálů, menších než -900 mV, docházelo naopak k výraznému omezení adsorpce HCH vlivem nárůstu povrchové koncentrace kationtů základního elektrolytu. Podobný tvar π -*E* závislosti byl získán též v případě chinonu. Poloha maxima odpovídala rovněž cca -200 mV vs. SKE, průběh křivek byl však strmější a obor potenciálů mezifázové aktivity užší, mezi 0 mV a -600 mV. Mimo tuto potenciálovou oblast sehrál zřejmě výraznou roli opět nárůst koncentrace iontů základního elektrolytu v mezifázi. Vzájemné porovnání hodnot maxim křivek na obr. 1 a 2 ukázalo, že adsorptivita CH je v průměru cca 1,7-krát vyšší než adsorptivita HCH určená za stejných podmínek. Tento výsledek souhlasí s obdobným zjištěním, ke kterému bylo možno dospět pomocí měření úbytků HCH a CH v 0,5 mol.l⁻¹ KNO₃ v důsledku jejich adsorpce na aktivním uhlí^{4,3}.

Závěr

Popsaný postup potvrdil možnost využití diferenčních měření povrchových tlaků pro poměrně rychlé a dostupné prov-



Obr. 1. Závislost změn povrchového tlaku π na E na rtuťové elektrodě v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KNO}_3$, obsahujícím hydrochinon o koncentraci $c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$: ● 0,002; ■ 0,005; ○ 0,01; □ 0,02



Obr. 2. Závislost π na E na rtuťové elektrodě v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KNO}_3$, obsahujícím *p*-benzochinon o koncentraci $c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$: ● 0,002; ■ 0,005; ○ 0,01; □ 0,02

nání či rozlišení mezifázové aktivity sledovaných chinonů. Získané poznatky odpovídaly dříve provedeným separačním měřením na aktivním uhlí.

Autoři děkují za finanční podporu této práce grantu FRVŠ č. F 4 – 0333.

LITERATURA

- Gruško J. M.: *Škodlivé látky v průmyslových odpadních vodách*, str. 49 a 100. SNTL Praha 1983.
- Jeník J.: *Chem. Prum.* 35/60, 154 (1985).
- Sákra T., Kacetl L.: *Procesy a aparáty tvorby a ochrany prostředí*, str. 141. VŠCHT Pardubice 1984.
- Divišová-Jírovcová E.: *Diplomová práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1994.
- Mostafa M. R., Samra S. E.: *Indian J. Chem., Sect. A* 28, 946 (1989).
- Vidic, Suidan, Sorial: *Water Environ. Res.* 65, 156 (1993).
- Skripnik Z. D., Strazhesko D. N.: *Adsorbtsiya Adsorbenty* 5, 14 (1977).
- Skřítková-Jírovcová E., Novotný L., Sákra T.: *Proceedings Int. Sci. Conference of PhD Students, Miskolc, August 1997*, str. 63.

- Koryta J., Dvořák J.: *Principles of Electrochemistry*, str. 447. Wiley, New York 1987.
- Novotný L., v knize: *Review on Electrochemistry for Environmental Protection* (Kalvoda R., Štulík K., ed.), str. 49. UNESCO-ROSTE, Benátky 1996.
- Novotný L., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. V, str. 56. SNTL, Praha 1989.
- Novotný L., Smoler I.: *J. Electroanal. Chem.* 146, 183 (1983).
- Novotný L., Smoler I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50, 2525 (1985); 48, 964 (1983).
- Novotný L., Rudlovský J.: *Vodní hospodářství*, B 4, 97 (1984).
- Novotný L., Kůta J., Smoler I.: *J. Electroanal. Chem.* 88, 161 (1978).
- Novotný L.: *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší* 9, 16 (1994).
- Krummbein A., Novotný L., Retter U.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1745 (1994).
- Kalvoda R., Novotný L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51, 1587 (1986); 51, 1595 (1986).
- Heyrovský M., Novotný L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 52, 54 (1987); 52, 1097 (1987).
- Novotný L., Heyrovský M.: *Trends Anal. Chem.* 6, 176 (1987).
- Krista J., Kopanica M., Novotný L.: *Anal. Chim. Acta* 386, 221 (1999).
- Novotný L.: *J. Heyrovský Mem. Congress, Prague 1980. Sborník II*, str. 129 B; str. 130.
- Heyrovský M., Novotný L., Smoler I.: *J. Heyrovský Mem. Congress, Prague 1980. Sborník I*, str. 34 a *Sborník II*, str. 126, 127.
- Novotný L., Hönig J., Herout M.: *soukromé sdělení*.
- Novotný L.: *Electroanalysis* 2, 287 (1990); 8, 135 (1996).
- Novotný L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 1703 (1996); *Chem. Listy* 89, 320 (1995).
- Trojánek A., Novotný L.: *Chem. Listy* 75, 1091 (1981).
- Novotný L.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998).
- Novotný L., Heyrovský M.: *Croatica Chim. Acta* 70, 151 (1997).
- Heyrovský M., Novotný L., Smoler I., ve sborníku: *Electrochemistry, Past and Present* (Stok J. T., Orna M. O., ed.); ACS Symposium Series 390, str. 370. ACS, Washington D.C. 1989.
- Novotný L., ve sborníku: *Review on Electrochemistry for Environmental Protection* (Kalvoda R., Štulík K., ed.), str. 41. Charles Univ. and the Acad. Sci. of the Czech Rep., Prague 1995.
- Novotný L.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A3*, 235, (1997).

E. Jírovcová^a and T. Sákra^b (^aDepartment of Chemistry, Faculty of Agriculture, University of South Bohemia, České Budějovice, ^bInstitute of Environment Protection, University of Pardubice): Utilization of Difference Measurements of Surface Pressures for Comparison of Adsorption Behaviour of Hydroquinone and 1,4-Benzoquinone

Utilization of differential measurement of surface pressures for a comparison of adsorption behaviour of hydroquinone and 1,4-benzoquinone is described. The described procedure confirms the utilization potential of the method for a rapid and accessible comparison or distinguishing of interphase activity of the investigated quinones. The findings obtained correspond to the separation measurements on active carbon performed earlier.